



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO VALE DO SÃO FRANCISCO
COLEGIADO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA E ÓPTICA DE TRANSIÇÕES DE
FASE EM COLÓIDES E MICROEMULSÕES**

EVANDO SANTOS ARAÚJO

Juazeiro – BA
Dezembro de 2009



COLEGIADO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA E ÓPTICA DE TRANSIÇÕES DE
FASE EM COLÓIDES E MICROEMULSÕES**

Dissertação apresentada ao Colegiado de Pós-graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Vale do São Francisco - UNIVASF, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Orientador:

Prof. Dr. Helinando Pequeno de Oliveira

Juazeiro-BA

Dezembro de 2009

PGCM

PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIA DOS
MATERIAIS

FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DO VALE DO SÃO FRANCISCO

Avenida Antônio Carlos Magalhães, 510 - Santo Antônio. CEP: 48902-300 Juazeiro/BA

Tel/Fax: (74)3614-1932, www.univasf.edu.br/~cpbcm

COLEGIADO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA
DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

Mestrando: Evando Santos Araújo

Caracterização Elétrica e Óptica de Transições de Fase em
Colóides e Microemulsões

A banca examinadora, composta pelos professores Helinando Pequeno de Oliveira (Presidente e Orientador), Nikifor Rakov Gomez da Universidade Federal do Vale do São Francisco e Zélia Soares Macedo da Universidade Federal de Sergipe, consideram o candidato:

Aprovado

Reprovado

Secretaria do Colegiado de Pós-Graduação em Ciência dos
Materiais da Universidade Federal do Vale do São Francisco ao
décimo oitavo dia do mês de dezembro de 2009.



Prof. Helinando Pequeno de Oliveira
Presidente e Orientador



Prof. Nikifor Rakov Gomez



Profa. Zélia Soares Macedo

Aos meus pais Adezil Pergentino de Araújo e Maria Vilani Santos de Araújo, pelo amor e presença marcante na minha vida.

A eles dedico mais uma vitória.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por tudo. Sem ele nada seria possível na minha vida.

Aos meus pais, por sempre acreditarem nos meus objetivos.

Ao meu irmão Renato, pela amizade e companheirismo em todos os momentos.

À minha namorada Amara, pela humildade, sinceridade e amor explícito no seu olhar.

Sempre do meu lado para o que der e vier. Um anjo que apareceu na minha vida.

À toda a minha Família, pelo apoio.

Ao prof. Helinando, que consegue aliar como ninguém, simplicidade, humildade e profissionalismo. Uma das pessoas mais profissionais que já conheci. Obrigado por acreditar na potencialidade deste trabalho e ser um dos responsáveis pela minha entrada no mundo científico, o qual não desejo sair mais.

Aos professores Jaques e Clara da Universidade de Havana – Cuba, pela simplicidade, sabedoria e pela imensa contribuição no desenvolvimento desta dissertação.

Aos colegas de laboratório, que acompanharam todo o ‘stress’ do trabalho: Ariadne, Denise, Elisângela, Ginetton, Jacinto e Sandro e Tércio pela ajuda constante.

À Dona Zezé, pelo carinho e profissionalismo no ambiente de trabalho.

A Sálvio, Anderson Mikel, Thyago, Eduardo, João Paulo, Georgenes, ... amigos presentes e que me proporcionam momentos únicos de alegria e descontração.

Em especial, ao meu amigo Cloves, pela amizade sincera e prontidão sem medir esforços.

Aos professores Wagner, Nikifor, Joatan, Militão, Isnaldo, Andréia pelo conhecimento adquirido, pelo apoio e pelos momentos de descontração. Em especial, ao professor Télió, que me apresentou pela primeira vez a física de uma maneira atraente e divertida, e que me fez acreditar que poderia ir mais adiante. A todos os professores do Instituto.

Aos professores Getúlio e Ricardo da UNIVASF, pela amizade e apoio.

A todos os estudantes do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, em especial a Aroldo e Waldiclécio, flamenguistas doentes, por proporcionarem inúmeros momentos de descontração.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

A todos que acreditaram na concretização de mais um sonho.

"Veja você que, no final de tudo será você ... e Deus. E não você ... e as pessoas!"

Madre Tereza de Calcutá

RESUMO

O presente trabalho trata da caracterização físico-química de sistemas coloidais nanoestruturados que se mostram como potenciais aplicações no desenvolvimento de novos dispositivos em escala nanométrica. Neste contexto, o estudo das transições de fase nesses sistemas se mostra como parâmetro fundamental para que se tenha o controle de quais estruturas periódicas venham a ser formadas a partir de variações na composição ou ativação térmica. Diversas técnicas são utilizadas para caracterizar transições de fase em sistemas coloidais poliméricos e do tipo emulsão. O que se propõe aqui é uma abordagem física não-convencional a respeito do proposto, fundamentada na técnica de espectroscopia de impedância elétrica (EIS). Com isso, é apresentado neste trabalho um estudo elétrico e óptico das transições de fase em copolímeros do tipo dibloco e em microemulsões. Este estudo nos forneceu resultados extremamente interessantes em se tratando da possibilidade concreta de se desenvolver novos dispositivos em escala nanométrica, viáveis à nossa realidade.

ABSTRACT

In this work, we analyze the physical chemical characteristics of nanostructured colloidal systems, which are mainly applied to development of new nanometric devices. In this direction, the study of phase transitions is considered a fundamental parameter to the control of periodic structures obtained from variations in the composition and temperature. As we can observe in the literature, many techniques are commonly used to characterize phase transitions in these systems. Our contribution in the introduction of a new and non-conventional technique, based on the electrical impedance spectroscopy, providing interesting results in the direction to describe the physical processes in soft matter systems.

PREFÁCIO

A física da matéria frágil (*soft matter*) vem se consolidando nos últimos anos como uma área estratégica do conhecimento cuja interação com a ciência aplicada tem se fortalecido, em especial ao serem tratados temas que versam sobre encapsulação e liberação controlada de fármacos, reconhecimento de padrões e doenças entre outras. Para que tal fronteira seja progressivamente reduzida, o estudo relacionado à física básica de microemulsões e soluções coloidais tem acompanhado essa tendência. Nessa direção, esse trabalho teve por objetivo proporcionar o desenvolvimento de microemulsões e sistemas coloidais mistos, efetivar a caracterização físico-química e propor aplicações (provas de conceito) para usos futuros de tais sistemas. A apresentação e discussão dos resultados foram distribuídas conforme descrito abaixo:

No Capítulo 1 estabelecemos os principais conceitos trabalhados, tais como concentração micelar crítica, microemulsões e o papel dos estabilizantes nas microemulsões, além de uma breve revisão de polímeros com estrutura do tipo multiblocos. Esses materiais vêm apresentando importante aplicação como estruturas micelares poliméricas com diversas conformações obtidas a partir de transições de fase mapeadas por diferentes técnicas, das quais ressaltamos a importância da técnica de espectroscopia de impedância elétrica como potencial alternativa para mapeamento das mesmas.

O Capítulo 2 aborda os mecanismos de transporte elétrico em meios desordenados fazendo uso da teoria da percolação para explicar tais fenômenos.

O Capítulo 3 descreve as técnicas experimentais envolvidas na caracterização dos sistemas nanoestruturados tais como TEM, potencial Zeta e espectroscopia de

impedância elétrica (EIS), fundamentação essa extremamente necessária para o entendimento dos resultados obtidos.

No Capítulo 4 é apresentado o primeiro conjunto de resultados desenvolvidos nesta dissertação, relativos ao estudo das transições de fase em blocos de copolímeros a partir da técnica de espectroscopia de impedância, com o mapeamento das fases micelares, hexagonais, lamelares e giróides.

No Capítulo 5 são apresentados os resultados referentes à preparação e caracterização de microemulsões termicamente ativadas e às aplicações desenvolvidas a partir do uso de marcadores fluorescentes em cavidades orgânicas e o desenvolvimento do protótipo de Sistema Automático de Controle de iluminação (SACI), implementação decorrente deste trabalho de mestrado, que foi recentemente contemplado com o segundo lugar no Concurso Idéias Inovadoras 2009 no Estado da Bahia, promovido pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia - FAPESB.

SUMÁRIO

Capítulo 1 **1**

Propriedades Físico-Químicas de Microemulsões e Polímeros

1.1 Microemulsões	1
1.1.1 Organização molecular de surfactantes	1
1.1.2 Classificação dos surfactantes	5
1.1.3 Concentração micelar crítica – CMC	6
1.1.4 Conceitos básicos de microemulsões	8
1.1.5 Propriedades físico-químicas de microemulsões	11
1.1.6 Surfactantes como estabilizantes em microemulsões	14
1.2 Polímeros	15
1.2.1 Princípios básicos de polímeros	15
1.2.2 Classificação dos polímeros	19
1.2.3 Blendas poliméricas	21
1.2.4 Compatibilização de blendas poliméricas	22
1.2.5 Copolímeros	24
1.2.6 Copolímeros dibloco	26
Referências	35

Capítulo 2 **38**

Mecanismos de Transporte Elétrico em Meios Desordenados

2.1 Introdução	38
2.2 A Teoria da Percolação	38
2.2.1 Percolação de condução elétrica	39
2.2.2 Antipercolação e dupla percolação elétrica	45
2.2.3 Percolação de condução elétrica em emulsões	46
2.2.4 Energia de ativação para percolação	48
Referências	51

Capítulo 3	53
Montagens Experimentais	
3.1 Introdução	53
3.2 Espectroscopia de Impedância Elétrica (EIS)	53
3.2.1 Princípios da técnica	53
3.2.2 Montagem experimental	60
3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)	62
3.3.1 Equipamento	62
3.3.2 Preparação das amostras	64
3.4 Tamanho de Partícula e Potencial Zeta	65
3.5 Medidas de Fluorescência	68
3.6 Medidas de Transmitância no UV-vis	70
Referências	72
Capítulo 4	73
Deteção das Transições de Fase do Copolímero Dibloco Poli(etileno-b-etileno óxido) a partir do Uso de Espectroscopia de Impedância Elétrica	
4.1 Introdução	73
4.2 Experimental	75
4.3 Resultados e Discussão	76
4.4 Conclusões e Perspectivas	88
Referências	90
Capítulo 5	92
Inversões de Fase Termicamente Induzidas em Microemulsões Medidas por Espectroscopia de Impedância Elétrica	
5.1 Introdução	92
5.2 Experimental	94
5.3 Resultados e Discussão	95
5.3.1 Análise elétrica	95

5.3.2 Efeito da adição de polímeros na microemulsão	108
5.3.3 Análise óptica: interação de moléculas fluorescentes com as microemulsões	110
5.3.4 Aplicação tecnológica: Sistema Automático de Controle de Iluminação – SACI	115
5.3.4.1 Introdução	115
5.3.4.2 Justificativa da proposição	116
5.3.4.3 Descrição do produto SACI	117
5.4 Conclusões e Perspectivas	122
Referências	123
Conclusões Gerais	125
Produção Científica Decorrente da Dissertação	127
Premiações	128

Capítulo 1

Propriedades Físico-Químicas de Microemulsões e Polímeros

1.1 Microemulsões

1.1.2 Organização molecular de surfactantes

É conhecido na literatura [1-3] que moléculas de substâncias compostas por duas regiões com características bem definidas e opostas recebem o nome de anfifílicas. Enquanto uma parte da molécula é hidrofílica, isto é, solúvel em água, a outra é insolúvel e portanto chamada de hidrofóbica. A parte hidrofílica é formada por grupos polares tais como hidroxila, carboxila ou grupos iônicos que interagem fortemente com a água. Já a parte hidrofóbica é apolar e tipicamente constituída por caudas hidrocarbonadas de natureza alquílica. A estrutura de uma molécula anfifílica é mostrada na Fig. 1.1.

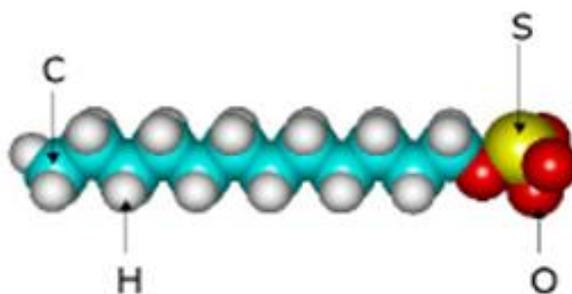


Figura 1.1: Estrutura de uma molécula anfifílica [2].

Esses sistemas são caracterizados pela tendência de serem fortemente absorvidos na interface água-ar, onde a parte hidrofóbica se orienta para fora do meio aquoso e a hidrofílica permanece imersa na água. Além disso, possuem uma elevada ação superficial, capaz de diminuir bruscamente a tensão superficial de solventes como a água e em misturas entre solventes sem afinidade química. Por essa característica marcante, essas moléculas são usadas como agentes dispersantes, e, por esse motivo, são chamadas de surfactantes [1-3].

Para entendermos melhor o papel do surfactante em soluções coloidais se faz necessário o estudo do efeito de sua concentração no meio. Para exemplificar esse estudo, vamos considerar o meio como sendo aquoso. Para concentrações muito baixas, existe a possibilidade da solubilização de algumas moléculas de surfactante na água. Na presença de contra-íons, elas serão dissociadas como eletrólitos. As moléculas restantes serão preferencialmente adsorvidas na interface entre a solução e as paredes do recipiente e na interface água-ar. Aumentando a concentração, a adsorção do tensoativo na interface água-ar cresce progressivamente até atingir a saturação. Sem espaço suficiente para se instalarem na interface água-ar, as moléculas são empacotadas umas às outras, a partir de uma forte interação lateral entre as moléculas hidrofóbicas com posterior ao alinhamento na interface água-ar, com as caudas hidrofóbicas para fora do solvente. A parte polar continua sendo hidratada [1-3].

Este processo se dá de modo similar para dispersões de surfactantes em meios apolares. A diferença é que com a saturação na superfície, a orientação das moléculas é invertida. Neste caso, a parte hidrofóbica se orienta para dentro da solução na interface solvente apolar-ar.

Outro tipo de agregação que depende da concentração do surfactante é a formação de micelas (Fig. 1.2). Essas são estruturas em que as partes hidrofóbicas se agrupam para

formar regiões em que o solvente é excluído. Neste caso as micelas são ditas diretas. As cabeças hidrofílicas permanecem na camada externa como uma membrana envolvendo os segmentos hidrofóbicos. A partir dessa organização molecular se tem a maximização da interação dos grupos polares com a água e com os contra-íons presentes na solução.

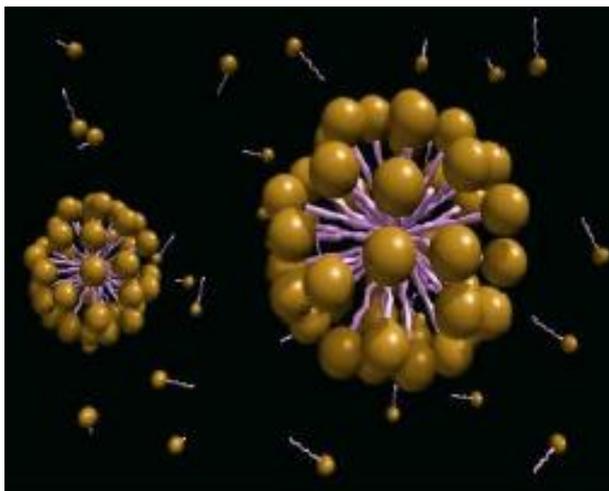


Figura 1.2: Micelas diretas em um meio polar [2].

Como consequência, os contra-íons permanecem fortemente ligados na superfície das micelas, fazendo com que a força repulsiva entre as cabeças polares seja equilibrada e a agregação molecular estabelecida. Em solventes apolares, os grupos-cabeça tendem a se reagrupar formando uma região em que não há a presença do solvente apolar. Dessa forma, o núcleo dessas micelas são polares, rodeado pelas caudas hidrofóbicas que estão interagindo fortemente com o meio (neste caso, as micelas são ditas inversas). Micelas diretas e inversas do tipo esféricas são mostradas na Fig. 1.3.

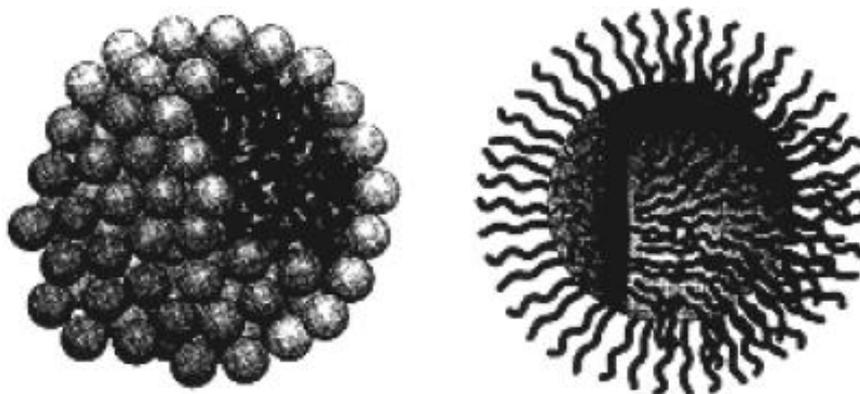


Figura 1.3: Da esquerda para a direita: micelas esféricas diretas e micelas invertidas [3].

A forma desses agregados pode variar a depender de diversos fatores tais como temperatura ou concentração do surfactante, bem como do tamanho da parte hidrofílica, comprimento e número de cadeias hidrocarbonadas. Em um primeiro momento as micelas podem sair de um arranjo esférico e se organizarem em estruturas alongadas do tipo ‘charuto’, em vesículas ou em bicamadas (Fig. 1.4) [1-3]. Esses aspectos, bem como possíveis morfologias em solução, serão discutidos na seção 1.2.

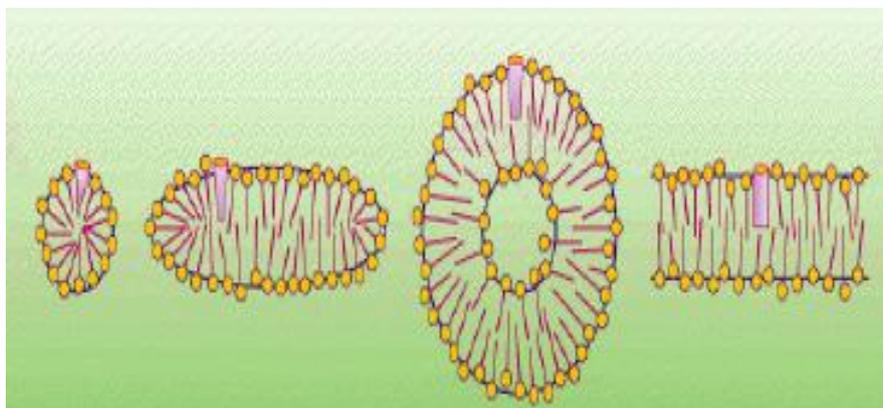


Figura 1.4: Da esquerda para a direita: micelas do tipo esférica, alongada, vesícula e bicamada [2].

1.1.2 Classificação dos surfactantes

As moléculas de surfactante podem ser classificadas quanto à carga do grupo-cabeça ou quanto ao número de cabeças e caudas.

Em relação ao primeiro, os surfactantes podem ser classificados como iônicos, não-iônicos e zwitteriônicos. Os iônicos podem ser do tipo aniônico (grupo-cabeça carregado negativamente), em que, na sua grande maioria, são formados por grupos polares carboxilatos, sulfatos, sulfonatos e fosfatos. Já os catiônicos (cabeças carregadas positivamente) são baseados na presença de átomos de nitrogênio que são responsáveis pelo transporte de cargas positivas. É comum o uso de grupos amina e de produtos à base de amônia. Nos zwitteriônicos há a peculiaridade da coexistência de cargas catiônicas e aniônicas. Já os surfactantes não-iônicos não apresentam grupos-cabeça carregados. Na grande maioria, os grupos polares são constituídos por monômeros de oxietileno, obtidos da polimerização do óxido de etileno [2].

Quanto à segunda classificação, os surfactantes mais comuns são os de cauda simples e dupla. Outros tipos de surfactantes são os do tipo *bolaform* e *gemin* (Fig. 1.5).

Os *bolaforms* são caracterizados por dois grupos-cabeça conectados por uma longa cadeia hidrocarbônica. Os do tipo *gemin*, ou surfactantes diméricos, são formados por duas unidades do surfactante, unidas entre si por um espaçador rígido. Estes surfactantes sofrem agregação em concentrações mais baixas do que em surfactantes monoméricos, e conseqüentemente, uma diminuição da tensão superficial também ocorre.

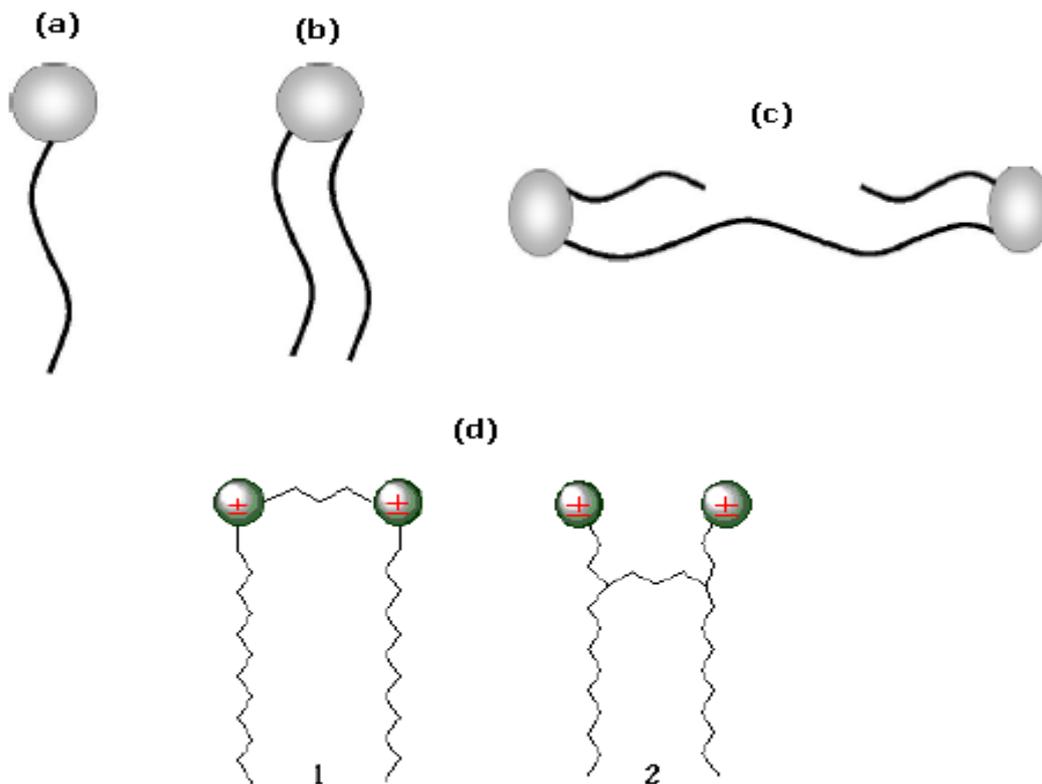


Figura 1.5: (a) Monômero de um surfactante com calda simples e (b) calda dupla. Em (c), um surfactante do tipo bolaform e em (d), dois surfactante do tipo gemini [2].

1.1.3 Concentração micelar crítica – CMC

A agregação de surfactantes em estruturas micelares é um processo que acontece com diminuição da desordem ou entropia do sistema (ver seção 1.2). Existe uma determinada concentração em que, pela primeira vez, essas estruturas são formadas e uma transição de fase de monômeros para micelas é observada. Esta concentração é chamada de concentração micelar crítica (CMC) [1,2,4]. Dessa forma, a CMC pode ser entendida como a concentração em que soluções de surfactantes sofrem bruscas mudanças em suas propriedades físicas, tais como a condutividade elétrica, tensão superficial, densidade, pressão osmótica, espalhamento de luz dentre outras, como consequência de

uma drástica mudança na organização molecular do tensoativo. A concentração micelar crítica pode ser determinada a partir da interseção entre duas retas que caracterizam as propriedades físicas da solução abaixo e acima desse valor crítico (Fig. 1.6). A precisão no valor da CMC obtida experimentalmente depende não somente da técnica de medida, mas também de quão fina se faz a varredura na vizinhança da região de transição [1,2]. Segundo a condição de Philips [5], a CMC é a concentração em que ocorre um zero na terceira derivada de alguma propriedade medida em função da concentração do surfactante ou medida diretamente a partir de um extremo na segunda derivada de θ como função da concentração. Essa afirmação pode ser dada matematicamente a partir da expressão

$$\left(\frac{d^3\theta}{dC^3}\right)_{C=CMC} = 0 \quad (\text{Eq. 1.1})$$

onde θ é a grandeza física em análise e C a concentração de surfactante na solução.

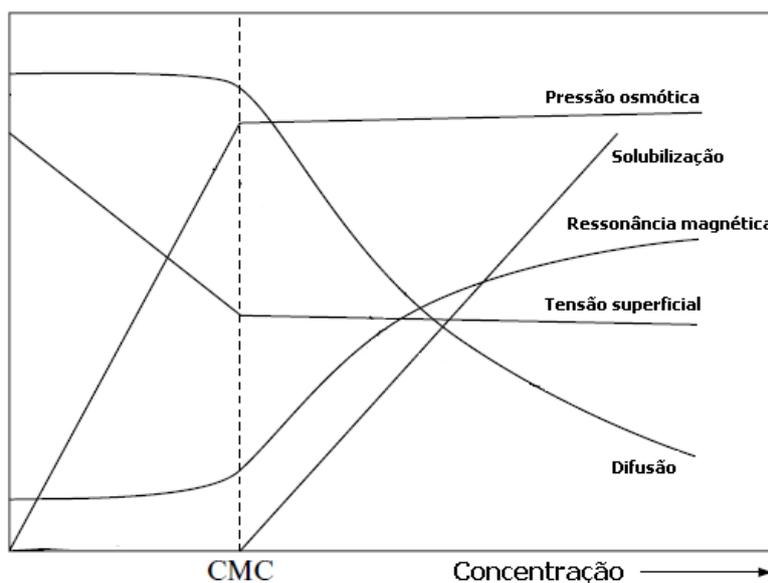


Figura 1.6: Representação esquemática da dependência de algumas propriedades físicas com a concentração de surfactante em solução formando micelas [1].

1.1.4 Conceitos básicos de microemulsões

Emulsões são típicas dispersões de um líquido em outro estabilizadas por um surfactante. Os dois líquidos são tipicamente imiscíveis e formados basicamente por uma fase aquosa (polar) e outra orgânica (apolar), também conhecida como a fase óleo das emulsões. Podem existir emulsões a partir de dois solventes não aquosos, tais como as emulsões de fluorocarbono em hidrocarboneto. Existem também emulsões de duas fases aquosas, onde as duas fases são normalmente soluções de dois polímeros diferentes, tais como dextran e polietileno glicol [1].

As emulsões podem ser do tipo óleo em água (O-A), em que a fase contínua é a água e as gotículas são ditas diretas, e, água em óleo (A-O), em que a fase contínua é a do óleo e as gotículas são ditas inversas (Fig. 1.7).

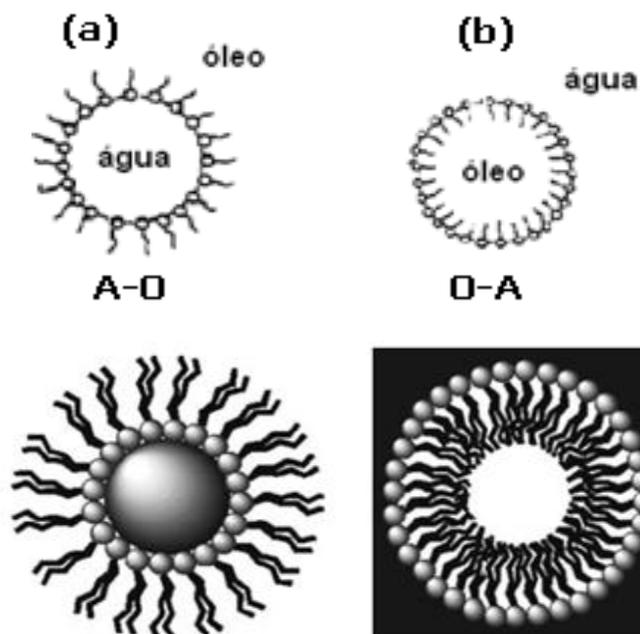


Figura 1.7: (a) Gotículas inversas (fase A-O) e (b) gotículas diretas (fase O-A) [3].

Existem também as chamadas duplas emulsões água em óleo em água (A-O-A) e óleo em água em óleo (A-O-A) [3]. Esses sistemas têm despertado grande interesse para estudos relativos à liberação controlada de drogas.

As gotículas das emulsões possuem um diâmetro característico que pode variar de 200nm a 10 μ m. Quando essas gotículas se tornam ainda menores com diâmetros da ordem de 10nm a 200nm, elas são especialmente chamadas de microemulsões.

No decorrer dos anos, as microemulsões foram motivo de grande investigação confirmando a teoria de que esses sistemas homogêneos em escala macroscópica não necessitam de energia adicional para que uma fase aquosa, um solvente apolar e um surfactante se misturem adequadamente. Dessa forma, a visão de que água e óleo não se solubilizam é quebrada com a adição de um surfactante que faz com que a tensão interfacial entre os líquidos imiscíveis seja drasticamente reduzida, e assim, um líquido se disperse no outro [2,6].

Esses sistemas apresentam uma grande diversidade estrutural a partir de microgotículas dispersas em constante movimentação no meio contínuo dominante. Essas gotículas são envolvidas por uma camada mononucleada de moléculas anfifílicas, assim como uma membrana.

Assim como nas emulsões, as microemulsões podem ser classificadas quanto ao tipo: óleo em água (O-A) e água em óleo (A-O). Em ambos os casos as moléculas do surfactante se comportam de forma com que as partes hidrofílicas (cabeças) se mantenham orientadas em direção à fase aquosa, enquanto que as partes hidrofóbicas (caudas) se orientam para a fase óleo.

É conhecido que inversões de fase O-A→A-O (ou vice-versa) em sistemas do tipo microemulsão podem existir, promovidas pela escolha do surfactante e por variáveis tais como temperatura e fração dos componentes. Especialmente para formulações de microemulsões com tendência à igualdade em massa ou volume da fase aquosa e oleosa, essas transições são mais evidentes. É esse delicado balanço entre composição e escolha do surfactante adequado que torna a microemulsão passível de inversões de fase a partir de estímulos como a temperatura [6].

Na tentativa de solubilizar um líquido apolar na presença de outro de natureza polar, não temos resultados satisfatórios devido à alta tensão superficial consequente da incompatibilidade química entre os dois solventes. Isso faz com que tenhamos a presença de um sistema heterogêneo e bifásico. Quando esses componentes (água e óleo) são agora combinados na presença de um surfactante, de maneira que suas proporções levem à formação de uma microemulsão, é produzido um filme de tensoativo na superfície das gotículas separando os dois meios. Essa película é responsável pela minimização da tensão superficial entre os solventes [7].

De maneira geral, a estabilidade das microemulsões depende da tensão superficial, da entropia de formação das microestruturas (que está relacionada aqui com a transição desordem → ordem ou transição monômero → agregados micelares (ver seção 2.6) e da variação dos potenciais químicos dos seus componentes, tais como a presença de um surfactante iônico [1,6].

1.1.5 Propriedades físico-químicas de microemulsões

A partir de respostas físico-químicas, é possível confirmar a formação de microemulsões, além da possibilidade de realizar modificações no seu comportamento para determinados fins. Das propriedades mais utilizadas podemos citar: a reologia [7], a condutividade elétrica [7-9], viscosidade [6,9], espalhamento dinâmico de luz [10], birrefringência elétrica [11] e sedimentação [12].

Relativamente à reologia, podemos entendê-la como a ciência que estuda a deformação e fluidez em líquidos [13]. Ela está relacionada com a variação nas propriedades mecânicas causadas por várias condições de deformação. Neste sentido, a viscosidade de soluções coloidais pode ser utilizada para obter informações a respeito do tipo, do tamanho, forma e hidratação das gotículas dispersas no meio contínuo.

Sistemas coloidais contendo altas concentrações (muito acima da CMC) de surfactante apresentam comportamento reológico mais complexo, uma vez que as gotículas dispersas se tornam elásticas e se tem a viscosidade dependente do tempo e velocidade de cisalhamento. Tipicamente pode ser observada a dependência direta entre viscosidade e concentração de tensoativo. Contudo, podem existir sistemas em que o comportamento se mostra inverso [13].

Já a propriedade de sedimentação nos retorna informações sobre a estabilidade de uma microemulsão em uma determinada temperatura. É importante observar que a estabilidade de uma microemulsão pode estar relacionada tanto com a agitação térmica do sistema quanto com a escolha dos constituintes e suas proporções. O fato em comum é que ambas permitem o entendimento da estabilidade em termos do balanço entre a força gravitacional e eletrostática entre as micelas dispersas na fase contínua.

Portanto, podem existir formulações de microemulsões que garantem sua estabilidade quanto à sedimentação em temperatura constante, mas, que ao sofrer aumento de agitação térmica, perdem a estabilidade possibilitando a formação de agregados maiores advindos da coalescência entre as gotículas [12]. Geralmente a aparente estabilização de uma emulsão é quebrada pelo próprio peso das gotículas ou pela força centrípeta. Fato esse que não é observado em microemulsões [12].

Na técnica de espalhamento dinâmico de luz (DLS) a resposta é dada a partir da dependência do espalhamento de luz que as partículas dispersas no meio propiciam com o diâmetro das mesmas. Dessa forma se tem determinada uma típica distribuição de tamanho de partículas que determinará se a solução coloidal se trata de uma emulsão ou de uma microemulsão.

A condutividade elétrica se mostra como um parâmetro muito sensível quanto à determinação das transições de fase em microemulsões. Essas mudanças no comportamento estrutural estão intimamente relacionadas com drásticas mudanças nos mecanismos de transporte elétrico no material [4]. Quando se tem um meio contínuo óleo (A-O), podem ser formados canais de água interligando as gotículas, fazendo com que o transporte de íons ou de espécies moleculares possa existir e a condutividade do sistema seja maximizada. Na direção à transição de fase A-O \rightarrow O-A (promovida por uma variação na temperatura ou fração dos componentes), se tem a progressiva

eliminação desses caminhos condutores até que todos os canais sejam desfeitos e a condutividade passe a ser diminuída por ordens de grandeza. Esse mecanismo é conhecido na literatura como o fenômeno da antipercolação [4], em que o contato entre os canais é utilizado para descrever a transição entre as fases A-O \rightarrow O-A. Esse processo pode ocorrer de maneira inversa, e o fenômeno é então chamado de percolação elétrica, descrevendo assim uma transição do estado A-O \rightarrow O-A.

Durante o processo de inversão de fases os agregados se tornam anisotrópicos, ou seja, apresentam dupla refração descrita pela variação do índice de refração do meio como função da direção de propagação da luz. Esse fenômeno é conhecido como birrefringência [12]. Essa etapa que antecede a transição de fase é caracterizada pela existência dos meios A-O e O-A simultaneamente, como forma de um gel viscoelástico de aparência translúcida que recebe o nome de fase bicontínua [4,12]. Dessa forma, podemos relacionar a existência de birrefringência na amostra com a presença de uma fase bicontínua que antecede uma inversão de fase em microemulsões.

É importante também destacar que em uma dispersão, a viscosidade aumenta com o aumento da fração volumétrica da fase dispersa [14]. Podem ser usadas também, técnicas mais sofisticadas para se estudar microemulsões, das quais podemos destacar: a difração de raios-X, a microscopia eletrônica de transmissão (TEM), a difração de nêutrons, cromatografia líquida de alta eficiência e ressonância magnética nuclear (RMN).

O que propomos nesta tese é uma abordagem não-convencional para este problema, utilizando a técnica de espectroscopia de impedância elétrica (EIS) [15-18] aliada a técnicas tradicionalmente reportadas na literatura como o DLS e o TEM.

1.1.6 Surfactantes como estabilizantes em microemulsões

Microemulsões que se formam a partir do uso de surfactantes iônicos necessitam, na maioria dos casos, da adição de outros componentes. Esse tipo de tensoativo (surfactante) é fortemente hidrofílico e, conseqüentemente, a solubilização da fase oleosa fica comprometida. Para solucionar esse problema, é adicionado ao sistema, um quarto elemento, um cosurfactante (ou cotensoativo), que fará o papel de agente complementar para a estabilidade da microemulsão. Para o caso de microemulsões com surfactantes iônicos, especialmente, se usa como cotensoativo um componente químico de natureza não-iônica. Neste caso ocorre a associação do cosurfactante não-iônico ao surfactante, fazendo com que a repulsão eletrostática entre as cabeças polares dos tensoativos seja diminuída. Esse é um fator imprescindível para a formação e estabilidade de uma microemulsão a partir de um surfactante iônico [19,20]. Na maioria dos casos são utilizados alcoóis, aminas ou ácidos carboxílicos com a finalidade de complementar a estabilização [20]. Quanto menor for a solubilidade do cosurfactante nas fases água e óleo, maior será sua eficiência como agente estabilizador em uma microemulsão. Combinada a esta relação, a capacidade de dissolver apenas pequenas quantidades do surfactante faz com que tenhamos um cosurfactante ideal para tal fim [21].

Já as microemulsões formadas por surfactantes não-iônicos, têm como principal característica a necessidade de menores quantidades de surfactantes para que a microemulsão venha a se formar [22]. Neste caso, sais são utilizados como agentes estabilizadores. Este tipo de tensoativo é utilizado em inúmeros trabalhos na literatura que tratam de microemulsões [23-27]. Apesar do seu uso facilitador como estabilizante de microemulsões, um surfactante não-iônico é o mais indicado para que se tenha

induzida transições de fase dependentes da temperatura [1]. Sua utilização se torna interessante já que a ausência de cargas elétricas em sua estrutura faz com que os agregados (formados a partir do seu arranjo molecular) em solução se tornem instáveis termicamente (passíveis de coalescência).

1.2 Polímeros

1.2.1 Princípios básicos de polímeros

O termo polímero é usado para caracterizar uma classe particular de macromoléculas orgânicas compostas de uma série de unidades químicas que se repetem para formar cadeias moleculares (Fig. 1.8). A estrutura básica dessas unidades é formada por hidrocarbonetos, ou seja, composta de hidrogênio e carbono. Cada átomo de carbono possui quatro elétrons na camada de valência e, por isso, podem participar de quatro ligações covalentes, enquanto o hidrogênio (um elétron na camada de valência) só pode participar de uma. Ligações covalentes simples são determinadas quando dois átomos ligados contribuem com apenas um elétron cada. No caso de ligações duplas ou triplas entre dois átomos de carbono, se faz necessária a presença de dois ou três pares de elétrons na ligação, respectivamente. Essas características se estendem por toda a cadeia polimérica já que elas são formadas por tais unidades químicas [28,29].

vizinhança ou em relação a outras ligações. Por outro lado, existem cadeias de polímeros muito menos flexíveis pelo fato das ligações covalentes não serem do tipo simples e (ou) colineares.

É justamente a combinação do tamanho e da flexibilidade de suas cadeias moleculares que garante ao polietileno uma grande aplicabilidade industrial. Contudo, muitos polímeros não são formados por cadeias lineares, e, dessa forma, podemos obter estruturas mais complexas. Na próxima seção, tais sistemas serão discutidos.

O termo ‘tamanho típico da cadeia’ foi introduzido aqui porque as moléculas dos polímeros não são todas iguais: pode existir um mesmo polímero com diferentes tamanhos de cadeia (n), resultando em moléculas de tamanhos diferentes. O que existe então, para um determinado polímero, é uma distribuição de massas moleculares relativas (M_r) ou de massas moleculares, com suas respectivas massas moleculares médias (M_n ou M_w) [1,28,29] como mostrado na Fig. 1.9.

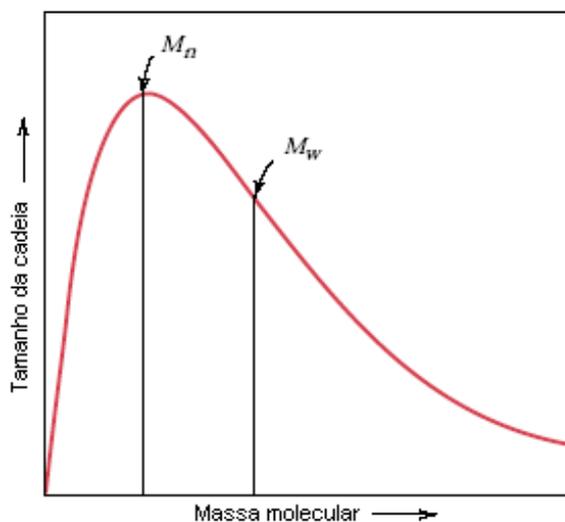


Figura 1.9: Distribuição de massas moleculares de um polímero e suas massas moleculares médias M_n e M_w [28].

Dessa forma, a massa molecular de um polímero é calculada a partir da média de todas as massas moleculares obtidas na distribuição. Os valores das massas moleculares médias de polímeros podem ser dados em massa molecular média (M_n) e massa molecular média ponderada (M_w). No primeiro, se faz uma média simples dividindo a massa molecular total pelo número de moléculas do polímero. Já na segunda, é realizada uma média ponderada onde se leva em consideração a relevância que uma molécula de tamanho i tem em relação às outras na determinação estrutural dominante do polímero.

Quanto menores forem os tamanhos das moléculas na distribuição, menor será o valor correspondente à massa molecular média do polímero e vice-versa. O PE com 20×10^3 unidades monoméricas (n), citado anteriormente, possui $M_r = 28 \times 10^3$, que corresponde a uma massa molecular de $M = 28 \times 10^3 \text{ g/mol}$. Com este valor de M , o PE é considerado um polímero de alta massa molecular se comparado com outros de até 10^3 g/mol . Esses são os chamados polímeros de baixa massa molecular que também podem ser chamados de oligômeros [29].

De uma maneira geral, as propriedades (térmicas, mecânicas, reológicas, de processamento, entre outras) dos polímeros são diretamente relacionadas à sua massa molecular. Resistência à tração e à compressão, temperatura de fusão e viscosidade, são algumas das propriedades que são diretamente afetadas pela massa molecular do polímero. Dessa forma, podemos considerar a determinação da massa molecular média como sendo extremamente importante na caracterização de um polímero para qualquer uso. Outro parâmetro que deve ser levado em conta na caracterização de um polímero é a sua classificação quanto à estrutura e propriedades.

1.2.2 Classificação dos polímeros

Existem muitas formas de se classificar os polímeros. Duas classificações muito usadas na literatura são as baseadas na sua estrutura e nas suas propriedades.

Quanto à estrutura, os polímeros podem ser classificados como lineares, ramificados, com ligações cruzadas ou em rede (Fig. 1.10). Nos lineares, cada monômero é ligado a outros dois monômeros (com exceção dos monômeros das extremidades que são ligados a apenas um, cada), formando uma cadeia molecular linear, com a possibilidade de pequenas ramificações, se estas fazem parte da estrutura do próprio monômero [28,29]. Podemos citar como exemplos o poliestireno, o polimetilmetacrilato (PMMA) e o polietileno (PE).

Nos polímeros ramificados, podem existir monômeros que se ligam a mais de dois outros monômeros dando origem, obrigatoriamente, a ramificações da cadeia principal do polímero, como observado no poliacetato de vinila.

Nos polímeros com ligações cruzadas, existem cadeias lineares adjacentes às cadeias principais, ligadas covalentemente a elas. Essas ligações cruzadas têm origem no processo de síntese do polímero ou em reações químicas não-reversíveis às quais um determinado polímero é submetido. Polímeros com propriedades elásticas possuem este tipo de ligação em suas estruturas.

Já nos polímeros em rede, ramificações se interconectam através de ligações cruzadas em uma rede tridimensional formando um polímero com uma massa molecular extremamente elevada. Cada monômero na estrutura se liga espacialmente a outros três monômeros. Polímeros com uma alta densidade de ligações cruzadas também podem ser considerados como polímeros em rede [28,29].

Quanto às propriedades, os polímeros podem ser classificados como termoplásticos, elastômeros ou termofixos. Os termoplásticos consistem de moléculas lineares ou ramificadas. Quando aquecidos, os termoplásticos passam do estado sólido para o estado líquido, podendo ser moldados ou remodelados, voltando novamente ao estado sólido no resfriamento [28,29]. Este processo é totalmente reversível. Exemplos desses materiais são: o polietileno, o policloreto de vinila (PVC) e o polimetilmetacrilato (PMMA).

Os elastômeros são popularmente conhecidos como borrachas. Quando submetidos a uma força de tração, apresentam grande elasticidade voltando ao estado original quando esta força deixa de ser aplicada. O fato de possuírem uma estrutura formada por ligações cruzadas garante a propriedade de elasticidade a esses polímeros [28]. Como exemplos, temos a borracha natural e o silicone.

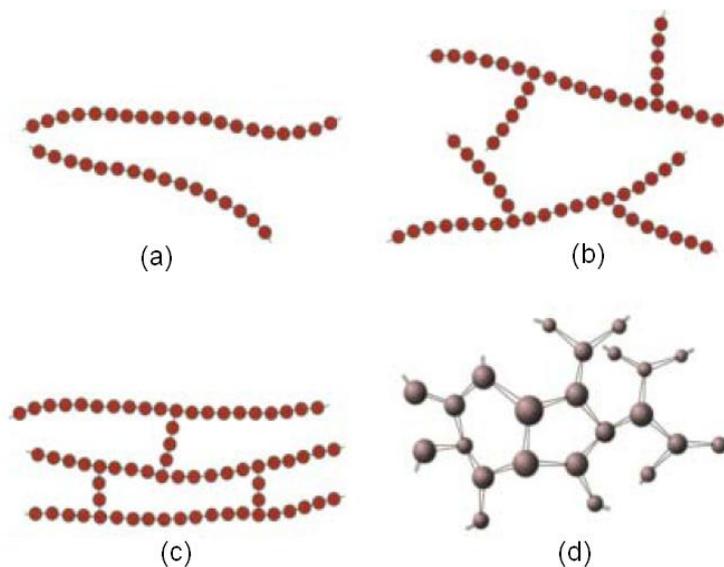


Figura 1.10: Representação esquemática da classificação estrutural dos polímeros: (a) polímeros lineares, (b) ramificados, (c) com ligações cruzadas e (d) em rede [28].

Os polímeros termofixos se mantêm rígidos quando aquecidos. Porém, a altas temperaturas, esses materiais sofrem deformações que não são revertidas no resfriamento. Como exemplos, temos as resinas de poliésteres e de epóxi.

Em muitos casos, não encontramos como produto final amostras com apenas uma das propriedades citadas acima. Dois ou mais polímeros podem ser misturados para obter um novo material que possua uma combinação sinérgica das propriedades dos constituintes [29]. Podemos citar como exemplo a combinação de um elastômero com um polímero termofixo a fim de produzir um material com menor rigidez. Essas misturas entre polímeros dão origem às blendas poliméricas que serão abordadas detalhadamente a seguir.

1.2.3 Blendas poliméricas

Quando dois materiais são misturados, ou homogeneizados, as propriedades da mistura resultante dependem do nível em que os mesmos são intimamente combinados e das reações químicas que ocorrem entre os sistemas. A forma mais fundamental de se promover a interação entre dois componentes é a mistura a nível molecular. Alguns polímeros podem ser misturados com outros a nível molecular em uma ampla faixa de concentrações de ambos, resultando em uma mistura homogênea com apenas uma fase presente [29].

Por outro lado, existem composições à base de polímeros que não possuem essa característica e são comumente chamadas de blendas poliméricas imiscíveis, ou seja, resultam em misturas heterogêneas. Blendas obtidas a partir de polímeros miscíveis possuem uma homogeneidade a nível molecular e dessa forma não é observada a

separação das fases poliméricas presentes. Já para as blendas imiscíveis, ocorre a separação entre as fases. Este tipo de blenda pode ser chamada de compatível se a heterogeneidade causada pela separação das fases não for evidente em relação a um determinado uso. Outro caso são as blendas que são miscíveis em determinadas faixas de concentrações ou temperaturas, mas imiscíveis em outras. Essas podem também ser chamadas de blendas compatíveis. Se a blenda imiscível não é compatível, algumas moléculas compatibilizantes podem ser adicionadas a ela, que passa a ser compatibilizada [29]. Tais blendas compatibilizadas por esta técnica são chamadas de ligas poliméricas.

1.2.4 Compatibilização de blendas poliméricas

Estruturas heterogêneas são aquelas em que a homogeneização (mecânica, por aquecimento, sonificação, etc.) entre dois polímeros imiscíveis (*A* e *B*) em amplas faixas de concentrações ou temperaturas não é possível. Serão formadas regiões de um dos componentes puro (polímero do tipo *A*) e outras regiões compostas pelo outro componente polimérico também puro (polímero do tipo *B*), fracamente ligada às outras devido à interação repulsiva entre as duas regiões. Neste caso, geralmente existe pouca adesão na interface entre essas regiões de características diferentes e a mistura se torna inviável como blenda polimérica [29,30]. Por outro lado, para potencializar o seu uso, elas podem ser compatibilizadas. Os compatibilizantes podem ser copolímeros em bloco ou copolímeros grafitizados (ou de enxerto - caso particular do copolímero em bloco em que os blocos aparecem como cadeias ramificadas). O princípio da técnica se baseia na adição de um compatibilizante (como por exemplo, um copolímero formado por dois

blocos de unidades monoméricas diferentes, representados por *C* e *D*) que irá agir na interface de *A* e *B*. O bloco do tipo *C* tem que ser miscível apenas com um dos polímeros (*A* ou *B*), enquanto o bloco do tipo *D* deve ser miscível com o outro polímero. Com a combinação dos grupos semelhantes na conexão, a adesão entre os polímeros *A* e *B* é extremamente melhorada [29].

A razão fundamental pela qual as blendas imiscíveis possuem estruturas heterogêneas e desordenadas é devido à existência de uma energia de superfície associada à interface entre as duas fases *A* e *B* que faz com que estes polímeros não sejam bem ligados, ou seja, instáveis quanto à combinação [29]. A introdução de compatibilizantes faz com que *A* e *B* se tornem ligados fortemente, aumentando o tamanho dos domínios e reduzindo as áreas superficiais e consequentemente a área superficial total entre polímeros do tipo *A* e *B*, garantindo a possibilidade de se ter formada uma blenda polimérica. Na Fig. 1.11 são mostrados alguns tipos de compatibilizantes agindo em combinações heterogêneas de polímeros para formar ligas poliméricas.

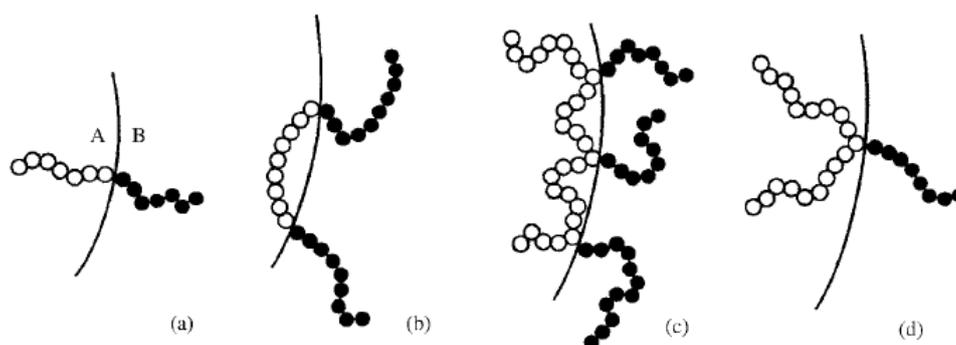


Figura 1.11: Tipos de copolímeros compatibilizantes. (a) dibloco -*CD*-, (b) tribloco -*DCD*- (três blocos de monômeros), (c) multigrafitizado e (d) grafitizado na interface entre dois polímeros *A* e *B* para formar ligas poliméricas. Os círculos brancos e pretos representam, respectivamente, os monômeros dos blocos *C* e *D* [29].

1.2.5 Copolímeros

Como descritos no início do capítulo, os copolímeros são formados por mais de uma unidade química que se repete na estrutura. Essa combinação entre unidades monoméricas diferentes resulta em um novo polímero com propriedades de ambos os constituintes.

Dependendo do processo de polimerização e das frações relativas de cada um na estrutura, essas unidades podem ser organizadas ao longo da cadeia polimérica formada por diferentes arranjos [28]. A Fig. 1.12 mostra alguns tipos possíveis de copolímeros. Quando os monômeros estão distribuídos aleatoriamente na cadeia polimérica, o copolímero resultante pode ser chamado de copolímero randômico.

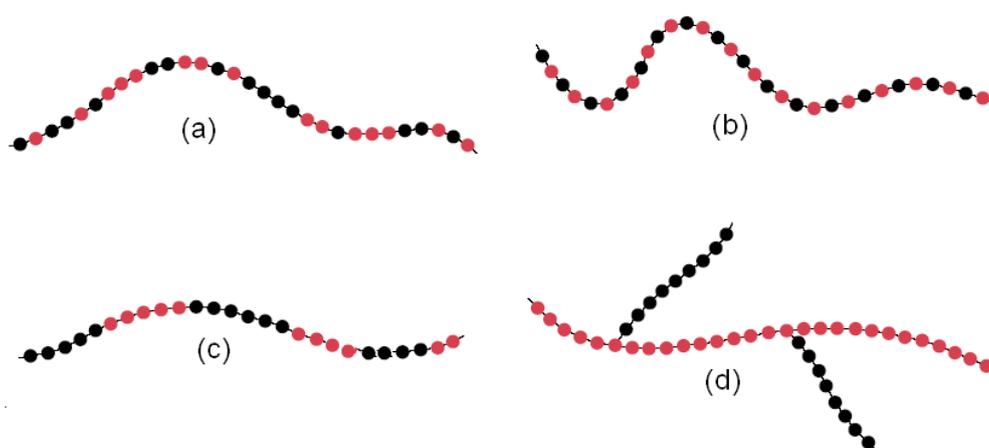


Figura 1.12: Tipos de copolímeros. (a) randômico, (b) alternante, (c) em bloco e (d) grafitizado. Círculos pretos representam os monômeros do tipo A e os vermelhos, os do tipo B [28].

Quando os monômeros se organizam em blocos do tipo $-A_nB_m-$, onde $A_n B_m$ são longas sequências ou blocos de unidades monoméricas A e B, estes podem ser chamados de copolímeros em bloco. Uma molécula de um copolímero em bloco pode ser formada

por apenas dois blocos distintos $-AB-$, e assim esses polímeros são chamados de copolímeros dibloco. No caso da molécula ser composta por três blocos do tipo $-ABA-$, $-BAB-$ ou $-ABC-$ o polímero é chamado de copolímero tribloco. Se a cadeia for composta por uma grande quantidade de monômeros dispostos alternadamente, o polímero receberá o nome de copolímero alternante. Copolímeros com mais de duas unidades monoméricas distintas também são frequentes, dando origem a copolímeros mais complexos. Todos estes copolímeros citados acima são de cadeia linear, mas existem outros com estruturas diferentes. Um dos mais importantes copolímeros são os copolímeros grafitizados ou de enxerto, muitas vezes utilizados nos processos de compatibilização de blendas poliméricas. Estes são copolímeros que possuem ramificações laterais de um dos polímeros (tipo A) a partir de uma cadeia formada pelo polímero restante (tipo B). Outro tipo mais complexo de copolímero é o grafitizado com ligações cruzadas em que cadeias de A formam ligações cruzadas com as cadeias de B [28, 29].

Com relação à nomenclatura, estes copolímeros com unidades distintas A e B podem ser representados da seguinte forma:

Copolímeros randômicos \rightarrow poli(A-co-B);

Copolímeros alternantes \rightarrow poli(A-alt-B);

Copolímeros grafitizados com B_n enxertados em $A_n \rightarrow$ poli(A-g-B);

Copolímeros em bloco \rightarrow poli(A-b-B);

Copolímeros dibloco \rightarrow dibloco AB;

Copolímeros tribloco \rightarrow tribloco ABA, BAB ou ABC;

Copolímeros em rede de A com ligações cruzadas de $B \rightarrow$ poli(A-cl-B).

Outra observação muito importante é a de que se houver incompatibilidade de afinidade química entre os monômeros A e B , os copolímeros em bloco podem se tornar estruturas

extremamente interessantes quanto à aplicação como surfactante polimérico [29]. Pelo fato de que uma parte desta dissertação está diretamente ligada à análise do comportamento elétrico de sistemas coloidais a partir de surfactantes de copolímeros em bloco do tipo dibloco, uma maior atenção será dada a esses polímeros.

1.2.6 Copolímeros dibloco

Um das classes de polímeros mais estudadas nos últimos anos é a dos copolímeros em bloco. Estes copolímeros são compostos por duas ou mais sequências de unidades monoméricas unidas por ligações químicas covalentes. Esses polímeros são extremamente interessantes por possuírem propriedades mecânicas, ópticas e estruturais que os diferem dos outros. Podem ser usados como surfactantes, como agentes compatibilizantes de blendas poliméricas ou como adesivos.

Neste contexto, os copolímeros dibloco têm chamado a atenção entre os outros copolímeros em bloco pela sua arquitetura molecular simples combinada a uma variedade de possíveis arranjos nanoperiódicos, e, conseqüentemente, pela possibilidade de aplicações em nanotecnologia.

Copolímeros dibloco são um caso particular dos copolímeros em bloco formados por apenas dois blocos de homopolímeros ligados covalentemente. Se esses blocos poliméricos não possuem afinidade química, os copolímeros dibloco podem ser utilizados como surfactantes poliméricos. Neste caso, os copolímeros são chamados de copolímeros anfifílicos em bloco por possuírem um bloco hidrofílico, com afinidade química a solventes ou superfícies polares; e outro hidrofóbico, com afinidade química a solventes ou superfícies apolares [1,29].

A investigação de copolímeros anfifílicos em bloco tem sido extensivamente citada na literatura nos últimos anos [30-34]. O uso dessas estruturas é descrito principalmente em áreas tais como a de cosméticos, liberação controlada de drogas, controle de poluição, separação de substâncias químicas [35] e no desenvolvimento de novos dispositivos eletrônicos. A diversidade de aplicações desses copolímeros pode ser justificada pela capacidade de autoformação de mesofases em diferentes escalas de tamanho [36]. Especialmente para esta situação, ocorre a tendência à segregação (separação de fase em escala de nanômetros), desde que o material seja composto por dois componentes poliméricos imiscíveis.

A segregação é um fenômeno similar ao que acontece em misturas água/óleo. Como a água (solvente polar) e o óleo (solvente apolar) são imiscíveis, ocorre uma separação entre as duas fases. Devido à incompatibilidade química entre os blocos, os copolímeros anfifílicos em bloco também sofrem uma separação de fase. A interação repulsiva na interconexão entre os monômeros favorece a tendência de separação de fase desses constituintes. Por outro lado, as ligações covalentes que os unem são necessárias para vencer a repulsão na interface, fazendo com que as unidades monoméricas permaneçam conectadas.

Então, na segregação, os blocos do mesmo tipo tendem a se agregar e dessa forma surge uma separação dos domínios hidrofílicos e hidrofóbicos. Essa interação repulsiva entre blocos sem afinidade química é o principal responsável pela formação de estruturas periódicas com dimensões da ordem de 10nm a 100nm [37] obtidas a partir dessa auto-organização dos copolímeros anfifílicos no estado fundido ou solubilizados em solventes seletivos [38-41]. Outra característica muito interessante desses copolímeros é a possibilidade de se ter controlados o tamanho e a morfologia dessas nanoestruturas, e, como consequência, as propriedades do material, a partir de variações na massa

molecular, na arquitetura molecular, na composição de cada bloco e na concentração ou temperatura mantendo fixa um dessas variáveis.

Em um copolímero dibloco AB , se A e B possuem monômeros com frações em volume v_A e v_B , e grau de polimerização dos blocos, n_A e n_B , respectivamente, as morfologias ordenadas e as transições de fase ao serem fundidos, podem ser determinadas por três fatores: o grau de polimerização do copolímero $n = n_A + n_B$, a composição do copolímero $f = f_A + f_B = 1$ e a temperatura (expressa em termos do parâmetro de interação segmento-segundo de Flory-Huggins [1,29], χ_{AB}) a qual esse copolímero é submetido. A composição de um dos blocos é dada por $f_A = n_A v_A / (n_A v_A + n_B v_B)$. No caso dos monômeros possuírem a mesma fração em volume, teremos uma composição dada por $f_A = n_A / (n_A + n_B)$. Em adição, a escolha dos monômeros está diretamente relacionada com o grau de segregação da mistura expressa em termos do parâmetro de interação de Flory-Huggins, $\chi_{AB} \sim \frac{1}{T}$. Assim, quanto maior for a temperatura, maior será o grau de miscibilidade entre os domínios hidrofílicos e hidrofóbicos da mistura, que estarão dispostos de forma desordenada no sistema. Isto resulta em uma diminuição no grau de segregação entre moléculas de um copolímero dibloco anfifílico, com conseqüente diminuição no valor do parâmetro de Flory-Huggins, χ_{AB} .

Podemos também correlacionar os parâmetros χ_{AB} e n com o equilíbrio termodinâmico do sistema. Obrigatoriamente, para que dois componentes se misturem, a energia livre de Gibbs da mistura (ΔG_{mix}) deve ser menor que a soma das energias livres de Gibbs dos componentes separados, com $\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} < 0$, onde T é a

temperatura absoluta e ΔH_{mix} e ΔS_{mix} são a entalpia e a entropia da mistura, respectivamente [1,29]. A energia livre de Gibbs pode ser entendida como um indicador da espontaneidade de um processo físico-químico. Em mistura de polímeros, essa espontaneidade é dada em termos do grau de miscibilidade do sistema. Dessa forma, para que haja segregação, o ΔG_{mix} entre moléculas de um copolímero dibloco anfifílico deve ser positivo [29], não havendo a possibilidade de mistura entre os componentes hidrofílicos e hidrofóbicos. Portanto, podemos definir que:

se $\Delta G_{mix} > 0$, o sistema é imiscível, com duas ou mais fases presentes (a depender da quantidade de componentes);

se $\Delta G_{mix} = 0$, a mistura está em equilíbrio;

se $\Delta G_{mix} < 0$, o sistema será miscível, com a presença de uma única fase.

Em copolímeros anfifílicos em bloco, a entalpia da mistura pode ser representada em termos da entalpia molar, dada por $\Delta H_{mix} = RT\chi_{AB}v_Av_B$. Por outro lado, quando as duas sequências do copolímero dibloco não são compatíveis quimicamente, a entropia da mistura é inversamente proporcional ao grau de polimerização n do copolímero formado, com $\Delta S_{mix} = C/n$, onde C é uma constante. Dessa forma, a tendência à segregação depende da competição entre a entalpia e a entropia do sistema, e, conseqüentemente, da razão $\Delta H_{mix}/T\Delta S_{mix} = (Rv_Av_B/C)\chi_{AB}n$ refletindo diretamente no valor da energia livre de Gibbs da mistura [29]. Se esta razão tem valor menor que um, o ΔG_{mix} será negativo, e o sistema permanece desordenado, não havendo segregação. Se a razão for maior que um, o ΔG_{mix} será positivo e a separação dos domínios passa a ocorrer, com conseqüente diminuição da desordem do sistema.

A partir dessa transição desordem \rightarrow ordem [29] (Fig. 1.13), o valor dessa razão permite definir qual é o tipo de segregação entre as moléculas do copolímero dibloco quando se encontram no estado fundido. O termo $(Rv_A v_B / C)$ depende somente das frações em volume dos dois monômeros, enquanto $\chi_{AB} n$ é dependente da temperatura já que $\chi_{AB} \sim \frac{1}{T}$. Em outras palavras, é a combinação entre o grau de polimerização, a composição de cada bloco e a temperatura de mistura em um diagrama de fases $\chi_{AB} n$

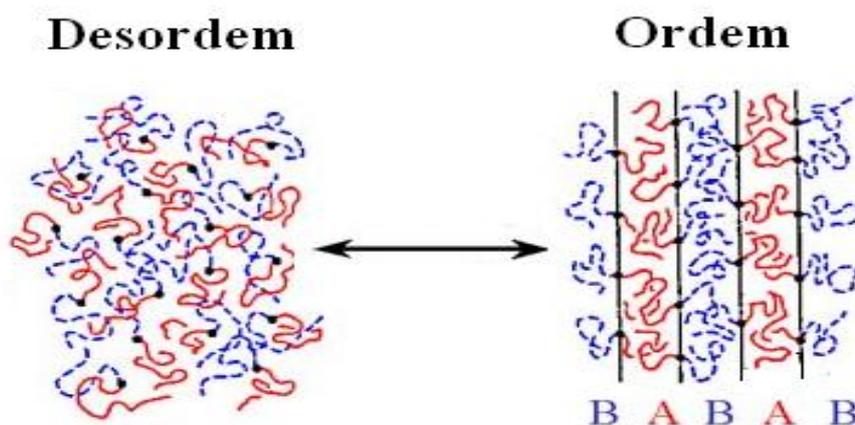


Figura 1.13: Representação esquemática da transição reversível desordem-ordem.

versus f_A (Fig. 1.14), que determina as possíveis morfologias para os copolímeros dibloco e as regiões onde elas podem ser obtidas, bem como as regiões de transição de uma fase à outra [1,29]. Com o acréscimo de $\chi_{AB} n$ acontece a transição do estado desordenado para o estado ordenado aumentando o grau de segregação dos domínios, enquanto mudanças na composição f_A afetam a forma como essas estruturas estão segregadas.

No diagrama de fases $\chi_{AB} n$ *versus* f_A (Fig. 1.14) se tem determinadas as estruturas nanoperiódicas possíveis para copolímeros dibloco em seu estado fundido. Em regimes

de segregação fraca e intermediária é observado, com o acréscimo em f_A (diminuição de f_B), a transição: esferas (S) em um arranjo cúbico de corpo centrado (BCC) \rightarrow cilindros empacotados hexagonalmente (HPC) \rightarrow giroides (G) \rightarrow lamelas (L) \rightarrow (G) \rightarrow (HPC) \rightarrow (S).

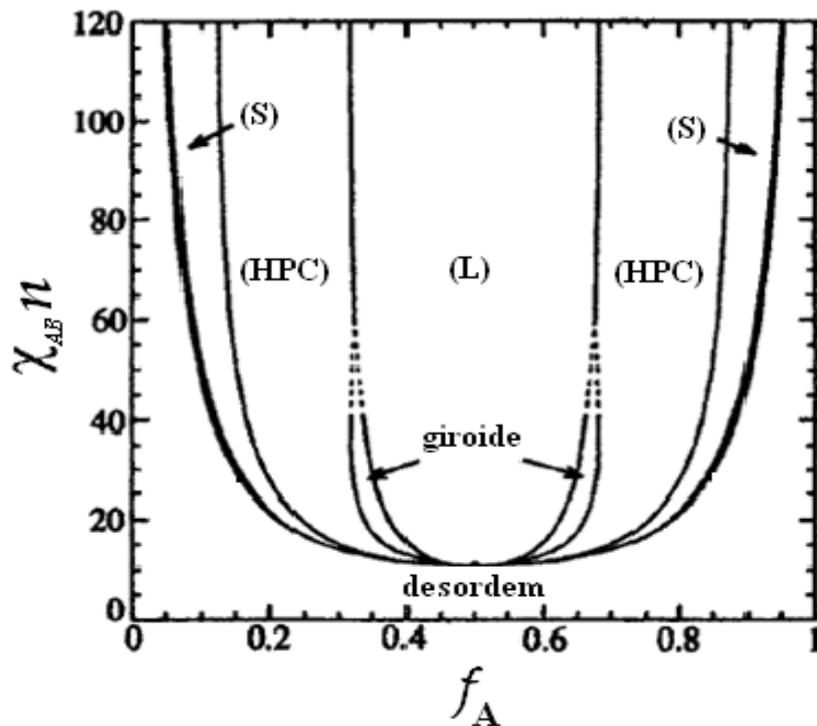


Figura 1.14: Diagrama de fases $\chi_{AB}n$ versus f_A para copolímeros dibloco [29].

Ou, mais precisamente, com o aumento de f_A a seguinte transição de 1 a 7 (Fig. 1.15) ocorre na fusão de um copolímero dibloco AB:

- Esferas de A em uma matriz de B, (S);
- Cilindros de A em uma matriz de B, (HPC);
- Labirintos de A em uma matriz de B, (G);
- Camadas alternadas das fases A e B, (L);

- Labirintos de B em uma matriz de A, (G);
- Cilindros de B em uma matriz de A, (HPC);
- Esferas de B em uma matriz de A, (S).

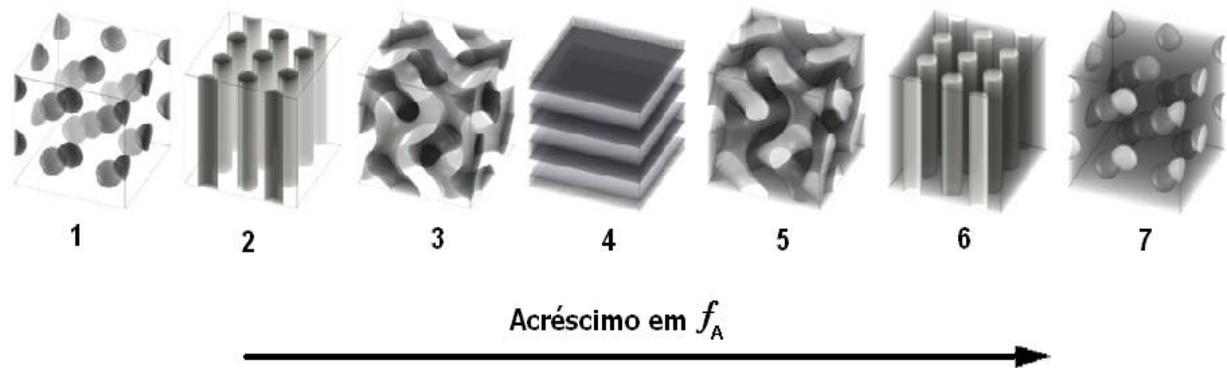


Figura 1.15: Representação esquemática das transições de fase ocorridas na fusão de um copolímero dibloco como função na composição de A.

A fase giróide é uma das quatro estruturas que podem ser auto-montadas em escala nanométrica utilizando copolímeros do tipo dibloco. Esta é uma fase de transição caracterizada pela presença de uma estrutura bicontínua onde as fases hidrofílicas e hidrofóbicas coexistem formando labirintos por toda a estrutura (Fig. 1.16). Em regimes de forte segregação (maiores valores de χ_{AB}), as estruturas ordenadas são mais estáveis e esta fase deixa de existir. Nesta situação, a sequência das morfologias com o acréscimo de f_A se reduz a: (S) \rightarrow (HPC) \rightarrow (L) \rightarrow (HPC) \rightarrow (S).

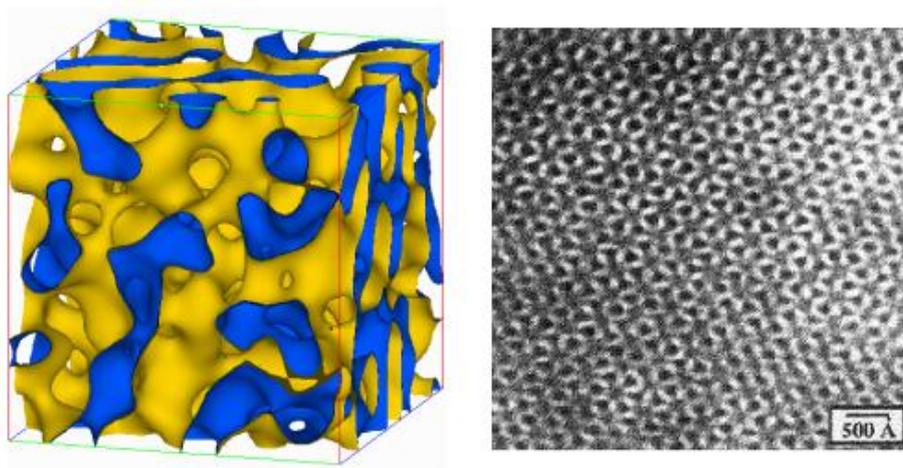


Figura 1.16: Fase giróide: à esquerda uma representação esquemática; à direita, uma imagem obtida por TEM [29].

Estruturas ordenadas com periodicidade na escala de nanômetros também podem ser obtidas como função da temperatura ou com a concentração do copolímero em solução mantendo fixa a composição dos segmentos hidrofílicos e hidrofóbicos.

É conhecida a possibilidade de formação das fases (L), (HPC), (G) ou (S) dispostas em um arranjo (BCC). Tem sido descrito na literatura [39] que com a aplicação de um solvente seletivo, a sequência (S) \rightarrow (HPC) \rightarrow (L) [39] (Fig. 1.17) pode ser obtida como função do crescimento da concentração do copolímero.

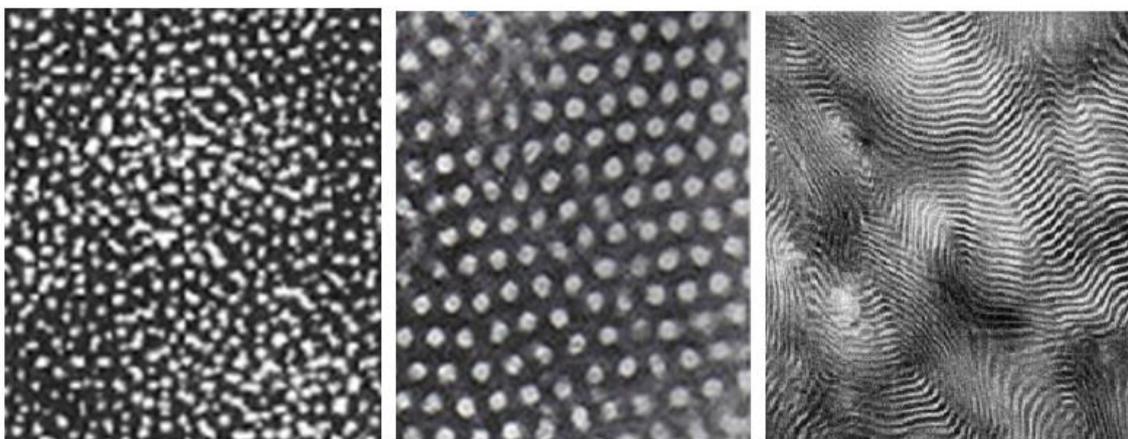


Figura 1.17: Da esquerda para a direita: fase (S), (HPC) e (L). Imagens obtidas por TEM [28].

Diferentemente das morfologias obtidas no estado fundido (onde o segmento de maior fração é tido como uma matriz), em solução essas estruturas são caracterizadas por uma arquitetura do tipo casca-núcleo (que depende da natureza do solvente) na qual o núcleo é envolvido pelo bloco que possui afinidade química com o solvente (Fig. 1.18).

Se o solvente for polar, teremos um núcleo formado pela agregação dos blocos hidrofóbicos, rodeado por uma casca hidrofílica (blocos hidrofílicos) e as estruturas são ditas diretas; se o solvente é apolar, os papéis de cada bloco são invertidos, e as estruturas formadas são ditas inversas.

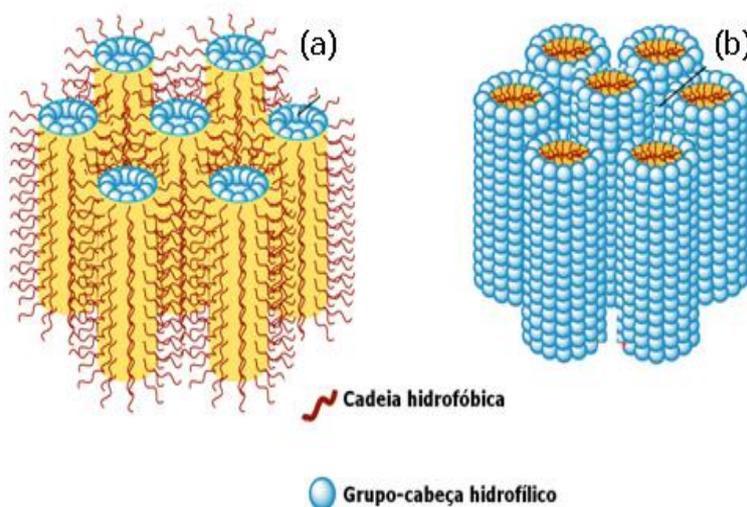


Figura 1.18: Estrutura (a) inversa e (b) direta para a fase HPC.

É essa grande variedade de morfologias possíveis que faz dos copolímeros do tipo dibloco representar materiais de grande aplicabilidade no ramo da nanotecnologia.

Referências

- [1] K. Homberg, et al. Surfactants and polymers in aqueous solutions. 2 ed. Nova York: John Wiley & Sons, 2003.
- [2] H. P. de Oliveira. Espectroscopia de impedância aplicada a sistemas nanoestruturados e polímeros condutores. Tese de Doutorado. Departamento de Física – UFPE. Recife-PE, Novembro de 2004.
- [3] M. Fanun. Microemulsions: Properties and Applications. Taylor & Francis, EUA, 2009.
- [4] D. I. Bauer. An Introduction to Polymer Physics. Cambridge University, Inglaterra, 2002.
- [5] J. N. Phillips. Transactions of the Faraday Society, 1955. 51, 561-569.
- [6] B. K. Paul, S. P. Moulik. Journal of Dispersion Science and Technology, 1997. 18, 4, 301-367.
- [7] K. Bouchemal, S. Briançon. International Journal of Pharmaceutics, 2004. 280, 1-2, 241-251.
- [8] M. Olla, et al. Colloids and Surfaces A, 1999. 160, 23-36.
- [9] L. Djordjevic, et al. International Journal of Pharmaceutics, 2005. 296, 1-2, 73-79.
- [10] K. Krauel, et al. Journal of Controlled Release, 106, 1-2, 76-87.
- [11] R. Aboofazeli, et al. American Association of Pharmaceutical Scientists, 2000. 2, 2, 1-13.
- [12] S. T. Hyde. In: Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry. Nova York: John Wiley & Sons, 2001.
- [13] L. M. Prince. Microemulsions: Theory and Practice. Nova York: Academic Press, 1977.

- [14] K. E. Bennett, et al. *Microemulsions*. Nova York: Plenum Press, 1985.
- [15] H. P. de Oliveira, et al. *Synthetic Metals*, 2003. 135-136, 447-448.
- [16] H. P. de Oliveira, et al. *Colloids and Surfaces A, Physicochemical Engineering Aspects*, 2005. 257-258, 3-7.
- [17] H. P. de Oliveira, et al. *Synthetic Metals*, 2006. 156, 215-218.
- [18] H. P. de Oliveira, et al. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006. 303, 444-449.
- [19] A. G. Oliveira, et al. *Quimica Nova*, 2004. 27, 1, 131-138.
- [20] J. Kreuter. *Colloidal Drug delivery Systems*. Nova York: Marcel Dekker, 1994.
- [21] R. H. L. Leite. *Extração de cromo de efluentes de curtumes utilizando microemulsões*. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Química, UFRN, 1995.
- [22] D. Myers. *Surfaces, Interfaces & Colloids: Principles and Applications*. 2 ed. Nova York: Wiley-VCH, 1999.
- [23] Q. Shen, et al. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007. 308, 2, 491-499.
- [24] X. Zhang, et al. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005. 285, 1, 336-341.
- [25] N. L. Klyachko, A. V. Levashov. *Current Opinion in Colloids Interface Science*, 2003. 8, 2, 179-186.
- [26] N. Celebi, et al. *Journal of Controlled Release*, 2002. 83, 2, 197-210.
- [27] Y. X. Pang. *Journal of Materials Chemistry*, 2002. 12, 12, 3699-3704.
- [28] W. D. Callister. *Materials Science and Engineering: An Introduction*. 6 ed. Nova York: John Wiley & Sons, 2003.
- [29] D. I. Bower. *An Introduction to Polymer Physics*. Nova York: Cambridge University Press, 2002.

- [30] R.V. Castillo, M. L. Arnal, A. J. Müller, I. W. Hamley, V. Castelletto, H. Schmalz, V. Abetz. *Macromolecules*, 2008. 41, 879–889.
- [31] C. Weiyu, K. Tashiro, M. Hanesaka, S. Takeda, H. Masunaga, S. Sasaki, M. Takata. *Journal of Physics: Conference Series*, 2009. 184, 012003.
- [32] L. A. Guilherme, R. S. Borges, E. M. S. Moraes, G. G. Silva, M. A. Pimenta, A. Marletta, R. A. Silva. *Electrochimica Acta*, 2007. 53, 1503–1511.
- [33] R. A. Pai, R. Humayun, M. T. Schulberg, A. Sengupta, J. N. Sun, J. J. Watkins. *Science*, 2004. 303, 507-510.
- [34] B. Li, L. Li, B. Wang, C. Y Li. *Nature Nanotechnology*, 2009. 4, 358-362.
- [35] P. L. Soo, A. Eisenberg. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2004. 42, 923-938.
- [36] L. Sun, Y. Liu, L. Zhu, B. S. Hsiao, C. A. Avila-Orta. *Macromolecular Rapid Communications*, 2004. 25, 853–857.
- [37] M. W. Matsen, M. Schick. *Physical Review Letters*, 1994. 72(16), 2660-2663.
- [38] K. J. Hanley, T. P. Lodge. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1998. 36(17), 3101-3113.
- [39] B. Yu, B. Li, P. Sun, T. Chen, Q. Jin, D. Ding. *Journal of Chemical Physics*, 2005. 123, 234902- 1-7.
- [40] M. W. Matsen. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2002. 14(2), R21-R47.
- [41] D. A. Hajduk, R. M. Ho, M. A. Hillmyer, F. S. Bates, K. Almdal. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998. 102(8), 1356-1363.

Capítulo 2

Mecanismos de Transporte Elétrico em Meios Desordenados

2.1 Introdução

A resposta elétrica de sistemas ordenados ao longo dos últimos anos vem sendo estudada por diversas teorias, das quais podemos destacar: a teoria do meio efetivo e a teoria da percolação. A dependência da condutividade com a temperatura e os mecanismos de condução presentes no sistema são também variáveis imprescindíveis para uma melhor interpretação dos processos de condução no material. Nesta tese discutiremos os resultados experimentais à luz da teoria de percolação, brevemente descrita a seguir.

2.2 A Teoria da Percolação

A teoria da percolação é baseada em uma ferramenta matemática universal de conectividade e transporte aplicada a sistemas geometricamente complexos e desordenados. Foi proposta pelos matemáticos Broadbent e Hammersly em 1957 [1,2] utilizando conceitos de geometria e probabilidade para estudar a propagação de fluidos em meios desordenados, como por exemplo, em rochas porosas. Nestes meios, a propagação dos fluidos ocorre de uma forma não linear. De fato, existem dois regimes bem definidos, que se referem à propagação e extinção separadas por uma transição

brusca definida como a transição de percolação. Flory [3] e Stockmayer formularam o conceito físico de percolação para explicar o processo de formação de macromoléculas a partir das ligações químicas entre as moléculas ligantes [1,2]. A generalidade do modelo de percolação permitiu estudar uma variedade de casos práticos em que a mudança de fase é um fator dominante no processo: desde incêndios florestais ao transporte elétrico em meios amorfos e porosos, géis, condutores iônicos complexos, assim como em emulsões e compósitos de matrizes poliméricas.

2.2.1 Percolação de condução elétrica

A percolação é um processo randômico [1,2]. Ela representa um modelo básico para o estudo das propriedades elétricas de sistemas desordenados. Para melhor entendermos esse modelo, vamos inicialmente considerar uma estrutura qualquer onde cada sítio interno pode ser ocupado aleatoriamente com uma probabilidade p (consequentemente com $(1-p)$ de estar desocupado). Sítios ocupados e vazios apresentam propriedades físicas diferentes. Para ilustrar essa afirmação, vamos assumir que os sítios ocupados são partículas condutoras e as vacâncias representam os sítios disponíveis de uma matriz dielétrica. Ao considerarmos que a corrente elétrica deve fluir predominantemente entre sítios condutores primeiros e segundos vizinhos, verificamos a possibilidade de se formar aglomerados ou “clusters”, sendo o seu tamanho o fator dominante para determinação da resposta elétrica do material. Um processo de percolação consiste na propagação do estado de uma célula ativa às células vizinhas, que depois de ativadas, continuam o processo. O processo acaba quando não há mais células do agregado que possam ser ativadas [1,2]. A duração do processo de percolação depende de dois fatores: o tamanho do agregado e a forma como está ligado à rede. Em

relação ao primeiro, é evidente que quanto maior for o agregado maior será a duração do processo de percolação. O segundo é mais sutil, mas se mostra mais importante: um agregado muito ligado (separação entre células ativas tendendo a zero) permite com que a percolação ocorra mais rapidamente do que um pouco ligado porque, no primeiro, cada célula ativa um número maior de células vizinhas [1,2].

Dois sítios condutores estão conectados e pertencem ao mesmo cluster se existe a possibilidade de transferência de carga de um para o outro, e dessa forma, se tivermos vários sítios conectados, tem-se a formação de caminhos por onde a corrente elétrica pode fluir. Para baixos valores de probabilidade p , os sítios portadores de carga se encontram isolados ou formam pequenos aglomerados, os chamados aglomerados finitos e assim a amostra é considerada isolante uma vez que não há caminhos condutores que percorram todo o sistema e a corrente não flui de uma extremidade à outra, como mostra a Fig. 2.1a.

Um acréscimo na concentração da fase condutora resulta em uma elevação gradual na condutividade da mistura e, desse modo, para altos valores de p , vários caminhos condutores são formados no material [1,2] com a corrente fluindo de um extremo a outro (Fig. 2.1c). Nesta fase, a condutividade do sistema cresce abruptamente por ordens de grandeza.

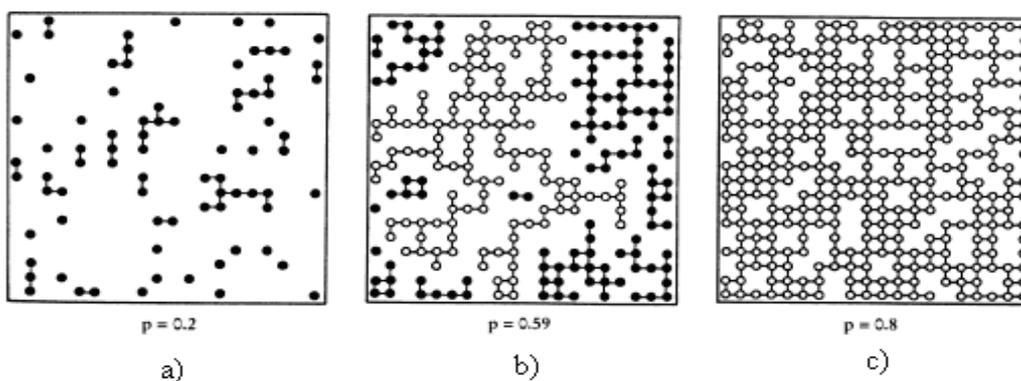


Figura 2.1: Os pontos representam os sítios do arranjo. Pontos pretos conectados representam os aglomerados finitos; pontos vazados conectados representam caminhos de percolação [1].

Entre os extremos de p existe um *limiar de concentração*, p_c , onde é formado um caminho por onde a corrente pode fluir inicialmente (Fig. 2.1b). Podemos dizer então que, neste momento, a amostra sofreu uma percolação, ocorrendo a mudança do estado isolante para o condutor. Por isso, o limiar de concentração também é chamado de *concentração crítica*, uma vez que separa duas fases distintas. Em algumas dispersões coloidais, a percolação elétrica também pode depender diretamente da temperatura, considerando fixa a concentração do material isolante e do condutor. Dessa forma, existe também uma temperatura crítica, T_c , na qual ocorre a mudança do estado isolante ao condutor. Obviamente, em sistemas coloidais, existe a possibilidade de se encontrar os dois regimes de percolação. De uma forma geral, a concentração ou temperatura podem ser representadas por θ . Nesse sentido, o valor crítico do parâmetro θ em que uma mudança abrupta ocorre é chamado de *limiar de percolação*, θ_c . Uma representação pictórica do processo de percolação é mostrada na Fig. 2.2.

Dessa forma, podemos definir θ_c como um parâmetro crucial que permite determinar a transição de isolante para condutor em determinados materiais [1,2].

Essa transição é descrita pela teoria da percolação, acima do limiar, de acordo com a Equação 2.1

$$\sigma = A(\theta - \theta_c)^t \quad (\text{Eq. 2.1})$$

sendo σ é a condutividade, A é uma constante, e t , o expoente crítico acima do limiar de percolação. É importante destacar que essa lei é válida apenas para valores de θ próximos à θ_c ; não sendo considerada nas primeiras vizinhanças e no limite superior à θ_c [1].

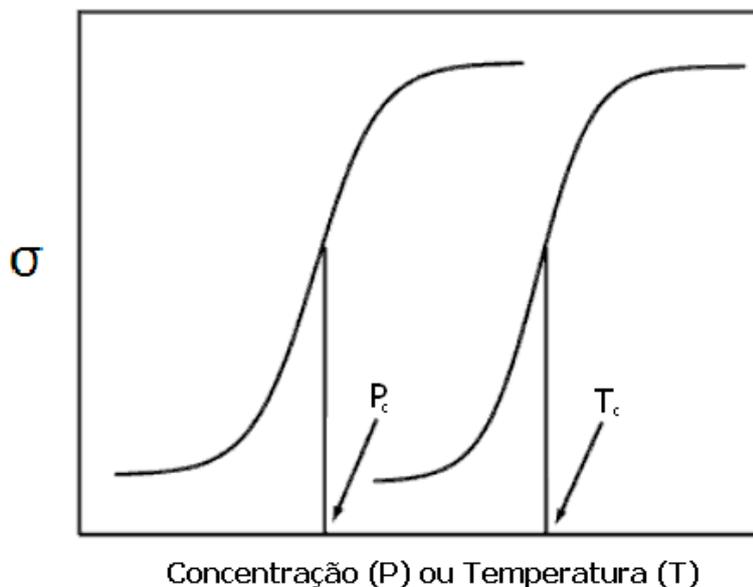


Figura 2.2: Processo de percolação determinado pela condutividade elétrica (σ) como função da concentração ou temperatura.

Existem duas formas de se determinar o valor de θ_c : a primeira, diretamente dos dados experimentais com o uso do gráfico $d \log \sigma / d\theta$ versus θ , a partir do pico correspondente a θ_c . A segunda, através do ajuste sigmoidal à curva experimental, onde o ponto de inflexão da curva representa θ_c [1,2,4]. Dessa forma, o parâmetro t pode ser facilmente determinado a partir do gráfico *log-log* da condutividade *versus* $(\theta - \theta_c)$ com o intuito de tornar a Equação 2.1, linearizada, de modo que,

$$\log \sigma = t \log (\theta - \theta_c) + \log A \quad (\text{Eq. 2.2})$$

A Fig. 2.3 mostra um resultado de percolação obtido no decorrer desta tese. Trata-se de um nanocompósito (em forma de pasta) de polietileno-b-polietileno óxido (PE-b-PEO (80% PEO)), um copolímero em bloco de característica anfifílica como matriz isolante, e polianilina (PANI), um polímero condutor como a fase condutora.

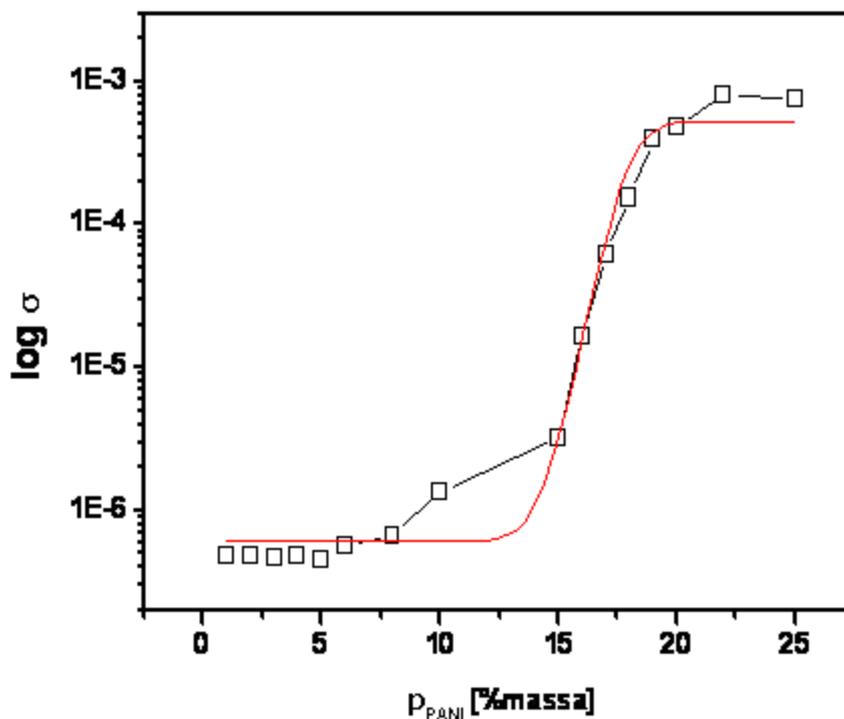


Figura 2.3: Log da condutividade versus concentração de PANI na matriz de PE-b-PEO.

Analisando os dados experimentais, podemos verificar que a condutividade do sistema aumenta por três ordens de grandeza de maneira não-linear, evidenciando a presença de um processo de condução tipicamente percolativo. O valor da concentração crítica de PANI necessária para induzir a transição de percolação foi de 16% em massa (Fig. 2.4) com o expoente crítico igual a 1,69 (Fig. 2.5). O valor de p_c foi determinado a partir dos dois métodos citados anteriormente.

É importante dizer que o expoente crítico e o limiar de percolação dependem apenas da dimensionalidade do processo de condução e de fatores geométricos, respectivamente [1,2]. Em misturas binárias com partículas randomicamente dispersas, o valor do limiar de percolação é afetado pela forma, tamanho do agregado e possível orientação preferencial da fase condutora.

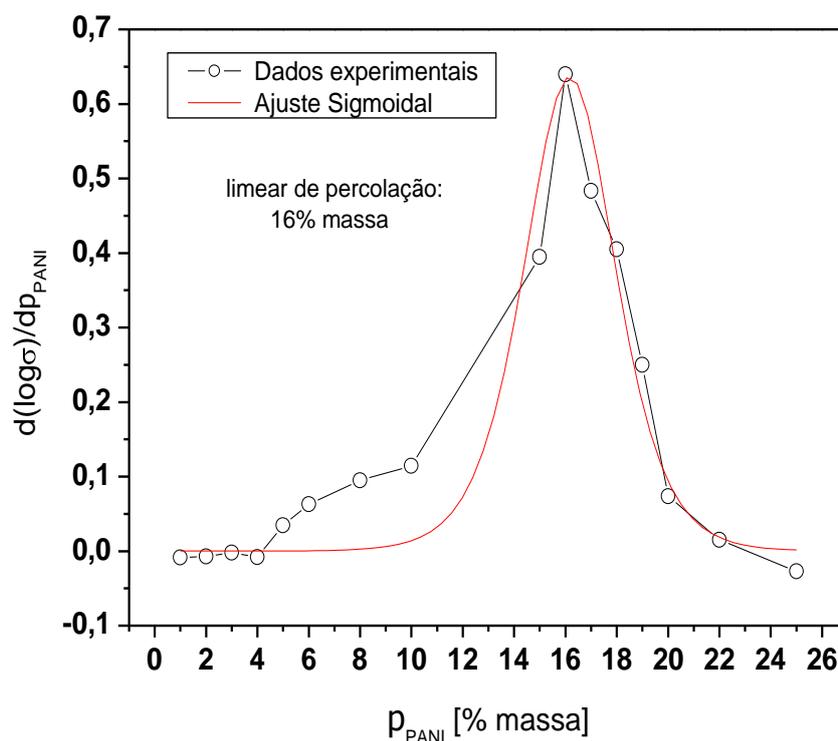


Figura 2.4: Cálculo de p_c a partir dos dados experimentais e do ajuste sigmoidal.

Em contraste com as mais comuns transições de fases, a transição de percolação descrita acima é em função da fase geométrica, caracterizada pela forma dos grandes aglomerados na vizinhança do limiar de percolação: abaixo do valor crítico, só existem pequenos aglomerados finitos; à medida que aumentamos θ , o tamanho médio dos *clusters* também aumenta e em θ_c um grande cluster aparece ligando as extremidades da estrutura [1]. Este pode ser chamado de aglomerado condutor infinito (*infinite conductive cluster - ICC*) uma vez que seu tamanho diverge no limiar de percolação, ou seja, está distribuído por toda a estrutura da matriz isolante [1,2]. Quando θ aumenta, a densidade de ICC cresce já que mais sítios se tornam parte deste cluster (Fig. 2.1c) e o tamanho médio dos aglomerados finitos, os quais não pertencem ao ICC, diminui bruscamente [1,2].

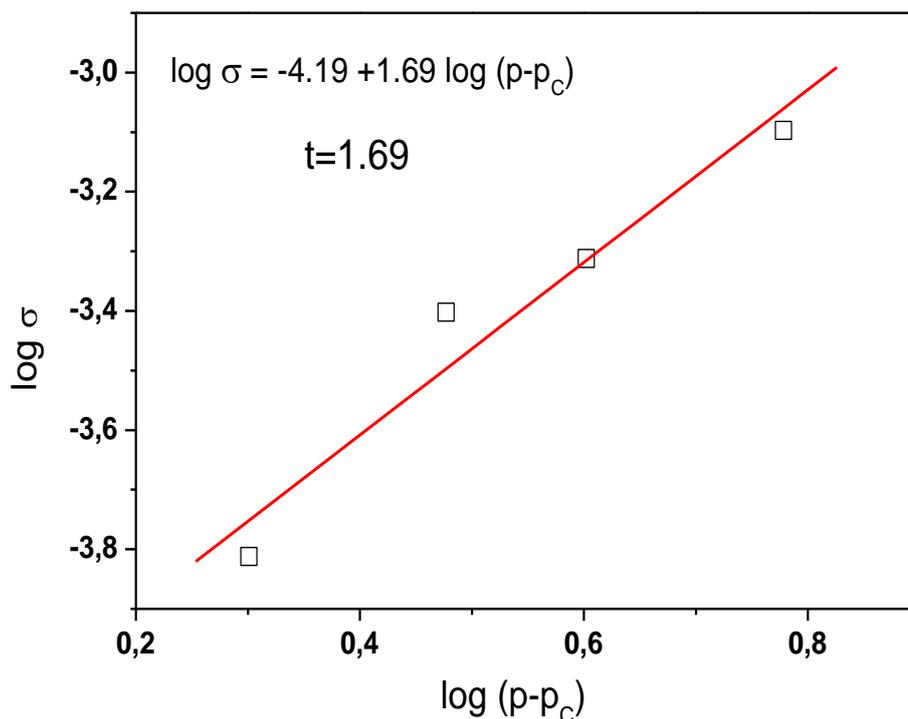


Figura 2.5: Exponente crítico t a partir dos dados experimentais de percolação.

2.2.2 Antipercolação e dupla percolação elétrica

Em sistemas do tipo emulsão (sistema coloidal formado a partir da aparente solubilização entre dois líquidos imiscíveis) é possível observar um decréscimo brusco na condutividade como função da temperatura, pressão ou concentração. Esse mecanismo típico descrito na literatura (contrário ao de percolação) é conhecido como o fenômeno da antipercolação [5-7]. Existem trabalhos [7-11] com microemulsões (gotículas da ordem de 10-200 nm dispersas em meio contínuo) em que a condutividade decresce por aproximadamente três ordens de grandeza. Este processo pode ser usado para caracterizar a inversão de fase [12,13] do meio contínuo óleo para o meio dominante água: com a minimização do contato entre canais iônicos (responsáveis pelo

caráter condutivo do sistema) na emulsão até o limite em que os contatos entre os domínios (soluto no meio contínuo) sejam desfeitos (Fig. 2.6). Os mecanismos de percolação em emulsões serão discutidos detalhadamente na próxima seção.

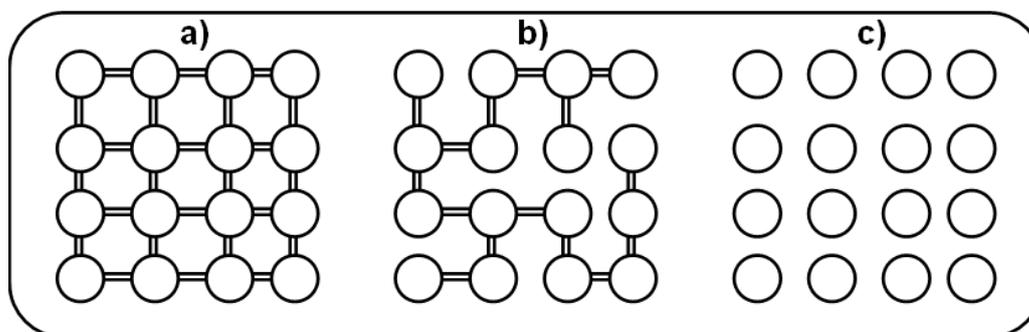


Figura 2.6: Visão pictórica do fenômeno da antipercolação: a) gotículas de água interconectadas por canais na fase contínua de óleo; b) canais de água rompidos entre gotículas adjacentes; c) gotículas de água desconectadas.

Em outros casos, podem ocorrer dois estágios de percolação na emulsão de acordo com a variação dos parâmetros citados anteriormente. Esse processo é caracterizado pelo crescimento da condutividade por ordens de grandeza atingindo um máximo, seguida de uma diminuição abrupta desse parâmetro: típica percolação seguida de uma antipercolação. Esse fenômeno é conhecido na literatura como *dupla percolação* [14-16]. Uma vez que a percolação caracteriza uma transição de fase, a *dupla percolação* em uma emulsão pode ser interpretada como uma dupla inversão de fase entre os meios contínuos dominantes (água e óleo).

2.2.3 Percolação de condução elétrica em emulsões

A predominância dos domínios água ou óleo em emulsões varia a depender de algumas variáveis como a composição dos constituintes ou temperatura. Nesse sentido, a medida

da condutividade é uma das provas mais evidentes das mudanças estruturais ocorridas nesses sistemas coloidais [17-26]. Na literatura, tem sido observado o fenômeno de percolação a partir da condução elétrica em algumas microemulsões caracterizadas pelo crescimento abrupto da condutividade após uma concentração crítica de água no sistema à temperatura constante, ou, após uma temperatura crítica, mantendo fixa a concentração da fase aquosa. O conceito físico da percolação de condutividade em emulsões foi primeiro interpretado por Lagues [27] em 1978. No seu trabalho, ele observou o abrupto crescimento na condutividade devido ao intenso movimento Browniano das gotas de água no meio contínuo a partir de uma concentração de 7,8% em volume para uma microemulsão do tipo água em óleo. A partir de então, vários trabalhos tratando desse fenômeno ganharam espaço na literatura [4,7,9,14-16], permitindo com que fossem definidos dois tipos de percolação: a percolação estática e a percolação dinâmica. Na primeira, o fenômeno ocorre em uma mistura de condutores e isolantes sólidos, onde a condutividade da mistura tende a zero abaixo da concentração crítica de material condutor. Na segunda (no caso das emulsões), o limiar de percolação é caracterizado pela intensificação de colisões entre as gotas de água que estão em constante movimento Browniano no meio óleo. Com isso, a condutividade é então atribuída ao ‘hopping’ de íons de uma gotícula a outra através do mecanismo de “fusão - transferência de massa – fissão” [4], no qual as gotículas rapidamente coalescem e se redispersam (Fig. 2.6). Nesse mecanismo, gotas de água contendo íons condutores se fundem com outras gotas permitindo com que o íon condutor possa então facilmente se mover de uma gota a outra sob ação de um campo elétrico aplicado. Após a transferência de carga, a junção entre gotas é quebrada (fissão), voltando ao caso de gotículas individuais.

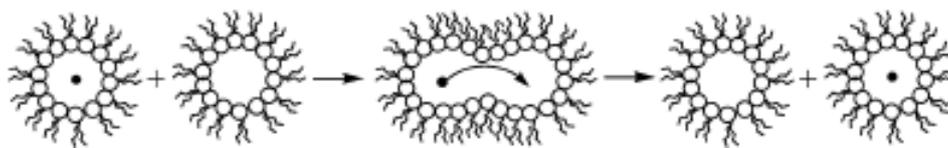


Figura 2.6: Esquema pictórico do mecanismo de “fusão – transferência de massa – fissão” para o fenômeno da percolação dinâmica.

Devido às constantes colisões, o processo se repete gota a gota até atingir os limites da estrutura. Portanto, é necessário que haja colisões efetivas, fazendo com que as gotas de água rapidamente se fundam e a transferência de íons possa acontecer.

2.2.4 Energia de ativação para percolação

Na teoria clássica da percolação, em particular na aplicação da Eq. 2.1, os mecanismos de condução são completamente atribuídos para a formação, no limiar de percolação, de uma rede infinita não-isolante dentro do material, onde as partículas ou os aglomerados estão todos em contato geométrico [1,2,28]. Neste contexto, surge a pergunta: quais são os mecanismos que levam o material à condução (mesmo que muito pequena) abaixo de θ_c ? Embora a teoria da percolação seja viável para nos mostrar que existe uma transição não-linear do estado isolante para o estado condutor, pouca informação pode ser retirada dos mecanismos de condução ocorridos no sistema por apenas considerar a dependência da condutividade com a concentração de partículas condutoras dispersas. Portanto, se faz necessária a análise de outras variáveis para que tenhamos um melhor detalhamento do processo de condução elétrica no material.

A condutividade em sistemas desordenados é relacionada com inúmeros fenômenos dos quais podemos citar: efeitos de localização, transporte por *hopping* (salto) e percolação por caminhos físicos [29,30]. A ocorrência de um mecanismo de condução específico depende de diversos fatores, incluindo a desordem, a geometria das partículas condutoras, bem como sua interação com a matriz, a agregação partícula-partícula, assim como o comportamento do compósito relacionado com diferentes parâmetros como, por exemplo, temperatura e pressão [31,32].

A resposta elétrica observada em muitos casos é resultado da influência simultânea de mais de um parâmetro, fazendo com que uma explanação sobre o assunto se torne mais complexa. O que se busca então é avaliar qual ou quais variáveis (entre as levantadas) contribuem significativamente de modo que o comportamento elétrico do sistema dependa fortemente dela(s). Neste sentido, a temperatura se mostra um parâmetro extremamente importante no entendimento do comportamento elétrico em materiais isolantes e semicondutores. Voltando à Equação 2.1, vemos que é importante salientar que na literatura são encontrados valores de p_c que não são afetados pelo aumento na temperatura em determinados sistemas, enquanto os valores de t variam significativamente com essa variável. A variação do expoente crítico com a temperatura é uma evidência de que existe um mecanismo de condução e uma possível interação entre os constituintes do sistema. Assim, as mudanças de t resultantes da temperatura indicam a presença de um processo de condução elétrica termicamente ativado [3,28].

O tipo de mecanismo de condução e a natureza do contato entre as partículas condutoras podem ser especificados examinando a influência da temperatura sobre a condutividade do sistema. Dados experimentais podem, com sucesso, ser descritos por um ajuste linear da Equação 2.3, definida equação de *Arrhenius* [4].

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_A}{\kappa_B T}\right) \quad (\text{Eq. 2.3})$$

onde σ_0 é uma constante, E_A é a energia de ativação e κ_B é a constante de Boltzmann. E_A pode ser interpretada como a energia necessária para que o processo de transporte elétrico de uma célula a outra possa acontecer. Linearizando a Equação 2.3, essa energia pode ser facilmente determinada a partir do estudo do gráfico $\ln \sigma(T)$ versus $1/T$. Esse parâmetro é refletido na microestrutura como uma função do raio médio das partículas condutoras e da separação média entre as mesmas. Assim, a formação geométrica de mais aglomerados condutores e a redução na separação entre as partículas, por acréscimo da concentração da fase condutora, resultam em uma diminuição dos valores correspondentes à energia de ativação do processo de transporte [28].

Referências

- [1] G. Stauffer. Introduction to Percolation Theory. 2 ed Revisada. Londres: Taylor & Francis, 1994.
- [2] M. Sahimi. Applications to Percolation Theory. Londres: Taylor & Francis, 1994.
- [3] P. J. Flory. Journal of the American Chemical Society, 1941. 63, 3083-3091.
- [4] S. K. Mehta, S. Sharma. Journal of Colloid and Interface Science, 2006. 296, 690–699.
- [5] F. Testard, T. Zemb. Geoscience, 2002. 334, 649-663.
- [6] B. Abécassis, F. Testard, L. Arleth, et al. Langmuir, 2007. 23, 9983-9989.
- [7] J. M. Tingey, J. L. Fulton, D. W. Matson, R. D. Smith. The Journal of Physical Chemistry, 1991. 95, 1445–1448.
- [8] S. Ajith, A. C. Jhon, A. K. Rakshit. Applied Chemistry, 1994. 66, 509–514.
- [9] Z. Saidi, C. Matthew, J. Peyrelasse, C. Boned. Physical Review A, 1990. 42, 872–876.
- [10] S. Ray, S. R. Bisal, S. P. Moulik. Journal of Surface Science and Technology, 1992. 8, 191–208.
- [11] A. C. John, A. K. Rakshit. Langmuir, 1994. 10, 2084–2087.
- [12] R. W. Greiner; D. F. Evans. Langmuir. 1990, 6, 1793-1796.
- [13] M. Lagues, R. Ober, C. Taupin. Physical Review Letter, 1978. 39, L487-L481.
- [14] S. Ray, S. P. Moulik. Journal of Colloid and Interface Science, 1995. 173, 28–98.
- [15] K. Maiti, D. Mitra, A. K. Panda, S. C. Bhattacharya, S. P. Moulik. The Journal of Physical Chemistry B, 2007. 111, 14175–14185.
- [16] M. Borkovec, H. F. Eicke, H. Hammerich, B. Das Gupta. Journal of Physical Chemistry, 1988. 92, 206–211.

- [17] Q. Li, T. Li, J. Wu. *Colloids and Surfaces*, 2002. 197, 101.
- [18] S. K. Hait, A. Sanyal, S. P. Moulik. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002. 106, 12642.
- [19] S. K. Hait, S. P. Moulik, M. P. Rodgers, S. E. Bruke, R. Palepu. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2001. 105, 7145.
- [20] S. P. Moulik, G. C. De, B. B. Bhowmik, A. K. Panda. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1999. 103, 7122.
- [21] E. Alvarez, L. Garcia-Rio, J. R. Leis, J. C. Mejuto, J. M. Navaza, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 1998. 43, 123.
- [22] R. K. Maitra, B. K. Paul. *Colloids and Surfaces*, 2005. 252, 243.
- [23] A. Jada, J. Lang, R. Zana. *Journal of Physical Chemistry*, 1989. 93, 10.
- [24] W. Meier, H. F. Eicke. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 1996. 1, 279.
- [25] S. K. Mehta, et al. *Physical Review E*, 2002. 65, 021502.
- [26] C. Cametti, F. Bordi, *Colloid and Polymer Science*, 1998. 276, 1044.
- [27] M. Lagues, *Journal of Physique Letters*, 1978. 39, L487.
- [28] G. C. Psarras. *Composites: Part A*, 2006. 37, 1545-1553.
- [29] P. Mandal, A. Neumann, A. G. M. Jansen, P. Wider. *Physical Review B*, 1997. 55, 482.
- [30] J. C. Dyre. *Journal of Applied Physics*, 1988. 64, 2456.
- [31] F. Lux. *Journal of Materials Science*, 1993. 28, 285.
- [32] M. T. Connor, S. Roy, et al. *The Journal of Physical Review B*, 1998. 57, 2286.

Capítulo 3

Montagens Experimentais

3.1 Introdução

Ao longo deste trabalho de mestrado algumas técnicas de caracterização de materiais foram utilizadas, revelando-se de fundamental importância para o estudo elétrico e óptico das microemulsões e sistemas coloidais, das quais podemos destacar: a espectroscopia de impedância elétrica (EIS), a microscopia eletrônica de transmissão (TEM), a análise de tamanho de partícula e potencial Zeta das amostras, a espectroscopia de fluorescência e a espectroscopia de ultravioleta visível (UV-Vis). É importante ressaltar que a consolidação do conjunto de resultados só foi possível a partir do convênio entre o Laboratório de Espectroscopia de Impedância e Materiais Orgânicos (LEIMO), em Juazeiro-BA, o Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco (DF-UFPE) e o Centro de Tecnologias do Nordeste (CETENE) em Recife.

3.2 Espectroscopia de Impedância Elétrica (EIS)

3.2.1 Princípios da técnica

Quando falamos em propriedades elétricas de materiais, é comum a aplicação do termo

resistência elétrica para a análise dos dados. Podemos interpretá-la como a capacidade de um elemento de circuito (resistor) impedir a passagem de corrente elétrica. A chamada Lei de Ohm é quem define a resistência (R) em termos da razão entre a tensão (V) e a corrente (I), $R=V/I$.

Apesar desta relação ser bastante conhecida, seu uso se faz limitado a apenas um elemento de circuito: o resistor ideal. Além do que, a utilização desse sistema resulta em uma simplificação das propriedades elétricas de um dado material: o resistor ideal possui uma dependência direta com a lei de Ohm para todos os valores de V e I , ou de forma mais clara, obedece a uma relação linear $V=RI$; com os valores independentes da frequência aplicada ao sistema e conseqüentemente fazendo com que a corrente alternada (corrente AC) e tensão através do resistor estejam ambos em fase.

Na realidade, existem outros elementos que garantem ao circuito um comportamento muito mais complexo do que o observado com apenas um resistor ideal. São esses elementos que nos fazem abdicar do simples conceito de resistência elétrica. Neste contexto, para que a análise elétrica de um dado sistema se torne mais abrangente, pode-se fazer uso da impedância elétrica (Z) como parâmetro chave para tal fim. A impedância é uma grandeza física da família das admitâncias, assim como a admitância (Y , inverso da impedância) [1]. Similarmente à resistência, a impedância também é relacionada à oposição à passagem de corrente elétrica em um circuito.

Relativamente a um circuito DC (corrente contínua), o resistor é usado como único parâmetro associado à resposta elétrica do sistema. No caso de um circuito AC, essa noção precisa ser ampliada, pois, além de resistores, os indutores e capacitores podem estar presentes no circuito como elementos de resistência à passagem de uma corrente alternada. A essas novas resistências damos o nome de resistências reativas ou reatâncias. A principal diferença entre a resistência e as reatâncias está no

armazenamento da energia: no primeiro caso, a dissipação de energia se faz na forma de calor enquanto que para as reatâncias a energia é armazenada em campos elétricos e magnéticos. Assim, a impedância pode ser entendida como a ação conjunta desses elementos em um circuito.

A impedância elétrica é comumente medida com o auxílio de uma perturbação de potencial ou corrente no sistema a ser analisado. Essa perturbação se faz através da aplicação de um potencial contínuo sobre o qual é imposto um potencial senoidal com pequena amplitude. Isso faz com que o sistema seja excitado empregando uma tensão muito baixa, ou seja, com um baixo sinal de excitação nas medições de forma que a resposta elétrica do sistema se aproxime o máximo da condição de linearidade, antes observada pela lei de Ohm. Adicionalmente, ainda é possível perturbar a amostra fazendo uma análise em uma ampla faixa de frequências, dado que o potencial obedece a uma onda senoidal. Essa técnica recebe o nome de espectroscopia de impedância elétrica (EIS) [1-3].

Na EIS, a resposta da corrente com a aplicação de um potencial senoidal será também senoidal em uma mesma frequência, mas com um deslocamento no ângulo de fase (Φ) em relação ao potencial (defasagem da corrente em relação à tensão aplicada) [1-3].

Neste contexto, a impedância pode ser modelada a partir na resposta equivalente de circuitos compostos por resistências, indutâncias e capacitâncias, aplicada em especial para os sistemas eletroquímicos, uma vez que vários fenômenos elétricos nesses sistemas se relacionam com essas variáveis [3]. Dessa forma, a análise elétrica desses sistemas se faz a partir de modelos matemáticos e simulações de circuitos elétricos (de resistores, indutores e capacitores) que equivalem aos dados elétricos retornados pela amostra, os chamados circuitos equivalentes. A partir desses dados é possível analisar o transporte de cargas em sólidos e líquidos, a condutividade de filmes, capacitância de

dupla camada elétrica, coeficientes de difusão de portadores de carga, entre outros fenômenos [1-3].

No caso de amostras em solução (eletrólito), podemos utilizar como célula eletroquímica dois eletrodos dispostos paralelamente separados pela amostra simulando um capacitor de placas paralelas. Neste caso, existe a possibilidade de se fazer uma analogia entre a dupla camada elétrica formada nos eletrodos e um capacitor, e entre a resistência à transferência de cargas na interface eletrodo/eletrólito e um resistor. Dessa forma, os fenômenos elétricos na interface podem ser representados por um circuito com resistor (R_{ct}) e capacitor (C) dispostos em paralelo. Além do mais, sabendo que a corrente elétrica que chega a interface eletrodo/eletrólito é devida aos íons presentes na solução, devemos considerar também o efeito resistivo da solução contra o deslocamento desses íons de uma placa a outra. Representamos esta resistência da solução como R_{Ω} . Sendo assim representado, o circuito equivalente para uma solução eletrolítica não traz a indutância como elemento resistivo no sistema, o que faz com que o valor da impedância se restrinja à soma dos efeitos da resistência e da capacitância [1-3].

A introdução de um capacitor faz com que a corrente e a tensão fiquem defasadas uma em relação à outra. Assim, a impedância pode ser dada a partir de um diagrama fasorial com o fasor representando o seu módulo, $|Z|$, e as componentes horizontal e vertical representando os termos resistivo e capacitivo, respectivamente. Devido a essa separação da impedância em duas componentes, podemos também tê-la como uma variável complexa com as resistências representando a parte real (Z') e um termo derivado da capacitância representando a parte imaginária (Z'') [1-3], de modo que $Z = Z' + iZ''$, (onde $i = \sqrt{-1}$) ou de forma mais explícita,

$$Z = \left[R_{\Omega} + \frac{R_{ct}}{1 + \omega^2 C^2 R_{ct}^2} \right] - i \left[\frac{\omega C R_{ct}^2}{1 + \omega^2 C^2 R_{ct}^2} \right], \quad (\text{Eq. 3.1})$$

onde $\omega = 2\pi f$ é a frequência angular e C , a capacitância da dupla camada elétrica na interface eletrodo/eletrólito. O circuito equivalente ao comportamento mostrado pela Equação 3.1 é mostrado na Fig. 3.1.

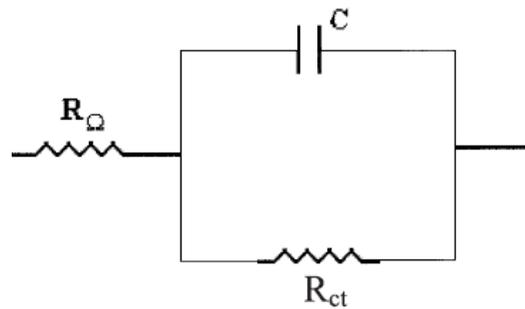


Figura 3.1: circuito equivalente ao sistema eletroquímica em discussão

A partir da análise da Equação 3.1, em regiões de baixas frequências ($\omega \rightarrow 0$) a parte real da impedância tende a $R_{\Omega} + R_{ct}$, enquanto que a altas frequências ($\omega \rightarrow \infty$), a contribuição da resistência à transferência de cargas é muito pequena e a parte real tende a R_{Ω} . Com esse estudo é possível se ter mapeado as informações a respeito da resistência à transferência de cargas e da resistência que a solução oferece à locomoção dos íons, bem como das regiões de frequência em que esses processos se tornam mais evidentes, como descritas anteriormente.

A partir da Equação 3.1 temos que

$$Z' - R_{\Omega} = \frac{R_{ct}}{(1 + \omega^2 C^2 R_{ct}^2)}. \quad (\text{Eq. 3.2})$$

Se chamarmos $\tau = CR_{ct}$ e desenvolvermos a expressão $R_{\Omega} + R_{ct} - Z'$, após alguns algebrismos, chegaremos a

$$R_{\Omega} + R_{ct} - Z' = \left(\frac{R_{\Omega} \omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \right) \quad (\text{Eq. 3.3})$$

Da mesma forma, se fizermos o produto entre a Eq. 3.2 e a Eq. 3.3, teremos

$$(Z' - R_{\Omega}) (R_{\Omega} + R_{ct} - Z') = \frac{R_{ct}}{(1 + \omega^2 \tau^2)} \left(\frac{R_{\Omega} \omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \right) \quad (\text{Eq. 3.4})$$

$$(Z' - R_{\Omega}) (R_{\Omega} + R_{ct} - Z') = \frac{R_{ct}^2 \omega^2 \tau^2}{(1 + \omega^2 \tau^2)^2} \quad (\text{Eq. 3.5})$$

$$(Z' - R_{\Omega}) (R_{\Omega} + R_{ct} - Z') = Z''^2 \quad (\text{Eq. 3.6})$$

E dessa forma, teremos uma relação entre Z' e Z'' independente da frequência, que pode ser também representada por

$$\left[Z' - \left(R_{\Omega} + \frac{R_{ct}}{2} \right) \right]^2 + Z''^2 = \left(\frac{R_{ct}}{2} \right)^2. \quad (\text{Eq. 3.7})$$

Da Equação 3.7, é possível notar que a dependência de Z'' com Z' pode ser representada

graficamente por uma semi-circunferência de raio $\frac{R_{ct}}{2}$ e centro $\left[\left(R_{\Omega} + \frac{R_{ct}}{2} \right), 0 \right]$.

Este gráfico é chamado de diagrama de Nyquist (Fig. 3.2) [1-3]. É importante observar que esse gráfico não explicita a frequência, sendo necessárias outras análises adicionais.

Neste sentido, podemos também representar graficamente o log Z' ou log Z'' como

função do $\log \omega$, a fim de se obter informações mais completas sobre o comportamento elétrico do sistema. Por sua vez, esses gráficos recebem o nome de diagramas de Bode (Fig. 3.3).

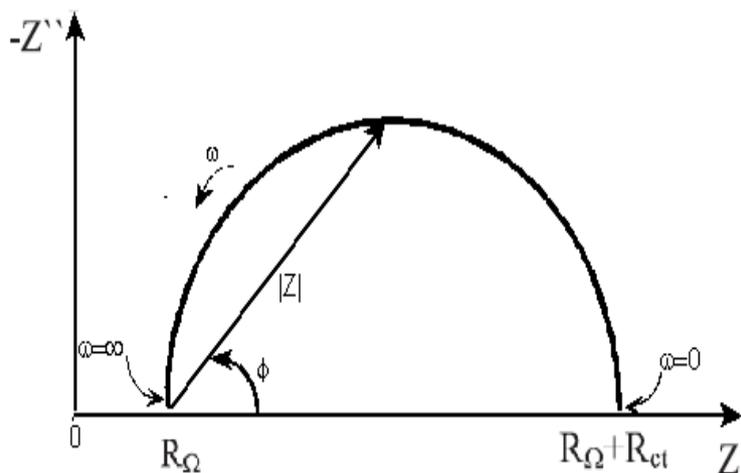


Figura 3.2: Diagrama de Nyquist.

Ainda na Fig. 3.3, partindo de baixas frequências é possível observar que existem alterações no módulo da impedância. Essas flutuações em $|Z|$ dizem respeito aos efeitos da resistência à transferência de cargas na interface eletrodo/solução [1,3]. Com a excursão para altos valores de frequência, mudanças no ângulo de fase entre a tensão aplicada e a corrente passam a ser evidenciadas. Esta alteração no ângulo de fase faz com que a análise da componente capacitiva do sistema seja possível, uma vez que essas resultam um comportamento senoidal na corrente [3].

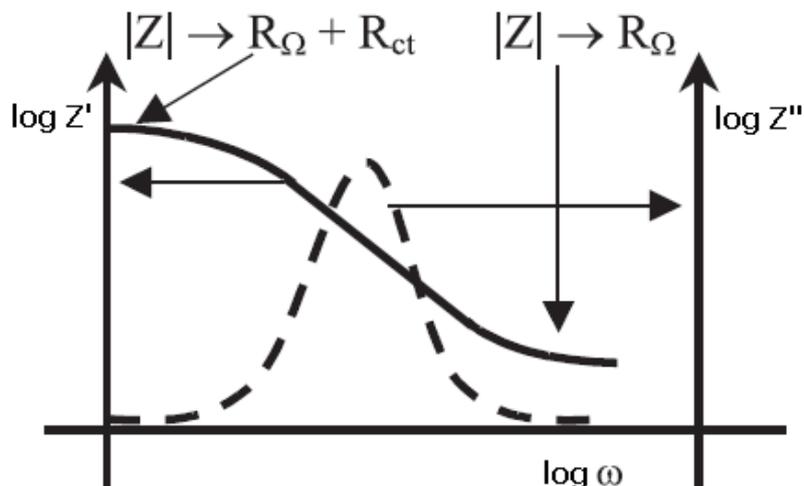


Figura 3.3: Curvas de Bode para Z' e Z'' em função da frequência.

Através da análise conjunta do diagrama de Nyquist e das curvas de Bode, se tem um estudo mais detalhado dos efeitos de transferência de carga e da dupla camada elétrica formada na interface, além dos efeitos da resistência da solução ao deslocamento de íons.

3.2.2 Montagem experimental

Para a realização dos experimentos foi utilizado o analisador de impedância SI 1260 e uma interface dielétrica SI 1296 (Fig. 3.4) (Solartron Instruments, Inglaterra) operando na faixa de frequências de (10^0-10^6) Hz, com dados igualmente espaçados em escala logarítmica com dez pontos por década. Uma excitação de 100mV, sem polarização externa, foi aplicada em cada solução analisada através de duas placas de aço inox ($65 \times 20 \text{mm}^2$) dispostas paralelamente e separadas por um ajuste de 10 mm (em uma configuração semelhante à de um capacitor de placas paralelas) no interior de um béquer de 20mL.



Figura 3.4: Em destaque: à esquerda, o analisador de impedância SI 1260 e à direita, a interface dielétrica SI 1296 (LEIMO 1).

Um medidor LCR modelo 4263B (Fig. 3.4) (Agilent, EUA) também foi utilizado para obter dados de impedância em frequências pontuais.

As medições de impedância para o estudo das transições de fase dependentes da concentração nas soluções poliméricas foram estabelecidas a 25°C. Já para a análise das inversões de fase termicamente ativadas, as emulsões foram acondicionadas em um banho térmico com uma taxa de aquecimento controlada de 2°C/min e a temperatura medida simultaneamente com a impedância a partir de um sensor de temperatura MV-362 Minipa (Fig. 3.5) diretamente posicionado no béquer com as amostras.

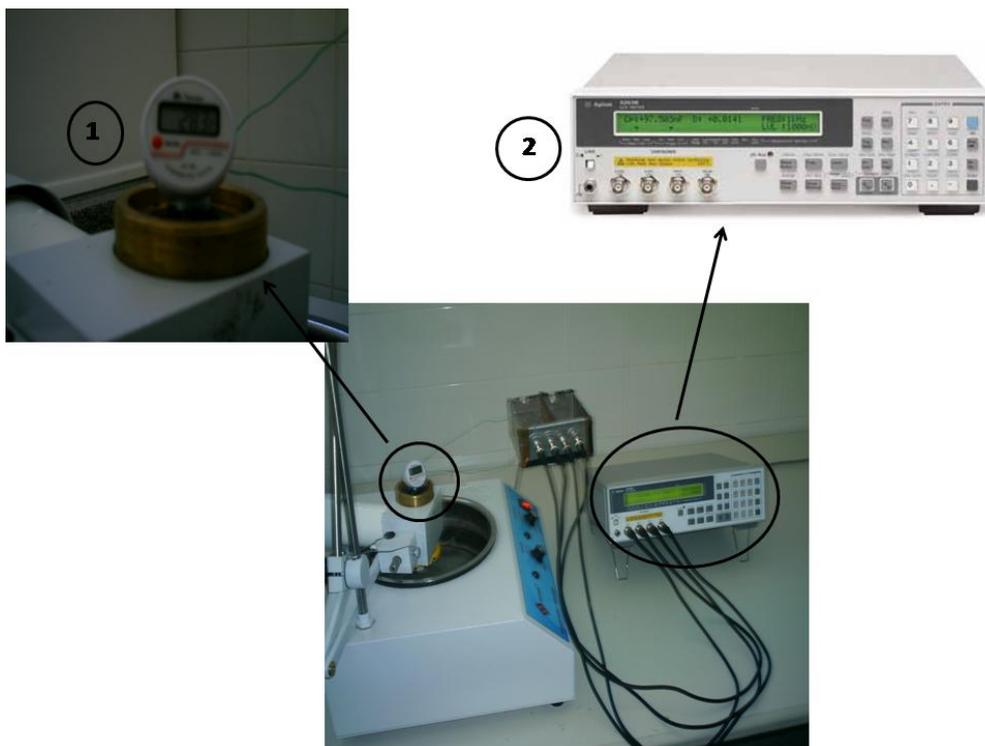


Figura 3.5: Aparato experimental para as medições de impedância das emulsões em frequências pontuais.

Em (1), o sensor de temperatura posicionado no béquer em banho térmico. Em (2), o medidor LCR 4263B (LEIMO 2).

3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

3.3.1 Equipamento

Para analisar a forma e o tamanho das partículas, foram adquiridas imagens a partir de um microscópio eletrônico de transmissão Tecnai G² Spirit (FEI Company) (Fig. 3.6) equipado com uma câmera CCD, a uma tensão de aceleração de 80kV.

O aparelho funciona a partir da emissão de um feixe de elétrons, por um conjunto de lentes eletromagnéticas e por uma chapa fotográfica [4]. Os elétrons são acelerados com uma diferença de potencial de 80kV na parte superior do tubo e as lentes

eletromagnéticas projetadas ao longo da coluna controlam a intensidade suficiente do feixe de elétrons para atingir a superfície da amostra em estudo [4].



Figura 3.6: Microscópio eletrônico de transmissão Tecnai G² Spirit. A seta amarela na coluna vertical indica a direção do feixe de elétrons que incide sobre a amostra em 1. Em 2, a chapa fotográfica para visualização das imagens (CETENE).

Os elétrons saem pela superfície inferior da amostra com uma distribuição de intensidades e direções controladas pelos padrões de difração impostos pelo arranjo cristalino da amostra. Logo após, uma lente objetiva promove a conversão do diagrama de difração em imagens primárias. Outro conjunto de lentes eletromagnéticas funciona como um meio amplificador das imagens primárias na chapa fotográfica do equipamento (localizada na parte inferior da coluna vertical) ou na tela do computador com a ajuda do FEI software.

3.3.2 Preparação das amostras

Para a preparação das amostras que seguem para o TEM, as soluções de interesse são gotejadas em grades circulares e concatenadas (3,2mm de diâmetro) de cobre, recobertas por um filme nanométrico de carbono (Fig. 3.7). Este filme serve como suporte mecânico para o material depositado sobre a grade.

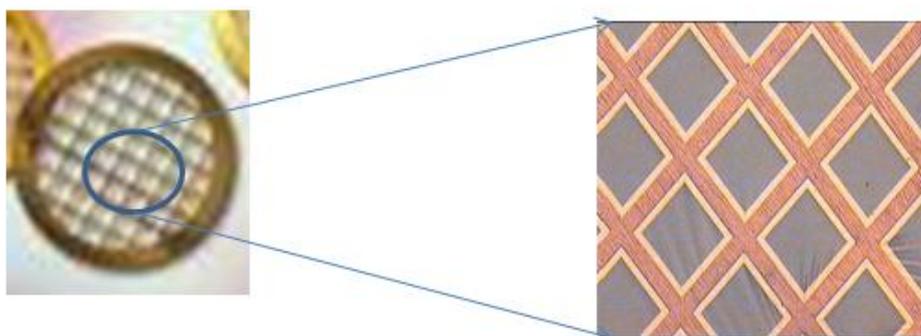


Figura 3.7: Porta-amostra para as medições de TEM. Em destaque, a grade concatenada de cobre (em vermelho) recoberta por um filme de carbono (em cinza).

Após esta etapa, as amostras são colocadas em um dessecador (Fig. 3.8) por um período de 24h para que toda a água presente seja evaporada, restando apenas as partículas do material, concluindo a preparação. Na sequência, as amostras são inseridas no TEM Tecnai G² Spirit para que as imagens possam ser feitas.



Figura 3.8: Amostras no dessecador (CETENE).

3.4 Tamanho de Partícula e Potencial Zeta

O tamanho e o potencial Zeta das partículas foram analisados com a ajuda de um analisador de partículas Malvern Zetasizer Nano ZS90 (Fig. 3.9) (Malvern Instruments, Inglaterra). Este modelo possui a habilidade de medir três características fundamentais de partículas ou moléculas em suspensão: o tamanho de partícula, o potencial Zeta e a massa molecular.

O Zetasizer determina o tamanho através de uma relação deste com o movimento Browniano das partículas em uma amostra usando a técnica de Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS). O movimento Browniano é definido como o movimento das partículas causadas pela colisão randômica com as moléculas do líquido que estão na vizinhança da partícula.

As partículas em um líquido se movem randomicamente e suas velocidades de movimento são usadas para determinar o tamanho dessas partículas. É conhecido que partículas pequenas se movem rapidamente em um líquido e partículas grandes se movem com uma velocidade menor.



Figura 3.9: Analisador de tamanho de partícula e potencial Zeta Malvern modelo Zetasizer Nano ZS90 (DF-UFPE).

Dessa forma, se tivermos duas imagens da amostra separadas por um curto intervalo de tempo ($\sim 100\mu\text{s}$), podemos observar o quanto essas partículas se locomoveram de um quadro a outro (Fig. 3.10), e, dessa forma, o quanto elas são grandes [5].

Se houve um movimento mínimo e as posições das partículas são muito similares, então as partículas na amostra serão grandes; similarmente, se houve uma enorme quantidade de movimento e as posições das partículas são bem diferentes, então as partículas da amostra são pequenas.

Um laser pulsante fica responsável pela iluminação das partículas e assim a intensidade das variações no valor é analisada a partir do espalhamento de luz. Quando uma partícula é iluminada pelo laser, ela espalhará a luz em todas as direções, deixando marcas em um detector, representadas por áreas de luz brilhante e áreas escuras onde a luz não é detectada [5].

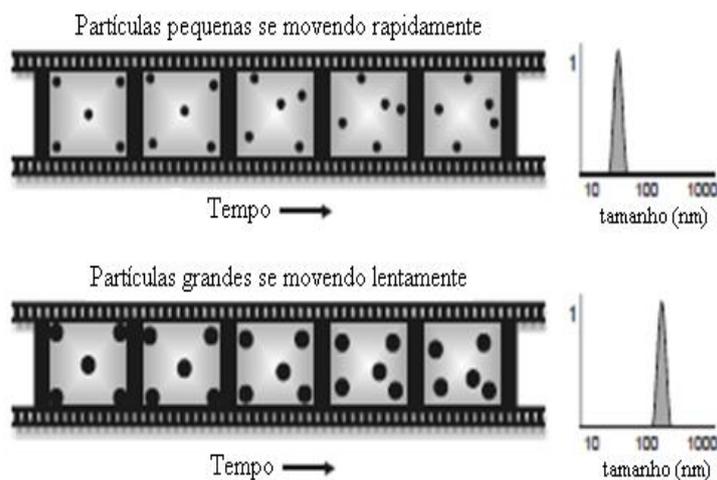


Figura 3.10: Esquema representativo da movimentação de uma partícula em meio líquido a depender do seu tamanho [5].

Na prática, partículas suspensas em um líquido nunca permanecem estacionárias. Como as partículas estão constantemente se movendo, as áreas brilhantes e escuras (devidas ao

espalhamento) sofrem variações a cada medida. Dessa forma, existirá uma distribuição de padrões de espalhamentos de luz.

O sistema Nano Zetasizer faz então uma média das distribuições de intensidade de luz espalhadas e a relaciona com o tamanho das partículas. Esta comparação só é possível devido a uma função de correlação [5]. Esta função mede o grau de similaridade entre medidas de intensidade de espalhamento decorridos intervalos de tempo a partir da medida inicial. Se partículas grandes são inicialmente detectadas, e, como elas se movem devagar, a intensidade do espalhamento de luz varia muito pouco de uma medida à outra. Analogamente, se as partículas são pequenas, elas se moverão rapidamente e a variação na medida do espalhamento será muito maior [5]. O gráfico na Fig. 3.11 mostra a função de correlação para partículas grandes e pequenas.

Como podemos ver, partículas grandes e pequenas possuem funções de correlação características, com o decaimento da função de correlação para partículas pequenas acontecendo em um intervalo de tempo muito menor do que para partículas grandes.

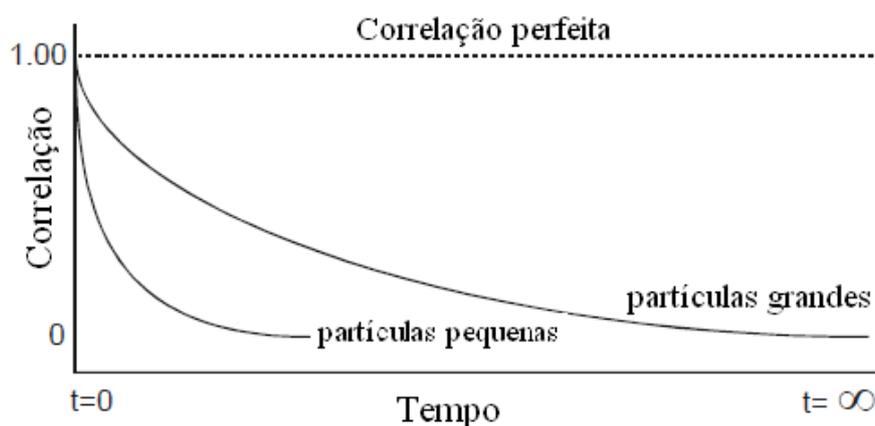


Figura 3.11: Função de correlação para partículas grandes e pequenas.

Estas informações são então usadas para calcular a distribuição de tamanho dessas

partículas. A partir dessas informações, o software Zetasizer usa algoritmos para transformar os valores de decaimento da função de correlação em valores de distribuição de tamanho de partícula.

Já o potencial Zeta (ζ) é medido usando uma combinação das técnicas de eletroforese e efeito Doppler [5]. Essa combinação também é conhecida como Eletroforese Laser Doppler. Este método mede a velocidade com que as partículas se movem em um líquido quando um campo elétrico é aplicado.

O potencial Zeta das amostras atua como uma importante indicação da estabilidade potencial dos sistemas coloidais estudados. É estabelecido que as linhas de divisão entre estabilidade e instabilidade são tomadas em -30 mV e +30 mV. Valores de potencial Zeta de -30 mV a +30 mV caracterizam a instabilidade de soluções coloidais [5].

3.5 Medidas de Fluorescência

A fluorescência de um determinado material é medida por um aparelho chamado espectrofluorímetro. O espectrofluorímetro utilizado para as medidas foi o ISS PC1 (EUA). Este equipamento possui uma lâmpada de xenônio de 300 W e uma grade holográfica como dispositivos de excitação. A emissão é dada por um monocromador (seletor de comprimentos de onda (λ) da luz que incidirá sobre a amostra) com resolução de 0,1nm e equipado com uma fotomultiplicadora [6-8]. Um esquema é mostrado na Fig. 3.12.

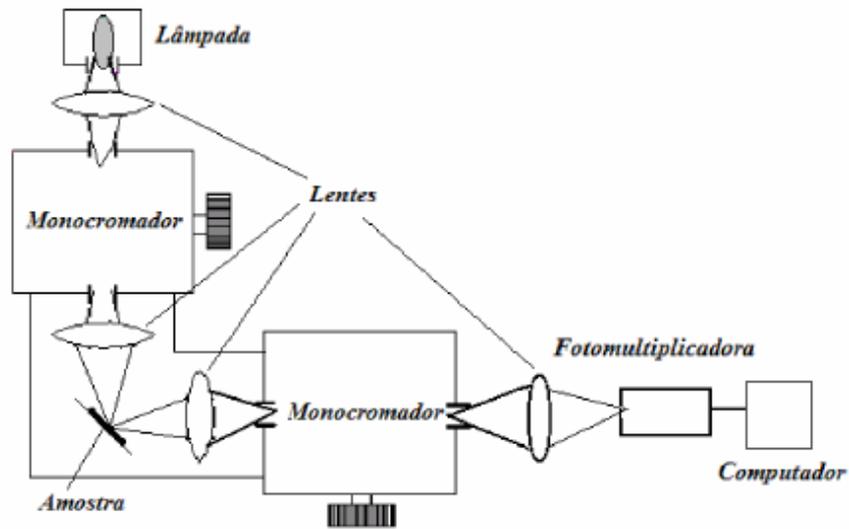


Figura 3.12: Princípio de funcionamento do espectrofluorímetro ISS PC1.

As amostras são colocadas em uma cubeta de quartzo dentro do porta-amostra do equipamento (Fig. 3.13). Fixando o comprimento de onda de excitação se tem determinado o espectro de emissão das amostras.

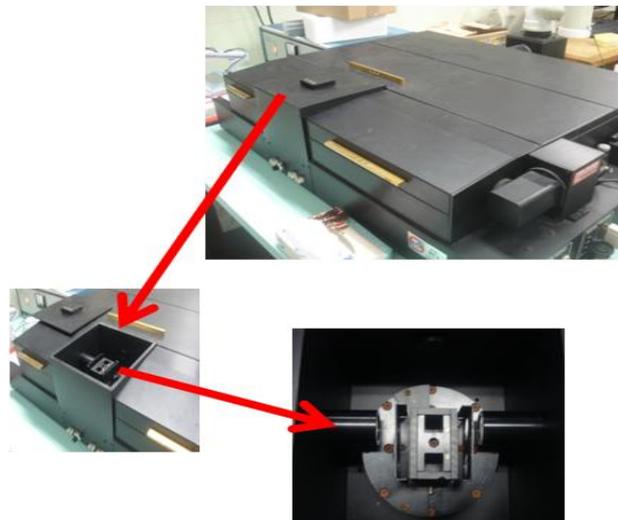


Figura 3.13: Espectrofluorímetro ISS PC1TM. Em detalhe o posicionamento da cubeta contendo a amostra (DF-UFPE).

3.6 Medidas de Transmitância no UV-vis

Os espectros de transmitância na região do ultravioleta visível foram feitas a partir de um espectrofotômetro Hach DR 5000 UV-vis (Hach Company, EUA) (Fig. 3.14). Este é um aparelho que nos dá informações a respeito da quantidade de luz que é absorvida ou transmitida através de um determinado material em uma ampla faixa de comprimentos de onda [9,10]. O equipamento é composto por duas fontes luminosas; uma que emite radiação na faixa de comprimentos de onda (λ) do ultravioleta (UV) (100-400nm) utilizando uma lâmpada de deutério e outra que emite radiação na faixa do visível (vis) (400-800nm) com uma lâmpada de tungstênio, por um monocromador (seletor de comprimentos de onda (λ)), compartimento para a amostra e uma célula fotoelétrica que detecta a passagem dos fótons através da amostra [9,10].



Figura 3.14: Espectrofotômetro Hach DR 5000 UV-vis. Em destaque, o local de deposição da cubeta contendo a amostra (LQ-IPCM-UNIVASF).

O UV-vis é capaz de medir a intensidade de luz que alcança um detector (Transmitância, T) após ter atravessado uma amostra disposta em uma cubeta de quartzo. Desse modo, quanto maior for a transmitância de luz através da amostra, menor será a absorbância (A) (luz absorvida pela amostra) e maior será a quantidade de fótons que chega ao detector. Esses dois parâmetros se relacionam através da relação: $A = \log 1/T$. Dessa forma, podemos ter valores de absorbância que vão de 0 ($\log 1/1$, com 100% de transmitância) a infinito ($\log 1/0$, com 100% de absorbância) [9,10].

Referências

- [1] H. P. de Oliveira. Espectroscopia de impedância aplicada a sistemas nanoestruturados e polímeros condutores. Tese de Doutorado. Departamento de Física UFPE. Recife-PE, Novembro de 2004.
- [2] D. L. Chinaglia, G. Gozzi, et al. Revista Brasileira de Ensino de Física, 2008. 30, 4, 4504-4512.
- [3] F. S. Damos, et al. Química Nova, 2004. 27, 6, 970-979.
- [4] FEI Company, Tecnai Spirit G2 Instruction Manual, 2009.
- [5] Malvern Instruments, Zetasizer Nano Essentials, 2007.
- [6] A. R. da Silva. Preparação, Caracterização e Avaliação de Nanoesferas de PLGA (50:50) contendo In(III)-Meso-tetranilporfirina para Aplicação em Terapia Fotodinâmica. Tese de Doutorado. Departamento de Físico-Química. Universidade Estadual de Campinas, Março de 2009.
- [7] N. D. Dantas. A Influência da Pressão e da Temperatura na Emissão de Luz do ZnO. Dissertação de Mestrado. Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, Março de 2008.
- [8] G. C. Santana. Estudo das Propriedades dos Cintiladores Cerâmicos de Germanato de Bismuto Dopados com Terras Raras. Dissertação de Mestrado. Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, 2009.
- [9] Roteiro de Aulas Práticas, Fundamentos de Fotometria e Espectrofotometria de Absorção, Instituto de Biologia, Universidade Federal Fluminense.
- [10] Hach Company, DR 5000 UV-vis Instruction Manual, 2007.

Capítulo 4

Detecção das Transições de Fase do Copolímero Dibloco Poli(Etileno-b-Etileno Óxido)

4.1 Introdução

Nesta seção investigamos as transições de fase dependentes da concentração no copolímero anfifílico em blocos de polietileno-b-polietileno óxido (PE-b-PEO). Tipicamente, a formação de estruturas ordenadas de PE-b-PEO possui uma dependência com a temperatura ou concentração do copolímero em solução, permitindo a formação de fases lamelares (L), cilindros empacotados hexagonalmente (HPC), giroides (G) ou esferas (S) dispostas em um arranjo cúbico de corpo centrado (BCC) [1,2]. Na literatura foi verificado recentemente (2005) o estudo de que com a aplicação de um solvente seletivo [3], a sequência (S) \rightarrow (HPC) \rightarrow (L) [3] pode ser obtida como função da concentração do copolímero.

O polietileno-b-polietileno óxido (PE-b-PEO) é definido como um copolímero dibloco anfifílico com as partes (hidrofílica e hidrofóbica) cristalinas [4]. A auto-formação desses sistemas permite com que estruturas mais complexas possam ser obtidas e, com isso, tem sido direcionada uma maior atenção na literatura [4,5,6-8], especialmente em relação ao desenvolvimento de dispositivos nanoestruturados, como descrito por R. A. Pai et al [9]. Na aplicação desenvolvida por eles, copolímeros em bloco são usados para formar padrões de periodicidade nanométrica.

Os filmes ordenados são obtidos a partir do uso de matrizes de PE-b-PEO de baixo peso molecular [9].

Outra importante característica tecnológica para o PE-b-PEO de baixo peso molecular é relatada na funcionalização de nanotubos de carbono, como resultado da criação de padrões periódicos e uniformes na superfície dos nanotubos [10].

Como podemos ver, o estudo fundamental e aplicado dos copolímeros em bloco de baixo peso molecular é extremamente importante para o desenvolvimento de nanodispositivos na área de eletrônica e correlatados na área farmacêutica (liberação controlada de drogas). Neste último caso, a aplicação de copolímeros anfifílicos em bloco disponíveis comercialmente depende diretamente do estado de agregação do material, considerando sua rica característica de formação de fases. Então, podemos considerar que o mapeamento agregacional de PE-b-PEO e de sistemas mistos contendo este copolímero é um passo fundamental para permitir sua preparação e aplicação em compósitos.

Tradicionalmente, os processos agregacionais em polímeros são analisados por técnicas de caracterização tais como fluorescência, osmometria, viscosimetria e espalhamento estático de luz [6]. Contudo, a concentração de agregação para estruturas poliméricas obtidas a partir de copolímeros em bloco é menor que a equivalente para as micelas de surfactante. Esta característica é considerada uma dificuldade adicional à aplicação dos métodos citados acima [6].

Por outro lado, a caracterização elétrica de sistemas coloidais representa uma importante tendência nos últimos anos [11-14]. O uso de parâmetros tais como frequência de relaxação, parte real e imaginária da impedância indica que a espectroscopia de impedância elétrica é uma conveniente ferramenta para caracterizar processos agregacionais em surfactantes, corantes e proteínas.

O reconhecimento de transições de fase pelo espectro de impedância elétrica de soluções aquosas poliméricas é baseado na máxima variação no gradiente de uma variável elétrica como função da concentração de surfactante. Nós usamos o método de Philips [15] para identificar típicas transições de fase que minimizam os caminhos livres para que haja condução elétrica, afetando as propriedades elétricas dependentes da frequência.

Partindo das considerações anteriores, usamos a EIS para mapear a assinatura elétrica das transições de fase de copolímeros em bloco de baixo peso molecular, considerando a extrema importância desses materiais para o desenvolvimento futuro de matrizes ordenadas aplicadas na nanoeletrônica e na área farmacêutica. O PE-b-PEO foi analisado em uma ampla faixa de concentrações, possibilitando o estudo das transições relativas a monômeros dispersos \rightarrow (S) \rightarrow (HPC) \rightarrow (L), como reportadas para este material utilizando outras técnicas [16-18].

4.2 Experimental

O dibloco de copolímero de baixo peso molecular analisado foi o polietileno-b-polietileno óxido (PE-b-PEO) com 50% PEO, massa molecular (M.M.) = 920, concentração micelar crítica (CMC) = 28,8mg/L a 25°C (Aldrich, EUA). As soluções foram preparadas com prolongada agitação de uma quantidade fixa de copolímero em água ultrapura obtida de um sistema deionizador Nanopure (Millipore, EUA). As medições de impedância foram estabelecidas conforme a experimentação padrão (ver seção 3.2.2). Para caracterizar a formação de lamelas, preparamos pastas que foram

depositadas na superfície de eletrodos interdigitados de cobre dispostos em uma matriz dielétrica.

O potencial Zeta (ζ) e o tamanho de partícula de cada amostra foi medido utilizando células capilares 0,75 mL (Malvern Instruments). Todos os experimentos foram realizados à temperatura ambiente de 25°C, cada um consistindo de 20 medições independentes. O tamanho e a forma das distribuições foram analisados a partir de micrografias obtidas por (TEM).

A densidade (ρ) e a viscosidade relativa (η_{rel}) foram medidas usando técnicas padrão de picnometria e medidas de viscosidade.

4.3 Resultados e Discussão

A primeira transição de fase que caracteriza o processo agregacional do 50%PEO é a micelização. O fenômeno de micelização ocorre com surfactantes em uma concentração acima da concentração micelar crítica (CMC). Os monômeros se associam nessa concentração crítica, promovendo a formação de agregados. Neste caso, o sistema tende a condição de separação de fase promovida pela diferença de solubilidade das partes da molécula [6].

No caso de copolímeros em bloco um processo similar ocorre, resultando na obtenção de agregados em uma ampla faixa de tamanhos. Essas estruturas são caracterizadas por uma arquitetura do tipo casca-núcleo, na qual o núcleo é recoberto por segmentos hidrofílicos [6,19]. Como descrito anteriormente, a CMC de copolímeros em bloco é reduzida, representando uma dificuldade adicional para as outras técnicas de caracterização.

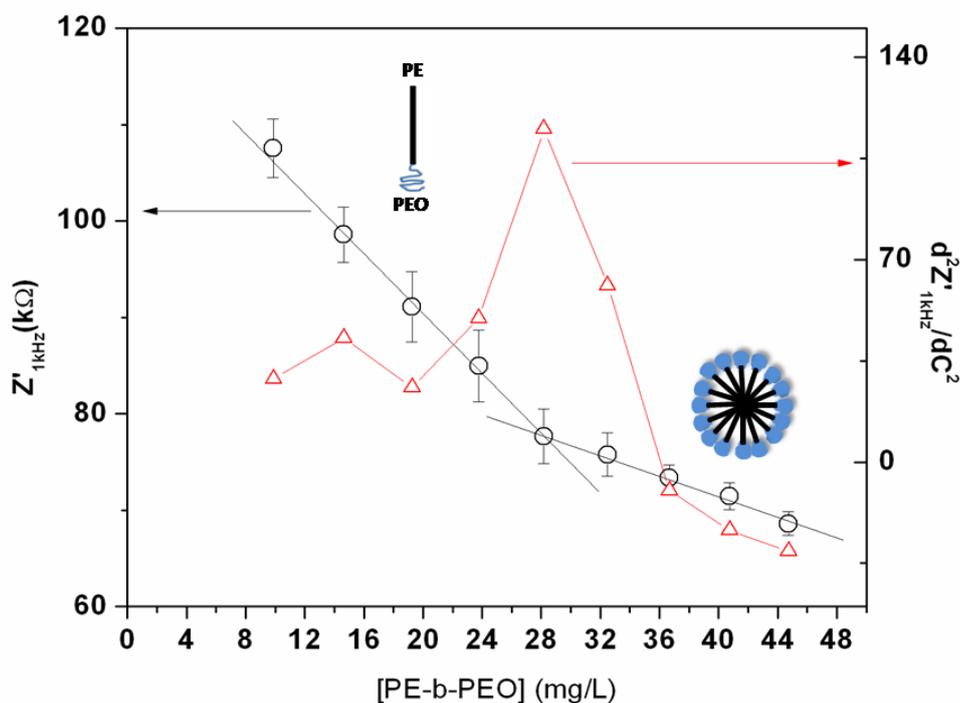


Figura 4.1: Parte real da impedância (Z') em 1kHz *versus* concentração do copolímero em bloco 50%PEO e a segunda derivada de Z' como função da concentração (condição de Phillips).

Para medir a CMC do 50%PEO, analisamos a resposta elétrica das soluções de copolímero (para concentrações abaixo de 50mg/L) na faixa de frequências entre 1Hz e 1MHz. O espectro é caracterizado por um platô em baixas frequências e por uma segunda região que caracteriza as cargas ligadas (pico na parte imaginária da impedância). No gráfico da impedância *versus* concentração do copolímero, a 1kHz, duas regiões lineares com diferentes inclinações são observadas se interceptando em uma concentração de 28,18mg/L como mostrado na Fig. 4.1. Da literatura, se tem que esse resultado é típico de um copolímero bem comportado, onde sua resposta elétrica com a concentração (até aproximadamente duas vezes a CMC) é caracterizada pela presença de duas regiões quase lineares com diferentes inclinações e que se interceptam na CMC [20]. A partir dessa análise, pode-se então interpretar as duas regiões lineares

obtidas na faixa de concentrações de 0 a 45mg/L como uma indicação de que podemos definir o 50%PEO como um copolímero bem comportado.

De acordo com a condição de Phillips [15], o valor de zero para a terceira derivada de Z' com a concentração pode ser usado para caracterizar a transição de fase [14], característica de micelização. Como pode ser observado na Fig. 4.1, o máximo na segunda derivada indica que a CMC do copolímero ocorre em uma concentração de 28,18 mg/L (o valor da CMC do 50%PEO é 28,8mg/L, de acordo com o fornecedor). É importante notar que a diminuição na derivada da impedância medida a 1kHz reflete o grau de localização espacial do 50%PEO depois da CMC. Após esta concentração crítica, a taxa de decréscimo da impedância com a quantidade de polímero não é afetada pela dispersão do material, já que os processos agregacionais entre cadeias são desprezíveis. Contudo, após a CMC, os aglomerados de 50%PEO se mantêm pouco interagentes até aproximadamente duas vezes a CMC. Nesta situação, os agregados de moléculas do copolímero promovem a formação de caminhos para a condução elétrica, em contraste ao cenário anterior, em que as moléculas isoladas estavam randomicamente dispersas na solução.

Os resultados obtidos dos espectros de impedância podem ser ajustados a partir de um circuito elétrico composto pela associação em série de um resistor (resistência de contato) e dois circuitos RC paralelo, conforme mostrado na Fig. 4.2. Nessa situação, verificamos que a resposta elétrica do sistema é modelada em termos de dois tempos característicos, que devem ser atribuídos

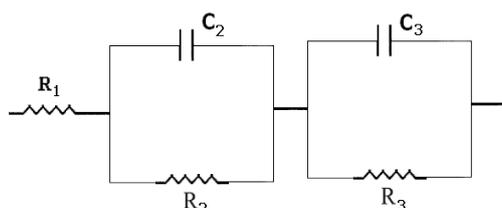


Figura 4.2: Associação em série entre um resistor R_1 e dois circuitos RC (R_2C_2 e R_3C_3) paralelo.

a efeitos no volume da amostra, uma vez que efeitos interfaciais (como polarização dos eletrodos) é visualizada em frequências extremamente baixas (da ordem de unidades de Hertz) que para nossa análise foram desprezadas. Dessa forma, podemos visualizar que a resposta elétrica do sistema é dada por uma combinação específica entre tempos característicos de duas populações distintas de agregados moleculares, o que vem a promover uma sutil deformação do semi-círculo característico na região de frequências intermediárias, como mostram os diagramas de Nyquist da Fig. 4.3.

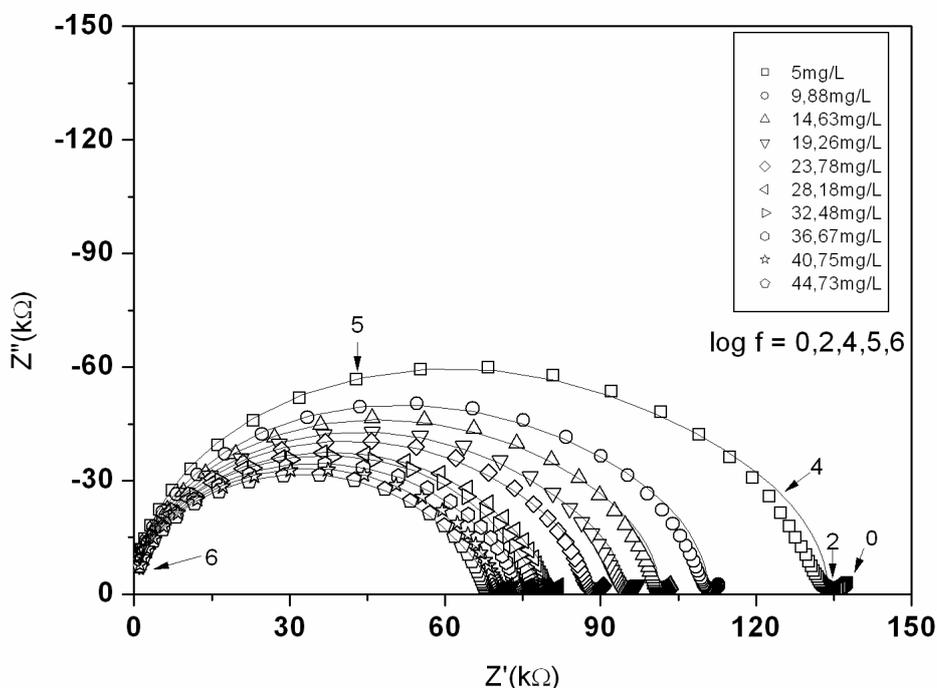


Fig. 4.3 Diagramas de Nyquist que determinam a CMC do PE-b-PEO.

Tomando o limite de frequências tendendo a zero verificamos que a resposta elétrica do sistema (ver Fig. 4.4) é qualitativamente a mesma que a obtida na Fig. 4.1, o que mostra que a escolha da frequência de 1kHz é a mais adequada para determinar a transição de micelização em estruturas desse tipo, não sendo comprovadamente afetada por efeitos interfaciais, que nessa situação ocorrem em frequência relativamente inferiores.

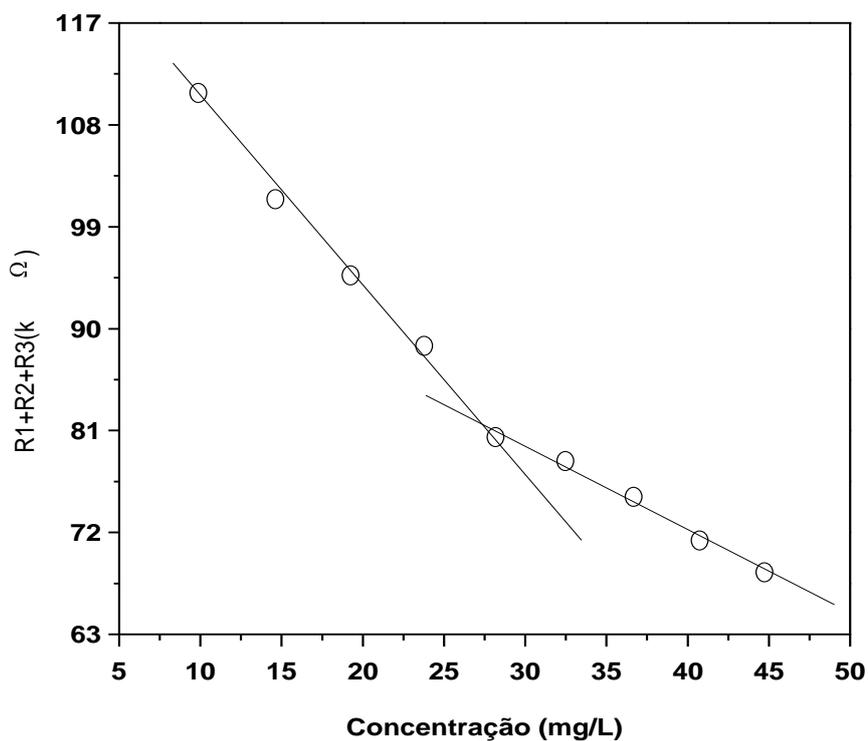


Figura 4.4: Resposta elétrica do sistema no limite de baixas frequências.

Com relação ao diâmetro das micelas de 50%PEO automontadas, é reportado que estas estruturas podem ser afetadas pela agregação de micelas multinucleadas [4], que se reagregam com o acréscimo do 50%PEO, considerando a minimização das instabilidades interfaciais [4], fornecendo tamanhos de micelas esféricas da ordem de 105nm [4]. Para caracterizar a estrutura dos agregados acima da CMC, medições de tamanho de partícula (Fig. 4.5) e potencial Zeta (Fig. 4.8) foram feitas.

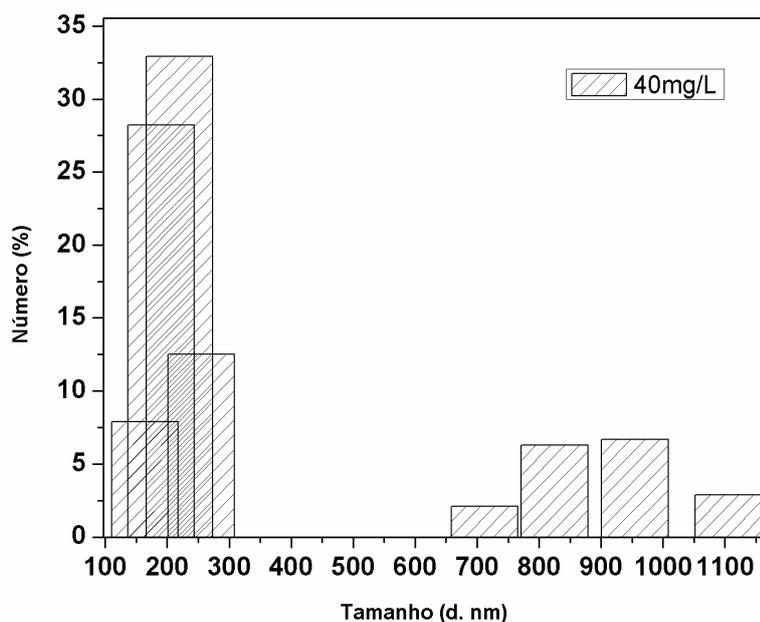


Figura 4.5: Distribuição de tamanhos de partícula para soluções aquosas de 40mg/L de 50%PEO.

Como podemos ver na Fig. 4.5, as amostras são caracterizadas pela presença de duas populações com distribuições de tamanho distintas. A primeira é centrada em 200nm e representa as micelas multinucleadas do 50%PEO. A segunda caracteriza a formação espontânea de micelas do tipo ‘charuto’ (alongadas), como detectado nas imagens de TEM (Fig. 4.6).

O acréscimo na concentração do copolímero permite com que sejam observadas micelas do tipo ‘charuto’ ainda mais alongadas, como verificado para a concentração de 80mg/L (Fig. 4.7). Pode ser notado que estas estruturas são caracterizadas pelo diâmetro reduzido (na ordem de 100nm), mas com um comportamento alongado, como indicado na Fig. 4.7, com comprimento da ordem de 6 μ m. Os resultados de potencial Zeta para os colóides nas concentrações de (10, 20, 40 e 80) mg/L são mostrados na Fig. 4.8. Como podemos ver, todos os valores obtidos são da ordem de -31 mV, indicando que os agregados são estáveis, como citado na literatura [6].



Figura 4.6: Estrutura das micelas do tipo ‘charuto’ em uma concentração de 40mg/L de 50%PEO.

O acréscimo na concentração das soluções aquosas do copolímero em bloco depois da CMC mostra uma tendência inicial que concorda com o resultado obtido na Fig. 4.1.

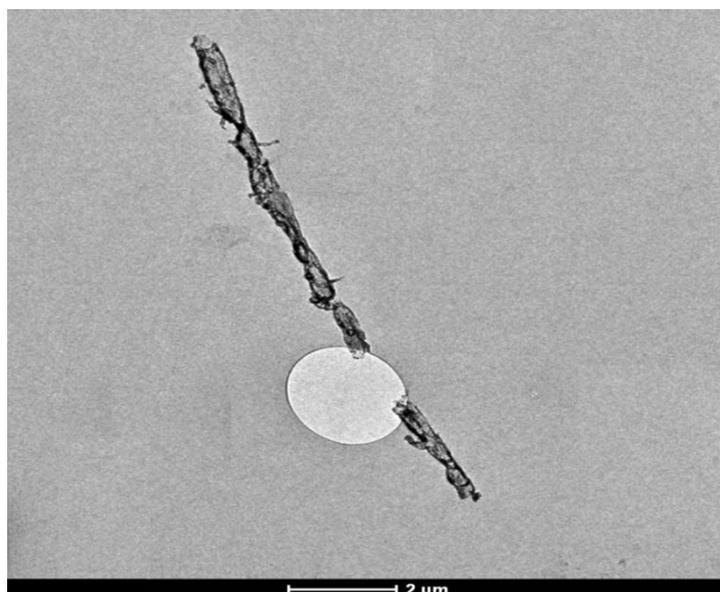


Figura 4.7: Estrutura das micelas do tipo ‘charuto’ em uma concentração de 80mg/L de 50%PEO.

Essa progressiva introdução de 50%PEO promove, conseqüentemente, um aumento na densidade de micelas esféricas em solução que se organizam em um arranjo cúbico de corpo centrado (BCC), no qual as esferas estão em contato geométrico umas as outras.

Este tipo de organização molecular resulta na formação de caminhos poliméricos por onde a corrente elétrica pode fluir entre os eletrodos dispostos paralelamente (simulando um capacitor de placas paralelas).

Como indicado na Fig. 4.9, este processo alcança a saturação e um mínimo é observado para uma concentração de 14% em massa do polímero. Após esta concentração, a impedância das amostras começa a crescer. Esta concentração, na qual ocorre a inversão de sinal na curva de impedância, pode ser entendida como a concentração crítica que caracteriza a transição estrutural de esferas (S) dispostas em um arranjo BCC para estruturas do tipo (HPC).

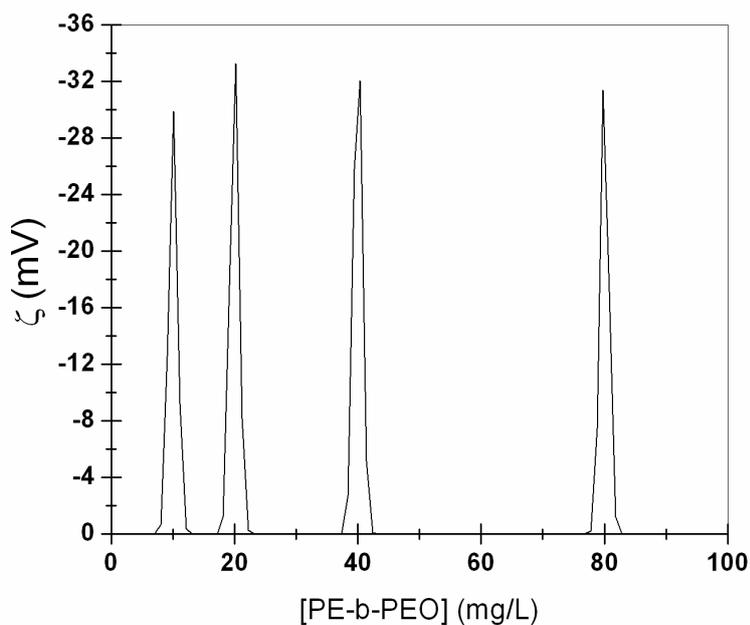


Figura 4.8: Valores de potencial Zeta para os sistemas para as concentrações de 10, 20, 40 e 80 mg/L de 50%PEO.

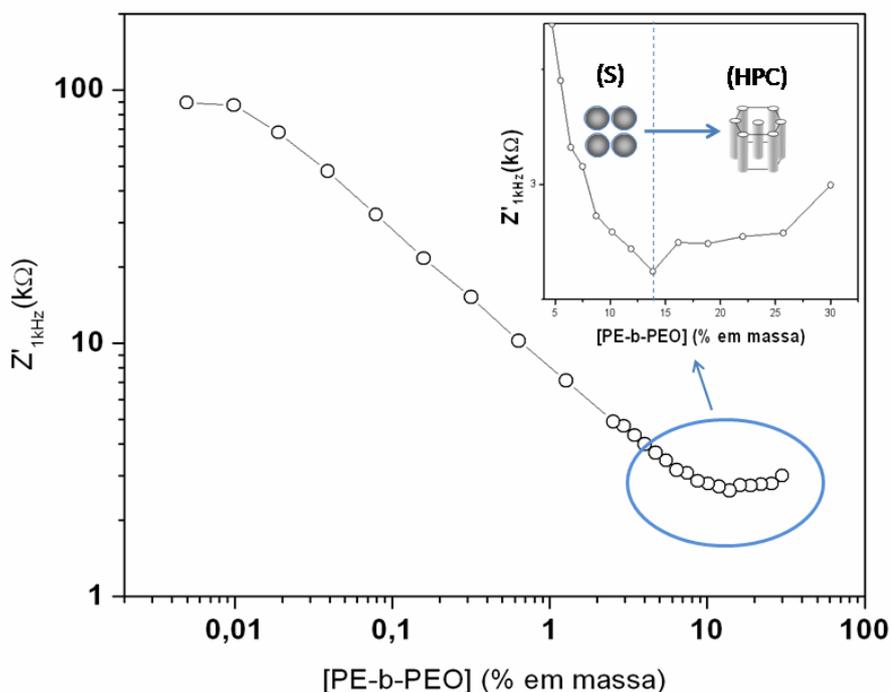


Figura 4.9: Gráfico da parte real da impedância à frequência de 1kHz *versus* concentração do copolímero em bloco 50%PEO. Em destaque, o gráfico da parte real da impedância indica a assinatura da transição de fase de (S) para (HPC).

Adicionalmente, é descrito na literatura [7] que a transição de esferas (em um arranjo BCC) para HPC ocorre em uma concentração de 10% em massa para copolímeros em bloco similares de alto peso molecular. Aqui, a mudança de sinal da primeira derivada de Z' , pode ser diretamente utilizada na condição de Philips como parâmetro para detectar essa segunda transição de fase.

Para acompanhar esta transição pelo uso de técnicas alternativas, medimos a densidade e a viscosidade relativa do material nesta região. A densidade das soluções aquosas de 50%PEO (entre 8% e 24% em massa) varia linearmente com a concentração (C) do polímero ($\rho=1,6 \times 10^{-3}C+1$; $r = 0,990$). Por outro lado, a viscosidade relativa mostra um comportamento não-linear (Fig. 4.10).

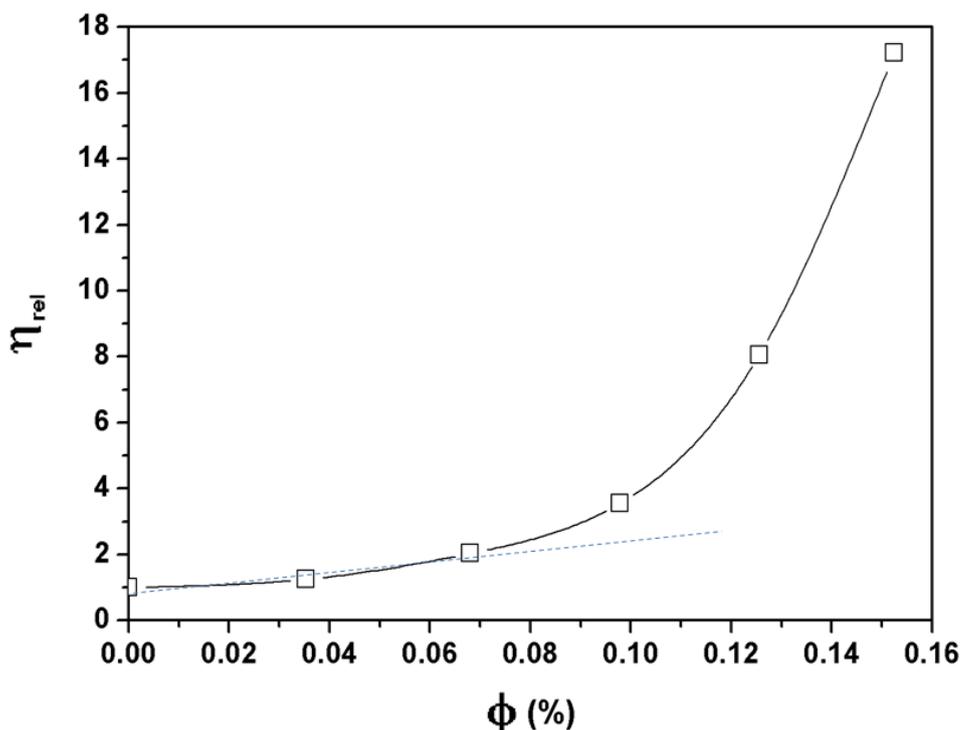


Figura 4.10: Viscosidade relativa *versus* fração de volume (Φ) para o copolímero na faixa de concentrações de 8% a 24% em massa.

O acréscimo em η_{rel} pode ser ajustado linearmente com a terceira potência da concentração do copolímero (Fig. 4.11) ($\eta_{rel} = 0,0019C^3 + 1$), indicando importantes mudanças no volume, tamanho e forma das micelas, incluindo possíveis enovelamentos entre micelas alongadas do tipo ‘charuto’.

Este resultado é análogo àquelas relatadas na literatura para surfactantes de cadeia curta, onde a viscosidade depende da terceira potência do número de agregação e da fração em volume do polímero elevada a potência de 3,75 ($\Phi^{3,75}$) [21].

Na sequência, para testar a geometria das partículas envolvidas, usamos a equação de Einstein ($\eta_{rel} = 1 + 2,5\Phi$), onde o coeficiente angular (derivada de η_{rel} em relação à Φ) a ser obtido a partir de um ajuste linear no início da curva da η_{rel} *versus* Φ (Fig. 4.10),

caracteriza a viscosidade intrínseca de esferas poliméricas em solução. De acordo com essa teoria, desvios no valor dessa viscosidade característica, $[\eta]_{\phi}=2,5$, podem ser associados à dilatação e à forma não esférica das partículas. Considerando a estrutura de polímeros flexíveis, para valores de $[\eta]_{\phi}>2,5$ é possível associar as mudanças na estrutura das partículas de esferas para formas elipsoidais simples.

No gráfico da viscosidade relativa *versus* fração em volume na Fig. 4.10, foi obtido o valor de $[\eta]_{\phi}=7$ no início da curva. Se comparado com o valor esperado para esferas (2,5), como pré-estabelecido pela equação de Einstein, podemos considerar este valor como uma forte indicação de que outras geometrias (não esféricas) estão presentes na faixa de concentrações analisada, confirmando os resultados obtidos pela técnica de espectroscopia de impedância elétrica (EIS).

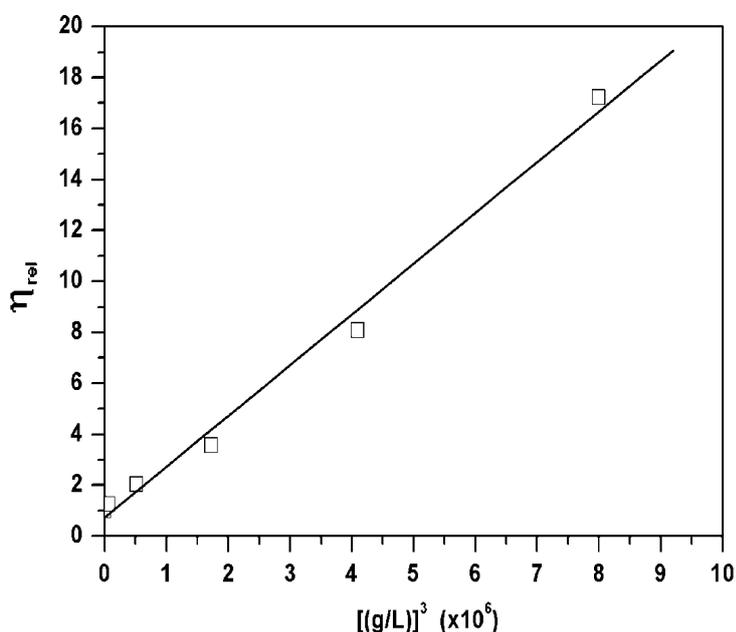


Figura 4.11: Ajuste linear da viscosidade relativa com a terceira potência da concentração para dispersões do copolímero em bloco na faixa de 8% a 24% em massa.

Como uma observação, vale ressaltar que para soluções muito diluídas ou muito concentradas do copolímero, o uso dessas técnicas alternativas que ajudam na detecção de transições de fases seria inviável, devido ao fato das soluções se assemelharem ao solvente puro (água) e a pastas de polímero, respectivamente.

Em adição, é estabelecido [7] que na faixa de concentrações em torno de 38% a 57% em massa a transição de estruturas lamelares para cilindros empacotados hexagonalmente (HPC) ocorre na diluição. Como mostrado na Fig. 4.12, uma notável mudança ocorre no espectro de impedância, que é fortemente deslocado para altos valores a concentrações acima de 57,85% em massa. Como as estruturas lamelares são formadas por disposições alternadas de camadas hidrofílicas e hidrofóbicas, podemos associar esse comportamento com o processo em que a água interage somente com as camadas de PEO, formando clusters em volta dos átomos de oxigênio.

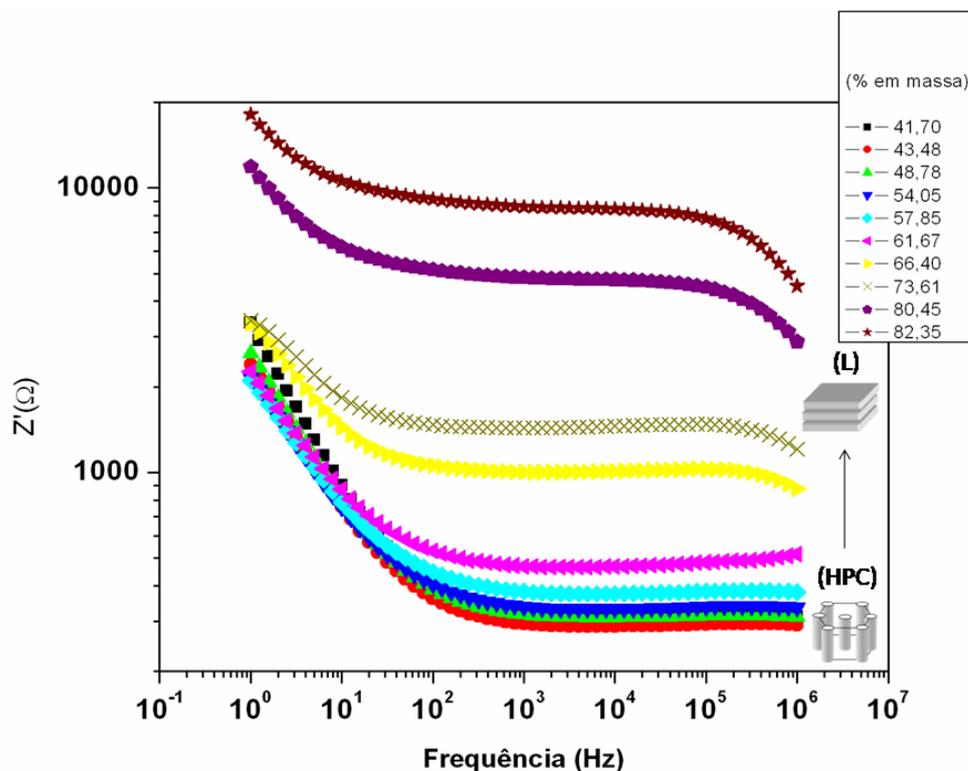


Figura 4.12: Parte real da impedância como função da frequência para o copolímero 50%PEO na faixa de concentrações de 41,7% a 82,35% em massa (pastas).

Em outras palavras, para concentrações abaixo de 57,85% em massa, as estruturas HPC estão interconectadas, de forma que as camadas circulares hidrofílicas em volta dos cilindros permite o contato direto das moléculas de água. Assim, nessas condições, a impedância é fortemente reduzida, como observado experimentalmente. Este resultado também sugere que a técnica de EIS é extremamente eficaz na detecção desta transição para o 50%PEO de baixo peso molecular.

4.4 Conclusões e Perspectivas

Neste capítulo foram estudadas as transições de fase do copolímero em bloco polietileno-b-polietileno óxido (PE-b-PEO (50% PEO)) de baixo peso molecular. A caracterização elétrica em uma expandida faixa de concentrações (de soluções ultra diluídas para pastas com concentrações na ordem de 80%) nos ofereceu informações fundamentais sobre os processos agregacionais neste material.

A mudança na inclinação da reta no gráfico da parte real da impedância (Z') versus a concentração de solução aquosa de PE-b-PEO atua como uma conveniente ferramenta para identificar estruturas tais como esferas (S), cilindros empacotados hexagonalmente (HPC) e lamelas. Para caracterizar os mecanismos de condução envolvidos na micelização, aplicamos o critério de Phillips, associando a máxima variação no gradiente da resposta elétrica com a formação de micelas.

A transição de micelas para estruturas HPC é caracterizada pelo mínimo da parte real da impedância (medida a 1kHz) enquanto as estruturas lamelares são verificadas no espectro de impedância a partir de um notado crescimento no valor de Z' obtido após a formação de tais estruturas.

Em resumo, a identificação de concentrações críticas é dada pela medição do fluxo de portadores a partir da organização espacial dos agregados e conseqüentemente de suas interações, afetando, dessa forma, as distribuições dos caminhos por onde a corrente elétrica pode fluir.

Dispersas em soluções aquosas ou em pastas, verificamos que foi possível detectar as transições de fase no material a partir do uso da resposta elétrica em limite de baixas frequências. Estes resultados são promissores no sentido de estabelecer uma nova técnica para mapear processos agregacionais em copolímeros em bloco puros e na presença de aditivos, tais como drogas, considerando as possibilidades de identificar processos de agregação a concentrações extremamente reduzidas para ambos os materiais.

Dessa forma, a EIS pode ser definida como uma potencial ferramenta para caracterizar as conformações e transições de fase de copolímeros anfífilicos em bloco em ampla faixa de concentrações.

Referências

- [1] H. H. Lee, W. Y. Jeong, J. K. Kim, et al. *Macromolecules*, 2002. 35(3), 785-794.
- [2] M. F. Schulz, F. S. Bates; K. Almdal, et al. *Physical Review Letters*, 1994. 73(1), 86-89.
- [3] B. Yu, B. Li, P. Sun, et al. *Journal of Chemical Physics*, 2005. 123, 234902, 1-7.
- [4] T. Li, W. J. Wang, et al. *Macromolecules*, 2009. 42, 3804-3810.
- [5] P. L. Soo, A. J. Eisenberg. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2004. 42, 923-938.
- [6] M. Moffitt, et al. *Accounts of Chemical Research*, 1996. 29, 95-102.
- [7] D. A. Hajduk, et al. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998. 102, 4269-4276.
- [8] L. Sun, et al. *Polymer*, 2004. 45, 8181-8193.
- [9] R. A. Pai, et al. *Science*, 2004. 303, 507-510.
- [10] B. Li, et al. *Nature Nanotechnology*, 2009. 4, 358-362.
- [11] H. P. de Oliveira, et al. *Synthetic Metals*, 2003. 135-136, 447-448.
- [12] H. P. de Oliveira, et al. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 2005. 257-258, 3-7.
- [13] H. P. de Oliveira, C. P. de Melo. *Synthetic Metals*, 2006. 156, 215-218.
- [14] H. P. de Oliveira, et al. *Journal of Colloids and Interface Science*, 2006. 303, 444-449.
- [15] J. N. Phillips. *Transactions of the Faraday Society*, 1955. 51, 561-569.
- [16] A. W. Qin, et al. *Macromolecules*, 1994. 27, 120-126.
- [17] K. Kataoka, et al. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2001. 47, 113-131.
- [18] R. Savic, et al. *Journal of Drug Targeting*, 2006. 14(6), 343-355.
- [19] D. Wang, et al. *European Polymer Journal*, 2007. 43(7), 2799-2808.

[20] R. Zana. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002. 246, 182-190.

[21] K. Holmberg, et al. *Surfactants and polymers in aqueous solution*, 2 ed. Chichester: J. Wiley and Sons, 2003.

Capítulo 5

Inversões de Fase Termicamente Induzidas em Microemulsões

5.1 Introdução

A aparente solubilização espontânea de dois líquidos imiscíveis (água-óleo) na presença de um surfactante e um cosurfactante (quando necessário) caracteriza a formação de emulsões [1-3]. Esses sistemas são tomados por gotas dispersas apresentando baixa tensão interfacial. As emulsões podem ser do tipo óleo em água (O-A), quando o sistema é rico em água e as gotas são ditas diretas; e do tipo água em óleo (A-O), quando a fase é rica em óleo com as gotas ditas inversas.

Na literatura, se tem observado um crescente número de trabalhos científicos tratando da diversidade de aplicações para esses sistemas coloidais [4-8]. Como exemplos, podemos citar a indústria de alimentos, a indústria farmacêutica (liberação controlada de fármacos), a extração de metais pesados e em problemas de contaminação de água com óleo, na abordagem referente ao uso de emulsões como microambientes encapsuladores eficazes necessários para que existam tais reações químicas (microrreatores).

As emulsões de interesse neste trabalho têm a peculiaridade de possuir inversões de fase termicamente ativadas. Essas transições são comumente precedidas por uma fase bicontínua ou lamelar [9-11] caracterizada pela coexistência de ambas as fases O-A e A-O. A inversão de fase na qual uma drástica mudança estrutural acontece tem recebido bastante atenção no estudo de agregação e organização molecular de emulsões. Dessa

forma, é importante caracterizar para esses fluidos complexos, variáveis como o tamanho, a distribuição e a conformação de cada componente. Várias técnicas têm sido utilizadas para a caracterização física da inversão de fase em emulsões, dentre as quais podemos citar a ressonância magnética nuclear – RMN, espalhamento dinâmico de luz, espalhamento de nêutrons, difração de raios-X, condutividade elétrica, viscosidade, sedimentação, entre outras [12-15]. No que se refere ao estudo das propriedades dielétricas de emulsões, a medida da permissividade permite definir a fase [7,8] dominante no meio.

Neste trabalho, estudamos a influência da temperatura e da concentração dos constituintes nas transições de fase em emulsões formadas por sistemas mistos (KCl, tolueno e Triton X-100) (surfactante não-iônico). Para tanto, fizemos uso da técnica de espectroscopia de impedância elétrica (EIS) para caracterizar o estado dos sistemas. Os espectros dos sistemas ternários foram analisados na faixa de frequência de 1Hz a 1MHz. O gráfico da parte real da impedância (Z') versus a temperatura nos fornece a indicação de uma dupla inversão de fase em regiões específicas visualizadas diretamente pela primeira derivada em função da temperatura. A escolha da natureza não-iônica do surfactante é devido à necessidade de se ter uma emulsão instável termicamente possibilitando com que as inversões de fase sejam induzidas.

Medidas da permissividade relativa e da fração de água livre no meio (a partir da regra de Maxwell-Garnett) [7,8] permitem com que as sucessivas transições (A-O/O-A/A-O) sejam facilmente determinadas assim como o meio contínuo dominante em cada fase.

A inserção de moléculas de Rodamina 6G como marcador fluorescente na microemulsão também foi usada com o objetivo de se confirmar as temperaturas críticas para as transições de fase.

Como extensão para o trabalho, analisamos o efeito da adição do polietileno glicol (PEO-4000) e de copolímeros em bloco de PE-b-PEO (20% e 50% PEO) nas transições de fase das emulsões.

Imagens obtidas por TEM indicam que o arranjo conformacional das micelas para esses sistemas são tipicamente esféricos (condição para que a regra de Maxwell-Garnett seja aplicada).

5.2 Experimental

As emulsões foram preparadas com diferentes concentrações relativas de solução aquosa a 10mM de KCl, óleo (tolueno) e surfactante não-iônico (triton X-100): (amostra #1- 50-30-20%; amostra #2- 40-40-20%; amostra #3- 30-50-20% em massa, respectivamente) em um total de 5g de amostra, disposta como um dielétrico entre os eletrodos no béquer. Triton X-100 e cloreto de potássio (KCl) foram adquiridos junto à Sigma-Aldrich (EUA) e o tolueno da CRQ (Brasil). Para cada amostra, o triton X-100 foi introduzido na solução aquosa de KCl (10mM) e depois de intensa agitação (completa solubilização do surfactante), o óleo (tolueno) foi introduzido, nessa ordem, para obter uma mistura homogênea contendo 5g (100% em massa) das soluções coloidais dispostas como um dielétrico entre as placas.

As medições de impedância foram estabelecidas conforme a experimentação padrão (ver seção 3.2.2). O potencial Zeta (ζ) e o tamanho de partícula de cada amostra foi medido utilizando células capilares 0,75 mL (Malvern Instruments). O tamanho e a forma das distribuições foram analisados a partir de micrografias obtidas por (TEM). Medidas de fluorescência foram obtidas como função da agitação térmica aplicada ao

sistema a fim de se determinar as fases dominantes em faixas específicas de temperatura.

5.3 Resultados e Discussão

5.3.1 Análise elétrica

Os sistemas ternários (KCl/Tolueno/Triton X-100) foram preparados à temperatura ambiente e analisados elétrica e opticamente em uma ampla faixa de composições dos seus constituintes (Fig. 5.1) no total de sete amostras, as quais foram submetidos a uma mesma variação de temperatura.

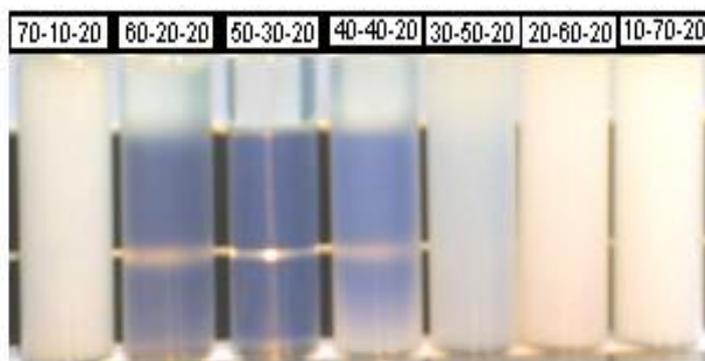


Figura 5.1: Sistemas ternários (KCl/Tolueno/Triton X-100) com diferentes composições à temperatura de 27°C. Os números em cada formulação representam as relações percentuais em massa de solução aquosa, do tolueno e do Triton X-100, respectivamente.

Antes de se analisar as propriedades elétricas e ópticas de transições de fase em emulsões é imprescindível a determinação do tamanho e morfologia dessas dispersões coloidais.

A análise de tamanho de partícula através da técnica de espalhamento dinâmico de luz - DLS (ver seção 3.3) a 25°C nos mostra que o diâmetro das partículas dispersas no meio dominante é da ordem de 10nm a 100nm (Fig. 5.2, 5.3 e 5.4).

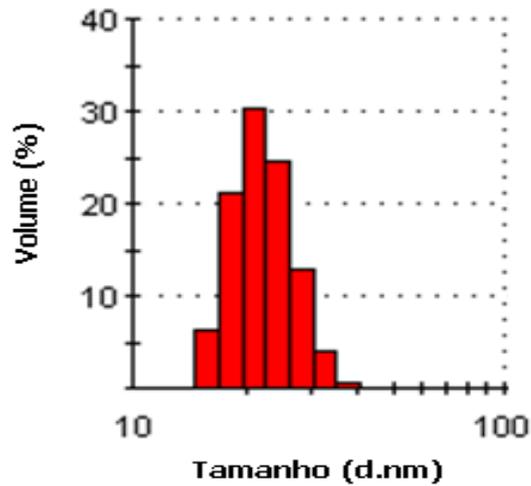


Figura 5.2: Análise de tamanho de partícula para a formulação (30-50-20).

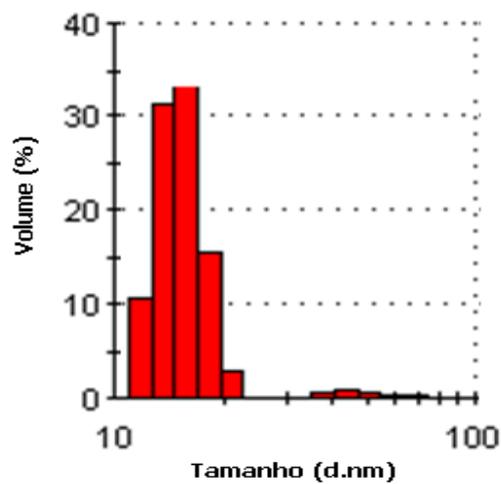


Figura 5.3: Análise de tamanho de partícula para a formulação (40-40-20).

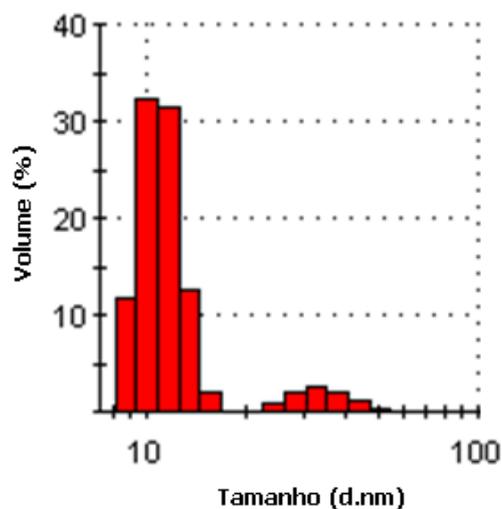


Figura 5.4: Análise de tamanho de partícula para a formulação (50-30-20).

As imagens obtidas por TEM (Fig. 5.5) confirmam a previsão inicial de que as fases dispersas em cada meio contínuo na emulsão teriam uma conformação esférica a partir de gotículas da ordem de 10nm a 500 nm.

Os diâmetros das micelas obtidos através das imagens de TEM provavelmente foram alterados para maiores valores como consequência de processos posteriores de agregação durante a deposição no porta-amostra. Após a deposição da solução com as partículas nos grids, tem início o processo de evaporação do solvente, sendo a amostra colocada em um dessecador por 24h para que apenas as partículas sólidas sejam analisadas sem a presença de solvente. No caso das microemulsões, é observada a combinação entre dois solventes e um surfactante que garantem uma fase dispersa de um solvente no outro em escala nanométrica.

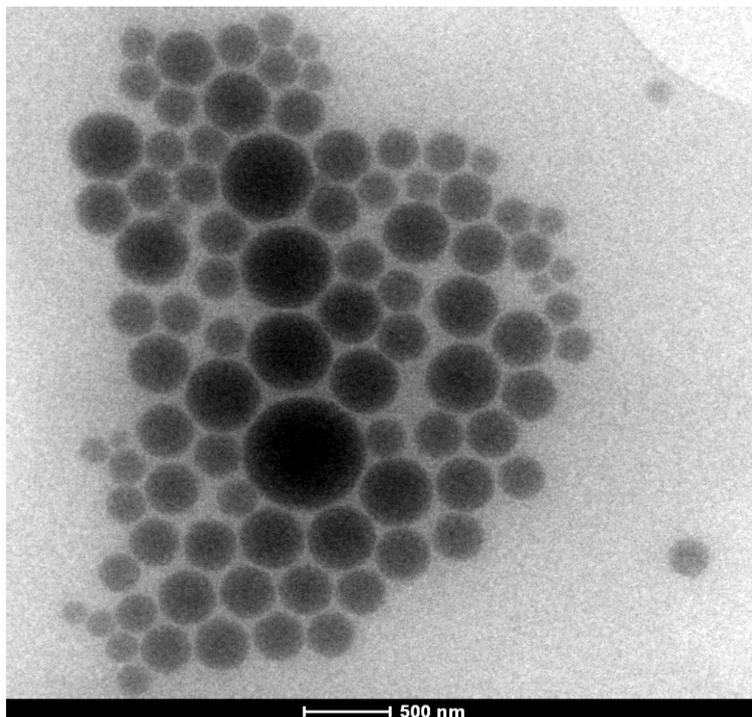


Figura 5.5: Imagens obtidas por TEM para a microemulsão à 25°C.

Durante o processo de evaporação dos solventes, a estabilidade que garantia a formação de gotículas (devido à escolha da formulação adequada) é então minimizada e as esferas tendem a se agregar formando estruturas com diâmetros maiores do que os iniciais.

Medidas de potencial Zeta das amostras (Fig. 5.6, 5.7 e 5.8) nos forneceram a indicação do quanto as microemulsões são instáveis com relação à temperatura. Foram obtidos os valores de 0,173mV, 0,0394mV e 0,0379mV respectivamente para as amostras #1, #2 e #3. Esse comportamento instável à temperatura é devido principalmente à escolha do surfactante e das formulações que garantem uma dupla transição de fase termicamente ativada.

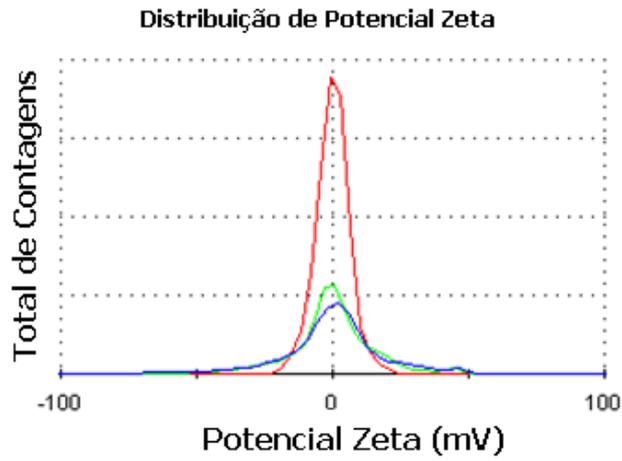


Figura 5.6: Distribuição do potencial Zeta para a amostra (30-50-20).

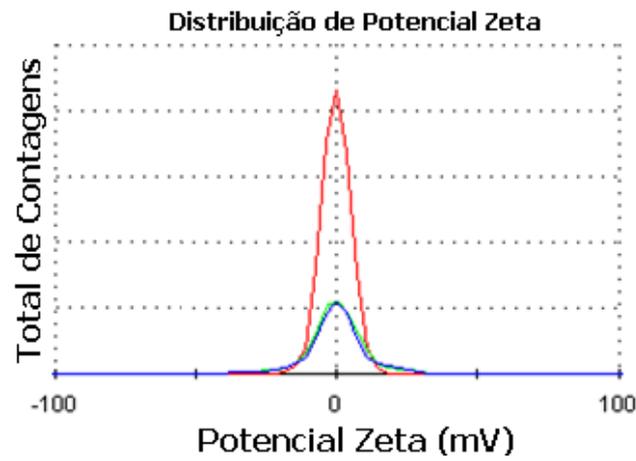


Figura 5.7: Distribuição do potencial Zeta para a amostra (40-40-20).

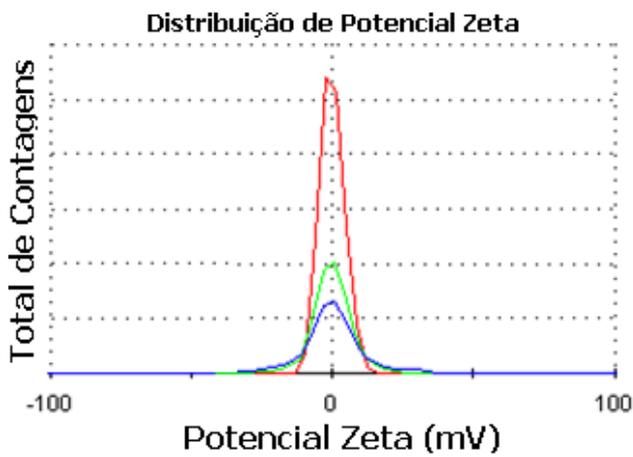


Figura 5.8: Distribuição do potencial Zeta para a amostra (50-30-20).

Com o mapeamento de Z' como função da frequência [16,17] a diferentes temperaturas (Fig.5.9 a 5.11), verificou-se que as inversões de fase passam a ser evidentes especialmente para as formulações (30-50-20), (40-40-20), (50-30-20) (% em massa de solução aquosa (10mM de KCl), tolueno e Triton X-100, respectivamente) a partir da frequência de 1kHz. Nessa região, podemos claramente associar as variações em Z' como função da temperatura (acompanhadas com mudanças de coloração) com a fase dominante na emulsão, uma vez que variações na resposta elétrica de sistemas do tipo emulsão, de até duas ordens de grandeza, são uma indicação da existência de transições de fases causadas pela mudança de conformação das gotículas distribuídas aleatoriamente no meio contínuo dominante entre as placas paralelas.

As outras quatro formulações apresentam mínima (ou nenhuma) mudança no espectro de impedância em toda a faixa de temperatura analisada, sem modificação de coloração. Este comportamento é uma indicação de que as emulsões com estas formulações não apresentam inversões de fase termicamente ativadas. Como se pode observar, a presença de inversões de fase dependentes da temperatura em emulsões é um fenômeno bastante particular e que depende não só da escolha dos componentes, mas também de um balanço muito delicado na composição de cada um deles no sistema. Para se ter uma idéia de quanto esse fenômeno é restrito, é mostrado na Fig. 5.12 o comportamento da impedância em função da temperatura, a uma frequência de 100 kHz, para emulsões com as mesmas formulações e procedimentos experimentais das microemulsões em estudo, modificando apenas o surfactante para estabilizar a solução coloidal. Ao substituir o Triton X-100 pelo Triton X-405 (outro surfactante não-iônico) observa-se que o comportamento instável da impedância, observado para as emulsões com Triton X-100 (Fig.5.9 a 5.11), não mais ocorre, e a possibilidade de inversão de fase deixa de existir.

A partir deste estudo preliminar, se tem determinado um planejamento de estudo elétrico e óptico para as emulsões que apresentam inversões de fase termicamente ativadas, sendo este o foco do trabalho.

Nos gráficos 3D (Fig.5.9 a 5.11), é observado o fenômeno da antipercolação: em regiões de baixas temperaturas, verifica-se uma minimização no valor da impedância devido à interação entre canais de água (ver Fig. 1.6a); com o aumento na agitação molecular (ativação térmica), se tem a minimização dos contatos entre os canais, fazendo com que a impedância das amostras aumente abruptamente até que os contatos entre os domínios (soluto no meio contínuo) sejam desfeitos (ver Fig. 1.6c). Nesse mecanismo, o contato entre canais pode ser usado para caracterizar a inversão de fase do meio A-O para o meio O-A, dando indícios de uma primeira inversão de fase termicamente ativada.

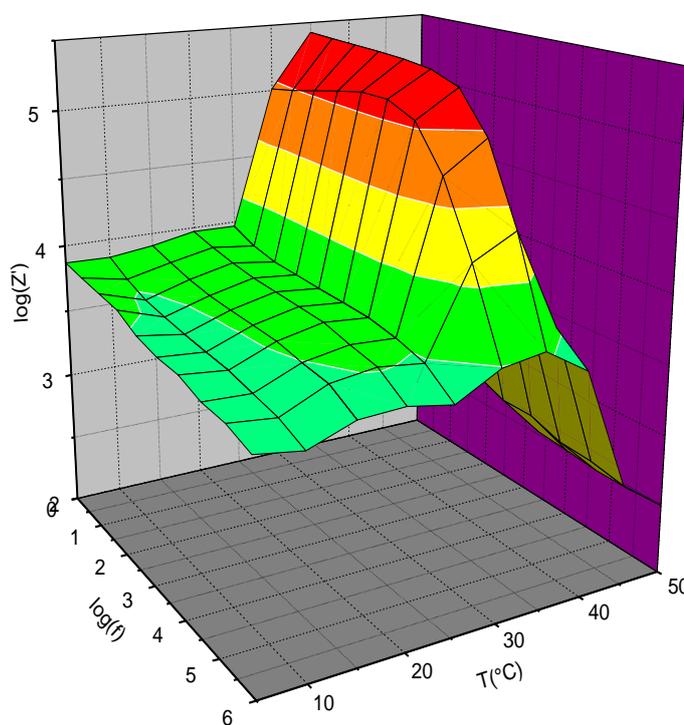


Figura 5.9: Mapa de Z' como função da frequência a diferentes temperaturas para a amostra 30-50-20.

Em baixas temperaturas, as emulsões possuem alta viscosidade e um aspecto leitoso (branca). Com o aumento da temperatura, a partir do mínimo da impedância no gráfico de Z' (Fig. 5.9, 5.10 e 5.11), verifica-se rapidamente a mudança para um aspecto translúcido e transparente, respectivamente, com diminuição da viscosidade.

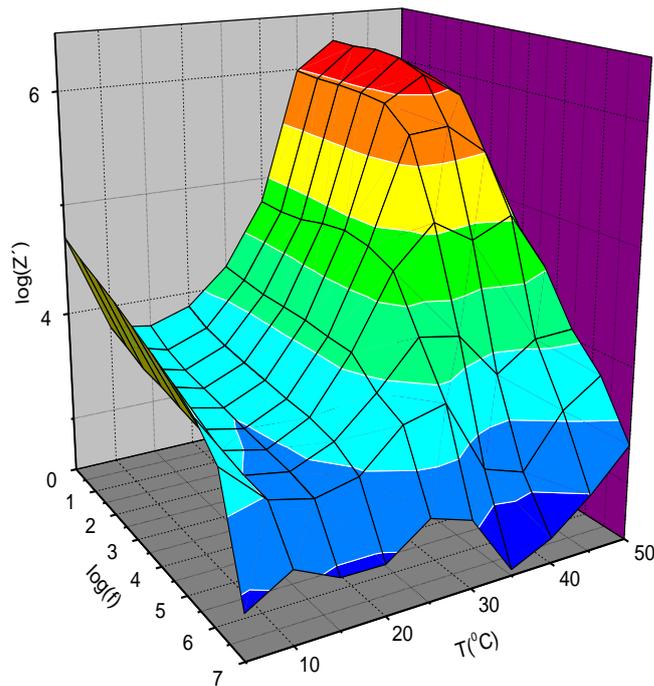


Figura 5.10: Mapa de Z' como função da frequência a diferentes temperaturas para a amostra 40-40-20.

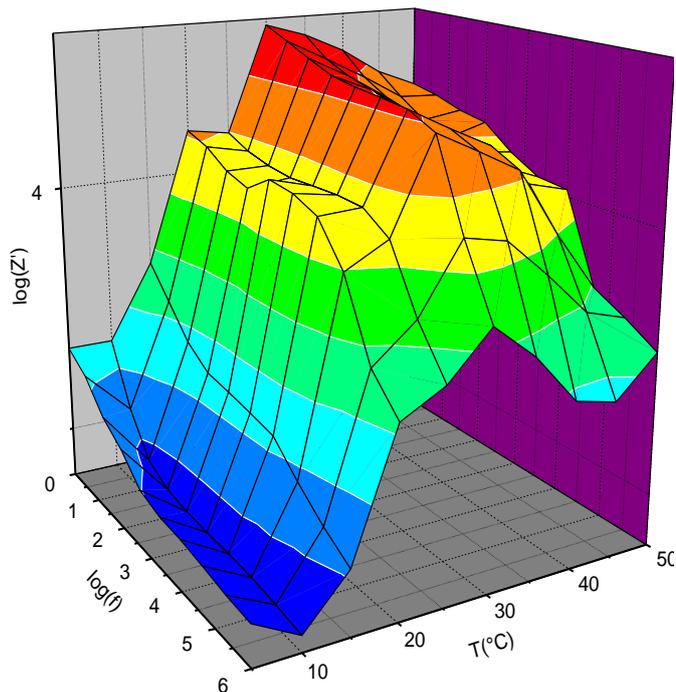


Figura 5.11: Mapa de Z' como função da frequência a diferentes temperaturas para a amostra 50-30-20.

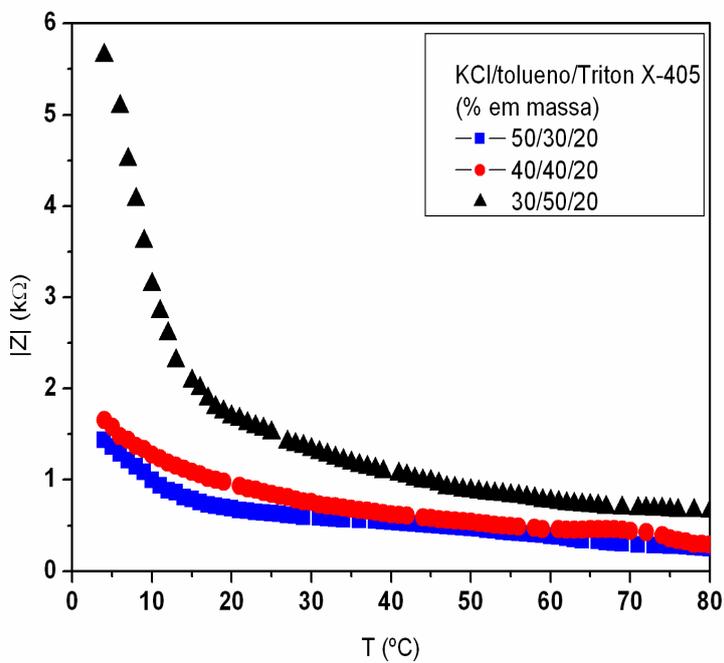


Figura 5.12: Gráfico da parte real da impedância (Z') versus temperatura para emulsões estabilizadas com o surfactante não-iônico Triton X-405.

Isso corresponde a uma mudança conformacional na estrutura do material que deixa de ser um meio oleoso com micelas invertidas e passa a ser um meio aquoso de micelas diretas englobando óleo (gotículas de óleo). Após essa etapa a amostra torna-se translúcida e migra (com o máximo em Z') para o aspecto leitoso novamente, com diminuição no valor da impedância. Em seguida, acontece a separação das fases óleo e água.

Dessa forma, a partir dos dados de impedância e das conclusões que podemos obter a partir do mecanismo de antipercolação, temos indício da existência de uma dupla inversão de fase A-O/O-A/A-O nas microemulsões, que será detalhadamente analisada a seguir. Cada inversão de fase é precedida pelo surgimento de um meio bicontínuo, caracterizado pela existência das fases A-O e O-A simultaneamente (ver Fig. 5.13).

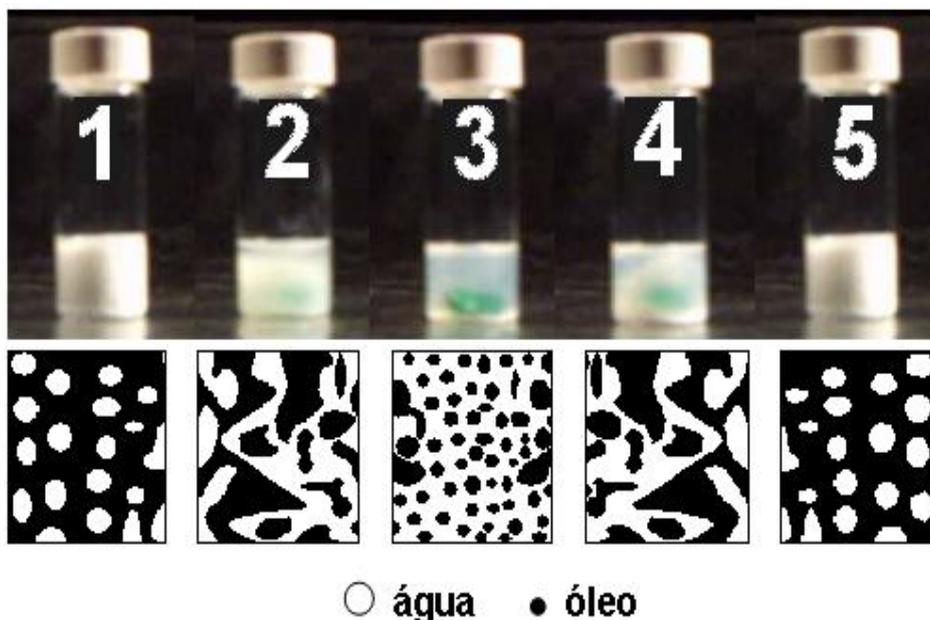


Figura 5.13: Transições de fases nas microemulsões termicamente ativadas: 1- (A-O); 2- meio bicontínuo; 3- (O-A); 4- meio bicontínuo; 5- (A-O).

Outra variável muito importante que pode ser utilizada para detectar as transições de fase em microemulsões é a permissividade dielétrica relativa do meio (ϵ_r). Essa grandeza física mede a habilidade de um dielétrico em polarizar-se como resposta à aplicação de um campo elétrico. Enquanto a permissividade relativa da água deionizada à temperatura ambiente chega a 80, a do tolueno é igual a 2. Esses valores adimensionais de permissividade dielétrica são dados sempre em relação à permissividade dielétrica do vácuo ($\epsilon_0=8,85 \times 10^{-12}$ F/m), de forma que $\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$, onde ϵ é a permissividade do meio. Portanto, monitorando a permissividade relativa do meio dominante nas microemulsões como função da temperatura é possível desenvolver um sensor que é capaz de determinar a fase dominante como função da temperatura. O primeiro passo foi medir as permissividades relativas dos solventes que compõem a microemulsão como função da temperatura. Como podemos observar na Fig. 5.14, os valores obtidos experimentalmente para as permissividades relativas da água e do tolueno estão em boa concordância com os valores determinados anteriormente para estes solventes. Quanto maior a fase aquosa na amostra mais próximo de 80 (ϵ_r da água a 25°C) será a permissividade. Quanto mais óleo no meio dominante, mais próximo de 2 (ϵ_r do tolueno à 25°C).

Isso permite com que possamos calcular quantitativamente, segundo a relação de Maxwell-Garnett (ver Eq. 5.1), a fração de água livre na emulsão, como mostra a Fig. 5.15.

$$\epsilon_{r,e} = (1 - f)\epsilon_{r,o} + f\epsilon_{r,a} \quad (\text{Eq. 5.1})$$

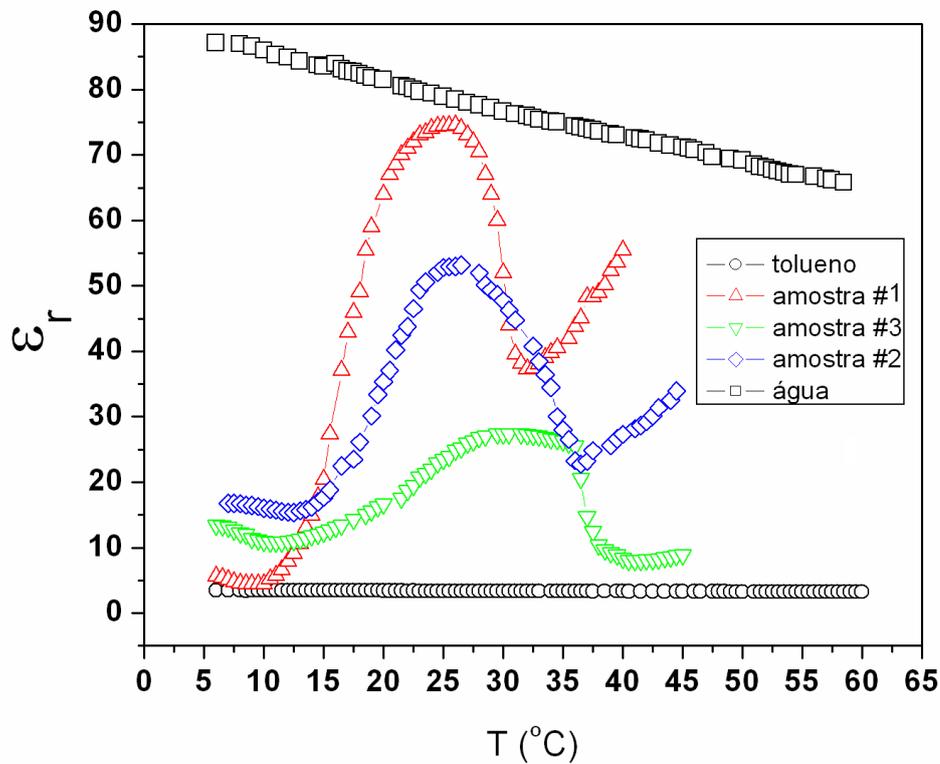


Figura 5.14: Permissividade relativa para cada amostra em função da temperatura na frequência de 100 kHz.

sendo $\epsilon_{r,e}$, $\epsilon_{r,o}$ e $\epsilon_{r,a}$ as permissividades relativas da emulsão, do óleo e da água, respectivamente e f , a fração de água livre contida no meio contínuo.

Acima de uma determinada temperatura a separação de fase é observada. Inicialmente a emulsão se separa em duas: a primeira, rica em água com gotas de tolueno; e a segunda, rica em tolueno com gotas de água. Com isso se tem micelas diretas no meio aquoso e micelas invertidas no meio oleoso, o que reduz a concentração de surfactante em cada emulsão, minimizando a estabilidade do meio [11]. Fazendo com que, devido à diferença de densidade água-tolueno, as gotículas de óleo na fase água tendam a subir e as de água na fase óleo, a descer, ambas em direção a interface água-óleo.

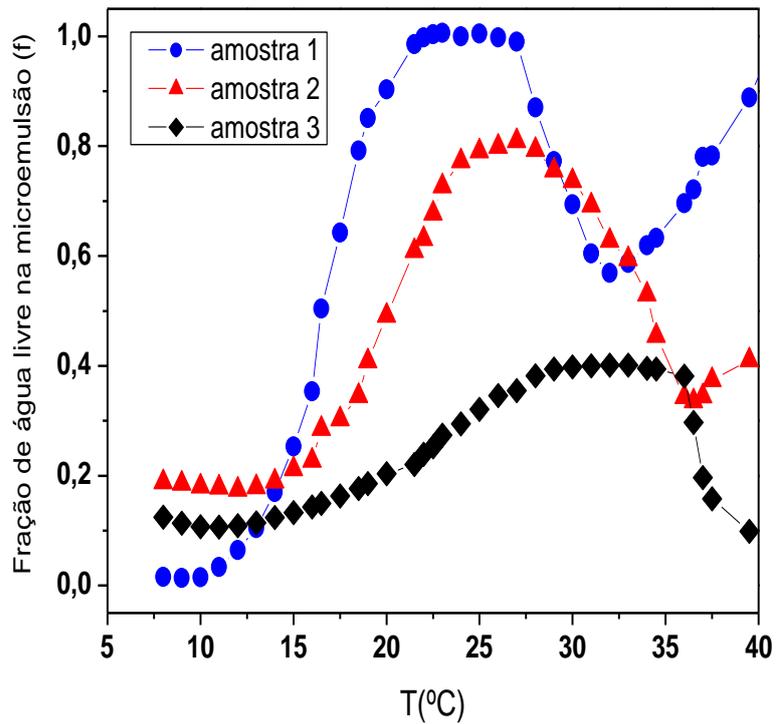


Figura 5.15: Mapeamento da fração de água livre no meio contínuo (0-100%) em função da temperatura na frequência de 100 kHz.

Dessa forma, as emulsões se transformam em uma fase contendo água e outra fase contendo óleo com o surfactante na interface entre as duas. As janelas de temperatura características de cada fase são facilmente determinadas a partir da primeira derivada de Z' em função da temperatura. A água induz variação positiva para a impedância enquanto que o óleo promove sua redução.

5.3.2 Efeito da adição de polímeros na microemulsão

Nesta seção, analisamos o efeito da adição do polietileno glicol (PEO-4000) e de copolímeros em bloco de baixo peso molecular PE-b-PEO (20% e 50% PEO) de caráter anfifílico nas transições de fase em microemulsões com concentração específica de (40-40-20). A escolha dessa formulação teve por objetivo aumentar a excursão da região de antipercolação e consequentemente possibilitar uma fase O-A mais eficiente com o aumento da transparência e melhor distribuição das gotículas de óleo na meio aquoso. Para esse sistema é possível verificar a existência de uma fase aquosa na faixa de temperatura de 18°C a 32°C e de fases oleosas abaixo de 18°C e a partir de 32°C para a emulsão sem aditivos.

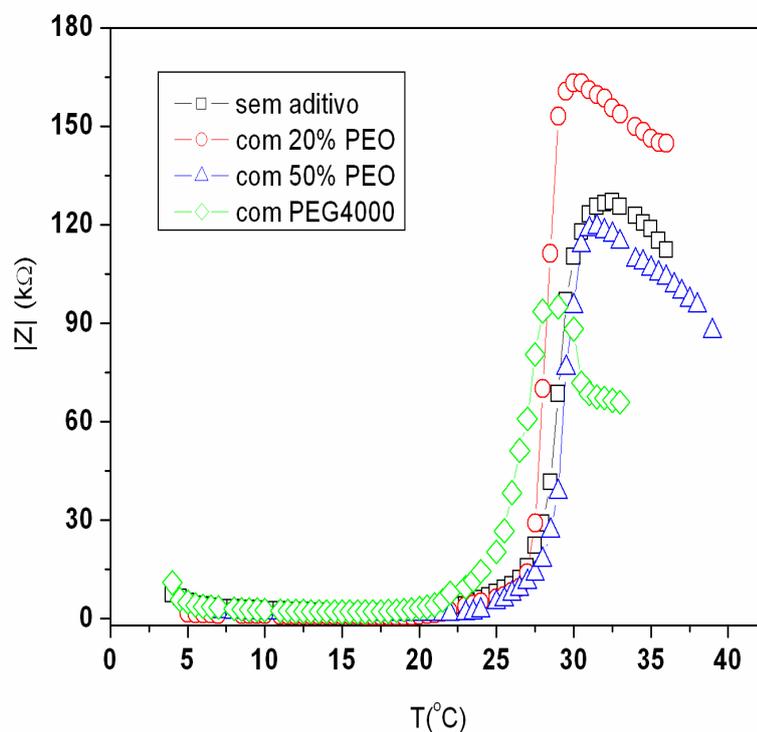


Figura 5.16: Gráfico de $|Z|$ versus temperatura para emulsões (40-40-20) com e sem aditivos.

Na fase oleosa, a interação entre canais de água permite com que a condutividade do sistema seja crescente. A partir da formação da fase aquosa, as moléculas de óleo ficam distribuídas dentro das micelas diretas isoladas sem interação considerável.

A resposta elétrica medida na frequência de 100 kHz (Fig. 5.16) indica que a fase aquosa possui derivada positiva enquanto a fase óleo é caracterizada pela variação negativa em função da temperatura dos sistemas. Com o acréscimo na temperatura (a partir de 18°C) a impedância do sistema cresce consideravelmente até o limite superior (32°C).

Esse fenômeno pode ser associado com o processo de antipercolação no qual se tem minimizado os contatos entre as moléculas responsáveis pela condução elétrica. A interação entre o surfactante e as micelas poliméricas na microemulsão faz com que os limites de temperatura, os quais regulam as transições de fase, sejam deslocados (Tab. I). Relativamente ao PEO 4000, mais hidrofílico, se tem uma diminuição na excursão da temperatura de antipercolação de 14°C para 10°C modificando o limite superior de temperatura para 28°C enquanto o inferior permanece constante.

Variação dos limites de temperatura		
	Limite inferior	Limite superior
SEM ADITIVO	18°C	32°C
COM PEG₂₀	18°C	32°C
COM PEG₅₀	22°C	31°C
COM PEG₄₀₀₀	18°C	28°C

Tabela I: Variação dos limites de temperatura para emulsões 40-40-20 com e sem aditivos.

Com o PE-b-PEO (50%PEO) o limiar inferior é deslocado para 22°C e o superior para 31°C, fazendo com que a excursão térmica para o processo diminua para 9°C. O copolímero mais hidrofóbico (PE-b-PEO (20%PEO)) não afeta os limites de temperatura para antipercolação, mas atua diretamente no aumento da variação de impedância entre o mínimo e o máximo na excursão da temperatura, garantindo com que o processo de antipercolação chegue a duas ordens de grandeza.

Dessa forma, podemos concluir que as micelas poliméricas em interação com as micelas do surfactante podem ser utilizadas para modificar as janelas de antipercolação bem como o grau com que esse processo ocorre nesses sistemas nanoestruturados, refletindo diretamente no comportamento de inversão de fase dessas emulsões.

5.3.3 Análise óptica: interação de moléculas fluorescentes com as microemulsões

Nesta seção estudamos o processo de encapsulação de moléculas fluorescentes de prova (Rodamina 6G) a partir de sua interação com as microemulsões termicamente ativadas a fim de determinar as fases dominantes em faixas específicas de temperatura.

A Rodamina 6G é um composto orgânico fluorescente da família das rodaminas usado como corante e como meio amplificador na forma de corante laser na interação com nanopartículas metálicas. Da literatura [18] se sabe que as rodaminas não fluorescem em solventes polares como a água pelo fato desses solventes serem caracterizados como facilitadores de processos agregacionais na solução, a partir da obtenção de agregados do tipo H. Fenômeno este que se mostra inverso quando o solvente é apolar, tipicamente no núcleo hidrofóbico de micelas, onde há a presença de monômeros do corante. Por serem compostas por ambos os solventes (um disperso no outro) além de possuírem a

peculiaridade de apresentar dupla inversão de fase (A-O para O-A voltando novamente a A-O), as microemulsões termicamente ativadas estudadas aqui podem ser consideradas como excelentes meios para se estudar variações abruptas no espectro de fluorescência e relacioná-las com o meio dominante e com a transição reversível dímero-monômero. Além do mais, diversas aplicações na área de bioquímica, como a análise de mudanças conformacionais de proteínas fazem proveito das progressivas mudanças na intensidade de fluorescência da rodamina 6G (acompanhadas da transição dímero-monômero) como ferramenta de análise dos dados obtidos [18]. E dessa forma, as microemulsões também podem ser utilizadas como meios para que tais reações possam acontecer.

A Fig. 5.17 mostra os espectros de fluorescência do corante adquiridos em meio aquoso, em tolueno e nas duas fases da microemulsão (A-O e O-A). As medições foram realizadas a 25°C, com exceção das medidas para a dispersão em meio O-A, em que a temperatura foi modificada para 28,5°C para induzir o surgimento da fase O-A.

Como se pode observar, tanto no meio aquoso, quanto no meio tolueno o potencial fluorescente da rodamina 6G é minimizado, devido à formação de dímeros do corante. O pico de fluorescência é maior em tolueno do que em água porque os meios apolares previnem a formação de dímeros de rodamina 6G com maior eficiência [18]. Por outro lado, esses picos característicos para esses dímeros ocorrem a um mesmo comprimento de onda de 565 nm. Em meio oleoso, o grau de agregação é então diminuído com consequente formação de monômeros dispersos em solução. Em meio polar as moléculas permanecem agregadas, sem possibilidade de fluorescência.

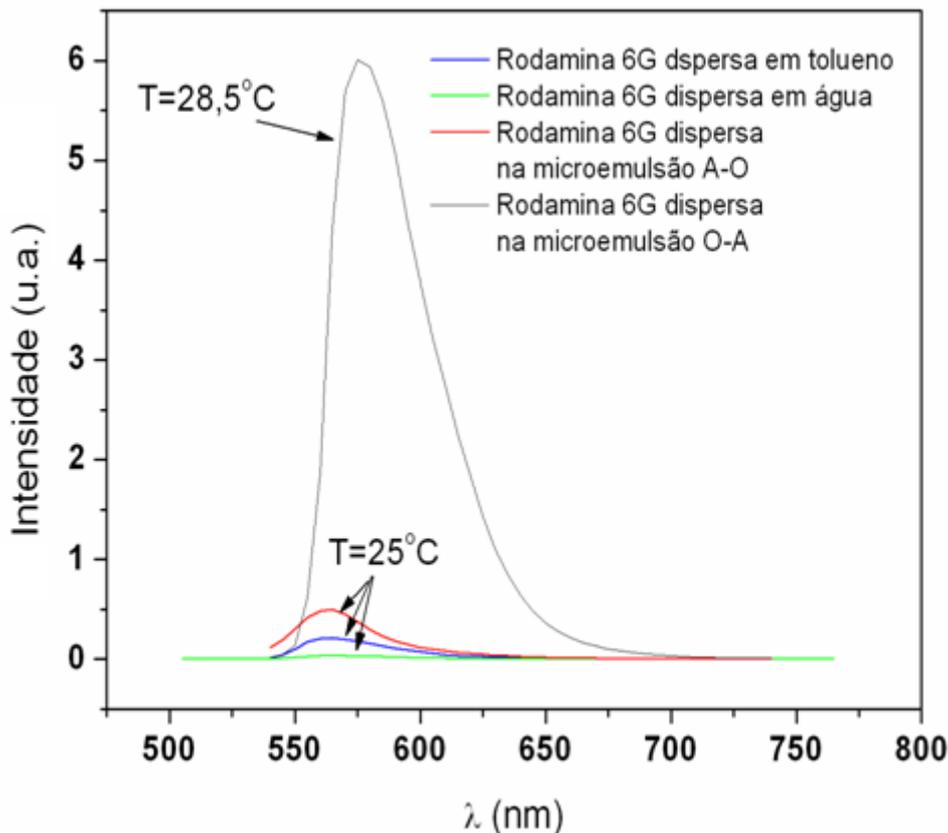


Figura 5.17: Variações no espectro de fluorescência para diferentes meios.

É importante salientar que a técnica de fluorescência nos retorna informações qualitativas de que ocorreu realmente uma transição de dímeros para monômeros, não fornecendo, no entanto, dados quantitativos [18].

Como podemos observar ainda na Fig. 5.17, quando a rodamina passa a ser dispersada no meio A-O à 25°C, se tem um aumento significativo no pico de fluorescência em relação aos picos obtidos em meio aquoso e oleoso. Como a temperatura de transição da fase A-O para a fase O-A, como vimos anteriormente, é de 26°C, podemos associar esse aumento inesperado na fluorescência com a temperatura da solução. A 25°C a transição está na iminência de ocorrer e um meio bicontínuo começa a se formar. Nesse meio, as fases A-O e O-A coexistem e isso faz com que se tenha uma possibilidade, mesmo que restrita, de potencial fluorescente do corante, uma vez que o meio O-A induz

fluorescência a partir da encapsulação de monômeros no núcleo apolar das micelas. Em 28,5°C, o meio é totalmente O-A. É justamente nesta temperatura que é observado um crescimento abrupto no pico de fluorescência com a máxima eficiência de encapsulação e um deslocamento na localização do pico para um comprimento de onda de 575 nm. Essa é uma observação bastante importante que comprova a análise dos nossos dados obtidos experimentalmente. Alterações no espectro de fluorescência, a partir de um crescimento abrupto no valor da intensidade acompanhada de um deslocamento no pico para maiores comprimentos de onda (red shift) são fortes indícios de uma transição dímero-monômero no meio [19].

Nas microemulsões, o corante fica localizado tanto no meio contínuo como no interior das gotículas suspensas. O que interfere no grau de fluorescência é justamente a presença de agregados (formação de dímeros) das moléculas do corante nos meios dominantes (água ou óleo) ou de monômeros no interior das micelas.

A partir dos espectros de fluorescência (Fig. 5.18) para a amostra (50-30-20), variando a temperatura, é possível relacionar os picos de fluorescência da rodamina 6G com o meio dominante. O corante foi utilizado como marcador na concentração molar de 0,1mM, uma vez que a formação de dímeros em solução aquosa é mais evidente a partir dessa concentração [19]. Quando o meio contínuo é formado pelo óleo, se tem a minimização da fluorescência, uma vez que predomina a existência de dímeros do corante no meio. Neste caso, as moléculas de rodamina no interior das micelas com núcleo hidrofílico, não apresentam fluorescência por estarem em contato com um meio polar, mesmo que na condição de monômeros.

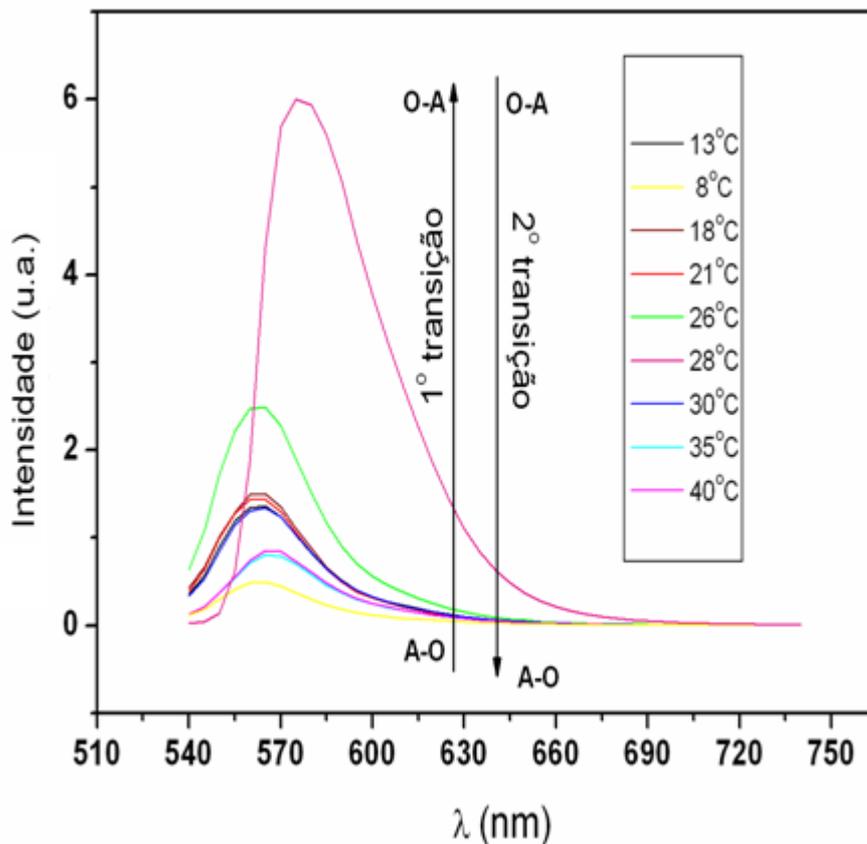


Figura 5.18: Espectro de fluorescência da Rodamina 6G (10^{-4}M) na interação com a microemulsão, variando a temperatura do sistema.

Por outro lado, quando a temperatura induz o surgimento de uma fase aquosa se tem o máximo da intensidade dessa grandeza a 28°C , com deslocamento no pico de fluorescência para 575nm , o que caracteriza a máxima eficiência de encapsulação de monômeros de rodamina 6G no núcleo hidrofóbico das micelas, e, dessa forma, maximizando o seu potencial fluorescente. Nesta fase, o meio dominante aquoso não induz fluorescência.

A partir desse estudo se tem determinado que em baixas temperaturas a fase dominante é a do óleo (emulsão do tipo água em óleo, A-O), seguida por uma fase predominantemente aquosa (O-A), voltando novamente à fase óleo (A-O) a temperaturas mais elevadas.

5.3.4 Aplicação tecnológica: Sistema Automático de Controle de Iluminação - SACI

5.3.4.1 Introdução

A expectativa gerada pelo desenvolvimento de novos produtos com base na nanotecnologia é muito grande. Os pesquisadores dessa área estão incessantemente à procura de aplicações que estejam diretamente ligadas ao ramo farmacêutico, eletrônico, biotecnológico, dentre outros. Apesar disso, ainda são poucos os produtos nanotecnológicos que saem do papel e chegam à população, principalmente devido ao custo da viabilização dos projetos que reflete diretamente no preço final do produto. Vale ressaltar que não é só no Brasil que essas idéias ainda não se tornaram parte do dia-a-dia das pessoas. No Brasil, vários produtos em escala nanométrica vêm sendo desenvolvidos, como é o caso da língua eletrônica desenvolvida pela Embrapa. Os produtos nanotecnológicos representam atualmente a fonte primária da próxima revolução industrial, maior e mais rápida do mundo, presente em nossos dias. Neste sentido, é apresentada neste trabalho uma proposta inovadora de desenvolvimento de ‘janela inteligente’, de custo relativamente baixo (se comparada com as inovações na área) que possa ser utilizada pela população em geral.

5.3.4.2 Justificativa da proposição

Na tentativa de se desenvolver um produto nanotecnológico, o SACI se mostra como promissor pela sua grande utilidade aliado a um baixo custo de produção podendo atingir o mercado consumidor em um curto intervalo de tempo (partindo do seu desenvolvimento) por ser facilmente reprodutível.

Em países tropicais, as perdas por transferência de calor para as janelas são consideráveis. O gradiente de temperatura entre as partes externa e interna do vidro chega a 20°C. Isso significa que uma quantidade apreciável de radiação migra para o interior de ambientes, causando um grande desconforto térmico além de reduzir a eficiência dos sistemas de refrigeração que climatizam o espaço interno. Uma forma usual de bloquear essa radiação é através do uso de películas, cortinas e persianas nas janelas e portas de vidro. Entre as novas tecnologias, as chamadas ‘janelas inteligentes’ configuram como potenciais substitutos desses aparatos de proteção. Essas janelas bloqueiam completamente a luz (ou somente parte dela) com um simples acionamento de um botão.

A principal diferença entre o SACI e esses concorrentes é o preço de produção do produto que reflete diretamente no preço final para o consumidor. Entre as tecnologias utilizadas para a confecção de 'janelas inteligentes' estão as de fotocromia, eletrocromia (mudam de cor quando são energizadas), cristais líquidos e termotropia (mudam de cor com a temperatura, necessitando de um grande consumo de energia para o seu funcionamento), associado ao custo elevado, como é o caso das janelas de cristal líquido que custam em média R\$ 2.600,00 o metro quadrado. Com o SACI, o consumo de energia elétrica, devido ao uso de climatizadores e similares pode diminuir

consideravelmente, já que esses equipamentos necessitarão de menor potência para estabelecer uma temperatura constante no ambiente, gerando uma grande economia.

5.3.4.3 Descrição do produto SACI

O SACI se mostra como uma nova tecnologia para janelas inteligentes baseado nas transições de fases termicamente ativadas em microemulsões devido à possibilidade de se ter uma mudança de coloração de transparente a totalmente branca ou vice-versa dependente da temperatura. Na fase transparente, a microemulsão se mostra do tipo O-A e na fase opaca, do tipo A-O (Fig. 5.19).

O protótipo consiste de uma dupla camada de vidro separada por uma solução coloidal com gotículas dispersas no meio contínuo dominante (Fig. 5.20).

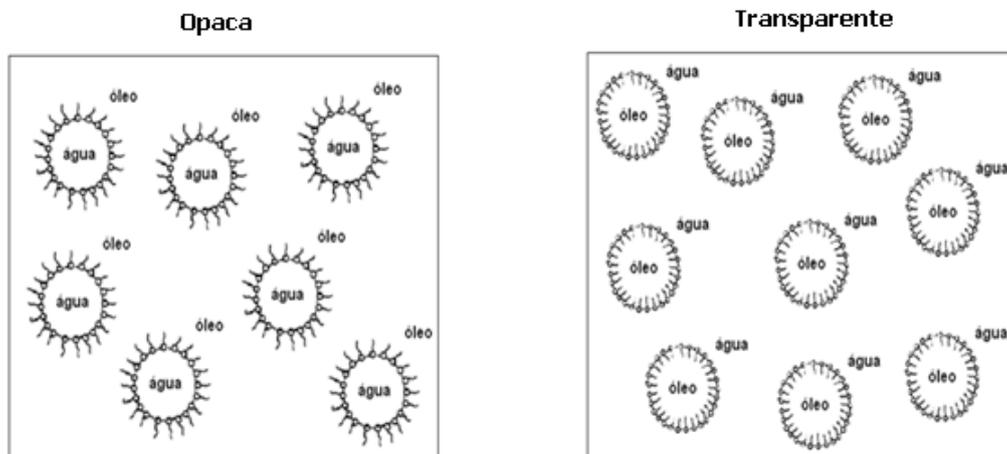


Figura 5.19: Aspecto da microemulsão termicamente ativada nas fases A-O e O-A.

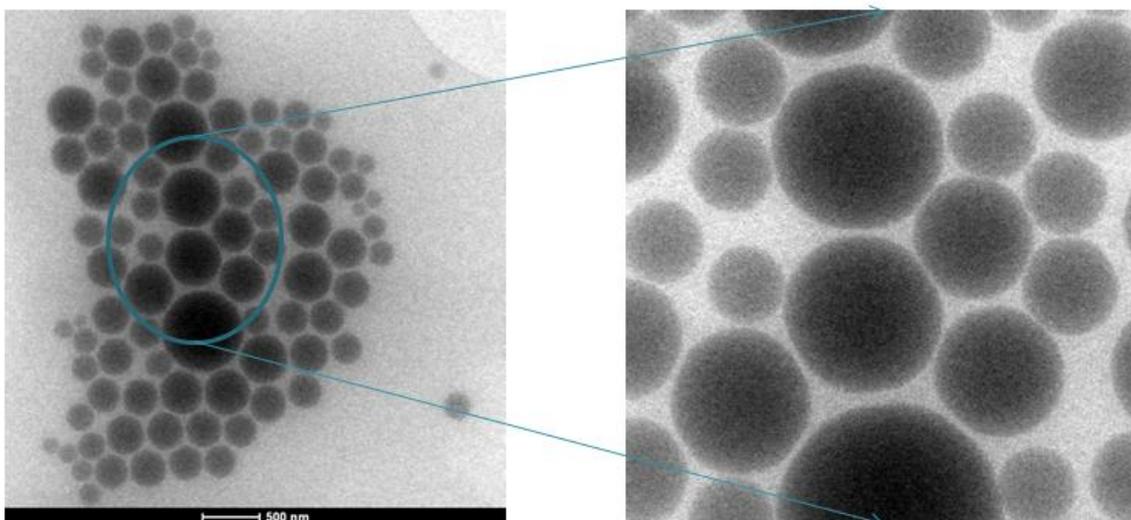


Figura 5.20: Imagem de TEM confirmando a presença das gotículas dispersas na microemulsão.

A confecção do protótipo consiste de duas etapas. A primeira trata da caracterização físico-química da microemulsão termicamente ativada a fim de torná-la totalmente reprodutível para a aplicação proposta. A formulação da microemulsão foi escolhida de modo que a análise elétrica proposta ao SACI nos retornasse a maior excursão de antipercolação termicamente ativada (Fig. 5.21), refletindo diretamente no aumento da transparência em faixas específicas de temperatura.

Vale ressaltar aqui que as formulações adequadas para que obtivéssemos uma resposta viável a que o SACI se propõe foram omitidas devido à submissão da proposta como patente junto ao Instituto Nacional de Patentes e Inovações – INPI.

O Sistema Automático de Controle de Iluminação - SACI consiste em um fluido nanoestruturado que quando aplicado como uma fina película sob o vidro tem índice de refração dependente da temperatura. Dessa forma, se tem controlada a quantidade de luz que passa por essa ‘janela inteligente’, no sentido de torná-la opaca durante a noite e nos momentos de maior temperatura durante o dia.

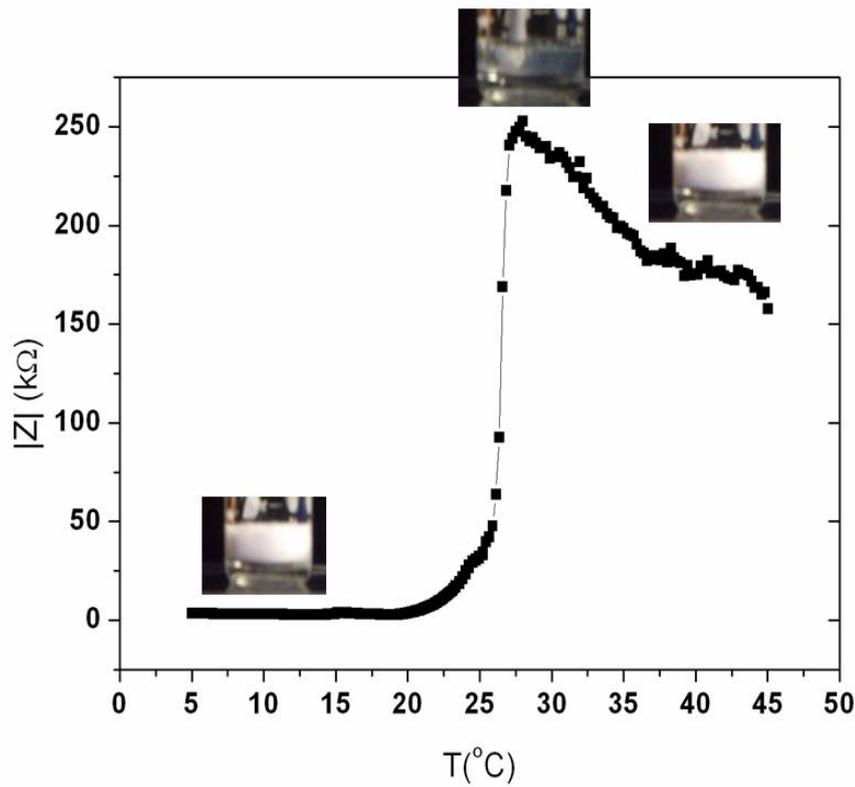


Figura 5.21 Análise elétrica da microemulsão proposta ao SACI. As inversões de fase são acompanhadas da mudança de coloração.

A partir de duas formulações que se mostraram mais promissoras se verificou valores de transmitância da luz variando de 0,1% a 90% (Fig. 5.22), da fase opaca à transparente. Existe ainda um controle externo que permite controlar a transparência da janela, fazendo-a funcionar como uma cortina eletrônica.

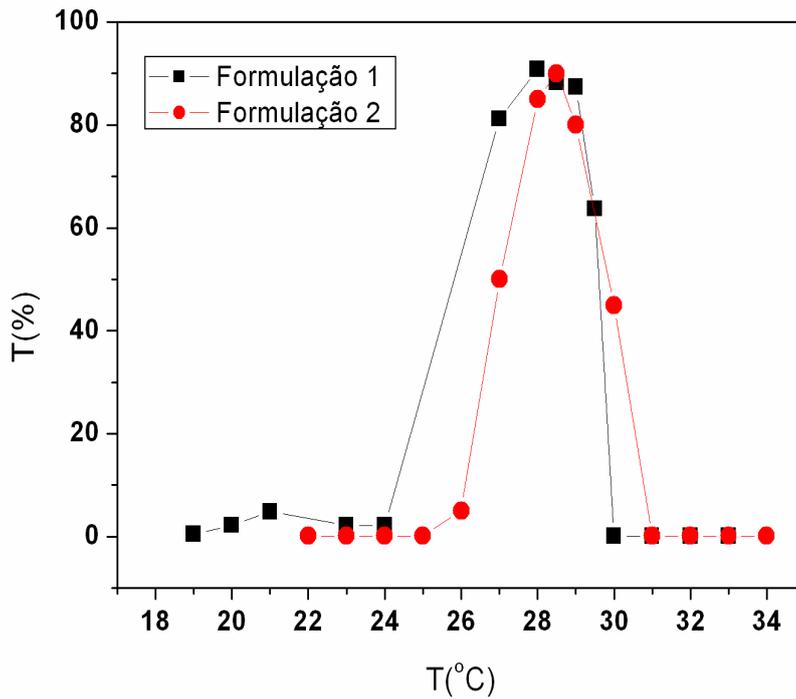


Figura 5.22: Varredura da transmitância da emulsão como função da temperatura para duas formulações a 700nm (comprimento de onda).

Em relação à segunda etapa, foi construído um reservatório de vidro (Fig. 5.23) para comportar o fluido nanoestruturado em seu interior de forma segura e com o mínimo de perdas, com aparência de uma janela convencional.

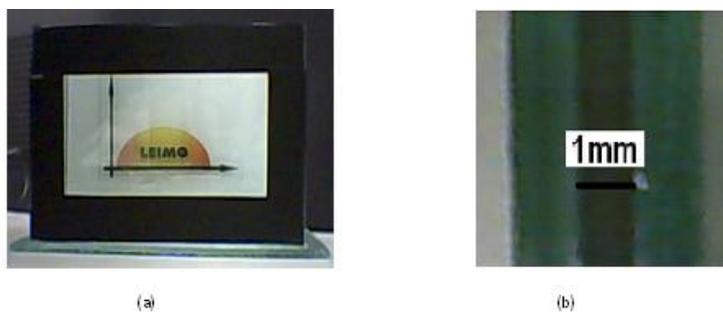


Figura 5.23: (a) Visão frontal do protótipo de teste. (b) Visão superior do protótipo de teste.

O mapeamento da mudança de coloração termicamente ativada no protótipo SACI é mostrada na (Fig. 5.24).



Figura 5.24: Mudanças na coloração do SACI como função da temperatura fornecida ao sistema.

Vale ressaltar que essa aplicação tecnológica foi premiada com o 2º lugar do Concurso Idéias Inovadoras 2009 na categoria mestrados, realizado pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia – FAPESB.

5.4 Conclusões e Perspectivas

A interação surfactante/água/óleo permite com que se tenha um balanço extremamente delicado entre meio contínuo e gotículas dispersas no meio ao ponto de controlarmos a fase dominante a partir da temperatura. O estudo das propriedades elétricas permite com que os mecanismos de antipercolação sejam detectados diretamente, o que vem a possibilitar aplicações (em andamento no nosso grupo) diversas tais como janelas óticas ou supressores de luz.

Nessa linha de pesquisa, o estudo das propriedades elétricas e ópticas associadas à implementação de marcadores fluorescentes em microemulsões permitiu com que tivéssemos um melhor mapeamento quanto às fases e distribuição de tamanhos das partículas dispersas como função da energia térmica introduzida no sistema.

Adicionalmente, a inserção de marcadores fluorescentes em sistemas do tipo emulsão termicamente ativadas se mostraram como ferramentas eficazes para a determinação do meio dominante em cada fase.

Com esse estudo foi possível estabelecer uma estreita relação entre a ciência básica e a aplicada, uma vez que a possibilidade de criação de um sistema de controle de iluminação está diretamente ligada ao estudo elétrico e óptico de microemulsões.

Como perspectiva imediata deste trabalho podemos destacar a implementação de sistemas do tipo “random lasers” com as microcavidades termicamente controláveis funcionando como microrreatores e nanopartículas metálicas como centros espalhadores, além do pedido de patente do produto SACI junto ao Instituto Nacional de Patentes e Inovações - INPI.

Referências

- [1] M. L. Johns, K. G. Hollingsworth. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 2007. 50, 51-70.
- [2] K. Bouchemal, et al. *International Journal of Pharmaceutics*, 2004. 280, 241-251.
- [3] H. Nakajima. *Industrial Applications of Microemulsions*. Nova York: Marcel Dekker, 1997.
- [4] H. M. Aliabadi, S. Elhasi, A. Mahmud. *International Journal of Pharmaceutics*, 2007. 329, 158-165.
- [5] T. N. C. Dantas, A. A. Dantas Neto; M. C. P. A. Moura. *Water Research*, 2003. 37, 2709-2717.
- [6] S. Prichanont, D. J. Leak, D. C. Stuckey. *Colloids and Surfaces A*, 2000. 166, 177-186.
- [7] B. Jakoby, A. Ecker, M. J. Vellekoop. *Sensors and Actuators A – Phys*, 2004. 115, 209-214.
- [8] B. Jakoby, M. J. Vellekoop. *Sensors and Actuators. A-Phys*, 2003. 110, 28-32.
- [9] L. M. Prince. *Microemulsions: Theory and Practice*. Nova York: Academic Press, 1977.
- [10] K. Asami. *Langmuir*, 2005. 21(20), 9032-9037.
- [11] D. Langevin. *Phys. Scripta*, 1986. 13, 252-258.
- [12] S. P. Moulik, B. K. Paul. *Adv. Colloid. Interfac*, 1998. 78, 99-195.
- [13] K. Krauel, et al. *Journal of Control Release*, 2005. 106, 76-87.
- [14] R. Aboofazeli, et al. *Am. Assoc. Pharm. Sci*, 2000. 2, 1-13.
- [15] Q. Chen, et al. *Journal of Colloids and Interface Science*, 2007. 308, 491-499.
- [16] H. P. de Oliveira, et al. *Colloids and Surfaces A*, 2005. 3, 257.

- [17] H. P. de Oliveira, et al. *Journal of Colloids and Interface Science*, 2006. 444, 303.
- [18] D. Toptygin, et al. *Chemical physics letters*, 1997. 277, 430-435.
- [19] T. P. P. Sabaris. *Estudo das propriedades Ópticas e Térmicas dos Xerogéis de Sílica Dopados com Rodamina 6B*. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual Paulista, 2006.

Conclusões Gerais

A preparação e caracterização de sistemas nanoestruturados baseados em sistemas coloidais e misturas óleo/água estabilizadas por surfactantes representou a principal temática desenvolvida neste trabalho.

A aplicação da espectroscopia de impedância elétrica associada a técnicas de fluorescência, absorção na região do UV-vis, microscopia de transmissão eletrônica e potencial Zeta/tamanho de partículas permitiu com que processos agregacionais como a micelização fossem convenientemente mapeados assim como os demais mecanismos de inversão de fase termicamente ativados.

No estudo dos processos agregacionais em blocos de copolímeros de polietileno/polietileno óxido não apenas a formação de micelas mas também as demais transições para estruturas do tipo HPC e para fases lamelares foram equivalentemente caracterizadas, a partir de flutuações bem definidas na taxa de variação da resposta elétrica no regime de baixas frequências (acima do limite de frequências relativa à polarização de eletrodos).

No que se refere ao estudo de microemulsões termicamente ativadas conseguimos desenvolver uma linha de pesquisa que seguiu desde a preparação de emulsões com diferentes composições e conseqüentemente diferentes temperaturas críticas, passando pela caracterização elétrica e óptica - quando foi possível aplicar a regra de Maxwell-Garnett, estabelecendo a fase dominante na emulsão - e chegando à implementação do Sistema Automático de Controle de Iluminação (SACI) cuja concepção sob forma de protótipo foi adequadamente testada. A interação de sistemas nanoestruturados na interface água-óleo mostrou ser uma importante aplicação para criação de microdomínios para alojamento de moléculas de interesse, como os marcadores

fluorescentes (em especial a rodamina 6G). Resultados preliminares mostraram ser possível controlar o grau de agregação da rodamina 6G e conseqüentemente o nível de fluorescência do material como função da temperatura e da conformação das micelas (diretas ou invertidas).

A possibilidade que surge como perspectiva imediata deste trabalho é a implementação de sistemas com fluorescência exacerbada do tipo “random lasers” com as microcavidades termicamente controláveis funcionando como microrreatores e nanopartículas metálicas como centros espalhadores.

Em suma, podemos concluir que da proposta inicial para este trabalho, o estudo da física básica de sistemas padrão da matéria frágil nos conduziu ao desenvolvimento de importantes aplicações, abrindo perspectivas para outras linhas de pesquisa futuras, o que comprova a fertilidade do trabalho desenvolvido na dissertação.

Produção Científica Decorrente da Dissertação

1. ARAUJO, E. S.; J. Rieumont ; H. P.de Oliveira . Percolation processes in nanocomposites of polyethylene-b-polyethylene oxide/ conducting polymers and carbon black. 2009. XXXII Encontro de Física da Matéria Condensada, Águas de Lindóia-SP.
2. H. P.de Oliveira; ARAUJO, E. S. ; J. Rieumont ; Clara Nogueiras. Phase transitions in aqueous solutions of polyethylene-b-polyethylene oxide copolymer. 2009. XXXII Encontro de Física da Matéria Condensada, Águas de Lindóia-SP.
3. ARAUJO, E. S.; S. V. de Lima; H. P.de Oliveira . Electrical analysis of phase inversion in systems water-oil-surfactant. 2009. XXXII Encontro de Física da Matéria Condensada, Águas de Lindóia-SP.
4. ARAUJO, E. S.; S. V. de Lima; H. P.de Oliveira. Inversões de Fase Termicamente Induzidas em Emulsões Medidas por Espectroscopia de Impedância Elétrica. 10º Congresso Brasileiro de Polímeros, Foz do Iguaçu-PR.
5. H. P.de Oliveira; ARAUJO, E. S.; J. Rieumont; Clara Nogueiras. Electrical Impedance Spectroscopy Investigation of Phase Transitions in Low Molecular Weight Amphiphilic Block-Copolymers. 2009. (Apresentação de Trabalho/Congresso). 10º Congresso Brasileiro de Polímeros, Foz do Iguaçu-PR.
6. ARAUJO, E. S.; H. P.de Oliveira. Desenvolvimento de Sistemas Inteligentes de Controle de Iluminação à Base de Microemulsões. 2009. XXVII Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, Belém-PA.
7. ARAUJO, E. S.; H. P.de Oliveira. Efeito da Adição de Blocos de Copolímeros em Microemulsões Termicamente Ajustáveis. 2009. XXVII Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, Belém-PA.
8. ARAUJO, E. S.; H. P. de Oliveira; J. Rieumont; Clara Nogueiras. Análise de Transições de Fase no Copolímero PE-b-PEG (50%PEO) de Baixo Peso Molecular Por Espectroscopia de Impedância Elétrica. 2009. XXVII Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, Belém-PA.
9. ARAUJO, E. S.; J. J. Rodrigues Jr.; H. P.de Oliveira. Uso de Marcadores Fluorescentes no Estudo de Transições de Fase Termicamente Ativadas em Microemulsões. 2009. XXVII Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, Belém-PA.
10. ARAUJO, E. S.; H. P.de Oliveira . Transições de Fase em Microemulsões: Uma Abordagem Não-convecional. 2009. XXVII Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, Belém-PA.
11. ARAUJO, E. S. ; H. P.de Oliveira . Uso da Técnica de Espectroscopia de Impedância no Estudo de Polímeros Condutores. 2008. I Encontro Baiano de Física, Ilhéus-BA.
12. ARAUJO, E. S. ; H. P.de Oliveira ; J. Rieumont. Processos de Transporte Elétrico e Percolação em Compósitos de Poli(fluoreto de vinilideno) / Cobre Metálico. 2008. XXVI Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, Recife-PE.

Premiações

2º lugar no Concurso Idéias Inovadoras 2009 na Categoria Mestrados, com o invento intitulado: Sistema Automático de Controle de Iluminação – SACI. Realização: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia – FAPESB.

Seleção para escolas de aperfeiçoamento em nanotecnologia:

- 1- Escola Sobre Recentes Avanços em Nanotecnologia, Biofotônica e Suas Aplicações Biológicas. Recife, Brasil. Realização: Centro Brasil Argentina de Nanotecnologia - CBAN.
- 2- Escuela Argentina de Nanotecnología y Medicina Regenerativa. La Plata, Argentina. Realização: Centro Brasil Argentina de Nanotecnologia - CBAN.
- 3- Escola de Nanomateriais Multifuncionais. Rio de Janeiro, Brasil. Realização: Centro Brasil Argentina de Nanotecnologia - CBAN.