



UNIVERSIDADE FEDERAL DE
PERNAMBUCO

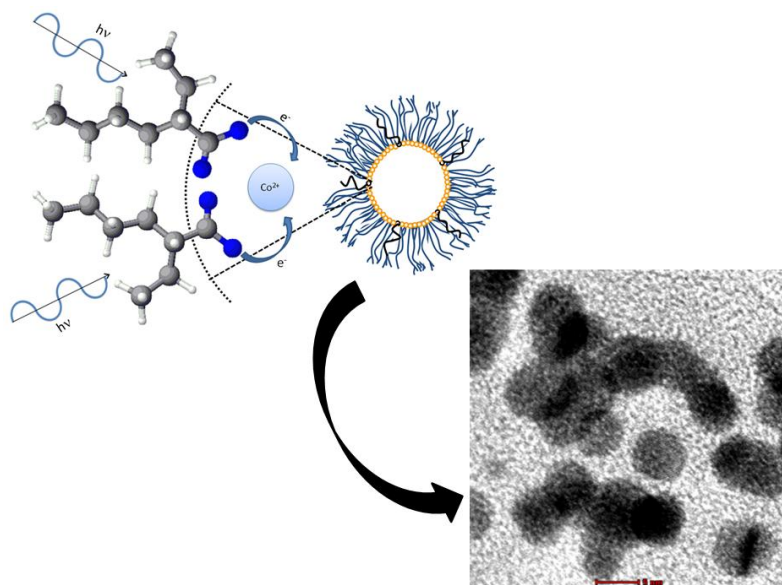
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA
NATUREZA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL

Programa de Pós-Graduação em Química

Tese de Doutorado

Surfatantes fotorreativos para síntese de nanopartículas



RODRIGO JOSÉ DE OLIVEIRA

RECIFE

2012

RODRIGO JOSÉ DE OLIVEIRA

Surfatantes fotorreativos para síntese de nanopartículas

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco como um dos requisitos à obtenção do título de Doutor em Química.

Área de Concentração: Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. André Galembeck

Co-Orientador: Prof. Dr. Marcelo Navarro

RECIFE

2012

Catálogo na fonte
Bibliotecário Vimário Carvalho da Silva, CRB 4-1204.

Oliveira, Rodrigo José de.

Surfatantes fotorreativos para síntese de nanopartículas. / Rodrigo José de Oliveira. –
Recife: O autor, 2012.
xiii, 134 f.: fig. tab.

Orientador: Dr. André Galembeck.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Química, 2012.
Inclui bibliografia e anexo.

1. Nanotecnologia. 2. Nanopartículas. 3. Surfatantes fotorreativos. 4. Micelas
invertidas. 5. Sans. I. Galembeck, André (orientador). II. Título.

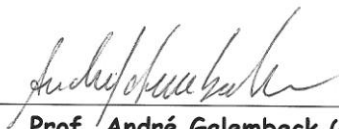
620.5

(22. ed.)

FQ 2012-012

Tese submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Doutor em Química.

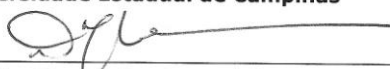
Aprovada:



Prof. André Galembeck (Orientador)
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco



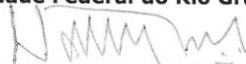
Prof. Watson Loh
Instituto de Química
Universidade Estadual de Campinas



Profª. Daniela Maria do Amaral Ferraz Navarro
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco



Profª. Tereza Neuma de Castro Dantas
Departamento de Química
Universidade Federal do Rio Grande do Norte



Prof. Walter Mendes de Azevedo
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

"Surfatantes fotorreativos para síntese de nanopartículas"

Por

Rodrigo José de Oliveira

Departamento de Química Fundamental
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Universidade Federal de Pernambuco
Recife - PE - Brasil
05 de Março de 2012

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof^o Dr. André Galembeck, orientador, pela liberdade de trabalho e apoio fornecidos durante este período.
- Ao Prof. Dr. Marcelo Navarro, co-orientador, pelo suporte quando necessário em vários aspectos.
- Ao Prof. Dr. Julian Eastoe, da *University of Bristol*, pela calorosa acolhida em seu grupo e fundamental apoio durante o estágio *sandwich*.
- Ao Prof. Dr. Watson Loh, IQ-UNICAMP, por ter me recebido em seu laboratório.
- Ao Laboratório de Microscopia e Microanálise do CETENE.
- Aos colegas da pós-graduação por tornar este período mais saudável mentalmente.
- Aos colegas de Bristol. Meu preconceito quanto aos ingleses diminuiu bastante, mas não é nulo ainda.
- Aos colegas do CHICO, do Lab. Química do Estado Sólido e aos colegas do LESO.
- Aos meus familiares pela compreensão.
- Aos colaboradores da secretaria da Pós-Graduação em Química.
- Aos colaboradores da Central Analítica.
- Ao CNPq pela Bolsa.
- À CAPES pelo PROCAD.
- À RENAMI pelos financiamentos.
- À Merck-Southampton pelo apoio financeiro na compra de reagentes e participação em congressos.

RESUMO

Uma nova classe de surfatantes, chamados fotorreativos (PRS) é apresentada aqui. Estes são anfífilos que podem atuar como precursores em reações fotoquímicas para a síntese de nanopartículas metálicas e de óxidos. Nesta tese foram estudados os seguintes PRSs: 2-etilhexanoato de cobalto (II), $\text{Co}(\text{EH})_2$; 2-etilhexanoato de bismuto (III), $\text{Bi}(\text{EH})_3$; 2-etilhexanoato de ferro (III), $\text{Fe}(\text{EH})_3$ e o 2-etilhexanoato de Manganês (II), $\text{Mn}(\text{EH})_2$. As micelas invertidas destes PRSs foram estudadas por viscosidade e espalhamento de nêutrons a baixo ângulo, SANS. Foi verificado que, quando dispersos em hidrocarbonetos como o heptano, estes PRSs formam agregados pequenos com números de agregação entre 3 e 7. Da mesma forma, micelas invertidas mistas de PRS e aerosol-OT (AOT) foram estudadas por viscosimetria, condutividade e SANS. A adição do PRS no sistema misto em heptano não levou a consideráveis mudanças na estrutura micelar, mas em ciclohexano há um aumento na curvatura das micelas, fato atribuído à baixa penetração das moléculas do solvente no filme interfacial e ao efeito de blindagem das repulsões eletrostáticas entre os grupos polares. O efeito da quantidade de PRS em relação a AOT foi estudado por SANS, e observou-se que o aumento da curvatura está diretamente ligada à valência do contra-íon do PRS. Nestes sistemas, a excitação da banda de transferência de carga metal-ligante, LMCT, leva a uma transferência de elétrons do PRS para seu respectivo contra-íon, promovendo a geração de nanopartículas metálicas e de óxidos metálicos nas micelas invertidas. Neste trabalho, é apresentada a prova do conceito do uso de PRS como precursor na síntese fotoquímica de nanopartículas inorgânicas aproximadamente monodispersas. Foram obtidas nanopartículas de Co_3O_4 e Bi em altas concentrações (10^{-2} M) pela irradiação das micelas invertidas com luz UV sem a presença de agentes redox ou outras moléculas. O método também se mostrou eficaz para a síntese de óxido de ferro, óxido de cério e óxido de manganês. Estes resultados demonstram que estes sistemas são uma nova abordagem na síntese de nanomateriais em sistemas auto-ordenados fotossensíveis, representando uma rota limpa, direta e simples para síntese de materiais.

Palavras-chave: *Surfatantes fotorreativos, micelas invertidas, SANS, nanopartículas.*

ABSTRACT

A new class of surfactants, called photo-reactive surfactants (PRS) is presented here. These are amphiphiles that can act as precursors in photochemical reactions. In this thesis the following PRSs were studied: cobalt (II)-2-ethylhexanoate, Co(EH)_2 , bismuth (III)-2-ethylhexanoate, Bi(EH)_3 , iron (III)-2-ethylhexanoate, Fe(EH)_3 and manganese (II)-2-ethylhexanoate, Mn(EH)_2 . The reverse micelles of PRSs were studied by viscosity and small angle neutron scattering, SANS. It was found that these PRSs tend to aggregate when dissolved in hydrocarbons such as heptane with small aggregation numbers between 3 and 7. Similarly, mixed reverse micelles of PRS and aerosol-OT (AOT) were studied by viscosimetry, conductivity and, SANS. The PRS addition in heptane in the mixed system did not lead to significant changes in the micellar structure, but in cyclohexane there an increased curvature occurred, due to the low penetration of the solvent molecules in the interfacial film and the screening effect of electrostatic repulsions between the polar groups. The effect of the amount of PRS per AOT was studied by SANS, and it was observed that the curvature increase is directly related to the valence of the PRS counter ion. In these systems, ligand-to-metal charge transfer band, LMCT, promotes the generation of metal nanoparticles and metal oxides in reverse micelles. In this work, we present the proof of concept of the use of PRSs as precursors in photochemical synthesis of nearly monodisperse inorganic nanoparticles. Co_3O_4 nanoparticles and Bi were obtained at high concentrations (10^{-2} M) by irradiating simple reversed micelles in the absence of redox agents or other molecules. The method also proved effective for the synthesis of iron oxide, cerium oxide and manganese oxide. These results demonstrate that these systems are a new approach in the synthesis of nanomaterials in self-assembled photosensitive, representing a clean route, straightforward and simple for materials synthesis.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura molecular do surfatante AOT. Legenda: azul: carbono; vermelho: oxigênio; amarelo: enxofre e cinza: sódio. Os hidrogênios estão implícitos.	5
Figura 2: Estruturas moleculares de surfatantes classificados de acordo com a carga do grupo polar.	6
Figura 3: Tensão superficial ((a) e (c)) e isotermas de adsorção ((b) e(d)) para surfatantes e líquidos-iônicos surfatantes. TMA: tetrametil amônio; TEA: tetraetil amônio; TPA: tetrapropil amônio; DS: dodecil sulfato; TC: derivado do AOT com três cadeias (Adaptado de [7]).	9
Figura 4: Propriedades de uma solução de dodecil sulfato de sódio em função da concentração do surfatante (adaptado de [2]).	10
Figura 5: Diagrama de fase esquemático de um sistema água-óleo-surfatante mostrando diversas microestruturas possíveis (adaptado de [12]).	12
Figura 6: Prisma de fase, utilizado para descrever o comportamento de um sistema ternário sob pressão constante.	17
Figura 7: Diagramas de fase ternários água (W), óleo (O), surfatante (S) a três temperaturas diferentes. L2 representa a região monofásica da microemulsão água em óleo. P é o ponto crítico e X representa uma composição ternária fixa (adaptado de [22]).	17
Figura 8: Diagrama de fase ternário AOT/ciclohexano/água. L2: fase transparente de microemulsão. I2: fase transparente viscosa isotrópica. 2 ϕ : região bifásica. LM: linha de diluição de ciclohexano para w=10. (adaptado de [22]).	18
Figura 9: Representação da classificação de Winsor. A) Winsor I. B) Winsor III. C) Winsor II. D) Emulsão homogênea. E) Winsor IV. (Adaptado de [26])	19
Figura 10: Esquema para um experimento de espalhamento (adaptado de [1]).	20
Figura 11: Relações geométricas nos experimentos de espalhamento. a) Diferença de fase entre dois pontos espalhadores relacionados espacialmente pelo vetor posição $\underline{r}$. A radiação incidente e espalhada possuem vetores de onda $\underline{k}_0$ and $\underline{k}_s$, respectivamente. (b) Determinação do vetor de espalhamento $\underline{Q} = \underline{k}_s - \underline{k}_0$	25
Figura 12: Representação esquemática do fator de forma da partícula $P(Q,R)$ e fator de estrutura $S(Q)$ para interações atrativas e repulsivas, e suas contribuições para a intensidade de espalhamento $I(Q)$ (adaptado de [1]).	28
Figura 13: Diagrama de Coordenada de reação para reações “escuras” e fotoquímicas.	31
Figura 14 Dispersões de nanopartículas de prata obtidas por irradiação por LED de diferentes comprimentos de onda (Adaptado da ref [35]).	33
Figura 15: Imagem de TEM (esq) e distribuição de tamanho (dir) de nanopartículas de Pt obtidas fotoquimicamente (adaptado de ref [38]).	33
Figura 16: Diagrama de fase do sistema AOT/Iso-Octano/Água. rev mic: micelas invertidas; rev hex: fase hexagonal invertida; cub: fase cúbica; lam: fase lamela (adaptado da ref [34]).	39
Figura 17: Modelo esquemático para a formação de nanopartículas em microemulsões (adaptado de [62]).	40
Figura 18: Imagem de microscopia eletrônica de varredura de sílica estruturada obtida em microemulsão (adaptada da ref [66]).	41
Figura 19: Esquema da síntese de redes de Pt em coloides de associação (adaptada da ref [67])	41
Figura 20: Imagem de TEM de redes de Pt obtidas em estruturas bicontínuas de coloides de associação (Adaptada da ref [67])	42
Figura 21: Imagens de TEM que mostram a transferência de forma das microemulsões para as partículas de Cu (Adaptada da ref [68])	42

Figura 22: Imagem de TEM de nanopartículas de Cu formadas em microemulsões esféricas (Adaptada da ref [68])	43
Figura 23: Nanopartículas de paládio (esquerda) formadas em micelas sob irradiação e distribuição de tamanho (direita) das mesmas (Adaptada da ref [74]).....	44
Figura 24: Imagem de uma cela de condutividade extraída de http://2.imimg.com/data2/NE/FC/MY-2175649/conductivity-cell-250x250.jpg	52
Figura 25: Viscosidade relativa do NaEH em água. Em destaque os dados em escala linear.	55
Figura 27: Termograma do $\text{Co}(\text{EH})_2$ sintetizado por 12 h, via rota hidrotermal.....	56
Figura 28: Espectro de Infravermelho do $\text{Co}(\text{EH})_2$	57
Figura 29: Fotografia de uma solução de $\text{Co}(\text{EH})_2$ em n-heptano.	58
Figura 30: Variação da viscosidade cinemática em função da concentração do $\text{Co}(\text{EH})_2$ em n-heptano. Destaque: mesmo gráfico em escala linear.	59
Figura 31: Dados de contraste de solvente obtidos no difratômetro D22, ILL, para os surfatantes fotorreativos descritos no gráfico.	60
Figura 32: Dados de espalhamento para um contraste de solvente dos PRSs $\text{Co}(\text{EH})_2$, $\text{Fe}(\text{EH})_3$, $\text{Bi}(\text{EH})_3$ e $\text{Mn}(\text{EH})_2$. Gráfico apresentado na escala log-log para cálculo da dimensão fractal D	61
Figura 33: Gráficos de Guinier para os PRSs indicados nos gráficos. Os raios de giro e o valor máximo de Q na região de Guinier são mostrados nos gráficos.	63
Figura 34: Gráficos lineares de Porod. Os ajustes lineares na região de Porod fornecem os parâmetros A e B para o cálculo da área superficial por surfatante e o <i>background</i>	65
Figura 35: Análise de Porod para os PRSs descritos em cada gráfico. Os raios obtidos para as esferas estão descritos nos gráficos.	67
Figura 36: Ajuste dos dados obtidos em D-22 de SANS com o modelo elipsoidal e estrutura de esfera rígida. O fator de forma $P(Q)$ e o fator de estrutura $S(Q)$ estão explícitos nos gráficos.	69
Figura 37: Ajuste não linear dos dados de SANS para o $\text{Co}(\text{EH})_2$, $\text{Bi}(\text{EH})_3$ e $\text{Mn}(\text{EH})_2$ utilizando o modelo de esferas rígidas.	70
Figura 38: Linha de diluição aquosa para o sistema $[\text{AOT}]=0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Co}(\text{EH})_2] = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ em heptano.	75
Figura 39: Relação entre a fração volumétrica da fase dispersa obtida pela equação de Guth-Simha e o parâmetro w	77
Figura 40: Relação entre o raio da gotícula e o parâmetro w	78
Figura 41: Relação entre o número de agregação e o parâmetro w	79
Figura 42: Dependência entre a área do grupo polar e o fator w	80
Figura 43: Gráfico da viscosidade reduzida em função da fração volumétrica da fase dispersa.	81
Figura 44: Comportamento viscosimétrico e condutivimétrico do sistema $\text{AOT}/\text{Co}(\text{EH})_2/\text{H}_2\text{O}/\text{n-heptano}$ em uma linha de diluição de composição 0,1M AOT e 0,01M $\text{Co}(\text{EH})_2$	82
Figura 45: Derivada da condutividade em função de w , onde o máximo pode ser atribuído ao aparecimento de água livre no caroço micelar.	83
Figura 46: Dados de contraste de caroço e ajustes (—) a um modelo de esferas polidispersas com distribuição de Schultz para microemulsões $\text{AOT}/\text{Co}(\text{EH})_2/\text{heptano}/\text{D}_2\text{O}$. $[\text{AOT}] = 0.10 \text{ M}$ e $[\text{Co}(\text{EH})_2] = 0.01 \text{ M}$. Dados em baixo- Q para $w = 0, 2, 4, 6$, foram ruidosos devido à baixa intensidade, portanto foram removidos.	84
Figura 47: Lei de crescimento, raio do caroço aquoso vs w para AOT e $\text{AOT}/\text{Co}(\text{EH})_2$. Estes valores de raio do caroço aquoso foram obtidos da análise dos dados de SANS pelo ajuste não linear com o modelo esférico.	86

Figura 48: Lei de crescimento para o sistema AOT/Co(EH) ₂ /H ₂ O/n-heptano com dados obtidos pela análise de Guinier.....	87
Figura 49: Relação entre o número de agregação e w obtida pela análise de dados de SANS..	88
Figura 50: Gráfico de Porod para o sistema AOT/Bi(EH) ₃ w=12. O valor obtido para a área do grupo polar foi 26 Å ² , sendo o mesmo para o grupo hidroxila, um valor não realístico..	90
Figura 51: Dados de SANS para o Co(EH) ₂ , Bi(EH) ₃ , Fe(EH) ₃ e Mn(EH) ₂ com seus respectivos ajustes não lineares com modelo de esferas. Ao lado de cada gráfico de SANS, a relação entre raio do caroço e grau de hidratação com sua lei de crescimento micelar.	91
Figura 52: Dados de SANS para sistemas AOT/PRS com diferentes razões molares AOT:PRS. Os ajustes não lineares utilizando o modelo de elipses correspondem às linhas.....	94
Figura 53: Acompanhamento da reação fotoquímica em micelas de Co(EH) ₂ em n-heptano por espectroscopia de absorção (esq.) e imagem da solução de Co(EH) ₂ em n-heptano e da dispersão coloidal de óxido de cobalto ao final da reação (dir.).....	97
Figura 54: Imagem de TEM das nanopartículas de óxido de cobalto (esq.) e imagem de alta resolução de uma nanopartícula onde se podem observar planos atômicos 400 (2,1 Å) (dir.).	97
Figura 55: Acompanhamento da reação fotoquímica de formação do óxido de cobalto em micelas invertidas mistas AOT/Co(EH) ₂ /heptano para w=0,8 (esq.). Espectros de absorção UV-Vis para diferentes graus de hidratação como indicados no gráfico (dir)..	99
Figura 56: Imagens de TEM das nanopartículas de óxido de cobalto formadas em microemulsão com w = 0,8 (esq.). Imagem de alta resolução com observação dos planos atômicos 331 (2,3 Å) (dir.).	100
Figura 57: Padrões de difração de raios-X para as nanopartículas de óxido de cobalto antes e após o tratamento térmico.....	101
Figura 58: Evolução temporal do espectro de absorção no UV-Vis do sistema misto AOT/Bi(EH) ₃ em função do tempo de irradiação no UV.	101
Figura 59: Imagem de TEM das nanopartículas de bismuto formadas fotoquimicamente em um sistema misto AOT/Bi(EH) ₃	102
Figura 60: Absorção em função do tempo do 2-etilhexanoato de Cério sob irradiação.	103
Figura 61: Imagem de TEM das nanopartículas formadas pela irradiação do sistema Fe(EH) ₃ /AOT/Heptano. À direita encontra-se a variação no espectro de absorção.....	103

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Relação entre o CPP e a forma da fase gerada como colóide de associação.....	36
Tabela 2: Relações entre o raio de giro (R_g) de uma partícula e seu raio médio (R). Para cilindros L é o comprimento do cilindro.	62
Tabela 3: Valores máximos de Q^2 para análise de Guinier, raios de giro (R_g) e raio da partícula, R	63
Tabela 4: Área da parte apolar dos surfatantes nas micelas invertidas em D-ciclohexano. Raios iônicos obtidos em [113].	65
Tabela 5: Valores calculados para os fatores de escala (S_f) das micelas invertidas dos PRS descritos na tabela em D-ciclohexano. [PRS]=0,1 M.....	68
Tabela 6: Raio principal da elipse (R), razão de aspecto (X), fração volumétrica (ϕ) e fator de escala (S_f) dos sistemas micelares invertidos com PRSs em D-ciclohexano obtidos por ajuste dos dados de SANS com um modelo elipsoidal com estrutura de esferas rígidas.	70
Tabela 7: Raio da esfera (R), polidispersão (σ), fração volumétrica (ϕ) e fator de escala (S_f) dos sistemas micelares invertidos com PRSs em D-ciclohexano obtidos por ajuste dos dados de SANS com um modelo esférico com estrutura de esferas rígidas.....	71
Tabela 8: Números de agregação, N_{ag} , calculados para cada PRS conforme descrito no texto.	73
Tabela 9: Valores da área seccional do grupo polar a_h , comprimento da parte hidrofóbica l_c e volume da parte hidrofóbica V_c para cálculo do CPP.....	74
Tabela 10: Área do grupo polar, a_h , raio da micela invertida seca, R_0 , volume do grupo polar, v_h , e raio do grupo polar, r_h , obtidos da análise dos dados de SANS.	87
Tabela 11: Parâmetros estruturais dos sistemas AOT/PRS em ciclohexano obtidos por SANS (contraste de caroço D_2O) com ajuste não linear dos dados utilizando modelo de esferas com fator de estrutura de esferas rígidas.	92
Tabela 12: Dados estruturais dos sistemas AOT/PRS obtidos com ajuste não linear de um modelo de elipses.	95

LISTA DE ABREVIATURAS

AOT	Bis 2-etilhexil sulfosuccinato de sódio
NaEH	2-etilhexanoato de sódio
Co(EH) ₂	2-etilhexanoato de cobalto (II)
Mn(EH) ₂	2-etilhexanoato de manganês (II)
Fe(EH) ₃	2-etilhexanoato de ferro (III)
Bi(EH) ₃	2-etilhexanoato de bismuto
LMCT	Banda de transferência de carga ligante-metal
CTAB	Brometo de cetil trimetil amônio
I(Q)	Intensidade de espalhamento de nêutrons
P(Q)	fator de forma
S(Q)	fator de estrutura
PRS	surfatante fotorreativo
CPP	parâmetro de empacotamento crítico

SUMÁRIO

1	APRESENTAÇÃO	1
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	2
2.1	Superfícies e Interfaces.....	2
2.1.1	Tipos de Interfaces.....	2
2.1.2	Tensão Superficial	3
2.1.3	Estrutura Molecular de Surfatantes.....	5
2.1.4	Tensão Superficial de Soluções de Surfatantes	6
2.2	Micelas	8
2.2.1	Propriedades de Soluções de Surfatantes.....	10
2.2.2	Estrutura Molecular e a Formação de Micelas	11
2.2.2.1	Formação de Agregados.....	11
2.2.2.2	Estrutura Micelar.....	11
2.2.3	Solubilização	12
2.2.4	Fatores que Afetam a CMC	13
2.3	Aplicações de Surfatantes	13
2.3.1	Molhabilidade.....	13
2.3.2	Detergência.....	14
2.3.3	Emulsificação	14
2.3.4	Recuperação de petróleo.....	14
2.4	Microemulsões.....	15
2.4.1	O Trabalho Seminal de Schulman	15
2.4.2	Comportamento de fase.....	16
2.4.2.1	Regra das fases.....	16
2.4.3	A Classificação de Winsor.....	18
2.4.4	Espalhamento de Nêutrons a Baixo Ângulo (SANS)	19
2.4.4.1	Nêutrons.....	20
2.4.4.2	Fontes de Nêutrons.....	22
2.4.4.3	Teoria do espalhamento	23
2.4.4.4	Espalhamento de nêutrons por agregados micelares	27
3	LITERATURA E ESTADO DA ARTE	28
3.1	Fotoquímica em materiais	28
3.1.1	Fotoquímica.....	28
3.1.2	Síntese fotoquímica de materiais	32
3.2	Colóides de associação na síntese de materiais.....	34
3.3	Fotoquímica em colóides de associação para síntese de materiais	43
4	HIPÓTESE.....	47
5	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	48
5.1	Reagentes	48
5.2	Preparação das micelas	48
5.3	Síntese do Co(EH)₂.....	49
5.4	Síntese Fotoquímica de Co₃O₄ e Bi.....	49
5.5	Espalhamento de nêutrons em baixo ângulo (SANS)	50
5.6	Viscosidade e condutividade	51
5.7	Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e difração de raios-X (XRD).....	52

6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
6.1	2-etilhexanoato de sódio (NaEH)	54
6.1.1	Concentração micelar crítica (cmc)	54
6.2	Micelas Invertidas.....	55
6.2.1	2-Etilhexanoato de cobalto (II)	55
6.2.1.1	Síntese e estrutura	55
6.2.2	Micelas invertidas de Co(EH) ₂ em n-heptano	57
6.2.3	Espalhamento de nêutrons a baixo ângulo (SANS)	59
6.2.3.1	Dimensão fractal	60
6.2.3.2	Análise de Guinier	62
6.2.3.3	Análise de Porod	64
6.2.3.4	Análise por ajuste de modelos.....	68
6.3	Micelas invertidas mistas (MIM) AOT/PRS	74
6.3.1	Sistema AOT/Co(EH) ₂ /H ₂ O/n-heptano	75
6.3.1.1	Viscosidade e condutividade	75
6.3.1.2	Espalhamento de nêutrons a baixo ângulo (SANS)	83
6.3.2	Sistemas AOT/PRS/H ₂ O/D-ciclohexano	89
6.4	Reações fotoquímicas em coloides de associação contendo 2-etilhexanoatos.	96
6.4.1	Micelas invertidas.....	96
6.4.2	MIM AOT/Co(EH) ₂ /n-heptano	98
6.4.3	MIM AOT/Bi(EH) ₃ /n-heptano	101
7	CONCLUSÕES.....	105
8	PERSPECTIVAS.....	107
9	REFERÊNCIAS	109
10	ANEXO.....	117

“Sei que dizem que é fato científico, mas, para mim, que sou um medieval, só acredito na ciência quando vem no formato de resultados de exames de laboratório, e não quando tem a ONU no meio e gente nas bordas ganhando milhares para salvar o planeta.”

Luiz Felipe Pondé

1 APRESENTAÇÃO

Esta tese é apresentada ao Programa de Pós-Graduação (PPG) em Química da Universidade Federal de Pernambuco como resultado do projeto apresentado a este PPG quando do processo de seleção ao curso de Doutorado em Química. Para uma correta compreensão da idéia apresentada e dos resultados discutidos adiante, procuro introduzir alguns conceitos gerais na forma de Introdução, bem como conceitos mais específicos na forma de Revisão da Literatura e Estado da Arte.

Entendo que uma Tese de Doutorado deve ser um conjunto de idéias e experimentos que suportam uma hipótese (uma pequena-tese) que se baseia em resultados anteriormente comprovados e testados na literatura.

Neste caso, a pequena-tese é apoiada por resultados da literatura que demonstram que certas moléculas anfifílicas possuem uma banda de transferência de carga que é utilizada para gerar nanomateriais inorgânicos através da fotorredução do contra-íon metálico presente nestas moléculas. Curiosamente, estas moléculas, mais especificamente os 2-etilhexanoatos (EH), são pouco estudadas como surfatantes, mesmo possuindo estrutura compatível, um grupo polar e uma cadeia apolar. Assim, a hipótese de que estas moléculas podem atuar como surfatantes fotorreativos (PRS) parece ser original e plausível. Os resultados apresentados aqui sustentam a hipótese, levando à seguinte Tese: *Moléculas anfifílicas que possuem uma banda de transferência de carga ligante-metal (LMCT) podem atuar como cosurfatantes em coloides de associação. Estes coloides de associação, quando irradiados com luz no comprimento de onda da banda LMCT, podem gerar nanopartículas através de reações fotoquímicas. Estas moléculas anfifílicas podem ser chamadas, portanto, de surfatantes fotorreativos.*

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Superfícies e Interfaces

A região física que determina o fim de uma fase e o início de outra apresenta propriedades físicas diferentes das fases massivas. Esta região possui uma espessura definida e é conhecida como interface. Esta espessura que, a princípio, aparenta ser desprezível, quando analisada no nível molecular, torna-se importante, e os fenômenos que lá ocorrem da mesma forma. Obviamente, quando a razão entre a área interfacial e o volume da fase massiva é muito pequena, os fenômenos interfaciais apresentam menor influência na descrição físico-química do sistema. Por outro lado, quando uma das fases se apresenta como partículas muito pequenas embebidas em outra fase, a importância da interface aumenta dramaticamente.

Neste caso, a fase que se apresenta na forma de pequenas partículas é chamada de fase dispersa enquanto a fase contínua é a dispersante. É isto que caracteriza os sistemas coloidais. Aerossóis, emulsões e géis são alguns exemplos de sistemas em que se pode descrever uma fase como dispersa e outra como dispersante. Para se ter uma ideia de como a particularização de uma fase aumenta a área interfacial, pode-se imaginar que 1 cm^3 da fase dispersa é dividida em partículas cúbicas com lados de $0.1\text{ }\mu\text{m}$. O sistema passará a ter uma área interfacial de 60 m^2 . Com lados de 10 nm , na faixa de tamanho onde vários materiais começam a apresentar efeitos de confinamento quântico, esta área interfacial salta para 600 m^2 [2].

2.1.1 Tipos de Interfaces

Considerando que são três as fases da matéria, sólido, líquido e gasoso, pode-se fazer uma classificação das interfaces de acordo com a natureza das fases massivas. Entre as fases fluidas, tem-se as interfaces líquido-gás e líquido-líquido, já que todos os gases misturam-se entre si, não havendo interface gás-gás. As fases não-fluidas ou sólidas dão origem às interfaces gás-sólido, líquido-sólido e sólido-sólido, dando um total de 5 interfaces possíveis.

É comum fazer uma distinção entre interface e superfície. Toda região limítrofe entre duas fases, seja sólido, líquido ou gás, é uma interface. Já as interfaces onde uma das fases é um gás são chamadas de superfície. Assim, as interfaces ar-água e ar-madeira podem ser classificadas como superfícies, sem perda do rigor científico [2].

2.1.2 Tensão Superficial

Todo sistema em equilíbrio tem sua energia livre no estado mínimo. Para sistemas que possuem interfaces, pode-se esperar que esta contribua para a minimização da energia livre, e que esta contribuição seja uma função da área interfacial, A . Assim, esta contribuição terá a seguinte forma:

$$G = \gamma \cdot A + \dots$$

Equação 1

O coeficiente γ é a tensão superficial ou interfacial. O sinal de γ pode ser atribuído com um simples exercício mental. Os sistemas naturais sempre tendem a um mínimo de energia livre, o que implica em um ΔG negativo. Quando põe-se um pouco de óleo em uma garrafa cheia de água e se mistura o sistema por meio de agitação mecânica, há uma distribuição do óleo em forma de gotas, o que significa um aumento na área interfacial óleo-água. Também é claro que esta configuração (óleo disperso como gotículas em água) não é estável, e logo as gotículas de óleo tendem a coalescer, formando uma única fase acima da água. Este processo, que é espontâneo, leva a uma diminuição da área interfacial, e o ΔG é, portanto, negativo. Então, um processo espontâneo que leve a uma diminuição de A deve ter γ positivo, já que, do contrário, a variação de energia livre seria positiva.

Do ponto de vista molecular, pode-se visualizar a origem da tensão interfacial quando se imagina a interação entre as moléculas que compõem um líquido que estão na superfície e as que estão no interior do líquido. As forças atrativas que atuam numa molécula presente no interior do líquido são isotrópicas, atuando em todas as direções, pois há moléculas vizinhas em todas as direções. Já as moléculas superficiais sofrem interações atrativas apenas nas direções que se voltam ao interior do líquido, já que acima da superfície não há moléculas do líquido e sim moléculas da outra fase, gasosa, por exemplo, levando a um saldo anisotrópico nas interações atrativas. Então, devido à tendência que as moléculas superficiais têm de serem empurradas para o interior do líquido, a área superficial sempre tende a um mínimo. Há uma tensão na superfície levando a uma diminuição espontânea da área superficial.

A tensão superficial pode ser obtida, matematicamente, a partir da energia livre de Gibbs:

$$G = H - TS$$

Equação 2

Partindo de uma abordagem mecânica, considera-se um filme e uma força F que atua tangencialmente à superfície do filme e perpendicularmente a um elemento δx . A tensão superficial, γ , será

$$\gamma = \frac{F}{\partial x}$$

Equação 3

A tensão superficial é a força por unidade de comprimento atuando em uma linha imaginária na superfície. A unidade do Sistema Internacional (SI) é o N m^{-1} . Para estender a linha por δy , há de se fazer um trabalho, trabalho de extensão w_s da área superficial. Assim, o trabalho de extensão de uma superfície contra a tensão superficial será

$$w_s = F \cdot \partial y = \gamma \cdot \partial x \cdot \partial y = \gamma \cdot \partial A$$

Equação 4

Para um sistema que contém uma interface e, portanto, duas fases de volume, o trabalho mecânico com o ambiente pode ocorrer por meio da mudança no volume ou por mudança na área interfacial. Usando α e β para denotar as fases de volume, e considerando estes dois mecanismos de troca de energia com o ambiente via trabalho, tem-se

$$\partial w_s = -P^\alpha dV^\alpha - P^\beta dV^\beta + \gamma dA$$

Equação 5

A convenção aqui utilizada é que o trabalho, assim como o calor, é positivo quando ele aumenta a energia do sistema. Esta relação é válida para processos reversíveis, ou seja, as pressões internas estão em equilíbrio com a pressão externa. Estando o sistema aberto, pode-se levar em conta a troca de matéria com o ambiente na expressão do trabalho através da inclusão do termo relativo ao potencial químico μ e a quantidade de matéria n :

$$\partial w_s = -P^\alpha dV^\alpha - P^\beta dV^\beta + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i$$

Equação 6

Da primeira lei da termodinâmica temos a seguinte expressão para a energia interna do sistema:

$$dU = \partial q + \partial w = TdS - P^\alpha dV^\alpha - P^\beta dV^\beta + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i$$

Equação 7

Sendo a entalpia definida como

$$H = U + P^\alpha V^\alpha + P^\beta V^\beta$$

Equação 8

Diferenciando a Equação 8 e substituindo na Equação 7:

$$dH = TdS + V^{\alpha}dP^{\alpha} + V^{\beta}dP^{\beta} + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i$$

Equação 9

Agora a Equação 2 pode ser reescrita como

$$dG = -SdT + V^{\alpha}dP^{\alpha} + V^{\beta}dP^{\beta} + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i$$

Equação 10

Para processos que envolvem apenas mudança na área superficial temos uma definição termodinâmica para a tensão superficial:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,P^{\alpha},P^{\beta},n_i} = \gamma$$

Equação 11

Esta tensão interfacial pode ser modulada pela adsorção de certas moléculas na interface, chamadas surfatantes [2].

2.1.3 Estrutura Molecular de Surfatantes

Surfatantes são moléculas anfifílicas. O termo anfifílico vem do grego *amphiphilos*, significando aquele que ama ambos. Assim, uma molécula anfifílica que é surfatante possui em sua estrutura molecular uma parte hidrofílica (ou liofóbica) e uma parte hidrofóbica (ou liofílica). As características fundamentais de uma molécula surfatante são mostradas na Figura 1.

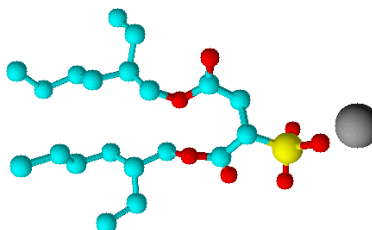


Figura 1: Estrutura molecular do surfatante AOT. Legenda: azul: carbono; vermelho: oxigênio; amarelo: enxofre e cinza: sódio. Os hidrogênios estão implícitos.

Há uma parte da molécula que é composta por um hidrocarboneto, sendo esta parte responsável pela afinidade do surfatante pelo solvente orgânico. A parte polar, neste caso formada pelo grupo sulfosuccínico, promove a afinidade da molécula com a água e outros solventes polares. Desta combinação sai a anfifilicidade que caracteriza os surfatantes e torna-os ativos nas interfaces.

Os surfatantes podem ser classificados de acordo com a carga do grupo polar. Surfatantes catiônicos são aqueles cujo grupo polar possui carga positiva, sendo o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) um exemplo. O AOT (Bis (2-etilhexil)sulfosuccinato de sódio) é um exemplo de um surfatante aniônico, sendo seu grupo polar portador de carga negativa. Há também surfatantes que apresentam ambas as cargas na sua estrutura, ou seja, são zwitteriônicos. Surfatantes não-iônicos não apresentam carga no grupo polar, estando os derivados de açúcar e os etoxilados nesta classificação. Na Figura 2 são apresentadas algumas moléculas que se enquadram nas classes de surfatantes descritas.

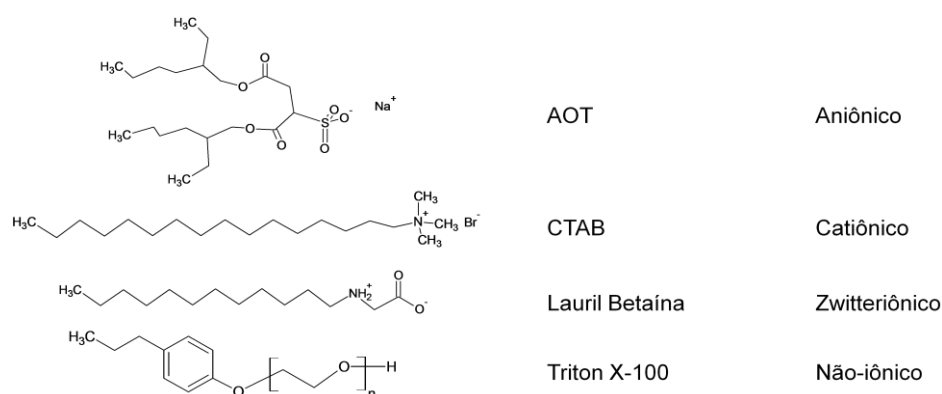


Figura 2: Estruturas moleculares de surfatantes classificados de acordo com a carga do grupo polar.

Com possibilidades de estruturas tão diversas, é de se esperar que haja surfatantes completamente solúveis em água e aqueles que solubilizam apenas em solventes apolares. Esta tendência de solubilização em água é quantificada pelo Balanço Hidrofílico-Liofílico (HLB) do surfatante [3]. Este parâmetro foi determinado empiricamente por Griffin em 1949 a partir das propriedades emulsificantes e solubilizantes dos surfatantes. Alguns grupos [4] tentaram modelar o HLB dos surfatantes de acordo com sua estrutura molecular, mas os resultados são satisfatórios em poucos casos. Alguns bons valores de HLB foram apresentados por Becher [5] a partir de uma relação linear entre o HLB do surfatante e o logaritmo da razão de suas solubilidades em água e em óleo, geralmente tolueno.

2.1.4 Tensão Superficial de Soluções de Surfatantes

Surfatantes solúveis em água são fortemente adsorvidos na superfície (adsorção pode ser entendida como a situação onde um componente do sistema tem uma maior, ou menor, concentração na interface que nas fases volumosas). Esta adsorção é resultado da natureza

anfifílica do surfatante, onde a parte hidrofóbica fica exposta à fase vapor enquanto que o grupo polar fica imerso na água. Este filme adsorvido na superfície é chamado uma monocamada de Gibbs. A extensão deste filme pode ser acompanhada pela mudança na tensão superficial do sistema em estudo. Para tanto, é preciso definir algumas grandezas.

Uma interface pode ser tratada como uma superfície matemática de espessura nula, e as propriedades intensivas das fases volumosas retêm seus valores imediatamente acima da interface. Esta seria uma interface modelo, enquanto que uma interface real apresenta mudanças de propriedades nas proximidades da interface de maneira bastante particular. Para uma dada propriedade, a diferença desta entre uma interface modelo e uma real nos dá o excesso superficial da propriedade. O excesso superficial de uma certa propriedade pode ser manipulado da mesma maneira que as propriedades termodinâmicas o são. O excesso superficial da energia livre de Gibbs, por exemplo:

$$dG = -SdT + VdP + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i$$

Equação 12Equação 1

Sendo G a energia livre de Gibbs, S a entropia, T a temperatura absoluta, V representa o volume, a pressão aparece como P , γ é a tensão superficial e A é a área. O somatório se estende sobre todos os outros componentes do sistema, sendo este a contribuição do potencial químico. n_i é o excesso superficial da espécie i na área total A da interface, sendo chamado a adsorção total de i . O termo Γ_i é usado para a adsorção normalizada por área interfacial ($\Gamma_i = n_i^\sigma / A$). Cada uma das propriedades extensivas pode ser descrita como contribuições do volume e da interface.

$$dG = dG^\alpha + dG^\beta + dG^\sigma$$

Equação 13

α e β são contribuições das fases de volume enquanto σ representa a contribuição interfacial. Subtraindo as contribuições das fases de volume da Equação 13 obtêm-se:

$$dG^\sigma = -S^\sigma dT + \gamma dA + \sum_i \mu_i^\sigma dn_i^\sigma$$

Equação 14

Para uma temperatura constante, a integração da Equação 14 fornece

$$\frac{G^\sigma}{A} = \gamma + \sum_i \mu_i^\sigma \Gamma_i$$

Equação 15

Da mesma forma, para o excesso superficial de energia interna:

$$dU^\sigma = dH^\sigma = TdS^\sigma + \gamma dA + \sum_i \mu_i^\sigma dn_i^\sigma$$

Equação 16

cuja forma integral é

$$\frac{U^\sigma}{A} = \frac{H^\sigma}{A} = \gamma + \frac{TS^\sigma}{A} + \sum_i \mu_i^\sigma \Gamma_i$$

Equação 17

Com a expressão para o excesso superficial da energia interna e sua forma integral para T , γ e μ constantes, pode-se chegar à isoterma de adsorção de Gibbs, ou equação de Gibbs:

$$\frac{-d\gamma}{RT} = \sum_i (\Gamma_i d \ln a_i)$$

Equação 18

O somatório deve ser tomado sobre todos os componentes da solução. Pela convenção de Gibbs, a adsorção do solvente é nula. a_i é a atividade do i -ésimo componente. Esta isoterma pode ser utilizada para seguir a adsorção de surfatantes em interfaces. Quando o soluto é ionizado, a equação de Gibbs deve ser usada com um termo para cada espécie em solução. Mais detalhes podem ser obtidos em livros especializados [6].

2.2 Micelas

A tensão superficial de uma solução de surfatante varia de acordo com a isoterma de Gibbs. Em um gráfico de $\gamma \times \ln c$, verifica-se que a tensão diminui à medida que a concentração do surfatante aumenta, até um valor de concentração onde ocorre uma mudança abrupta que leva a um valor constante de tensão superficial. Em trabalho recente, Brown *et al.*[7] mostraram as curvas de tensão superficial e isotermas de Gibbs para líquidos-iônicos surfatantes e derivados do AOT. Na Figura 3 verifica-se o comportamento anteriormente descrito para uma isoterma de Gibbs e o gráfico de tensão superficial.

Este ponto crítico de concentração é um indicativo da saturação da superfície com as moléculas surfatantes. Para que a solubilização continue a ocorrer, é necessário que estas moléculas passem a ser particionadas no interior da fase de volume. Entretanto, sendo esta molécula anfifílica, há uma parte hidrofóbica que tenderá a não interagir com a água. Outro problema era a baixa atividade osmótica associada com alta condutividade elétrica destas

soluções. Este raciocínio levou McBain a propor, numa reunião científica da Royal Society, que surfatantes formariam agregados em solução, onde a parte hidrofóbica da molécula estaria protegida da água através da auto-associação destas moléculas em micelas[8]. Assim, estruturas esféricas formadas pelas moléculas surfatantes teriam os grupos polares formando a casca da esfera enquanto o interior comportaria a parte hidrofóbica das moléculas. Esta estrutura explicaria a constância da tensão superficial acima da concentração crítica, já que a esfera não seria anfifílica, não havendo então tendência à sua adsorção superficial. A esta idéia de McBain, o *chair* da sessão retrucou: “Non sense, McBain” [9]. Um pequeno memorial da vida de McBain pode ser encontrado em [10].

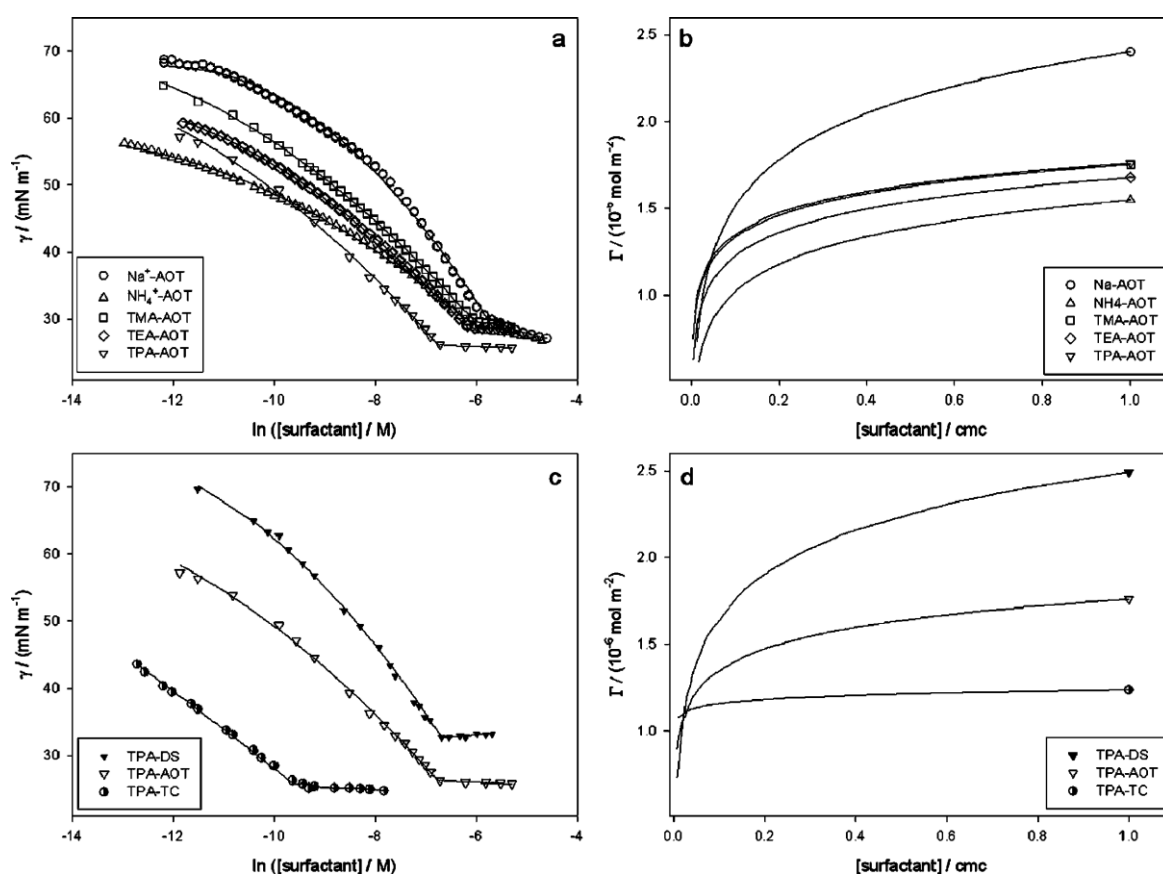


Figura 3: Tensão superficial ((a) e (c)) e isotermas de adsorção ((b) e(d)) para surfatantes e líquidos-iônicos surfatantes. TMA: tetrametil amônio; TEA: tetraetil amônio; TPA: tetrapropil amônio; DS: dodecil sulfato; TC: derivado do AOT com três cadeias (Adaptado de [7]).

Esta concentração crítica, acima da qual a tensão superficial não mais varia, é chamada concentração micelar crítica (CMC), e pode ser facilmente observada pela intersecção da extrapolação das regiões lineares antes e após a mudança no coeficiente angular.

2.2.1 Propriedades de Soluções de Surfatantes

Na CMC outras propriedades sofrem alterações em soluções de surfatantes, conforme se vê na Figura 4. A diferença nos valores em geral é devida à presença de impurezas no surfatante. A pressão osmótica, como aparece na Figura 4, é uma propriedade que permite uma visualização mais clara do processo de micelização. A pressão osmótica é uma propriedade coligativa, e como tal depende da concentração de partículas do soluto. Logo, antes da CMC cada molécula adicionada é uma partícula, porém após esta concentração a auto-associação das moléculas forma uma nova partícula, e então várias moléculas passam a ser necessárias para gerar uma partícula. Então se observa a forte diminuição na derivada da pressão osmótica em relação à concentração. O tamanho destas micelas é definido pelo número de agregação, que é o número de moléculas surfatantes que formam o coloide de associação [2].

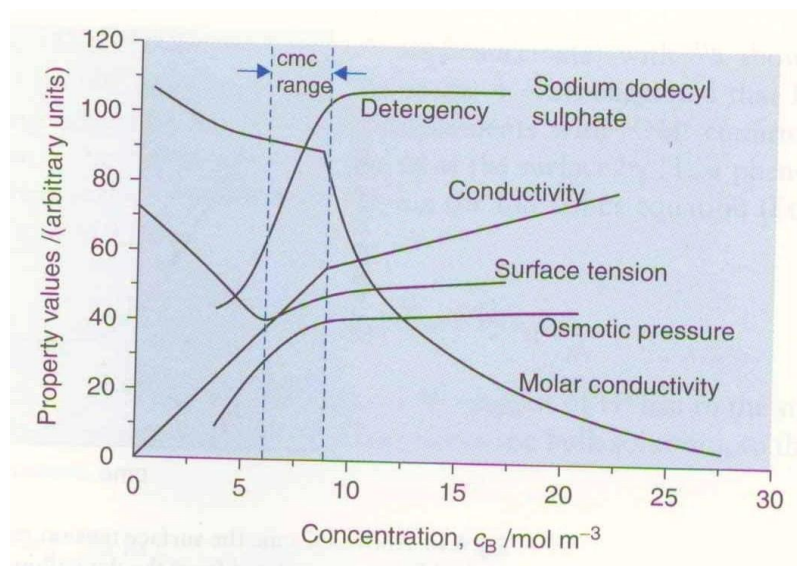


Figura 4: Propriedades de uma solução de dodecil sulfato de sódio em função da concentração do surfatante (adaptado de [2]).

A solubilidade de um surfatante iônico e sua CMC estão diretamente relacionadas a uma temperatura mínima, chamada temperatura Krafft. Acima desta temperatura existe um rápido aumento na solubilidade do surfatante, além de esta ser a menor temperatura onde a solubilidade atinge a CMC. Já para surfatantes não-iônicos o aumento da temperatura diminui a solubilidade, sendo isto atribuído ao enfraquecimento das ligações de hidrogênio com a água. A uma certa temperatura, o ponto de nuvem, uma fase que consiste de um precipitado do surfatante é gerada e a fase aquosa passa a ser opaca. O processo é reversível [2].

2.2.2 Estrutura Molecular e a Formação de Micelas

Não são todas moléculas anfifílicas que formam micelas. Um álcool com cadeia longa, por exemplo, não forma micelas. Já moléculas com a mesma cadeia, mas um grupo polar, forma. Parâmetros puramente geométricos, como o parâmetro de empacotamento crítico, e outros de ordem físico-química, como forças de interação de van der Waals e ligações de hidrogênio, são os principais atores do processo de micelização. Uma vez formados, estes coloides não são estruturas rígidas, sendo estes formados pela associação entre moléculas individuais, os chamados coloides de associação.

2.2.2.1 Formação de Agregados

A formação destes agregados pode ser modelada termodinamicamente de uma forma muito complexa, levando-se em conta vários parâmetros termodinâmicos. Como o processo é espontâneo, a variação na energia livre de Gibbs é negativa, e a variação de entalpia é muito baixa, em alguns casos até positiva. O que mais pode intrigar é o fato de que a entropia aumenta, quando se esperaria uma diminuição em função da maior “organização” das moléculas surfatantes na forma de agregados micelares. Ocorre que o solvente sofre mudanças no seu número de estados acessíveis quando não há mais grupos hidrofóbicos livres em solução, em contato com a água. Em solução, uma cadeia hidrofóbica induz uma conformação nas moléculas de água que estão em volta da mesma, sendo esta estrutura perdida após a micelização. Este efeito que leva a um aumento da entropia do sistema é chamado efeito hidrofóbico. Dentre os vários tratamentos termodinâmicos propostos na literatura, o de Israelachvili pode ser encontrado em [11], onde se leva em conta, além de parâmetros termodinâmicos como potenciais químicos e número de agregação, também a forma dos agregados é um fator importante na espontaneidade da micelização.

2.2.2.2 Estrutura Micelar

Micelas esféricas com número de agregação entre 20 e 50, este é o perfil de agregados formados imediatamente após a CMC. Outro fator importante na estrutura destas partículas é que os contra-íons são importantes na diminuição da repulsão eletrostática entre os grupos polares que formam a superfície da micela. Mas esta forma pode variar em função do potencial químico do surfatante, que depende em última instância da atividade, ou seja, da concentração do surfatante. Logo, variando a concentração do surfatante pode-se obter

diferentes formas, que definem novas fases. Surfatantes podem também ser dissolvidos em hidrocarbonetos, ou mesmo em misturas água-óleo, onde óleo aqui deve ser entendido como um solvente apolar imiscível em água. Em um sistema com 3 componentes, água, óleo e surfatante, a geometria dos agregados passa a ter uma dependência complexa com a composição geral do sistema. Micelas invertidas podem ser obtidas, por exemplo, onde o grupo polar está na parte interna da micela, tendo a cadeia de hidrocarboneto voltada ao óleo. A Figura 5 mostra um diagrama de fases esquemático para um sistema água-óleo-surfatante onde se observa várias formas possíveis para os agregados micelares. Nota-se a presença de estruturas bicontínuas e fases cúbicas sob altas concentrações. Estruturas bicontínuas apresentam alta viscosidade associada a condutividade elétrica.

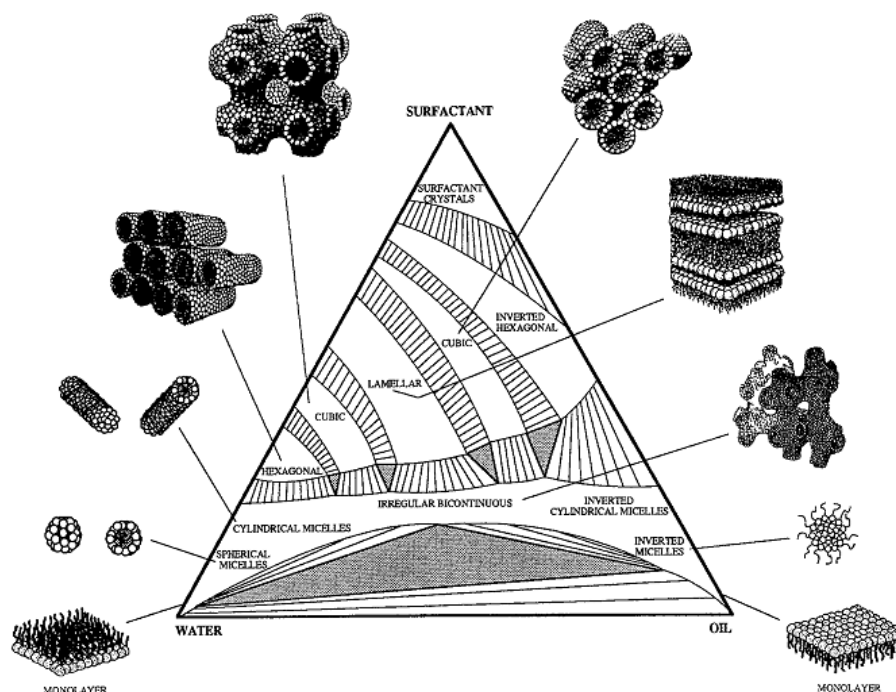


Figura 5: Diagrama de fase esquemático de um sistema água-óleo-surfatante mostrando diversas microestruturas possíveis (adaptado de [12]).

2.2.3 Solubilização

O centro de uma micela normal em meio aquoso é formado por hidrocarbonetos, logo sendo um excelente meio para solubilização de moléculas apolares. Esta propriedade é vastamente utilizada na solubilização de drogas insolúveis em água [13, 14]. Fazendo uso de micelas, o composto pode ser solubilizado em altas concentrações em água, através do uso do caroço apolar da micela. Muller e Hamman mostraram que micelas mistas baseadas em

fosfatidilcolinas foram eficientes em aumentar a solubilidade de varias drogas, sendo a interação entre a droga e o surfatante um fator importante [14].

2.2.4 Fatores que Afetam a CMC

Fatores que afetam a solubilidade molecular, anfifílica ou não, são normalmente fatores que afetam a CMC. Outros fatores que tem relação com o empacotamento molecular também afetam a CMC. Alguns fatores relevantes para o valor da CMC em meio aquoso são:

- Tamanho de cadeia: cadeias maiores são menos solúveis em água, levando a uma menor CMC.
- Sais: são importantes na CMC de surfatantes iônicos. Sua presença diminui a CMC devido à diminuição da repulsão entre os grupos polares.
- Grupo polar não-iônico: a solubilidade de surfatantes não-iônicos aumenta com o tamanho do grupo polar, levando a um aumento da CMC.
- Cadeia alquílica: um aumento no volume da cadeia geralmente aumenta a CMC, entretanto um anel aromático leva à sua diminuição.
- Outros surfatantes: numa mistura de dois surfatantes, o de maior CMC atua como um eletrólito.
- Aditivos polares: moléculas de cadeia longa com grupos polares terminais baixam a CMC, sendo este aditivo incorporado à estrutura da micela.

2.3 Aplicações de Surfatantes

O consumo anual mundial de surfatantes em 2006 atingiu a marca de 13 milhões de toneladas [15]. Algumas das principais aplicações desta classe de moléculas são apresentadas a seguir.

2.3.1 Molhabilidade

O espalhamento de um líquido sobre uma superfície sólida depende do ângulo de contato entre o líquido e a superfície. A diminuição da tensão superficial do líquido e da tensão interfacial entre o líquido e o sólido diminuem o ângulo de contato e aumentam o espalhamento do líquido sobre a superfície. Surfatantes possuem a capacidade de promover

estas mudanças, com aplicação direta em tintas, sprays, tintas de impressão, lubrificantes, detergentes, entre outros [16].

2.3.2 Detergência

Limpeza de superfícies é uma das mais importantes e comuns aplicações de surfatantes. Limpeza envolve a remoção de sujeira, que pode ser definida como matéria no lugar errado ou inapropriado. Chocolate em um sorvete é bom, mas chocolate na toalha da mesa não é apropriado, logo é sujeira. Sujeira geralmente é uma mistura complexa, que envolve óleos, gorduras, proteínas. Se a sujeira é hidrofílica, basta lavar com água continuamente, não havendo necessidade de substâncias detergentes. A base dos detergentes são surfatantes que promovem maior molhabilidade do substrato através da adsorção na interface entre o substrato e a solução; adsorvem na sujeira gerando emulsões. Logo, tanto a sujeira como o substrato são revestidos com uma camada de surfatante, o que promove a penetração da solução detergente entre o substrato e a sujeira. A sujeira é removida na forma de partículas emulsificadas, auxiliando na remoção da sujeira e também evitando a readsorção da mesma no substrato. Na Figura 4 se observa que a detergência aumenta com a concentração do surfatante, mas se mantém constante após a CMC, o que indica que as micelas não atuam neste processo [2].

2.3.3 Emulsificação

Uma emulsão é uma dispersão de um líquido em outro, sendo estas instáveis termodinamicamente, o que leva a uma separação de fases entre os componentes. Agentes emulsificantes, que podem levar a uma maior estabilidade, são surfatantes, que atuam na diminuição da tensão interfacial entre as fases. As emulsões apresentam-se opacas ou brancas devido ao espalhamento da luz promovido pelas gotículas presentes da fase dispersa [16].

2.3.4 Recuperação de petróleo

Na extração de petróleo de rochas, uma quantidade de petróleo fica adsorvida nos interstícios da rocha, e esta quantidade de petróleo que resta é alvo de recuperação pela indústria petroquímica devido ao alto valor comercial do produto. Para isto, bombeia-se uma solução com surfatante no mineral deslocando o petróleo retido e dispersando-o na solução de forma a se recuperar uma mistura de petróleo e água. Uma abordagem alternativa vem sendo

alvo de pesquisa pelo grupo de Eastoe, Bristol – Reino Unido, onde se utiliza o CO₂ supercrítico como meio contínuo para geração de micelas invertidas com novos surfatantes [17]. Um fator importante para a recuperação do petróleo é a viscosidade da solução micelar, e esta pode ser controlada pela geometria das micelas, onde micelas anisotrópicas desenvolvem um meio de maior viscosidade.

2.4 Microemulsões

O que é uma microemulsão? Esta é uma pergunta para a qual o interessado pode encontrar uma variedade de repostas na literatura. Uma definição interessante é dada por Lindman e Danielsson: “uma microemulsão é um sistema de água, óleo e um anfífilo, que é uma solução única opticamente isotrópica e termodinamicamente estável”. Mas então onde está a diferença para uma emulsão? A microemulsão é isotropicamente (em todas as direções) transparente ao olho humano, enquanto uma emulsão não. A atribuição da transparência é discutível, já que há microemulsões com tamanhos de partículas dispersas tão grandes quanto 200 nm, levando a certa opacidade [18]. De fato, uma característica própria das microemulsões é o baixo valor da tensão interfacial, diferenciando claramente das emulsões. Há ainda as chamadas nanoemulsões, que são tratadas em forma de revisão em [19]. Estas características fenomenológicas dão abertura a uma série de interpretações sobre os mecanismos que levam a elas e onde é a linha divisória entre micelas, microemulsões e emulsões, se é que há. Neste caso, é importante descrever resumidamente o trabalho original que gerou o termo microemulsão, termo este algumas vezes contestado por induzir a ideia de que a fase dispersa tem tamanho na faixa dos micrômetros, quando se sabe que as partículas possuem entre 1 e 60 nm [5].

2.4.1 O Trabalho Seminal de Schulman

O trabalho de Hoar e Schulman [20], 1943, divulgou uma emulsão espontânea de água e óleo sob adição de uma molécula com forte atividade interfacial. Schulman descreveu o sistema como uma micela submicrométrica preenchida por água, com um filme de surfatantes onde o grupo polar estaria voltado ao centro da micela e esta partícula estaria dispersa em um meio contínuo de óleo. Schulman destacou que a adição contínua de água no contínuo de óleo levou a formação de um sistema opaco até atingir uma fase mais viscosa, porém ainda isolante. Ele atribui a opacidade ao crescimento das micelas pela absorção de água, e a viscosidade a uma deformação dessas micelas e o mútuo contato entre elas.

Fica claro que Schulman, apesar de não ter dados quantitativos para justificar estes argumentos, já possuía uma visão muito clara da natureza micelar deste sistema emulsionado porém transparente, totalmente distinto das emulsões conhecidas até então.

O termo microemulsão foi cunhado por Schulman em 1959 [21] para descrever um sistema multifásico que consiste de água, óleo, surfatante e álcool, que formam uma solução transparente.

2.4.2 Comportamento de fase

As propriedades interfaciais, de solubilização e a forma dos coloides que compõem uma microemulsão dependem da pressão, temperatura e também da natureza e concentração dos componentes. A localização das diferentes estruturas formadas nestes sistemas multifásicos é bem descrita através de um diagrama de fases. Vários tipos de diagramas de fase podem ser feitos dependendo do número de variáveis envolvidas. Usando um modo adequado de representação, é possível descrever não apenas os limites das regiões das fases, mas também caracterizar o equilíbrio entre as fases.

2.4.2.1 Regra das fases

A regra das fases permite a identificação do número de variáveis (ou graus de liberdade) dependendo da composição e condições do sistema. Ela é geralmente escrita como

$$F = C - P + 2$$

Equação 19

sendo F o número de mudanças independentes possíveis de estado ou graus de liberdade, C o número de constituintes químicos independentes e P o número de fases presentes no sistema. Em geral, microemulsões possuem, ao menos, 3 componentes: óleo (O), água (W) e anfífilo (S). ainda que um co-surfatante seja utilizado, a razão óleo:álcool é mantida constante, e assume-se que o álcool não interage com qualquer outro componente, de forma que a mistura pode ser tratada como um sistema de 3 componentes. Sob pressão constante, o comportamento de fase composição-temperatura pode ser apresentado em termos de um prisma (Figura 6). Como a construção de tal diagrama é complexa e demanda muito tempo, é conveniente simplificar o sistema através do estudo de cortes específicos no prisma. O número de variáveis pode ser reduzido tanto mantendo-se um componente constante ou combinando duas ou mais variáveis. Diagramas de fase ternários e binários podem ser obtidos.

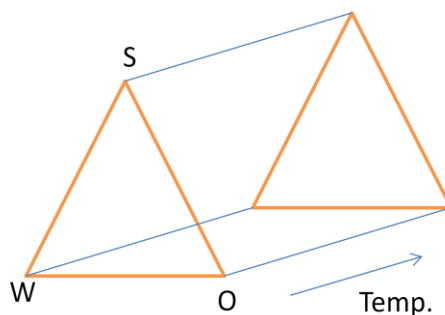


Figura 6: Prisma de fase, utilizado para descrever o comportamento de um sistema ternário sob pressão constante.

Para uma microemulsão, os cortes no prisma podem ser representados pelos diagramas de fase ternários da Figura 7. Nesta representação pode-se observar o efeito da temperatura no equilíbrio de fases.

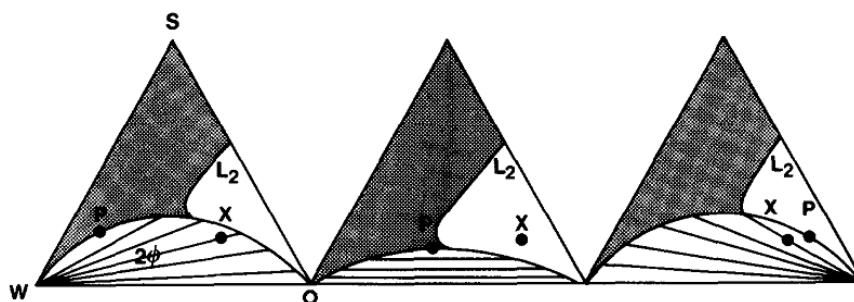


Figura 7: Diagramas de fase ternários água (W), óleo (O), surfatante (S) a três temperaturas diferentes. L2 representa a região monofásica da microemulsão água em óleo. P é o ponto crítico e X representa uma composição ternária fixa (adaptado de [22]).

O efeito da composição pode ser observado através das chamadas linhas de diluição. Partindo de uma composição constante de dois componentes do sistema, varia-se o terceiro, levando a uma diluição do sistema inicial em relação ao terceiro componente que se adiciona. Um exemplo de uso desta abordagem é apresentado na Figura 8, onde se tem um diagrama de fase ternário para o sistema AOT/ciclohexano/água.

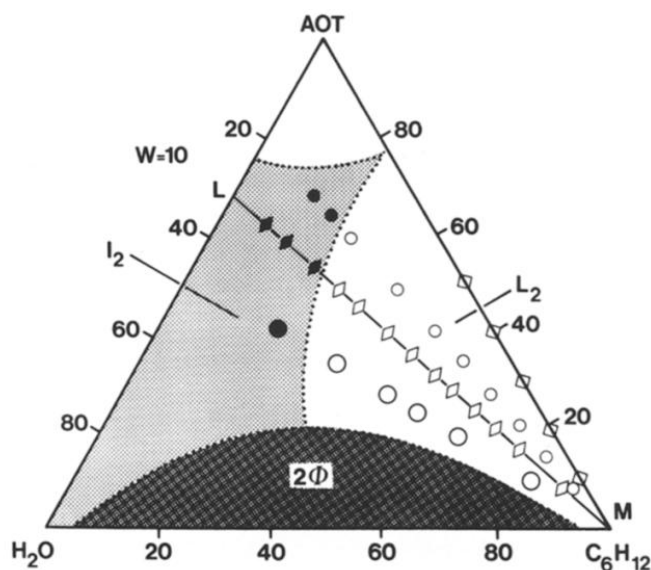


Figura 8: Diagrama de fase ternário AOT/ciclohexano/água. L2: fase transparente de microemulsão. I2: fase transparente viscosa isotrópica. 2 ϕ : região bifásica. LM: linha de diluição de ciclohexano para $w=10$. (adaptado de [22])

Aqui a linha LM corresponde à diluição de uma composição fixa de água e AOT com ciclohexano. No caso, esta composição fixa correspondeu a um grau de hidratação $w = 10$, onde w é a razão molar H_2O /Surfatante. Ao longo desta linha de diluição o sistema passa de uma região isotrópica transparente de alta viscosidade, I_2 , para uma região transparente fluida monofásica, L_2 , que corresponde à microemulsão água em óleo. Esta abordagem também pode ser utilizada no sentido do vértice da água, sendo então uma linha de diluição aquosa, onde os componentes surfatante e água possuirão uma razão molar constante ao longo de toda a linha. Uma descrição mais detalhada da utilização e características dos diagramas de fase pode ser encontrada em [23].

2.4.3 A Classificação de Winsor

Um dos sistemas mais práticos para classificação do equilíbrio de fases em sistemas do tipo água-óleo-surfatante é o proposto por Winsor. Ele identificou quatro tipos gerais de equilíbrio de fases [24]:

- Tipo I: O surfatante é preferencialmente solúvel em água, formando microemulsões óleo em água (Winsor I). A fase aquosa rica em surfatante coexiste com a fase oleosa onde o surfatante está presente apenas como monômeros em pequenas concentrações.

- Tipo II: O surfatante é preferencialmente solúvel em óleo, e se formam microemulsões água em óleo. A fase óleo rica em surfatante coexiste com a fase aquosa pobre em surfatante (Winsor II).
- Tipo III: Um sistema trifásico onde uma fase intermediária rica em surfatante coexiste tanto com uma fase aquosa quanto com uma oleosa, ambas pobres em surfatante (Winsor III).
- Tipo IV: Uma dispersão micelar monofásica, isotrópica se forma com adição de uma quantidade suficiente de anfifílo.

De fato, as fases límpidas em equilíbrio com as emulsões são fases Winsor IV. Há uma tendência na literatura a se atribuir a esta fase uma microemulsão, entretanto uma microemulsão é uma parte dentro da região Winsor IV, como discutido por Peyrelasse [25]. Uma descrição visual destes tipos de equilíbrio de fases pode ser observada na Figura 9.

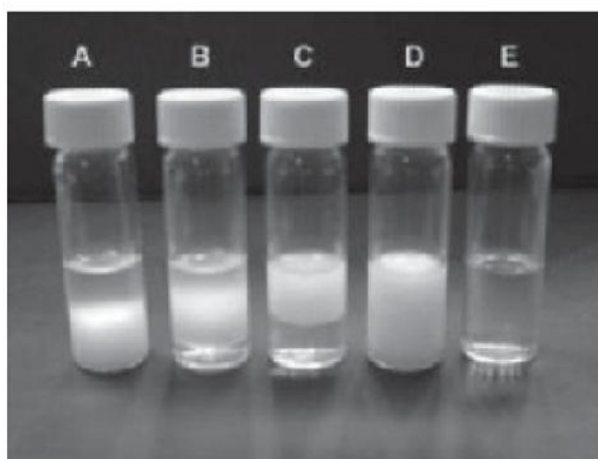


Figura 9: Representação da classificação de Winsor. A) Winsor I. B) Winsor III. C) Winsor II. D) Emulsão homogênea. E) Winsor IV. (Adaptado de [26])

2.4.4 Espalhamento de Nêutrons a Baixo Ângulo (SANS)

O experimento de espalhamento é, em princípio, simples. Um feixe monocromático (comprimento de onda único) é incidido na amostra (Figura 10). A intensidade da radiação espalhada é medida como função do ângulo de espalhamento, θ . A variável que realmente importa é o vetor de espalhamento, Q , cujo módulo está relacionado com o comprimento de onda incidente e o ângulo de espalhamento.

$$Q = \frac{4\pi \sin \theta/2}{\lambda}$$

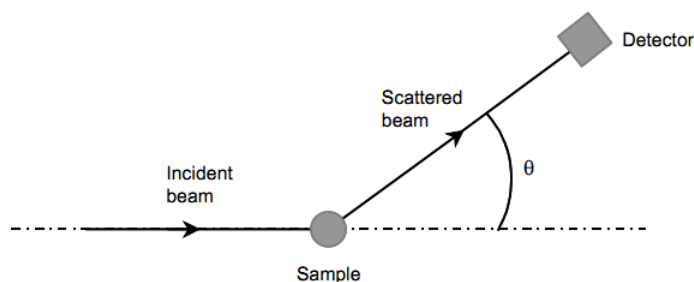


Figura 10: Esquema para um experimento de espalhamento (adaptado de [1])

Em princípio, pode-se medir o espalhamento da mesma amostra utilizando dois comprimentos de onda diferentes, e se obter dois gráficos em função de Q com as mesmas características. Em um experimento de espalhamento em baixo ângulo, as distâncias analisadas são inversamente proporcionais a Q . Sabendo que para uma difração de uma rede cristalina com separação entre planos d , a condição de Bragg é

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

tem-se que a distância é proporcional a $2\pi/Q$. Logo, para estruturas grandes (ex: 10 nm), precisa-se de um Q pequeno (ex: $\sim 10^{-6} \text{ \AA}^{-1}$). Vetores de espalhamento pequenos são obtidos através de uma combinação adequada de comprimentos de onda grandes e ângulos de espalhamento pequenos. No caso de espalhamento de luz, é geralmente usado um comprimento de onda que é comparável ou maior que o tamanho das partículas espalhadoras. Para o espalhamento de nêutrons ou raios-X, geralmente se utiliza de um ângulo de espalhamento baixo.

2.4.4.1 Nêutrons

Um nêutron é uma partícula subatômica não carregada (eletricamente neutra), com massa $m = 1.675 \times 10^{-27} \text{ kg}$ (1.839 vezes a massa do elétron), spin $\frac{1}{2}$, e momento magnético -1.913 magnetons nucleares. Os nêutrons são estáveis quando pertencentes a um núcleo atômico, enquanto tem um tempo de vida média de aproximadamente 1000 segundos como uma partícula livre. O nêutron e o próton praticamente compõem a massa dos núcleos atômicos, sendo ambos chamados nucleons. Os nêutrons são classificados de acordo com seus comprimentos de onda e energia, sendo “epitermal” para comprimentos de onda curtos ($\sim 0.1 \text{ \AA}$), “térmicos”, e “frios” para comprimentos de onda maiores ($\sim 10 \text{ \AA}$). A escala do λ

desejada é obtida pelo controle dos nêutrons durante sua produção, nos reatores ou nas fontes de colisões.

Os nêutrons interagem com a matéria através de interações fortes, fracas, eletromagnéticas e gravitacionais. Entretanto, suas interações através de duas destas forças - a força nuclear forte de curto alcance e suas magnitudes dos momentos - que tornam o espalhamento de nêutrons uma ferramenta única para pesquisa em matéria condensada. As principais vantagens em se utilizar nêutrons sobre outras formas de radiação para o estudo da estrutura e da dinâmica em um nível microscópico são expostas abaixo:

- Nêutrons não possuem carga, o que permite a eles penetrar o interior da matéria. Eles interagem através da força nuclear forte de curto alcance com o núcleo do material sob investigação.
- O nêutron tem um momento magnético que se acopla às variações espaciais da magnetização na escala atômica. Eles são adequados para o estudo de estruturas magnéticas, flutuações e excitações de sistemas de spins.
- A energia e o comprimento de onda dos nêutrons podem ser ajustados, geralmente simultaneamente, para energias e escalas de tamanho apropriadas para a estrutura e excitações da matéria condensada. O comprimento de onda, λ , é dependente da velocidade do nêutron, de acordo com a relação de de Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

Equação 22

sendo h a constante de Planck ($6,636 \times 10^{-34}$ J s) e v a velocidade da partícula. A energia cinética associada é

$$E = \frac{1}{2}mv^2 \text{ ou } E = \frac{h^2}{2(m\lambda)^2}$$

Equação 23

Considerando que sua energia e comprimento de onda dependem da sua velocidade, é possível selecionar um comprimento específico para o nêutron com a técnica de tempo de voo.

- O nêutron não perturba o sistema sob investigação de forma significativa.
- Nêutrons são não destrutivos mesmo para materiais biológicos sensíveis.
- O alto poder de penetração dos nêutrons permite a análise do interior dos materiais e facilita o uso de sistemas complexos, como alta temperatura, pressão, campos magnéticos, entre outros.

- O espalhamento dos nêutrons na matéria se dá nos núcleos, e não na nuvem eletrônica. Isto significa que o poder de espalhamento (seção de choque) de um átomo não está diretamente relacionado com o seu número atômico, diferentemente de raios-X e elétrons, onde o poder de espalhamento aumenta com o número atômico. Desta forma, átomos leves como o hidrogênio, ou deutério, podem ser distinguidos entre átomos pesados. Da mesma forma, átomos vizinhos na tabela periódica geralmente apresentam seções de choque bastante diferentes e logo podem ser distinguidos. Esta dependência nuclear do espalhamento também pode ser utilizada para diferenciar isótopos do mesmo elemento. Portanto, a substituição isotópica pode ser usada para diferenciar partes das moléculas que fazem o material.

2.4.4.2 Fontes de Nêutrons

Os feixes de nêutrons podem ser produzidos basicamente de duas maneiras: por fissão nuclear em reatores ou por espalação em fontes baseadas em aceleradores. Duas das mais intensas fontes de nêutrons do mundo fazem uso dessas duas tecnologias: o Institut Laue Langevin [27], Grenoble, França e o ISIS Facility [28] no Rutherford Appleton Laboratory em Didcot, Reino Unido.

- Fonte baseada em reatores: neste caso, nêutrons térmicos são absorvidos pelo núcleo do Urânio-235, o qual é fissionado, gerando um fluxo de nêutrons de alta energia (MeV). Estes são termalizados para meV em moderadores, gerando um feixe com uma distribuição de comprimentos de onda. Nêutrons com alta energia são obtidos por termalização em uma fonte quente, como um bloco de grafite a 2400 K, como ocorre no ILL, e são obtidos a baixa energia com uma fonte fria de termalização como o deutério líquido a 25 K [1]. A seleção do comprimento de onda é feita por difração em um cristal monocromador ou por seleção de velocidade.
- Fonte pulsada baseada em acelerador: nêutrons são obtidos pelo bombardeamento de um alvo de metal pesado (U, Ta, W), com partículas de alta energia vindas de um acelerador, como prótons. Este processo é chamado espalação. Como as partículas aceleradas são formadas em pulsos curtos de alta energia, formam-se nêutrons em pulsos. O calor liberado por espalação por nêutron útil é muito menor que o gerado em reatores, aproximadamente 30 MeV por nêutron comparado com

190 MeV na fissão. A baixa perda por calor significa que fontes pulsadas possuem uma maior eficiência térmica que reatores. A fonte de nêutrons por espalação mais intensa do mundo está no ISIS Facility. O alvo de Ta libera 12 nêutrons por próton incidente.

Nos experimentos de espalhamento de nêutrons, os instrumentos fazem a contagem do número de nêutrons espalhados em função do vetor de espalhamento Q , o qual é dependente do ângulo de espalhamento, θ , e do comprimento de onda, λ . Para espalhamento elástico, quando o nêutron espalhado possui a mesma energia do nêutron incidente, esta análise corresponde a uma difratometria onde se mede a mudança no momento. Obtém-se informação acerca da distribuição espacial do núcleo em sistemas tão simples quanto cristais de pequenas celas unitárias até sistemas desordenados como vidros e líquidos, passando por grandes estruturas como agregados de surfatantes e polímeros. Espectrômetros, por outro lado, medirão a energia ganha ou perdida na colisão do nêutron com o núcleo em um espalhamento inelástico. Estes dados estão relacionados com o comportamento dinâmico do sistema. Maiores detalhes da instrumentação utilizada na técnica de espalhamento de nêutrons podem ser encontradas na literatura [29, 30].

2.4.4.3 Teoria do espalhamento

O espalhamento advém das interações entre radiação e matéria e produz padrões de interferência que fornecem informação sobre correlações espaciais e/ou temporais na amostra. Diferentes modos de espalhamento podem ser produzidos: espalhamento pode ser elástico ou inelástico, mas também coerente ou incoerente. Espalhamento coerente a partir de núcleos organizados produz padrões de interferência construtiva e destrutiva que contém informação estrutural, enquanto espalhamento incoerente resulta de eventos aleatórios e pode fornecer informação acerca da dinâmica. Em SANS, apenas espalhamento elástico coerente e o espalhamento incoerente, que aparece como linha de base (ou *background*), pode ser medido e removido do espalhamento total.

Nêutrons interagem com o núcleo atômico através de forças nucleares fortes em escalas muito curtas ($\sim 10^{-15}$ m), muito menor que o comprimento de onda do nêutron ($\sim 10^{-10}$ m). Logo, cada núcleo atua como um ponto de espalhamento do feixe incidente de nêutrons,

que pode ser considerado como uma onda plana. A força de interação dos nêutrons livres com o núcleo ligado pode ser quantificada pelo comprimento de espalhamento, b , do átomo, cujo valor depende de cada isótopo. Na prática, a densidade de comprimento de espalhamento coerente do nêutron médio, ρ_{coh} , é um parâmetro mais útil para quantificar a eficiência do espalhamento de diferentes compostos em um sistema. ρ representa o comprimento de espalhamento por unidade de volume da substância e é a soma sobre todas as contribuições atômicas no volume molecular V_m :

$$\rho_{coh} = \frac{1}{V_m} \sum_i b_{i,coh} = \frac{DN_a}{M_w} \sum_i b_{i,coh}$$

Equação 24

sendo $b_{i,coh}$ o comprimento de espalhamento coerente do i -ésimo átomo numa molécula de densidade D e massa molecular M_w . N_a é o número de Avogadro. Valores de b podem ser encontrados em tabelas públicas como em [31]. A diferença em b para hidrogênio e deutério é grande, e isto permite o uso da técnica de variação de contraste que permite que algumas regiões da molécula sejam analisadas, ou seja, pode-se analisar moléculas com hidrocarbonetos protônicos dissolvidas em D_2O .

Nos experimentos de SANS, a intensidade da onda espalhada, I , é medida como função do ângulo de espalhamento, θ , que para SANS é normalmente menor que 10° . Considerando a Figura 10, assume-se que a onda incidente é uma onda plana, cuja amplitude pode ser descrita por

$$A_{in} = A_0 \cos(\underline{k}_0 \cdot \underline{R} - \Omega_0 t)$$

Equação 25

sendo A_0 a amplitude inicial da onda, $\underline{k}_0$ é o vetor de onda de magnitude $2\pi/\lambda$, $\underline{R}$ é um vetor de posição, Ω_0 é a frequência e t o tempo. Em experimentos estáticos, onde movimentos relativos das moléculas são ignorados, não existe dependência temporal, e considerando amplitudes complexas, a Equação 25 se reduz a:

$$A_{in} = A_0 \exp(i \cdot \underline{k}_0 \cdot \underline{R})$$

Equação 26

Quando esta onda atinge um átomo, uma fração dela é espalhada em simetria esférica ao redor do centro de espalhamento:

$$A_{sc} = \frac{A_0 b}{r} \exp(i \underline{k}_0 \cdot \underline{R})$$

Equação 27

b é o comprimento de espalhamento e r a distância entre dois núcleos pontos de espalhamento (Figura 11). Se o átomo não está na origem, mas em uma posição de vetor $\underline{R}$, a onda espalhada na direção de $\underline{k}_s$ será deslocada de fase por $\underline{Q} \cdot \underline{R}$ em relação à onda incidente. $\underline{Q}$ é o vetor de espalhamento e se relaciona com o ângulo de espalhamento por:

$$\underline{Q} = \underline{k}_s - \underline{k}_0$$

Equação 28

e a magnitude de $\underline{Q}$ é dada pela regra do cosseno:

$$Q^2 = k_0^2 + k_s^2 - 2k_0k_s \cdot \cos \theta$$

Equação 29

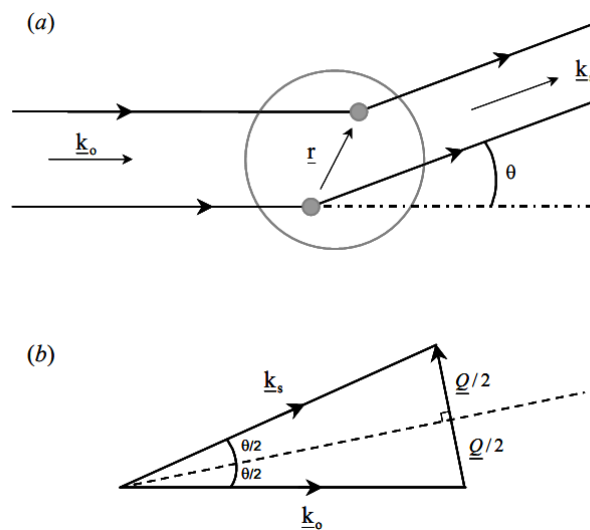


Figura 11: Relações geométricas nos experimentos de espalhamento. a) Diferença de fase entre dois pontos espalhadores relacionados espacialmente pelo vetor posição $\underline{r}$. A radiação incidente e espalhada possuem vetores de onda $\underline{k}_0$ and $\underline{k}_s$, respectivamente. (b) Determinação do vetor de espalhamento $\underline{Q} = \underline{k}_s - \underline{k}_0$.

Para espalhamento elástico coerente, $|k_0| = |k_s| = 2\pi n/\lambda$, sendo n o índice de refração do meio, o qual para nêutrons é ~ 1 , portanto $|Q|$ pode ser obtido pela relação geométrica:

$$|Q| = Q = 2|k_0|\sin(\theta/2) = \frac{4\pi}{\lambda}\sin(\theta/2)$$

Equação 30

A magnitude Q tem dimensões de comprimento recíproco e a unidade mais utilizada é $\text{\AA}^{-1}$. Grandes estruturas espalham em baixo Q (e baixo ângulo) e pequenas estruturas em altos valores de Q .

Desta forma, a amplitude da onda espalhada em um ângulo θ por um átomo na posição $\underline{R}$ a partir da origem é

$$A_{sc} = \frac{A_0 b}{r} \exp(i(\underline{k}_0 r - \underline{Q} \cdot \underline{R}))$$

Equação 31

A Equação 31 só é válida para o caso simples em que dois pontos espalhadores são considerados. Numa situação real em que há vários átomos espalhadores presentes, a amplitude total espalhada é, então, dada por

$$A_{sc} = \frac{A_0}{r} \exp(i \underline{k}_0 r) \sum_i b_i \exp(-i \underline{Q} \cdot \underline{R}_i)$$

Equação 32

No caso específico de SANS com uma faixa de Q entre 0,006 e 0,6 Å⁻¹, amostras diluídas podem ser tratadas como partículas discretas dispersas em um meio contínuo, e o espalhamento é controlado pela densidade de comprimento de espalhamento, ρ :

$$\rho(\underline{R}) = \frac{1}{V} \sum_i b_i \delta(\underline{R} - \underline{R}_i)$$

Equação 33

a soma se estende sobre um volume V que é grande quando comparado com as distancias interatômicas, mas pequeno em relação à resolução do experimento. Logo, a amplitude espalhada é a transformada de Fourier desta densidade no volume irradiado V :

$$A_{sc}(\underline{Q}) = \int_V \rho(\underline{R}) \exp(-i \underline{Q} \cdot \underline{R}) d\underline{R}$$

Equação 34

Os detectores de radiação não medem amplitude, já que não são sensíveis ao deslocamento de fase, mas medem a intensidade I_{sc} do espalhamento, que é o quadrado do módulo da amplitude:

$$I_{sc}(\underline{Q}) = \left| A(\underline{Q}) \right|^2 = (A(\underline{Q}) \cdot A^*(\underline{Q}))$$

Equação 35

Para um arranjo de n_p partículas idênticas, a Equação 35 se torna

$$I_{sc}(Q) = n_p \left(\left| A_{sc}(\underline{Q}) \right|^2 \right)_{o,s}$$

Equação 36

sendo as médias dos arranjos sobre todas as orientações (o) e formas (s). Tem-se uma relação conveniente entre duas variáveis instrumentais, θ e λ , e o espaço recíproco, Q , que está relacionado com as correlações de posições r entre os núcleos pontuais espalhadores na

amostra analisada. Estes parâmetros estão relacionados com a intensidade do espalhamento $I(Q)$ que é o parâmetro medido em um experimento de SANS, e contém informação sobre a estrutura da partícula e entre partículas.

2.4.4.4 Espalhamento de nêutrons por agregados micelares

Para partículas esféricas monodispersas de raio R , volume V_p , densidade numérica n_p e densidade de comprimento de espalhamento coerente ρ_p , dispersas em um meio de densidade ρ_m , a intensidade $I(Q)$ (cm^{-1}) normalizada pode ser escrita como:

$$I(Q) = n_p \Delta \rho^2 V_p^2 P(Q, R) S(Q)$$

Equação 37

com $\Delta \rho = \rho_p - \rho_m$ (cm^{-2}). Os primeiros 3 termos são independentes de Q e estão correlacionados com a intensidade absoluta do espalhamento. Então define-se um fator de escala, S_f :

$$S_f = n_p (\rho_p - \rho_m)^2 V_p^2 = \phi_p \Delta \rho^2 V_p$$

Equação 38

sendo ϕ_p a fração volumétrica das partículas. O fator de escala é uma medida da validade e consistência de um modelo usado quando se analisa os dados de SANS, ou seja, o valor obtido de S_f a partir de um ajuste não-linear de dados pode ser comparado ao valor esperado, baseado na composição da amostra.

Os dois últimos termos na Equação 37 são funções de Q . $P(Q, R)$ é o fator de forma de uma única partícula, oriundo do espalhamento intra-partícula. ele descreve a distribuição angular do espalhamento devido à forma e tamanho da partícula. $S(Q)$ é o fator de estrutura que reflete as interações inter-partículas. A Figura 12 apresenta os perfis de espalhamento de cada uma destas funções para os casos de forças repulsivas e atrativas entre esferas homogêneas interagentes. Uma descrição detalhada destas funções pode ser encontrada na literatura [30, 32].

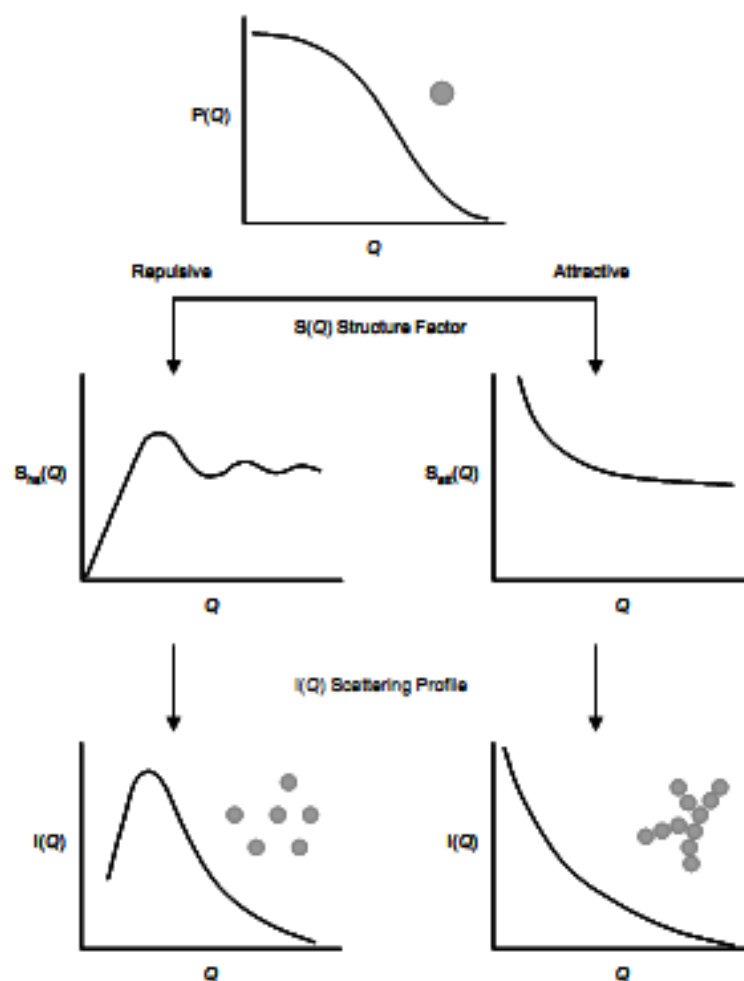


Figura 12: Representação esquemática do fator de forma da partícula $P(Q,R)$ e fator de estrutura $S(Q)$ para interações atrativas e repulsivas, e suas contribuições para a intensidade de espalhamento $I(Q)$ (adaptado de [1]).

3 LITERATURA E ESTADO DA ARTE

3.1 Fotoquímica em materiais [33]

3.1.1 Fotoquímica

Os efeitos químicos da luz em nosso cotidiano por vezes não são percebidos por nós, apesar de terem um papel fundamental em nossa vida. A fotossíntese talvez seja o fenômeno

mais lembrado quando pensamos em fotoquímica de interesse vital, já que ela é responsável pela combinação de água e dióxido de carbono para síntese de matéria orgânica. Assim, o calor desenvolvido pela queima de matéria orgânica é de origem fotoquímica, da mesma forma para os combustíveis fósseis, óleo e gás natural, todos formados pela decomposição de matéria orgânica, fazendo parte do ciclo de armazenamento de energia da luz solar através de processos fotoquímicos.

Outros tipos de energias dependem diretamente ou indiretamente de luz solar, mas na verdade são resultados de processos fotofísicos, como energia hidroelétrica, eólica e térmica dos oceanos que dependem da conversão da energia da luz solar em calor. Esta distinção entre processos fotofísicos e fotoquímicos será discutida mais adiante, dada sua complexidade que ultrapassa a questão semântica.

O processo da visão é o mais importante fenômeno fotoquímico após a fotossíntese. Alguns outros efeitos da luz na ciência da vida que são no mínimo intrigantes são o fototropismo, que é a orientação de algumas plantas em direção da luz solar, caso típico do girassol, e a fotomorfogênese, que é o controle do crescimento de plantas através da intensidade da luz incidente. Estes exemplos correspondem a apenas etapas fotoquímicas de processos extremamente complexos que se desenvolvem no “escuro”, ou seja, reações onde o fóton não tem participação.

Mas processos fotoquímicos podem ser visualizados como negativos, ou deletérios, como por exemplo a modificação ou destruição de moléculas essenciais à vida, os ácidos nucleicos e as proteínas. No campo industrial, a fotodegradação de polímeros sintéticos bem como de corantes e pigmentos, agroquímicos, entre outros, é motivo de preocupação. A conotação de ação negativa ou positiva da luz depende não do tipo de processo que ocorre, mas do uso que você faz dele. Mesmo a fotodegradação pode ter aplicações “nobres”. Polímeros fotodegradáveis podem ser utilizados em sacolas plásticas ambientalmente corretas, cujo uso pode não ser mais uma fonte de lixo virtualmente inesgotável.

É importante discutir um pouco sobre alguns conceitos que envolvem a fotoquímica e são geralmente mal-compreendidos. A distinção entre processos fotoquímicos e fotofísicos depende invariavelmente das definições adotadas para espécies químicas e mudança química já que, invariavelmente, em um processo fotoquímico há mudança na natureza química da matéria. Em geral se tem que uma mudança química envolve a quebra ou formação de ligações químicas. Neste caso, pode-se dizer que a remoção de um elétron de uma molécula não seria uma mudança química, considerando que os íons positivos ou negativos não seriam

espécies químicas distintas, mas “estados” de uma molécula neutra. De acordo com esta definição, os estereoisômeros de uma molécula não seriam espécies químicas distintas, mas simplesmente “estados” da mesma molécula, sendo esta uma definição absurda para um químico. Assim, o conceito de espécie química baseado em ligações químicas apresenta muitos problemas, já que até espécies excitadas de moléculas diferem neste aspecto do estado fundamental, levando a uma falha na distinção entre fotoquímica e fotofísica.

Um exemplo é o butadieno nos seus estados fundamental (S_0) e excitado (S_1). Onde havia ligações duplas há agora apenas simples e a única ligação simples C-C existente no estado fundamental dá lugar a uma ligação dupla no estado excitado. De acordo com a definição corrente apresentada anteriormente, uma excitação eletrônica seria considerada uma mudança química, ou uma reação química. Para evitar estas ambigüidades, uma boa definição de espécie química deve depender do conceito simples de estabilidade. Na ausência de reações químicas, uma espécie deve permanecer indefinidamente, logo um íon é uma espécie química e uma reação de transferência de elétron deve ser vista como uma mudança química. Já uma excitação eletrônica de um átomo ou molécula deve inevitavelmente decair para o estado fundamental, portanto a excitação, emissão e o decaimento não-radiativo são processos fotofísicos.

Outro problema de definição que ocorre com certa frequência é a distinção entre reações de estado fundamental como sendo reações térmicas e reações de estado excitado como sendo “induzidas por luz”. Da mesma forma que uma reação “escura”, quando uma molécula é excitada por luz para atingir um dos seus estados excitados, este deve sofrer alguma reação química diferente, levando a algum outro produto através de alguma outra barreira de ativação. E tanto o estado fundamental quanto o estado excitado devem sobrepujar uma barreira de ativação, característica de cada processo, valendo-se da energia térmica do ambiente químico. Assim, o fóton não atua modificando a energia de ativação de uma reação de estado fundamental, mas ele gera uma nova reação de estado excitado, com suas barreiras energéticas e produtos característicos, que podem, por coincidência, ser os mesmos produtos da reação de estado fundamental, ou reação “escura” [33].

O conceito de catálise por fóton também precisa de um pouco mais de luz. Em uma reação fotoquímica a luz atua sempre como um reagente, nunca como um catalisador. Um catalisador deve ser recuperado ao final da reação e pode ser, em princípio, reutilizado por várias vezes. Em reações fotoquímicas a luz é absorvida e sua energia utilizada para excitar a molécula eletronicamente. Ela não será recuperada nem reutilizada após a reação, portanto a luz não é um catalisador e o termo “reação catalisada por luz” é de um engano fundamental.

As expressões “fotoinduzida” e “fotoativada” são precisas, pois não levam à idéia de que a luz atua como catalisador, mas como um reagente que é consumido no processo químico. Obviamente, tratar o fóton como reagente pode levar a uma analogia com o elétron no caso da eletroquímica, onde este é tido como reagente. Entretanto, o fóton não pode ser tratado como uma espécie estequiométrica, como o é o elétron. Diferentes moléculas terão graus de absorção do fóton diferentes, sendo isto traduzido no rendimento quântico da fotorreação. Desta forma, parece mais razoável tratar o fóton como fonte de energia que leva o sistema químico a outra superfície de potencial termodinâmico, fazendo um caminho distinto de reação que, por vezes, pode gerar o mesmo produto de uma reação de estado fundamental.

A Figura 13 apresenta um diagrama de energia vs coordenada de reação para uma reação “escura” e uma reação fotoquímica. Em uma reação de estado fundamental o papel do catalisador é diminuir a energia de ativação (E_a), quando não é aumentar o fator de choque pré-exponencial (A); nunca os níveis energéticos dos reagentes e produtos sofrem alterações. Quando luz é absorvida pelo reagente, a energia do estado excitado (M^*) é, em geral, maior que E_a ; portanto pode parecer que o fóton forneceu a energia necessária para atingir o estado de transição da reação “escura”. Na verdade, em geral isto não ocorre. A reação fotoquímica ocorre na superfície de potencial do estado excitado, $M^* \rightarrow P'$, e resulta em muitos casos em produtos de maior energia, como radicais livres ou íons radicais. Estes podem, eventualmente, reagir para formar o produto estável da reação “escura” [33].

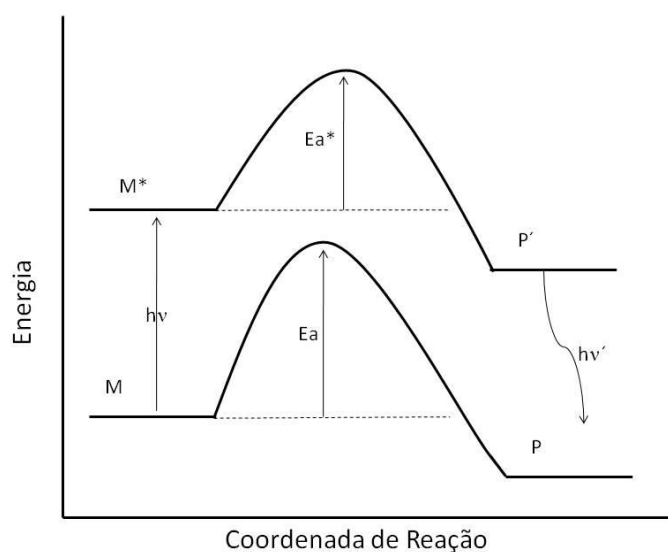


Figura 13: Diagrama de Coordenada de reação para reações “escuras” e fotoquímicas.

A fotoquímica repousa sobre duas leis. A primeira, conhecida como lei de Grotthuss-Draper, estabelece que luz deve ser absorvida por uma substância química para que uma reação fotoquímica ocorra; a segunda lei, ou lei de Stark-Einstein, diz que para cada fóton de luz absorvida por um sistema químico, apenas uma molécula é ativada para uma reação fotoquímica. Esta também é conhecida como lei da fotoequivalência. A segunda lei não sofre de problemas de compreensão ou interpretação: quanto maior a potência da fonte de radiação, maior a taxa de conversão. Já a primeira lei estabelece que apenas luz absorvida gera reação, e, por vezes, esta realidade não é totalmente compreendida. Um sistema que não tem absorção eletrônica na região do visível não sofrerá excitação eletrônica, e possivelmente reações, sejam elas danosas ou não, se expostas à luz ambiente de um laboratório. Assim, sistemas químicos apenas sofrerão reações de cunho fotoquímico se forem corretamente excitados, com fótons de comprimento de onda adequado, pois, caso contrário, não ocorrerá absorção nem reação fotoquímica. Da mesma forma, se o pesquisador dispõe de uma lâmpada no visível para excitação sem controle do comprimento de onda, mas sua molécula só possui banda de absorção em determinada faixa de energia, os demais comprimentos de onda da lâmpada não terão participação direta no processo fotoquímico, podendo, talvez, contribuir para um aquecimento local do ambiente químico, seja pelo solvente ou pelo vaso reacional, mas nunca por excitação direta da molécula reagente [33].

3.1.2 Síntese fotoquímica de materiais

O uso de métodos fotoquímicos para síntese de partículas metálicas teve seu início no século 18, quando Schulze [34] verificou que certos sais de prata escureciam na presença de luz. Atualmente, uma grande variedade de métodos sintéticos foto-induzidos é utilizada para obtenção de NPs metálicas e bimetálicas bem definidas, além de materiais compósitos [35-41]. A utilização de fótons para a síntese de materiais pode ser classificada em duas classes distintas, a fotofísica (*top-down*) e a fotoquímica (*bottom-up*) [42]. Um método fotofísico bastante difundido é a ablação a laser, técnica baseada na aplicação de um feixe de luz pulsado de alta potência que causa redução no tamanho das partículas até atingir dimensões nanométricas [43, 44]. Métodos fotoquímicos se baseiam na fotoredução de íons metálicos usando intermediários gerados fotoquimicamente, como moléculas excitadas ou radicais, ou pela transferência direta de elétrons entre a espécie foto-ativa e o receptor [36, 45].

Um exemplo da formação de uma espécie redutora intermediária para geração de nanopartículas metálicas é dada por Scaiano *et al* [35]. A geração fotoquímica do radical 2-hidroxipropil (irradiação da benzoína Irgacure-2959) permite a redução da prata gerando sementes que foram irradiadas com dispositivos emissores de luz (LED) de comprimento de onda específico. Diferentes formas são obtidas para as partículas formadas durante a irradiação do LED, o que gera cores características, como mostrado na Figura 14:

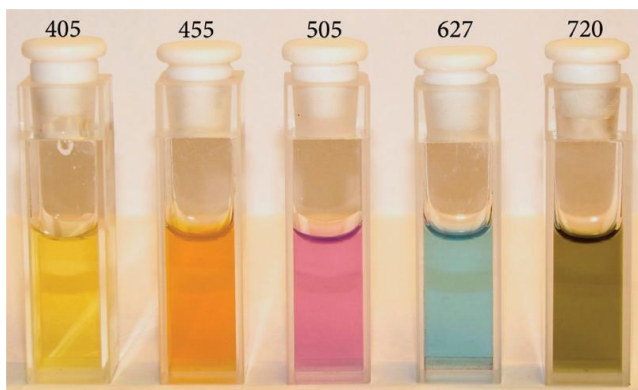


Figura 14 Dispersões de nanopartículas de prata obtidas por irradiação por LED de diferentes comprimentos de onda (Adaptado da ref [35]).

Já a irradiação direta do precursor metálico como fonte de reação química foi apresentada por Harada e colaboradores [38] para a síntese de nanopartículas de platina em solução mista de água e etanol com polivinilpirrolidona (PVP). Fazendo uso de técnicas como a análise da estrutura fina de absorção de raios-X (XAFS) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM), eles puderam determinar o mecanismo de fotorredução do precursor de platina, o cloreto de platina. Segundo os autores, há uma redução gradual do íon Pt^{4+} para Pt^0 via o íon Pt^{2+} com oxidação paralela do etanol presente na solução. Na Figura 15, pode-se observar que o método gera partículas com bom controle de tamanho e forma.

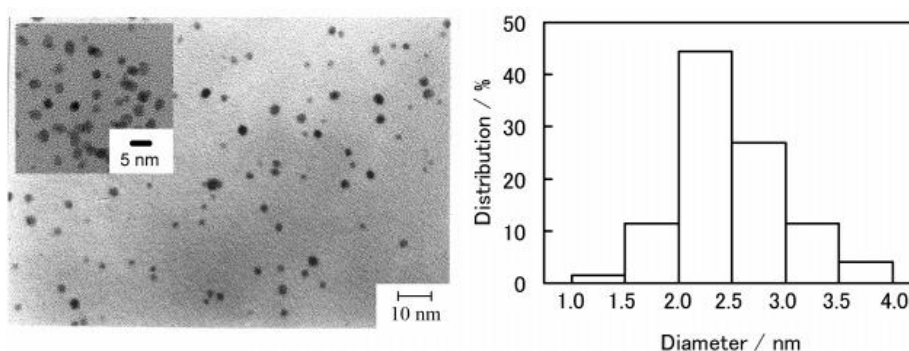


Figura 15: Imagem de TEM (esq) e distribuição de tamanho (dir) de nanopartículas de Pt obtidas fotoquimicamente (adaptado de ref [38]).

A síntese fotoquímica de metais de transição não é tão explorada na literatura quanto a de metais nobres, como prata, ouro, paládio e cobre. O alto potencial de redução dos metais de transição passa a ser um obstáculo a ser vencido no projeto de moléculas fotossensíveis para síntese de nanopartículas de metais de transição. Algumas estratégias utilizadas fazem uso de acetiletos metálicos e complexos com carbazol [34]. Nishi e colaboradores [40] demonstraram a preparação de magnetos de Co-Sm pela decomposição térmica e fotoquímica (laser de UV de vácuo) de carbetos dos respectivos metais. O cristal do material final fica imerso em uma massa de carbono amorfo. A síntese dos carbetos metálicos é extremamente perigosa, devido ao alto poder de explosão [42]. Uma outra alternativa fotoquímica à síntese de nanopartículas de metais de transição é o uso de radicais intermediários. Carbazóis e derivados de benzoína são utilizados com esta finalidade, gerando radicais com alto poder de redução para geração de metais e ligas metálicas [36, 46, 47].

Um sistema que se mostrou eficaz na síntese de metais de transição por via fotoquímica foram os complexos metálicos baseados em 2,4-pentanediona. Giuffrida e colaboradores [39] prepararam níquel coloidal pela decomposição fotoquímica do bis-(2,4-pentanedionato) de níquel em solução etanólica. A reação se deu tanto pela excitação direta da banda LMCT com radiação de $\lambda_{\text{máx}} = 254 \text{ nm}$ como pelo uso de um sensibilizador, a acetona, com radiação de $\lambda_{\text{máx}} = 300 \text{ nm}$. O uso de complexos com forte banda LMCT permite o uso de fontes de irradiação de baixa potência devido ao alto coeficiente de extinção destas transições eletrônicas que levam a uma reação no estado excitado sem necessidade do uso de fontes de alta potência como lasers. Entretanto, a possibilidade de variar a potência da fonte é uma das características que fazem do método fotoquímico uma alternativa única na síntese de materiais, e não deve ser desprezada.

3.2 Colóides de associação na síntese de materiais

Surfatantes, ou tensoativos, são moléculas que atuam diretamente nas superfícies e interfaces. Possuem capacidade para diminuir a tensão interfacial e podem gerar estruturas da fase dispersa na fase líquida, como estruturas de água em um determinado óleo imiscível. Estas estruturas possuem uma monocamada do surfatante na interface do óleo com a água. Estas estruturas foram estudadas por Schulman *et al.* [48] quando eles propuseram o nome de microemulsão para um fenômeno que não era completamente compreendido ainda. Hoje se sabe que os domínios da fase dispersa têm dimensões de no máximo uma centena de

nanômetros, o que leva a uma má interpretação. Diferentemente das emulsões, Schulman notou que as microemulsões são transparentes e termodinamicamente estáveis, tornando-as um sistema peculiar. Winsor [24, 49] estudou sistemas similares e, juntamente com Palit *et al.* [50], caracterizou as fases transparentes obtidas como sendo sistemas solubilizados que consistem de unidades micelares hidratadas. Adamson [51] prefere o termo emulsões micelares em lugar de microemulsões para enfatizar a natureza micelar destes sistemas bem como suas propriedades parecidas com as de uma emulsão, como espalhamento de luz, composição similar e o método de preparação. Por outro lado, Fowkes [52] apóia a definição de Schulman, mas Ekwall recomenda que sejam consideradas como soluções micelares solubilizadas [53, 54].

Pode-se dizer, sem prejuízo do rigor científico, que microemulsões são dispersões de líquidos aquosos em líquidos orgânicos apolares, ou o contrário, termodinamicamente estáveis, opticamente transparentes e isotrópicas, estabilizadas por um filme interfacial de moléculas surfatantes.

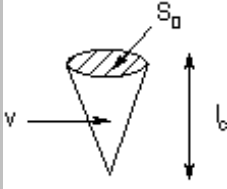
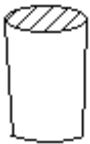
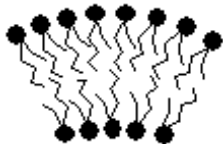
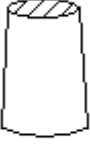
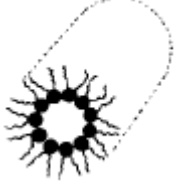
A forma dos agregados gerados irá, em uma primeira análise, depender da molécula surfatante. Um parâmetro geométrico predito pelo comprimento (ℓ_c) e volume (v) da cadeia carbônica e a área interfacial da cabeça polar (a_o), chamado CPP é descrito por [55]:

$$CPP = \frac{v}{\ell_c \times a_o}$$

A Tabela 1 apresenta as geometrias possíveis para os agregados, a forma de empacotamento crítico, de acordo com o CPP descrito acima.

Uma descrição detalhada do cálculo dos parâmetros que compõem o CPP pode ser encontrada em [56]. Por vezes, o CPP do surfatante não favorece a formação de uma microemulsão do tipo água em óleo (W/O), onde a fase dispersa é a aquosa, fazendo-se necessário o uso de um co-surfatante, uma molécula que de fato modifica o CPP do surfatante, dando um CPP médio que leva à formação da estrutura desejada. Esta é uma abordagem puramente geométrica para um fato físico-químico, que é a auto-associação de moléculas nas interfaces. Desta forma, parece mais razoável buscar a força motriz da auto-associação de surfatantes em solução e interfaces. Micelas são espécies dinâmicas, onde há um intercâmbio constante e rápido de moléculas entre o estado agregado e a solução. Este processo de formação-dissociação depende de um balanço fino de interações que resultam de contatos entre (i) cadeia de hidrocarboneto – água, (ii) entre cadeias de hidrocarbonetos, (iii) entre grupos polares e (iv) da solvatação do grupo polar. Logo, a energia livre de micelização pode ser escrita como [23]:

Tabela 1: Relação entre o CPP e a forma da fase gerada como colóide de associação.

Forma de empacotamento crítico	CPP	Fase formada	Exemplos
 Cone	$< 1/3$ (esferas) $1/3 - 1/2$ (cilindros)		- esferas: SDS em baixa salinidade (esf), Lisofosfolipídios, ácidos graxos. - cilindros: SDS e CTAB em alta salinidade, lipídios não-iônicos com pequeno grupo polar.
 Cone Truncado	$1/2 - 1$ (lamelas, vesículas)		Surfactantes com grupo polar grande e cadeia dupla: - Fosfatidilcolina, fosfatidilserina, fosfatidilglicerol, ácido fosfatídico, dihexadecilfosfato, dialquildimetil amônio.
 Cilindro	~ 1 (lamelas, bicamadas planas)		Surfactantes com cauda dupla e áreas de grupos polares pequenas: PE, PS + Ca^{2+}
 Cone Truncado Invertido	> 1 (micelas invertidas)		Surfactantes com cadeia dupla com grupos polares pequenos, surfactants aniônicos em alta salinidade: fosfatidiletanaiamina, fosfatidilserina + Ca^{2+}

$$\Delta G_m = \Delta G_{HC} + \Delta G_{Contato} + \Delta G_{empacotamento} + \Delta G_{HG}$$

em que:

- ΔG_m = energia livre de micelização;
- ΔG_{HC} = energia livre associada à transferência das cadeias de hidrocarbonetos da água para dentro do caroço da micela;
- $\Delta G_{Contato}$ = energia livre do contato entre o solvente e o hidrocarboneto na micela;
- $\Delta G_{empacotamento}$ = contribuição positiva associada com o confinamento das cadeias de hidrocarboneto no caroço micelar;
- ΔG_{HG} = contribuição positiva associada com interações do grupo polar, incluindo eletrostáticas e efeitos de conformação do grupo polar.

A agregação de surfatantes ocorre parcialmente pela tendência dos grupos hidrofóbicos de minimizar contato com água pela formação de microdomínios de óleo no solvente. Nestes, as interações entre as cadeias alquílicas são maximizadas, enquanto os grupos polares continuam solvatados pela água.

A abordagem tradicional da formação de micelas é baseada na equação de Gibbs ($\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$). Na temperatura ambiente há um pequeno aumento na entalpia e um grande aumento da entropia. Este aumento de entropia é considerado a principal contribuição para o abaixamento da energia livre, levando à ideia de que o processo de micelização é um processo de cunho entrópico. Estes valores positivos na variação da entropia não são esperados, já que esta agregação deveria resultar em uma contribuição negativa, considerando a formação de espécies ordenadas a partir de moléculas livres em solução. Além disto, grandes valores de entalpia seriam esperados, já que cadeias de hidrocarboneto possuem muito baixa solubilidade em água, e consequentemente uma alta entalpia de solubilização.

A variação negativa da energia livre de micelização é resultado de um forte aumento na entropia do sistema, o que mostra que a micelização é um processo dominado pela entropia. Duas fontes principais para o aumento da entropia são propostas na literatura [56]. A primeira está relacionada com o chamado efeito hidrofóbico, o qual foi estabelecido a partir da análise da energia livre, entalpia e entropia de transferência de hidrocarbonetos da água para um hidrocarboneto líquido. Este efeito também ocorre para a transferência de moléculas de surfatantes em solução para a micela durante o processo de micelização. A segunda fonte

de aumento de entropia para o processo de micelização é o aumento na flexibilidade das cadeias de hidrocarboneto durante sua transferência de um meio aquoso para um orgânico. As orientações e torções de uma cadeia de hidrocarbonetos são provavelmente mais restritas na fase aquosa que na fase orgânica.

Esta é apenas uma das abordagens termodinâmicas que visam modelar a formação de micelas e microemulsões. Ruckenstein faz um apanhado de alguns tratamentos termodinâmicos utilizados para descrever processo de micelização em [57].

Outra questão a ser tratada é o fato de que a solubilização de uma substância surfatante não promove qualquer mudança de propriedade na solução de forma significativa, até uma concentração crítica, chamada concentração micelar crítica (CMC). Deste ponto em diante, há um equilíbrio entre unidades moleculares do surfatante, unímeros, e agregados micelares de 20 a 100 unímeros [23]. A formação das micelas é geralmente seguida pela alteração brusca de alguma propriedade do sistema em função da concentração do surfatante. A propriedade pode ser a tensão superficial, a condutividade, o espectro de absorção no UV-Vis de um corante solúvel em água, a viscosidade cinemática, a pressão osmótica, a turbidez, entre outros, como ilustrado na Figura 4

Há de se destacar que micelas não são formadas pela associação gradual de surfatantes, formando dímeros, trímeros [58], mas quando se atinge a CMC, levando a um equilíbrio entre os surfatantes e seus agregados micelares. Quando da formação da micela, uma estrutura é formada com geometria bem definida, conforme descrito anteriormente sobre o parâmetro de empacotamento crítico. Entretanto, esta estrutura pode evoluir em outras, seja pelo aumento na concentração do surfatante ou pela solubilização de uma substância com polaridade oposta ao solvente, gerando microemulsões. Em uma situação ideal, as possíveis estruturas estão descritas na Figura 5:

Estruturas mais complexas, como estruturas cúbicas e líquidos cristalinos também podem ser geradas, o que mostra a versatilidade destes sistemas para utilização como moldes ou reatores nanométricos para síntese de materiais.

Quando se faz a adição de uma fase imiscível com a fase dispersante, pode-se obter, dependendo das condições de concentração, pressão, temperatura e aditivos, uma microemulsão, que seria uma micela cuja parte interna está preenchida com a fase dispersa. Assim, uma microemulsão água em óleo (W/O) teria a água dispersa no centro de micelas invertidas. Diagramas de fase são de fundamental importância na determinação das condições que permitem a preparação de microemulsões [53, 59, 60]. Por exemplo, na Figura 16 pode-se verificar a variedade de fases (micelas invertidas, micelas hexagonais invertidas, lamelas e

cúbicas) que podem ser obtidas em um sistema que contém água, AOT e isooctano em diferentes proporções [61].

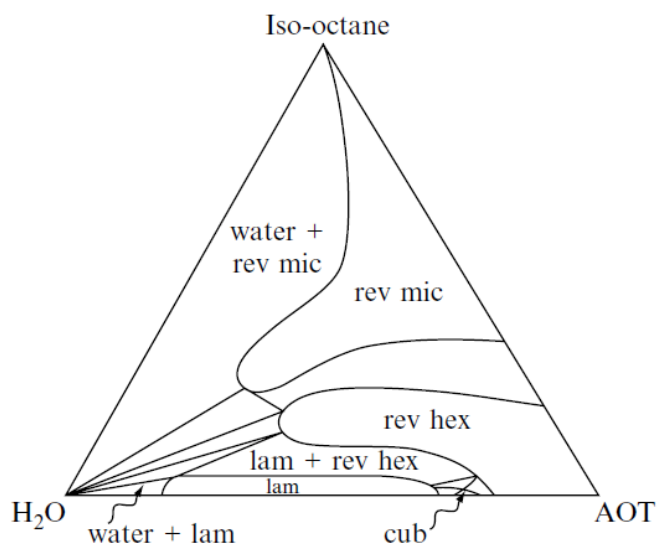


Figura 16: Diagrama de fase do sistema AOT/Iso-Octano/Água. rev mic: micelas invertidas; rev hex: fase hexagonal invertida; cub: fase cúbica; lam: fase lamela (adaptado da ref [34]).

A síntese de colóides de paládio, ródio e platina na década de 80 [35] levou a um enorme interesse da comunidade científica na utilização de coloides de associação para a confecção de nanoestruturas de forma controlada. Desde então uma grande variedade de sistemas têm sido preparados, com propriedades únicas e morfologias complexas. A técnica mais utilizada consiste da mistura direta de duas microemulsões contendo os reagentes solubilizados na fase dispersa. Pela troca de conteúdo intermicelar, devido às colisões entre as gotículas, há a reação química em ambiente confinado, formando os núcleos do material desejado que crescem formando as nanopartículas. A Figura 17, retirada de [62], apresenta esta imagem para a síntese de metais e óxidos metálicos. Há de se observar que esta figura trata do mecanismo de troca intermicelar por colisões como uma coalescência, o que não é rigorosamente correto. O processo de coalescência levaria a uma desestabilização completa do sistema, pelo aumento no volume das gotículas dispersas. Outro mecanismo possível é pela contínua agregação e desagregação dos surfatantes que formam o coloide, levando à mistura de conteúdos intramicelar e à reação química de interesse [63]. Os fundamentos quantitativos para este processo cinético de formação e quebra das micelas foram estabelecidos por Aniansson e Wall [64].

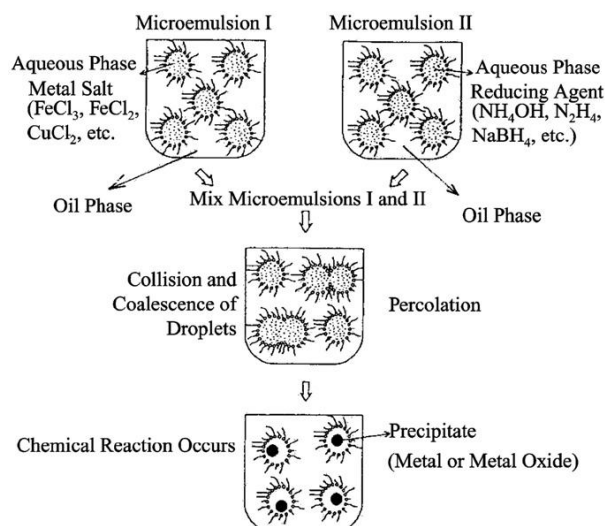


Figura 17: Modelo esquemático para a formação de nanopartículas em microemulsões (adaptado de [62]).

Assume-se na literatura que cinco características do sistema influenciam no tamanho e polidispersividade das nanopartículas formadas: tipo de solvente, surfatante ou cosurfatante, adição de eletrólito, concentração dos reagentes e, talvez a mais controversa, a razão molar entre água e surfatante, w_0 . Uma revisão detalhada da importância de cada fator mencionado foi feita por Eastoe *et al.* [65].

De fato, micelas invertidas, ou microemulsões, atuam de forma bastante eficaz no controle do tamanho e da polidispersividade dos nanomateriais criados. Mas até que ponto podem os colóides de associação responder pela morfologia das estruturas formadas? Um bom exemplo de transferência de forma do líquido estruturado para o material final é a síntese de sílica mesoporosa utilizando microemulsões como moldes. El Safty e Hanaoka [66] descreveram a obtenção de sílica mesoporosa com diferentes estruturas tridimensionais através do controle da transição de fase na microemulsão que continha os reagentes. Sílica mesoporosa com as mais variadas simetrias foram obtidas, tais como hexagonal, cúbica centrada, cúbica bicontínua e cúbica de face centrada. As transições foram governadas, principalmente, pelo controle da curvatura interfacial do filme de surfatante nos agregados. Pela composição do sistema, pode-se controlar a microestrutura da fase dispersa, onde se dá a reação de condensação e policondensação da sílica. A sílica formada adquire a morfologia do colóide de associação, levando a uma estrutura porosa ordenada com arranjo hexagonal, assim como a mesofase obtida com o surfatante. Através da calcinação do sistema, a fase orgânica é retirada e a sílica mesoporosa hexagonal é obtida. A Figura 18 mostra uma microscopia

eletrônica de transmissão de uma amostra sintetizada em uma fase hexagonal da microemulsão, havendo transferência de simetria para o material final.

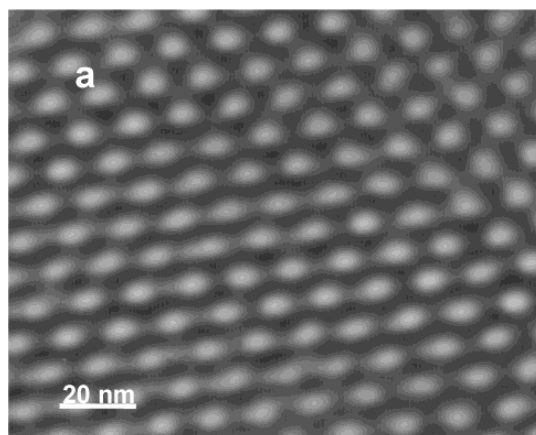


Figura 18: Imagem de microscopia eletrônica de varredura de sílica estruturada obtida em microemulsão (adaptada da ref [66])

Um bom exemplo de transferência de forma do líquido estruturado para o material final pode ser encontrado no trabalho desenvolvido por Shelnutt *et al.* [67] que sintetizaram fios de platina e paládio utilizando estruturas bicontínuas de microemulsões CTAB/água/clorofórmio que podem ser preparadas pelo controle das concentrações dos reagentes ou até pela taxa de agitação do sistema. A Figura 19 apresenta um esquema do processo.

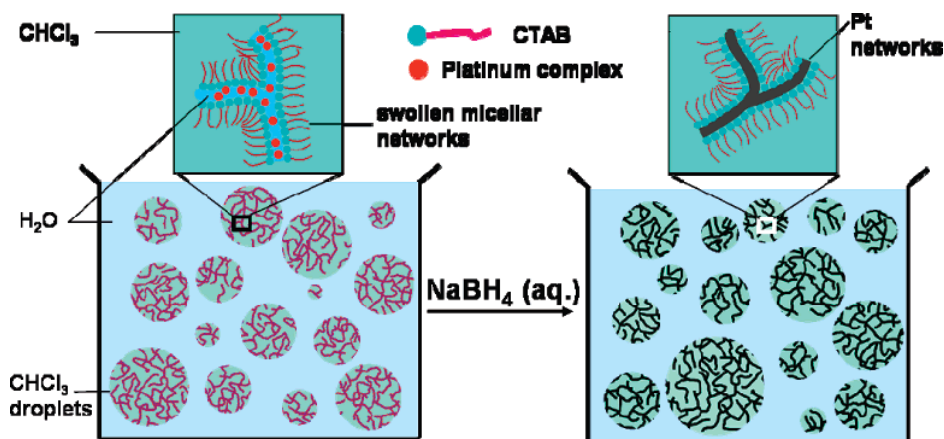


Figura 19: Esquema da síntese de redes de Pt em coloides de associação (adaptada da ref [67])

A platina é reduzida dentro dos canais existentes na fase bicontínua pela adição de NaBH₄. Nanofios com 53 m²/g foram obtidos, sendo, à época, a maior área superficial reportada para nanomateriais de platina. A Figura 20 apresenta uma imagem dos nanofios

formados nas condições anteriormente descritas, reforçando a idéia de transferência de morfologia para o material final.

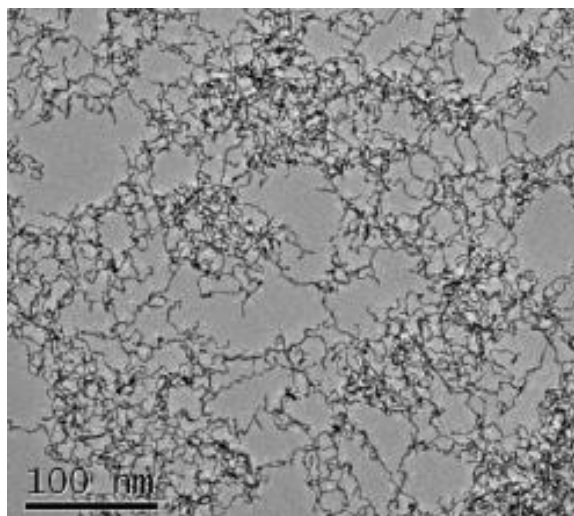


Figura 20: Imagem de TEM de redes de Pt obtidas em estruturas bicontínuas de coloides de associação (Adaptada da ref [67])

Já outro trabalho, de Pileni [68], apresenta resultados que induzem a idéia de que nem sempre ocorre a transferência de morfologia do molde para o material final. Na primeira parte do artigo, Pileni demonstra, através de microscopias de transmissão eletrônica (TEM), partículas de cobre formadas em microemulsões com forma esférica e bicontínuas assumem a morfologia do líquido estruturado. A Figura 21 apresenta as imagens das nanopartículas de cobre obtidas nestes coloides de associação.

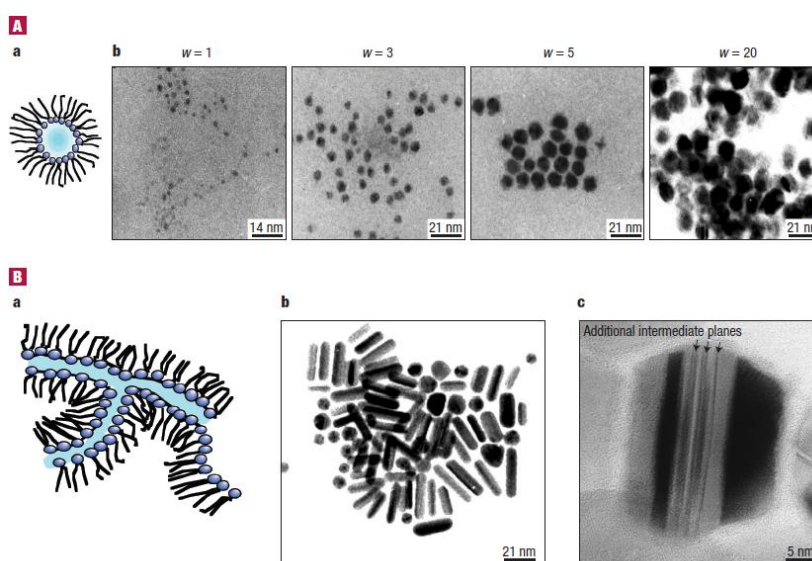


Figura 21: Imagens de TEM que mostram a transferência de forma das microemulsões para as partículas de Cu (Adaptada da ref [68])

Estas partículas foram obtidas a partir de surfatantes funcionalizados cujo contra-íon metálico foi o cobre. Assim, o contra-íon do metal foi o próprio surfatante, não havendo presença de contra-íons inorgânicos como cloretos, fluoretos e sulfatos. Na segunda parte do artigo, Pileni insere nas microemulsões certos contra-íons inorgânicos na forma de sais de sódio, a saber, cloreto, fluoreto, brometo e nitrato. Observa-se que a presença destes ânions induz certas morfologias distintas nas nanopartículas geradas em relação à forma original do molde. Na presença de brometos observam-se cubos, fios para cloretos e cubos menores para íons fluoretos. Há de se ressaltar que a morfologia dos colóides de associação não muda pela adição destes diferentes sais. Logo, a mudança de forma das nanopartículas não é resultado de uma transferência de morfologia e sim de adsorção dos ânions em planos cristalinos preferenciais, levando a estruturas anisotrópicas, conforme mostrado na Figura 22.

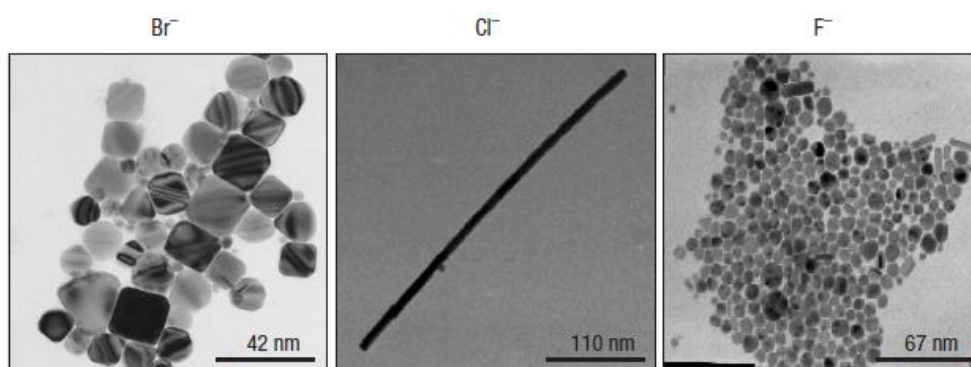


Figura 22: Imagem de TEM de nanopartículas de Cu formadas em microemulsões esféricas (Adaptada da ref [68])

Entretanto, há de se ressaltar que em ambos os sistemas estudados, com e sem contra-íons inorgânicos, há a presença do agente redutor hidrazina, que pode também ser um fator de influência tanto na polidispersividade quanto na morfologia do material final.

3.3 Fotoquímica em colóides de associação para síntese de materiais

Dentre os poucos trabalhos que existem na literatura que fazem uso do fóton como fonte de energia para a síntese de materiais em colóides de associação, predominam a síntese de nanopartículas de metais nobres, cujos precursores apresentam alta sensibilidade à

irradiação, como o ouro, a prata e a platina. Em alguns casos há a fotorredução do metal pela excitação direta do precursor [34, 38, 69-72] na fase dispersa da microemulsão, enquanto em outros se faz uso de outros compostos que, ao absorverem a radiação, produzem espécies redutoras ou transferem carga ao íon de interesse [36, 38, 73].

Um exemplo de síntese de nanopartículas em micelas por formação de espécies redutoras *in situ* é apresentado por Pal *et al* [74]. Neste trabalho é apresentada a síntese de nanopartículas de paládio em soluções micelares de Triton X-100, um surfatante não-iônico. A mudança de cor da solução para uma coloração escura foi um indicativo da formação do paládio metálico, além da constância do espectro de absorção após certo tempo de irradiação. Foi verificado que, diferentemente do ouro, o paládio não foi reduzido pelo surfatante na ausência de luz. No caso do ouro, o grupo OH do surfatante atua como agente redutor o que permite ao surfatante atuar em duas frentes, como controlador de tamanho e forma e como agente redutor. Além da ausência de reação para soluções no escuro, também não se observou redução para soluções de cloreto de paládio em água, 2-propanol, glicerol e PVA sob irradiação UV ou aquecimento. Isto demonstrou a necessidade do Triton X-100 como um agente redutor na reação. Os autores propõem que o íon Pd(II) é reduzido pelos radicais hidroximetil produzidos pela fotólise do surfatante. Núcleos de paládio são formados, permitindo o crescimento de nanopartículas de íons Pd(II) adsorvidos na superfície dos núcleos. As moléculas surfatantes atuam também no controle da agregação das nanopartículas e no controle da forma pela adsorção preferencial em planos cristalográficos específicos. A Figura 23 mostra uma micrografia das nanopartículas de paládio juntamente com a distribuição de tamanhos.

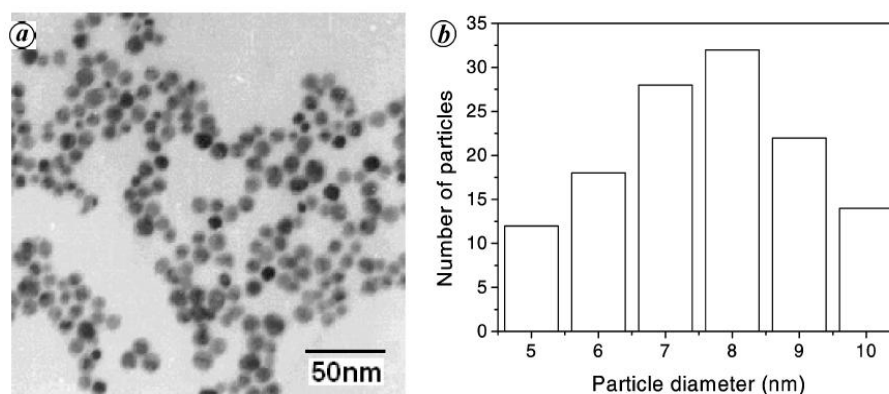


Figura 23: Nanopartículas de paládio (esquerda) formadas em micelas sob irradiação e distribuição de tamanho (direita) das mesmas (Adaptada da ref [74])

Pela excitação da banda de transferência de carga do AuCl_4^- em solução aquosa micelar de cloreto de hexadeciltrimetilamônio foram obtidas esferas e bastões de ouro [71]. Esumi *et al.* observaram que a partir de um certo valor de concentração há uma mudança de morfologia da micela de esférica para tubular. Assim, esferas e bastões são obtidos pelo controle da composição do sistema. Esumi conclui que este método pode ser utilizado para a síntese de bastões de outros metais. Entretanto, apenas metais nobres são apresentados em síntese fotoquímica em coloides de associação.

Este trabalho de tese propõe que moléculas que apresentam forte estado de transferência de carga ligante-metal (LMCT) com caráter anfifílico podem ser utilizados na confecção de coloides de associação que sejam atores principais na síntese fotoquímica de materiais. Desta proposta surge o termo surfatante fotorreativo (PRS) que busca definir moléculas surfatantes que apresentam contra-íons metálicos com forte banda LMCT. Este termo difere de fotosurfatantes no sentido comumente utilizado, onde isomerizações cis-trans ou degradação do surfatante são os resultados da incidência de fótons no mesmo [75-77]. A proposta do trabalho surgiu da observação de resultados envolvendo a fotoquímica de 2-etilhexanoatos.

2-Etilhexanoatos foram utilizados primeiramente pelo grupo de pesquisa do Prof. Ross H. Hill [78-81], onde foi desenvolvida uma técnica de preparação de filmes inorgânicos por decomposição fotoquímica de precursores metalorgânicos. Os precursores utilizados são complexos metálicos que apresentam um forte estado de transferência de carga ligante-metal (LMCT) com absorção na região do ultra-violeta (UV). Os filmes dos precursores são formados por spin-coating e irradiados com UV na região de absorção da banda LMCT levando à formação de nanoestruturas metálicas ou óxidos metálicos a depender das condições de preparo. Tais 2-etilhexanoatos, carboxilatos metálicos com cadeia ramificada de 8 carbonos, isto é, moléculas com uma parte polar, hidrofílica, e outra apolar, hidrofóbica, são surfatantes pouco explorados na literatura [82, 83].

A utilização de surfatantes fotorreativos combina as duas estratégias mencionadas anteriormente, coloides de associação (micelas, microemulsões) e fotoquímica. Além disto, o uso de surfatantes funcionalizados com o metal de interesse e do fóton como reagente, evita a adição de espécies químicas que poderiam interferir no processo de nucleação e crescimento, e consequentemente na distribuição de tamanho e morfologia dos materiais, como contra-íons e agentes redutores. É de se ressaltar ainda que o uso do fóton permite uma fonte espacialmente homogênea de reagente, o que não ocorre na redução química onde o agente redutor precisa difundir no meio reacional para que ocorra a redução do metal. Estas

características podem permitir um estudo mais adequado da capacidade de transferência de forma do molde do colóide de associação para os materiais sem influencia de outras espécies. Nos últimos 24 meses foram estudados os diagramas de fases de dois tipos de sistemas: (i) 2-etilhexanoato de cobalto(II) ($\text{Co}(\text{EH})_2$)/heptano que forma micelas invertidas, dependendo da composição e; (ii) AOT/ $\text{Co}(\text{EH})_2$ /heptano/água em que o $\text{Co}(\text{EH})_2$ atua como co-surfatante. Esses sistemas foram caracterizados por viscosimetria e medidas de condutividade. Quando os sistemas são irradiados com comprimento de onda na região da LMCT, nanopartículas cristalinas com tamanho entre 5 e 8 nm de óxido de cobalto (Co_3O_4) com estrutura espinélio são formadas. De acordo com o mecanismo geral apresentado por Hill *et al.* [84], a excitação da banda de transferência de carga leva à transferência de elétron para o cobalto que rapidamente é oxidado no meio reacional pelo oxigênio presente e pelo CO_2 formado *in situ*, gerando o óxido espinélio caracterizado por duas absorções eletrônicas distintas que foram observadas em função do tempo de irradiação [85].

4 HIPÓTESE

Moléculas anfifílicas com grupos polares iônicos cujos contra-íons são metálicos e que apresentam um estado de transferência de carga ligante-metal podem ser utilizadas para a confecção de coloides de associação que servem como nanoreatores e moldes para a síntese fotoquímica de nanomateriais (sem uso de agentes redutores).

5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.1 Reagentes

AOT foi comprado da Fluka e purificado duas vezes por extração Soxhlet usando acetato de etila anidro (Sigma-Aldrich), de acordo com o procedimento já descrito na literatura [86]. O grau de hidratação do AOT, obtido por TGA, foi de 3% em massa, o que gera um fator $w=0,8$ para as micelas invertidas sem adição de água, contando só com a água de hidratação dos grupos polares. Água deuterada (D_2O) da Sigma-Aldrich, ciclohexano deuterado (C_6D_{12}) e heptano deuterado (C_7D_{16}), ambos da Apollo Scientific foram utilizados sem posterior purificação. Os surfatantes fotorreativos 2-etilhexanoato de cobalto (II) ($Co(EH)_2$ – Sigma-Aldrich 67% em *mineral spirits*), 2-etilhexanoato de bismuto ($Bi(EH)_3$ – Alfa Aesar), 2-etilhexanoato de ferro (III) ($Fe(EH)_3$ – Sigma-Aldrich) e 2-etilhexanoato de manganês (II) ($Mn(EH)_2$ – Alfa Aesar) foram utilizados sem purificação. O surfatante 2-etilhexanoato de sódio, NaEH 96%, foi comprado da Sigma-Aldrich e utilizado sem posterior purificação.

5.2 Preparação das micelas

A formação de micelas de 2-etilhexanoato de sódio em água foi acompanhada pela observação da viscosidade cinemática em função da concentração do surfatante. Pelo aumento da viscosidade pode-se inferir a formação das micelas.

Micelas invertidas dos PRSs foram preparadas em D-ciclohexano para medidas de SANS pela solubilização direta do PRS no solvente a uma concentração fixada em $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Agitação mecânica foi suficiente para a dissolução das moléculas anfifílicas em hidrocarbonetos. Todas as massas foram medidas em balanças analíticas.

Análise das estruturas formadas em micelas invertidas mistas (MIMs) de AOT/PRS também foram feitas por SANS para os 4 PRSs através da obtenção dos espalhamentos de nêutrons para linhas de diluição de água em sistemas formados com D-ciclohexano com $[AOT]=0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ e $[PRS] = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

O efeito da razão molar AOT/PRS na estrutura das MIMs anidras preparadas em D-ciclohexano foi analisado por SANS, variando-se a razão molar entre 10 e 1.

Para o estudo da síntese fotoquímica de nanopartículas em micelas invertidas, foram preparadas MIMs contendo AOT $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e o PRS desejado a uma concentração de $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ em n-heptano. Linhas de diluição destas micelas invertidas mistas foram obtidas pela solubilização de água deuterada em MIMs anidras. Microemulsões com valores determinados de w nestas linhas de diluição foram analisadas por SANS.

5.3 Síntese do Co(EH)_2

A síntese do Co(EH)_2 foi promovida por uma rota hidrotermal. Nitrato de cobalto (II) hexahidratado (4,9 mmols), 2-etilhexanoato de sódio (NaEH, 10 mmol) e água destilada (4,0 mL) foram adicionados a um reator de aço inox revestido internamente com poli-(tetrafluoroetileno) de volume 8,0 mL. Este reator foi aquecido a 100°C por 12 h, levando a um sólido azul que foi lavado 3 vezes com água e dissolvido em heptano. O solvente foi evaporado e o produto seco sob vácuo dinâmico à temperatura ambiente por 5 h e armazenado em um dessecador no escuro. O produto foi caracterizado por espectroscopia no infravermelho e termogravimetria. Os termogramas foram obtidos em um equipamento Shimadzu, modelo 50-WS, desde a temperatura ambiente até 330°C , com taxa de aquecimento de 10°C por minuto, sob fluxo de N_2 a uma taxa de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

5.4 Síntese Fotoquímica de Co_3O_4 e Bi_2O_3

Dois sistemas distintos foram investigados para a geração fotoquímica de óxido de cobalto:

- (i) Microemulsões AOT/ Co(EH)_2 /água/n-heptano: as formulações foram baseadas no diagrama de fase do sistema AOT/água/n-heptano reportado por Berthod *et al.* [58]. O AOT e o CoEH foram dissolvidos em n-heptano a concentrações de $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente. Quando a água é adicionada, uma mistura monofásica pode ser obtida até um $w = 15$. Para $w > 15$ o sistema torna-se turvo. Nanopartículas de óxido de cobalto foram sintetizadas para sistemas com $w = 0,8$ e $w = 16,6$.
- (ii) Micelas invertidas Co(EH)_2 /n-heptano na faixa de concentração de $3,0 \times 10^{-4}$ – $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. A reação fotoquímica foi feita em uma solução de CoEH $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Para sintetizar as nanopartículas de óxido de cobalto, as amostras foram irradiadas em um sistema de lâmpadas de Hg de potência 8 W, com comprimento de onda máximo em 254 nm, adquirido da empresa Rayonet. Este reator é composto por 16 lâmpadas distribuídas na parede de um cilindro, estando a amostra no centro deste cilindro. Este formato garante homogeneidade na excitação da amostra. A geração fotoquímica de óxido de cobalto foi feita em microemulsões com $w = 0,8$ (sem adição de água) e $w=16,6$, enquanto que para as micelas invertidas utilizou-se uma concentração de $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Espectros de absorção na faixa de 190-900 nm foram adquiridos em diferentes tempos de reação, tendo o n-heptano como referência.

Nanopartículas de bismuto foram sintetizadas pela irradiação de uma solução micelar contendo $[\text{AOT}]=0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e $[\text{Bi}(\text{EH})_3]=0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ em n-heptano, sem adição de água. Novamente, a evolução da reação fotoquímica foi acompanhada pela espectroscopia de absorção no UV-Vis.

5.5 Espalhamento de nêutrons em baixo ângulo (SANS)

O espalhamento de nêutrons em baixo ângulo foi obtido no difratômetro D22 no Institut Laue Langevin (ILL), Grenoble, França, durante estágio *sandwich* no laboratório do Prof Julian Eastoe, da School of Chemistry – University of Bristol. D22 é um difratômetro de uma linha de nêutrons baseada em um reator, e um comprimento de onda para o nêutron $\lambda=10 \text{ \AA}$ foi utilizado a duas distancias diferentes para os detectores, gerando uma faixa de vetor de espalhamento $0.0024 \text{ \AA}^{-1} < Q < 0.37 \text{ \AA}^{-1}$. Procedimentos de normalização geraram a seção de choque absoluta $I(Q) (\text{cm}^{-1})$ como função do vetor de espalhamento $Q (\text{\AA}^{-1})$. Medidas das MIMs foram feitas em sistemas anidros e também ao longo de uma linha de diluição com água deuterada, promovendo um contraste entre o caroço de água deuterada e o filme interfacial de surfatante e o solvente hidrocarboneto, conforme descrito na seção 5.2. Os sistemas foram colocados em uma cubeta de sílica fundida Hellma com caminho ótico de 1 mm. Os dados de SANS obtidos foram normalizados pela subtração do espalhamento da cela vazia e do solvente. Todo resíduo de espalhamento incoerente foi ajustado por um termo de *background* no processo de ajuste dos dados utilizando modelos. Vários modelos [87-89] podem ser utilizados para se efetuar uma análise dos dados. Para partículas esféricas polidispersas com uma fração em volume ϕ , raio R_i , volume V_i e densidade de comprimento

de espalhamento coerente ρ_p dispersas em um meio com ρ_m , a intensidade normalizada $I(Q)$ (cm^{-1}) pode ser escrita como

$$I(Q) = \phi(\rho_p - \rho_m)^2 \left[\sum_i V_i P(Q, R_i) X(R_i) \right] S(Q, R_{hs}, \phi_{hs})$$

Equação 39

$P(Q, R_i)$ é o fator de forma de uma partícula simples. A distribuição de Schultz $X(R_i)$ caracteriza a polidispersão utilizando um raio médio, R^{av} , e um desvio quadrático médio, $\sigma = R^{av}/(Z+1)$, Z sendo um parâmetro de largura. $S(Q, R_{hs}, \phi_{hs})$ é o fator de estrutura, e um modelo de esfera rígida modificado com uma polidispersão [89, 90] foi utilizado: as condições de contorno foram $\phi_{hs} = \phi_d$ e $R_{hs} = R_{drop}^{av}$ junto com os valores conhecidos de ρ para o solvente. Os subscritos “d” e “hs” representam as frações em volume do caroço da micela (do inglês *droplet*) e da esfera rígida (do inglês *hard-sphere*), respectivamente. O programa de ajuste por mínimos-quadrados FISH [91, 92] foi utilizado para ajustar os dados de SANS. Para cada componente o valor de ρ foi calculado utilizando a Equação 40,

$$\rho = \sum_i b_i / V_m$$

Equação 40

sendo b_i o comprimento de espalhamento coerente nuclear [93] e V_m é o volume molecular, que pode ser calculado a partir da densidade em massa.

5.6 Viscosidade e condutividade

As micelas foram estudadas pelas propriedades de condutividade e viscosidade utilizando a mesma linha de diluição usada nos estudos de SANS. Um capilar de vidro (KPG Cannon-Fenske # 75) foi utilizado para as medidas de viscosidade com um leitor automático de tempo de fluxo (Schott AVS 350), a $25^\circ\text{C} \pm 0.05^\circ\text{C}$. Foram efetuadas cinco medidas para cada amostra, tirando-se o valor médio do tempo de fluxo, este sendo utilizado no cálculo da viscosidade cinemática (η_{kin}). A viscosidade relativa (η_{rel}) foi calculada com a Equação 41

$$\eta_{rel} = \eta_{kin} / \eta_0$$

Equação 41

sendo η_0 a viscosidade do solvente puro. A forma das partículas dispersas pode ser obtida com um gráfico da viscosidade reduzida (η_{red}) vs. c (concentração da fase dispersa), tomando-se a

intersecção para $c \rightarrow 0$, que é a viscosidade intrínseca, $[\eta]$. η_{red} pode ser calculada usando a Equação 42

$$\eta_{red} = (\eta_{rel} - 1)/c$$

Equação 42

O valor de $[\eta]$ para partículas esféricas rígidas é 2,5 de acordo com a equação de Einstein [94].

A espectroscopia de relaxação dielétrica (DRS) foi utilizada para se obter a condutividade nos mesmos sistemas que foram alvos de análise viscosimétrica, através de um potenciostato/galvanostato Gamry Reference 600. Nesta técnica, mede-se a corrente e a fase geradas quando se aplica um potencial elétrico alternado, AC. A frequência deste potencial AC foi variada entre 100 mHz e 100 kHz. A cela utilizada consistiu de eletrodos de platina platinizada com uma constante de cela de $0,78 \text{ cm}^{-1}$, semelhante à cela apresentada na Figura 24.



Figura 24: Imagem de uma cela de condutividade extraída de <http://2.imimg.com/data2/NE/FC/MY-2175649/conductivity-cell-250x250.jpg>.

5.7 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e difração de raios-X (XRD)

As nanopartículas sintetizadas foram investigadas por TEM utilizando um microscópio FEI Tecnai, operando a 200 kV. Uma gota da dispersão coloidal com as nanopartículas foi colocada em uma grade de cobre recoberta com carbono, sendo o excesso removido com um papel de filtro, permitindo-se à grade secar no ambiente. No caso de amostras preparadas em MIMs, o excesso de AOT foi removido lavando-se a dispersão coloidal 3 vezes com uma mistura água/etanol (50:50 volume). Esta lavagem se fez necessária para diminuir a quantidade de AOT na grade de TEM, o que dificulta a observação das nanopartículas no microscópio.

Os padrões de difração de raios-X para as nanopartículas de óxido de cobalto foram obtidos usando-se um difratômetro Siemens D5000 (CuK_α - $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), operando numa faixa de varredura entre 20° e 80° , com passo de $0,01^\circ$ e uma velocidade de $0.02^\circ \text{ min}^{-1}$. As amostras foram depositadas em substratos vítreos.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tratar-se-á da obtenção da CMC do 2-etilhexanoato de sódio em água, mostrando sua capacidade de micelização e sua utilização para preparação de microemulsões, ou fases Winsor IV. A síntese do surfatante fotorreativo (PRS) Co(EH)_2 será discutida. Em seguida, será discutida a formação de micelas invertidas do 2-etilhexanoato de cobalto por viscosidade. A técnica de SANS será utilizada para observar a micelização dos PRSs de cobalto, manganês, ferro e bismuto. A formação de micelas invertidas mistas do tipo AOT/PRS será então apresentada e discutida em termos de viscosidade, condutividade e SANS para a linha de diluição $[\text{AOT}] = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e $[\text{Co(EH)}_2] = 0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ em heptano. Um estudo comparativo MIMs dos 4 PRSs será discutido em termos de linha de diluição. A relação entre a estrutura micelar e a razão molar AOT/PRS é apresentada em seguida. Por último, as reações fotoquímicas que levaram à formação de nanopartículas de óxido de cobalto, bismuto, óxido de ferro e óxido de manganês serão discutidas, levando à confirmação da hipótese e definição da tese.

6.1 2-etilhexanoato de sódio (NaEH)

Sendo os surfatantes propostos nesta tese “descendentes” do NaEH, é interessante verificar a atividade surfatante desta molécula. A micelização em água do NaEH foi acompanhada através da técnica de viscosidade capilar.

6.1.1 Concentração micelar crítica (cmc)

O gráfico linear da viscosidade relativa, Figura 25, mostra um aumento não linear na viscosidade do sistema em função da concentração de NaEH. De acordo com a equação de Einstein (Equação 43) [95], uma dispersão de esferas rígidas não-interagentes promove um aumento linear na viscosidade do meio, mas a contribuição das interações inter-partículas leva a uma não-linearidade deste comportamento.

$$n_r = 1 + 2,5\phi$$

Equação 43

Observa-se na Figura 25 que, em torno da concentração de 0,3 mol/L, ocorre um aumento da viscosidade relativa, indicando a formação de estruturas micelares na solução. Esta é a concentração micelar crítica (CMC) do NaEH em água a 27°C. A substância com estrutura mais próxima do 2-etilhexanoato de sódio de que se tem obtido parâmetros físico-químicos relativos à sua atividade interfacial é o octanoato de sódio [96-99], que possui CMC de 0,4 mol·L⁻¹ [96]. Micelas de octanoato de sódio foram utilizadas para síntese de nanopartículas de semicondutores [100]. A determinação da CMC do NaEH é possível com a utilização de uma escala logarítmica no eixo da concentração.

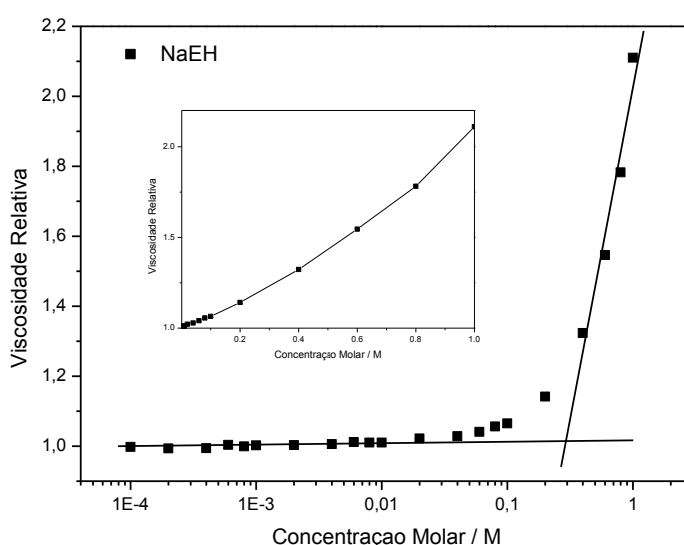


Figura 25: Viscosidade relativa do NaEH em água. Em destaque os dados em escala linear.

6.2 Micelas Invertidas

6.2.1 2-Etilhexanoato de cobalto (II)

6.2.1.1 Síntese e estrutura

A síntese de 2-etilhexanoatos por metátese em geral dá origem a uma mistura do sal desejado com um resíduo de ácido 2-etilhexanóico que é formado por hidrólise do 2-etilhexanoato de sódio [101]. No caso do cobalto, o produto final é um líquido viscoso. Como uma alternativa à reação tradicional de dupla-troca entre os sais 2-etilhexanoato de sódio e um sal solúvel em água, buscou-se fazer a reação de metátese em um reator de pressão. O produto

final foi um sólido de coloração entre o azul e o roxo, cores que refletem o grau de hidratação do composto, que submetido a vácuo torna-se azul, enquanto que sendo exposto à umidade ambiente assume coloração roxa. Este processo é reversível.

A análise termogravimétrica (TGA) permitiu o cálculo do teor de ácido em excesso no produto final. Em geral, os métodos de síntese de 2-etilhexanoatos leva a uma mistura com o ácido 2-etilhexanóico, presente também nos produtos comerciais [102]. A Figura 26 mostra o termograma, onde se observam 3 eventos de perda de massa. O primeiro evento encerra-se em 140°C, sendo atribuído à perda de água de hidratação, correspondendo a 3,6% em massa. O excesso de ácido representa uma perda de massa de 17,3% em 220,6°C [103], sendo o restante de massa do sistema, 79,1%, atribuído ao Co(EH)_2 [104], o que leva a uma quantidade de 13,5% de cobalto no produto final.

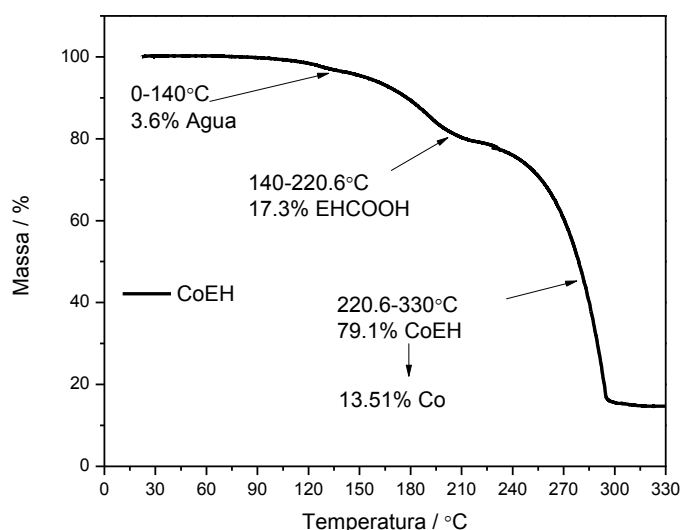


Figura 26: Termograma do Co(EH)_2 sintetizado por 12 h, via rota hidrotermal.

O espectro de infravermelho (Figura 27) apresenta os estiramentos característicos do 2-etilhexanoato e do ácido 2-etilhexanóico. O estiramento assimétrico do ácido carboxílico é observado em 1684 cm^{-1} (CO_2H)_{as}, indicando a presença de grupos ácidos, enquanto as absorções observadas em 1590 cm^{-1} , 1556 cm^{-1} , 1461 cm^{-1} e 1418 cm^{-1} correspondem a dois estiramentos assimétricos e dois simétricos da carboxila desprotonada, respectivamente. A diferença entre estes estiramentos fornece o modo de coordenação da carboxila ao cobalto. Neste caso há uma diferença de aproximadamente 130 cm^{-1} , o que corresponde a uma coordenação do tipo ponte [84].

Os resultados indicam que o Co(EH)_2 foi obtido com excesso de ácido 2-etilhexanóico de 17,3%.

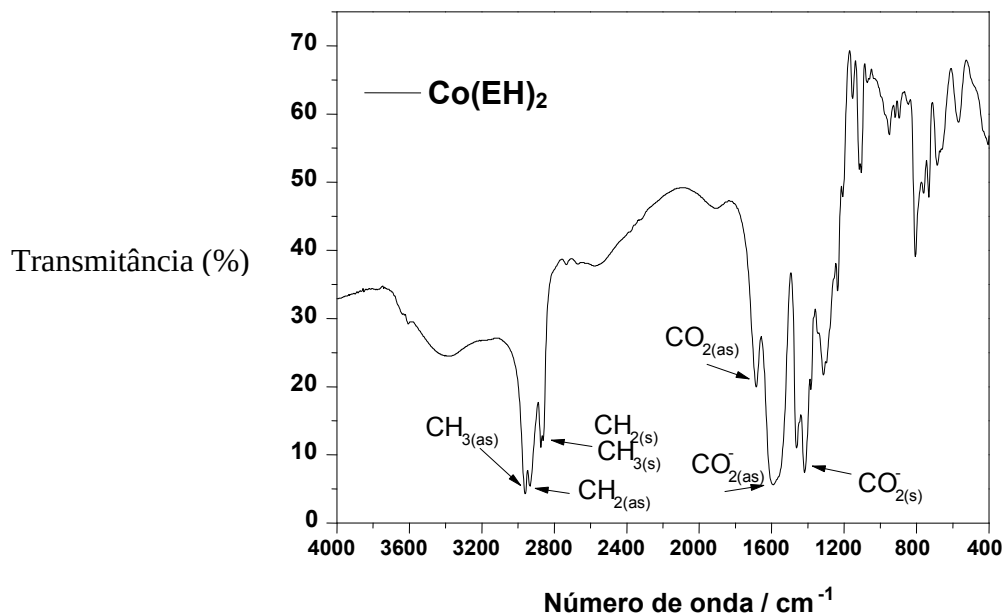


Figura 27: Espectro de Infravermelho do Co(EH)_2 .

Ainda que a síntese do PRS tenha sido efetuada com sucesso para o derivado de cobalto, decidiu-se por utilizar a versão comercializada normalmente por companhias químicas como a Sigma-Aldrich e Alfa Aesar. O uso de produtos comerciais diminui a chance de diferenças em resultados de diferentes experimentadores que trabalhem com estes sistemas.

6.2.2 Micelas invertidas de Co(EH)_2 em n-heptano

A atuação do Co(EH)_2 como surfatante, ou seja, uma molécula com ação em interfaces, ou superfícies, foi avaliada pela observação da formação de micelas invertidas em n-heptano através de medidas de viscosidade. A dissolução do Co(EH)_2 em n-heptano gerou uma fase homogênea de coloração roxa, conforme se observa na Figura 28.

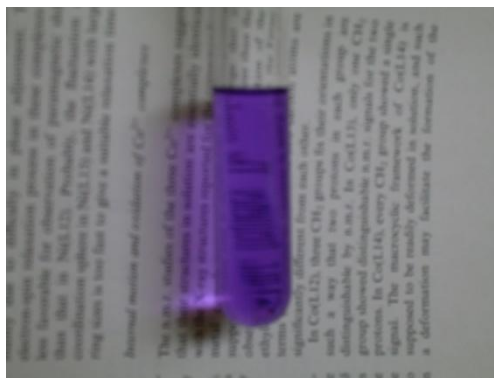


Figura 28: Fotografia de uma solução de Co(EH)_2 em n-heptano.

A formação de micelas invertidas pode ser inferida monitorando a variação na viscosidade do sistema, utilizando-se de uma técnica sensível às variações na viscosidade produzidas pela auto-associação de moléculas anfifílicas em solução, como a viscosidade capilar. A equação de Einstein [105], Equação 43, prevê que a viscosidade deve aumentar linearmente quando a concentração de esferas não-interagentes aumenta no meio líquido. Eastoe *et al.* [106] demonstraram que micelas invertidas de AOT com diferentes contra-íons metálicos apresentavam uma variação linear da viscosidade em função da concentração do surfatante. Ao aumentar a concentração do Co(EH)_2 no n-heptano, observa-se um aumento linear da viscosidade cinemática, o que pode ser interpretado como sendo a formação de micelas invertidas do Co(EH)_2 . Fazendo uso de uma escala semi-log, pode-se observar a faixa de concentração onde ocorre o aumento na viscosidade. A Figura 29 apresenta a variação da viscosidade, onde se percebe que em torno de uma concentração de $2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ do Co(EH)_2 há um aumento na viscosidade, indicando a formação de agregados do surfatante. Usando uma escala linear, observa-se uma reta. Esta região linear indica que as micelas invertidas formadas não mudam de forma ou volume com o aumento da concentração do surfatante, mas há um aumento no número de micelas.

O valor da cmc do sistema invertido com cobalto é aproximadamente uma ordem de grandeza menor que a cmc para o NaEH em água, $0,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Há na literatura várias demonstrações de que micelas invertidas são formadas em concentrações menores, geralmente por uma ordem de grandeza, que as concentrações necessárias à formação de micelas normais [107, 108].

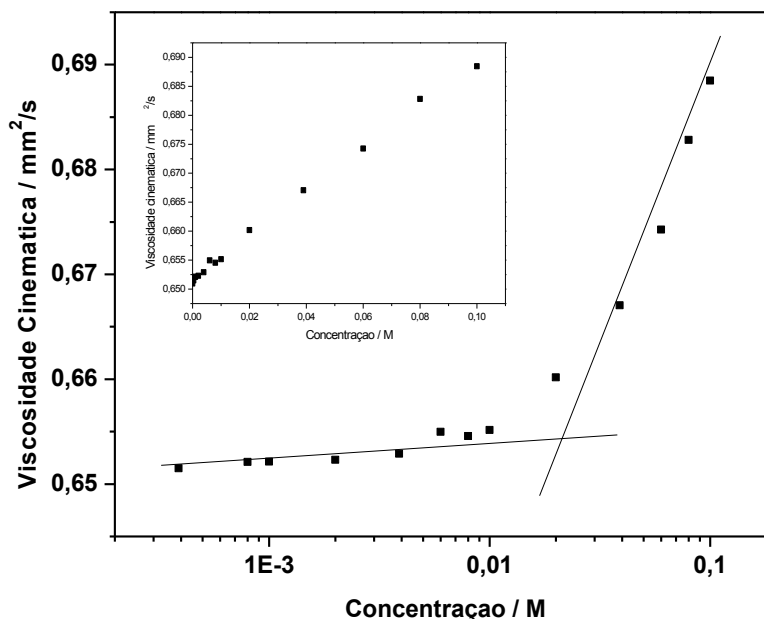


Figura 29: Variação da viscosidade cinemática em função da concentração do Co(EH)_2 em n-heptano. Destaque: mesmo gráfico em escala linear.

6.2.3 Espalhamento de nêutrons a baixo ângulo (SANS)

Espalhamento a baixo ângulo ocorre devido a variações na densidade de comprimento de espalhamento que ocorre em distâncias de aproximadamente $\lambda/2\theta$, para λ sendo o comprimento de onda da radiação ou nêutron, que é maior que os espaços inter-atômicos em sólidos e líquidos. O espalhamento ocorre então com dispersões coloidais de partículas, polímeros em líquidos, e arranjos de pequenas partículas no ar ou um líquido contido em uma rede porosa de um gel, por exemplo. As vantagens do SANS em relação ao SAXS são principalmente as possibilidades de variação no contraste e a capacidade de se estudar sistemas altamente concentrados ou géis [109].

A técnica mais robusta para observação de estruturas em solução é o SANS. SANS pode dar informação sobre estrutura e interações em uma gama de sistemas coloidais e géis. Podem-se obter parâmetros como forma, tamanho, interação, entre outros. Dispersões micelares dos PRSs Co(EH)_2 , Bi(EH)_3 , Fe(EH)_3 e Mn(EH)_2 foram preparadas em D-ciclohexano a concentrações de 0,1 M. Neste caso há um contraste entre a partícula formada pelo PRS e o meio deuterado, permitindo assim observar o espalhamento de nêutrons gerado por partículas formadas pelo PRS em questão. A Figura 30 apresenta o espalhamento de nêutrons dos quatro PRSs estudados.

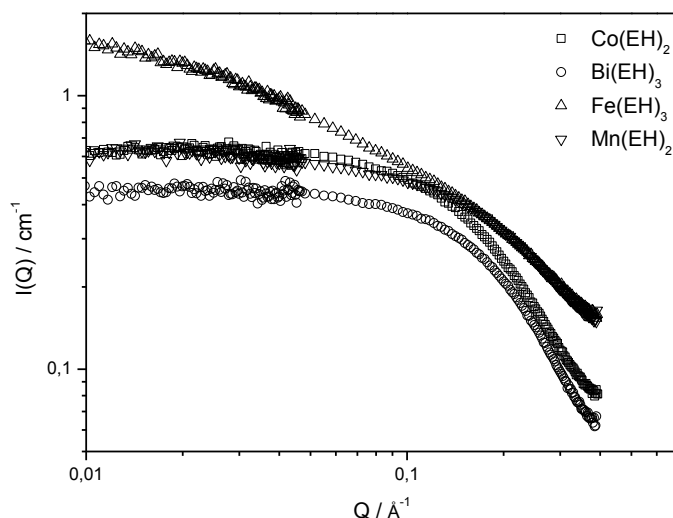


Figura 30: Dados de contraste de solvente obtidos no difratômetro D22, ILL, para os surfatantes fotorreativos descritos no gráfico.

A primeira característica que se pode observar no gráfico é que o fator de estrutura é desprezível. Neste caso, não se observa nenhum máximo nos dados, podendo-se afirmar que estes sistemas se comportam como partículas diluídas não-interagentes, ou seja, $S(Q) = 1$. Esta observação é importante para a análise posterior do sistema por abordagens que possuem como pré-requisito a ausência do fator de estrutura.

A análise dos dados de SANS pode ser feita baseada em modelos teóricos com a ajuda de programas de ajuste de mínimos quadrados, como o FISH [110], ou por aproximações experimentais. Dentre as aproximações experimentais mais utilizadas tem-se a verificação da dimensão fractal (D), a análise de Guinier e a análise de Porod.

6.2.3.1 Dimensão fractal

Ramsay [111] demonstrou que colóides em líquidos apresentam uma dimensão fractal D que está diretamente relacionada com a forma das partículas. A seguinte relação entre a seção de choque, $I(Q)$, e o vetor de espalhamento Q é apresentada:

$$I(Q) \sim Q^{-D}$$

Equação 44

sendo D a dimensão fractal. Desta forma, um gráfico log-log apresentará uma região linear para valores intermediários de Q , sendo $-D$ o coeficiente angular desta região. O valor de D para esferas, cilindros e discos é 0, 1 e 2, respectivamente. A análise deste parâmetro D , que

independe de modelo, fornece a forma das partículas. Para os PRSs estudados, a Figura 31 apresenta o gráfico log-log do espalhamento de nêutrons com contraste de solvente. Em primeiro lugar, observa-se que há espalhamento, caracterizado pela dispersão da seção de choque em função do vetor de espalhamento, logo há estruturas em solução. A forma geométrica destas estruturas é obtida com a dimensão fractal D . Para a região de Q baixo-intermediário ($0,1 - 0,001 \text{ \AA}^{-1}$), observa-se que o coeficiente angular é zero para os PRSs de cobalto, bismuto e manganês, indicando a forma esférica para as micelas formadas por estes PRSs.

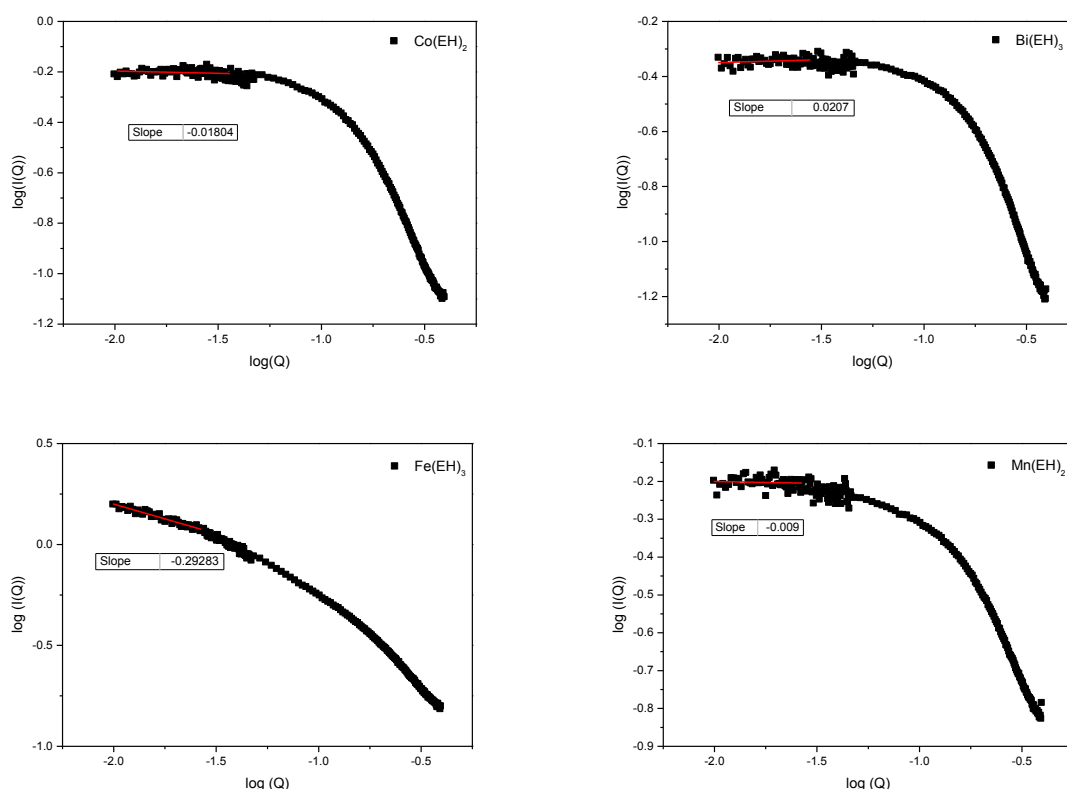


Figura 31: Dados de espalhamento para um contraste de solvente dos PRSs Co(EH)_2 , Fe(EH)_3 , Bi(EH)_3 e Mn(EH)_2 . Gráfico apresentado na escala log-log para cálculo da dimensão fractal D .

Já o Fe(EH)_3 apresenta uma dimensão fractal $D = 0,3$. Este valor é intermediário entre a forma de uma esfera e um cilindro, sendo então atribuído a uma estrutura elipsoidal, ou uma esfera distorcida.

6.2.3.2 Análise de Guinier

O perfil do gráfico da seção de choque $I(Q) \times Q$ é muito sensível diante de diferentes formas de partículas. A aproximação de Guinier faz uma relação da região de baixo- Q do gráfico de espalhamento com o raio de giro da partícula. No regime de Guinier, em baixo- Q , o fator de forma $P(Q,R)$ para uma partícula simples em sistemas diluídos é reduzido a [1]:

$$P(Q, R) = 1 - \frac{Q^2 R_g^2}{3}$$

Equação 45

sendo R_g o raio de giro que está diretamente relacionado ao raio médio da partícula para diferentes formas, conforme a Tabela 2.

Tabela 2: Relações entre o raio de giro (R_g) de uma partícula e seu raio médio (R). Para cilindros L é o comprimento do cilindro.

Forma	Relação entre R_g e R
Esfera	$R_g = \left(\frac{3}{5}\right)^{1/2} R$
Discos finos	$R_g = \frac{R}{4^{1/2}}$
Cilindros longos	$R_g = \frac{L}{12^{1/2}}$

O gráfico de Guinier deve possuir uma seção linear até o limite de $QR_g < 1$, na região de baixo- Q . Assumindo que o fator de estrutura é $S(Q) = 1$ (ou seja, partículas não-interagentes) e que $1 - x^2 = \exp(-x^2)$, tem-se:

$$I(Q) \sim e^{-\left(\frac{Q^2 R_g^2}{3}\right)}$$

Equação 46

Logo, o coeficiente angular associado à região linear do gráfico de Guinier é $-\frac{R_g^2}{3}$. Os gráficos de Guinier para os PRSs estudados aqui estão apresentados na Figura 32, com os parâmetros obtidos descritos na Tabela 3. Agregação das partículas ou partículas alongadas pode gerar não-linearidade na região de Guinier, dificultando o uso desta aproximação [112]. Esta não-linearidade aparece na região de baixo- Q para o $\text{Fe}(\text{EH})_3$. Como a dimensão fractal deste PRS foi 0,3, estas micelas devem ser esferas distorcidas, o que pode explicar a não-linearidade na região de Guinier. Enquanto a região de validade da análise de Guinier para os PRSs de cobalto, manganês e bismuto vai até $Q_{\text{max}}^2 = 0,011$, no mínimo, para derivado de ferro

ela termina em $Q^2_{\text{máx}}=0,004$. Quanto maior o raio de giro, menor a região de Guinier, e isto se reflete no raio de giro do derivado de ferro que é duas vezes maior que os demais, em média. O valor obtido para o raio de giro do PRS de ferro deve ter menor precisão que os demais obtidos, em função da menor região de Guinier e da não-linearidade em baixo- Q . O uso de modelos teóricos para o ajuste dos dados fornecerá uma melhor compreensão destes resultados.

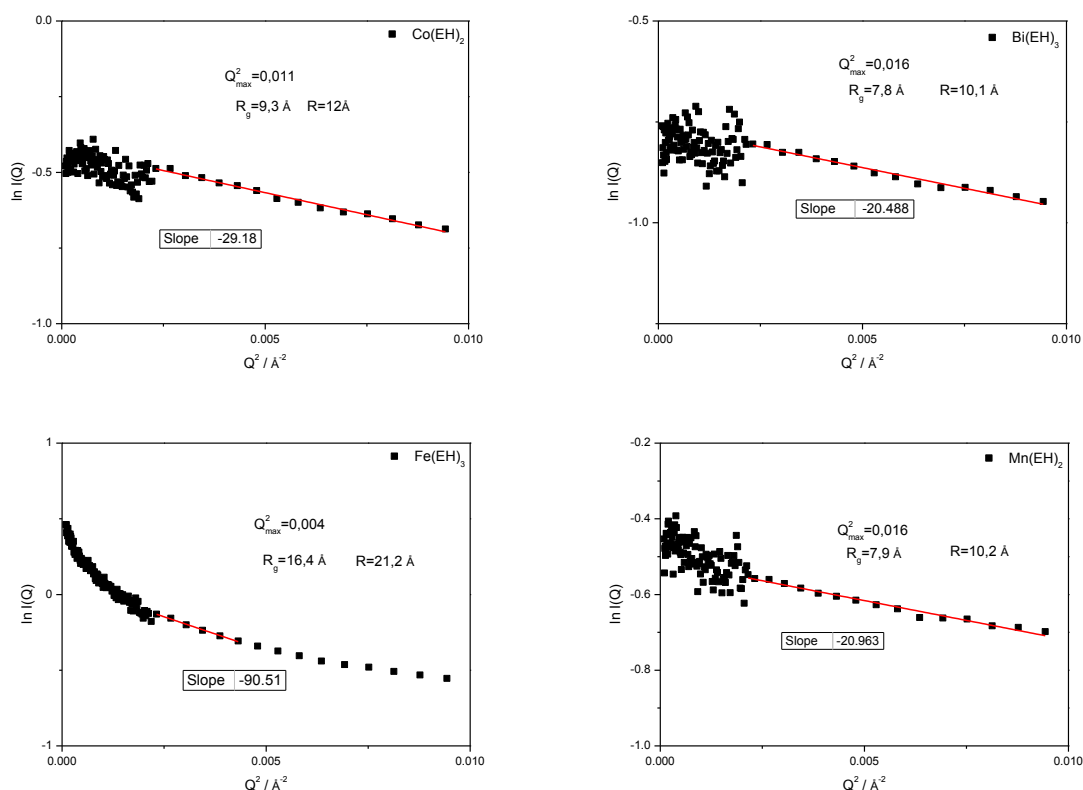


Figura 32: Gráficos de Guinier para os PRSs indicados nos gráficos. Os raios de giro e o valor máximo de Q na região de Guinier são mostrados nos gráficos.

Tabela 3: Valores máximos de Q^2 para análise de Guinier, raios de giro (R_g) e raio da partícula, R .

Surfactante	$Q^2_{\text{máx}}$	$R_g / \text{\AA}$	$R / \text{\AA}$
Co(EH) ₂	0,011	9,3	12,0
Bi(EH) ₃	0,016	7,8	10,1
Fe(EH) ₃	0,004	16,4	21,2
Mn(EH) ₂	0,016	7,9	7,9

6.2.3.3 Análise de Porod

A intensidade do espalhamento pode ser descrita por

$$I(Q) = A Q^{-d} + B$$

Equação 47

com A descrevendo o poder espalhador da partícula e B a intensidade de espalhamento incoerente, ou o *background*. A dimensão fractal d indica o tipo de superfície, possuindo valor 4 para colóides que possuem uma superfície lisa e fina. A maioria dos colóides com tamanho menor que 10 nm satisfazem estes requisitos. Na região de alto- Q , que corresponde a menores distâncias, a intensidade da seção de choque $I(Q)$ é proporcional ao espalhamento da interface, e não das correlações de distâncias entre as partículas. Nesta região, $I(Q)$ está relacionado com a área interfacial total S , e diz-se que a análise consiste na região de Porod. Esta passa a ser a forma da equação 4 para colóides, que são representados por $d=4$, a chamada equação de Porod:

$$I(Q) = 2\pi\Delta\rho^2 \left(\frac{S}{V}\right) Q^{-4} + B$$

Equação 48

sendo S/V a área interfacial total por unidade de volume da solução (cm^{-1}). Esta equação pode ser reescrita como

$$I(Q)Q^4 = 2\pi\Delta\rho^2 \left(\frac{S}{V}\right) + BQ^4$$

Equação 49

de forma que um gráfico de $I(Q)Q^4$ vs Q^4 gera como coeficiente angular o *background*. Subtraindo B da intensidade $I(Q)$ tem-se um novo $I'(Q)$, podendo-se fazer um gráfico de Porod $I(Q)Q^4$ vs Q , que na região de Porod, alto- Q , deve ser assintótico no valor $2\pi\Delta\rho^2 \left(\frac{S}{V}\right)$.

A equação de Porod é válida para $Q \gg 1/R$, que é o regime de Porod. Assumindo que todas as moléculas estão localizadas na interface, a área média por cauda hidrocarboneto do surfatante, a_s , é estimada por

$$a_s = \left(\frac{S/V}{N_s}\right) = \left(\frac{S/V}{C_s \times N_A}\right)$$

Equação 50

sendo N_s a densidade numérica das moléculas surfatantes (concentração do surfatante (C_s) x número de Avogadro (N_A)). A aproximação de Porod pode também ser utilizada para estimar o raio da partícula R . Assumindo um sistema monodisperso de partículas de raio R , um

gráfico de $I(Q) \cdot Q^4$ vs Q terá um máximo em $Q=2,7/R$. Para Q tendendo a infinito, $I(Q)Q^4$ será constante, assintótico com valor $2\pi\Delta\rho^2 \left(\frac{S}{V}\right)$. A Figura 33 contém os gráficos lineares de onde se obtêm o *background* B e o coeficiente linear A . O fato de se obter uma reta para a região de alto- Q indica que a suposição de uma superfície lisa e fina é plausível para estes sistemas.

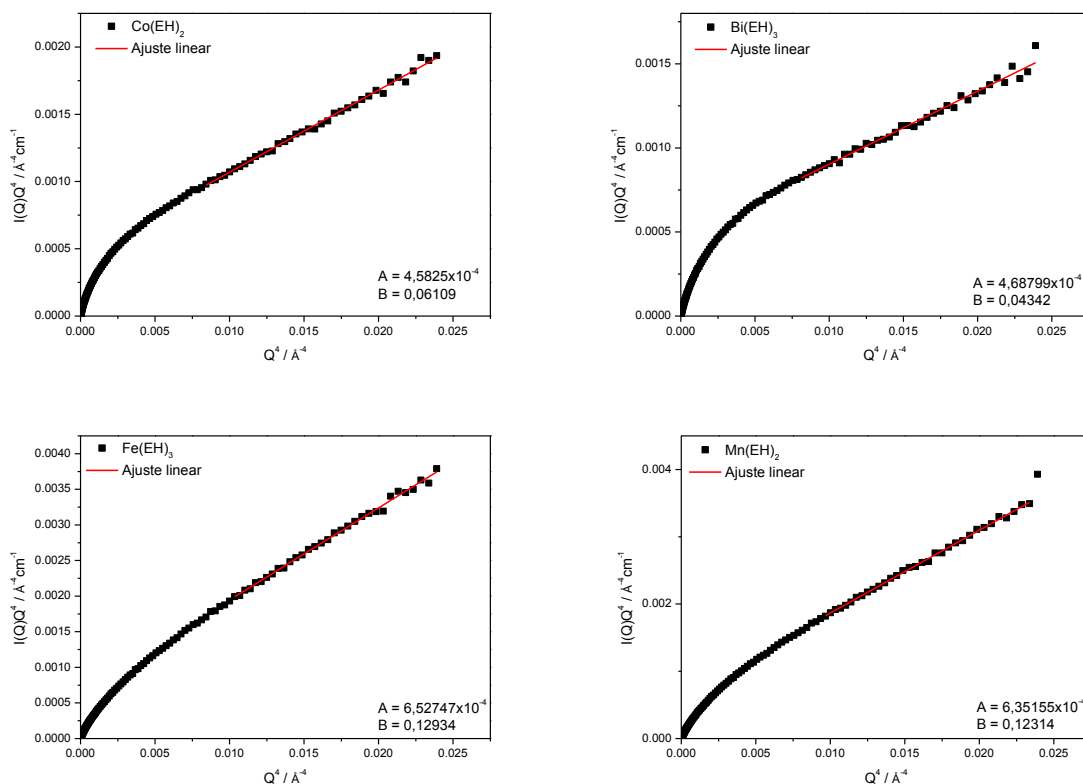


Figura 33: Gráficos lineares de Porod. Os ajustes lineares na região de Porod fornecem os parâmetros A e B para o cálculo da área superficial por surfatante e o *background*.

Tabela 4: Área da parte apolar dos surfatantes nas micelas invertidas em D-ciclohexano. Raios iônicos obtidos em [113].

Surfatante	Área da parte apolar do surfatante, a_s ($\text{\AA}^2$)	Raio iônico (pm) para ligante de alto-spin
Co(EH)₂	299,45	38
Bi(EH)₃	313,42	102
Fe(EH)₃	444,57	64
Mn(EH)₂	398,58	66

Fazendo uso da Equação 49 e Equação 50 calcula-se a área da parte apolar de cada PRS nas micelas invertidas. Estes valores estão apresentados na Tabela 4 assim como os valores para os raios iônicos dos cátions de cada surfatante considerando um número de coordenação igual a duas vezes o número de carboxilas que equilibram as cargas na molécula. A carboxila promove formação de complexos com baixo-spin, sendo isto levado em conta na utilização dos raios iônicos.

Buscar uma correlação entre o raio iônico do contra-íon e a área superficial da micela não é algo trivial. Questões outras como a geometria da micela e o grau de hidratação do metal são importantes e influenciam no valor de a_s [106, 114]. Observa-se que o PRS baseado em cobalto, que apresenta o menor raio iônico, apresenta a menor área da parte apolar. Entende-se que um cátion pequeno tem maior poder de penetração entre os grupos polares, diminuindo a repulsão eletrostática entre eles, assim promovendo um maior empacotamento das moléculas, levando a uma menor área superficial, ou área da parte apolar que está exposta na superfície da micela invertida. Por outro lado, fazendo uso desta linha de raciocínio, esperar-se-ia que o bismuto, que possui o maior raio atômico, gerasse também a maior área superficial, o que não ocorre. Ferro e manganês possuem praticamente o mesmo raio iônico, mas diferem na carga, e na forma da micela formada. O surfatante de ferro apresenta maior área superficial que o de manganês. Sendo o tamanho um fator de igualdade entre ambos, pode-se especular que a geometria mais aberta, como observado pela dimensão fractal, promove um maior espaçamento entre as partes apolares dos surfatantes, dando uma maior área por grupo apolar. O bismuto, apesar de ser o maior, é trivalente e isto atua na diminuição da repulsão entre os grupos polares, o que pode explicar a menor área superficial em relação ao ferro e ao manganês. Novamente, é preciso ter em mente que a ponderação dos efeitos que levam a uma área superficial maior ou menor não é algo simples como já descrito nas referências citadas.

Com os valores de background obtidos para cada sistema, é possível obter valores de raio da partícula utilizando o gráfico de Porod $I(Q)Q^4$ vs Q^4 subtraindo o *background* de $I(Q)$. A Figura 34 apresenta estes gráficos com os respectivos valores dos raios calculados utilizando a relação $Q_{máx}=2,7/R$. Não se observa com nitidez o comportamento assintótico em alto- Q . Isto pode ser devido à faixa de vetor de espalhamento utilizada, insuficiente para se observar o comportamento de Porod em sistemas muito pequenos, como observado pelo valor dos raios. Devido ao tamanho pequeno das partículas espalhadoras, não se observa, na Figura 30 a linha base, ou *background*, em alto- Q .

Os valores dos raios obtidos pelas análises de Guinier e Porod são bastante similares, com exceção para o PRS de ferro. Esta dissimilaridade, como já discutido, pode ser devido ao fato de que a geometria da micela de $\text{Fe}(\text{EH})_3$ não é de uma esfera perfeita, mas tende a um elipsóide de revolução, prolato ou oblato, como já observado pela dimensão fractal.

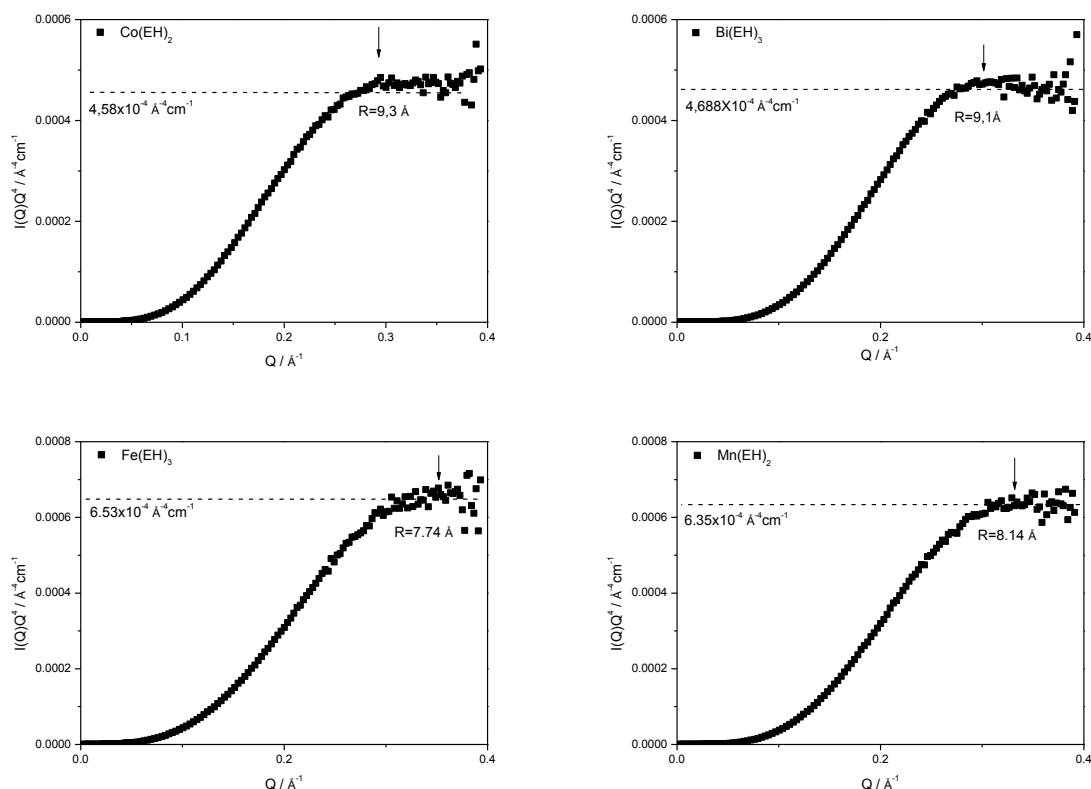


Figura 34: Análise de Porod para os PRSs descritos em cada gráfico. Os raios obtidos para as esferas estão descritos nos gráficos.

O uso das aproximações de Guinier, Porod e a análise da dimensão fractal são abordagens que independem de modelo, do conhecimento da amostra, e fornecem as primeiras estimativas para forma e tamanho das partículas na fase dispersa. É importante ter em mente que há limites para aplicação destas análises, como a necessidade do sistema ser composto de partículas não-interagentes, ou seja, $S(Q)=1$. Estas e outras informações do sistema podem ser obtidas também pelo uso de modelos teóricos, através do uso de programas de ajuste de mínimos-quadrados, como o FISH [110], que será utilizado adiante.

6.2.3.4 Análise por ajuste de modelos

A seção de choque $I(Q)$ é proporcional ao tamanho e forma das partículas coloidais (fator de forma, $P(Q)$) e à interação entre estes agregados (fator de estrutura, $S(Q)$):

$$I(Q) \propto P(Q, R)S(Q)$$

Equação 51

sendo R o raio da partícula. O fator de forma $P(Q, R)$ é originado do espalhamento de uma partícula. Ele descreve a distribuição angular do espalhamento devido à forma e tamanho da partícula. $S(Q)$ vem das interações entre partículas. Para um sistema diluído com partículas não-interagentes o termo $S(Q) \rightarrow 1$.

O fator de proporção que dá a igualdade é o fator de escala, S_f , que é dado por

$$S_f = n_p(\rho_p - \rho_m)^2 V_p^2 = \phi_p \Delta\rho^2 V_p$$

Equação 52

n_p é a densidade numérica dos espalhadores, ρ_m e ρ_p são as densidades de comprimento de espalhamento coerente do meio e das partículas, respectivamente. O volume da partícula é V_p , sendo ϕ_p a fração volumétrica das partículas. O fator de escala pode ser calculado com os valores estimados para a fração em volume obtidos da composição do sistema, o volume de uma partícula com raio em torno de 10 Å, um raio médio, e os valores tabelados das densidades de comprimento de espalhamento em unidades de cm^{-2} . Assim, o fator de escala pode ser obtido por:

$$S_f = 2 \times 10^{-21} \phi (\Delta\rho)^2$$

Equação 53

Os valores de S_f servem para avaliar a validade e consistência do modelo escolhido para ajuste dos dados de SANS, através da comparação do S_f calculado com o obtido dos ajustes. A Tabela 5 mostra os fatores de escala para os quatro sistemas micelares invertidos estudados com PRSs.

Tabela 5: Valores calculados para os fatores de escala (S_f) das micelas invertidas dos PRSs descritos na tabela em D-ciclohexano. [PRS]=0,1 M.

Surfatante	Fator de escala (S_f)
Co(EH)₂	0,279
Bi(EH)₃	0,395
Fe(EH)₃	0,349
Mn(EH)₂	0,320

O primeiro modelo utilizado foi um fator de forma elipsoidal (ELL), número 21 no programa FISH, multiplicado por um fator de estrutura de esfera rígida (HSS), número 22 no programa FISH, que permite a obtenção dos parâmetros: raio R do eixo principal da elipse, a razão de aspecto X , a fração volumétrica ϕ e o fator de escala S_f . O fator de escala calculado, o raio de Guinier e a fração volumétrica calculada são os parâmetros de entrada no ajuste dos dados com um modelo elipsoidal. Estes valores de entrada foram permitidos flutuar até que um mínimo fosse atingido, só então os demais parâmetros foram ajustados. A Figura 35 mostra os dados de SANS com seus respectivos ajustes utilizando um modelo elipsoidal para o fator de forma $P(Q)$ e um fator de estrutura $S(Q)$ de esfera rígida.

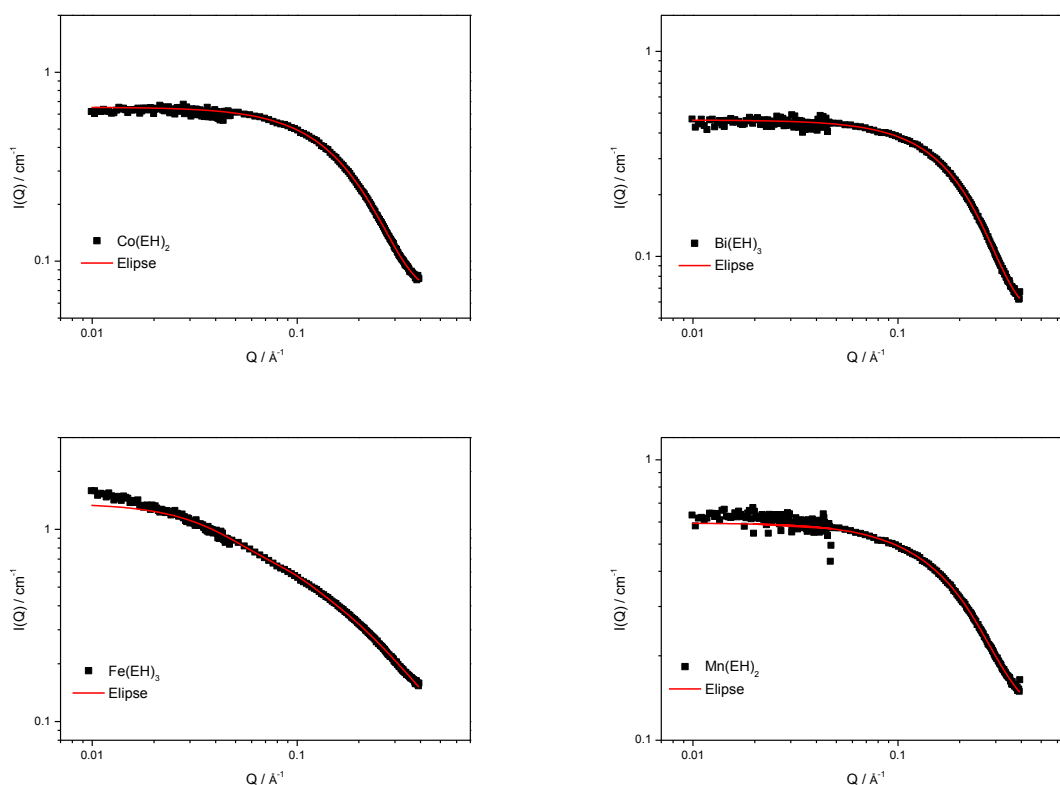


Figura 35: Ajuste dos dados obtidos em D-22 de SANS com o modelo elipsoidal e estrutura de esfera rígida. O fator de forma $P(Q)$ e o fator de estrutura $S(Q)$ estão explícitos nos gráficos.

O ajuste de dados com o modelo elipsoidal rendeu o valor do raio principal R , da razão de aspecto X , o raio da esfera rígida R_{hs} e da fração em volume ϕ , conforme a Tabela 6. Como se discutiu anteriormente, o fator de escala S_f calculado serve como um critério para avaliação da escolha do modelo utilizado no ajuste não linear dos dados. Neste caso, a escolha de um modelo elipsoidal só rendeu um valor da mesma ordem de grandeza para o $\text{Fe}(\text{EH})_3$. A Tabela 6 contém os parâmetros obtidos no ajuste, de forma que se observa que os fatores de escala

diferem de uma ordem de grandeza dos calculados para os demais PRSs com exceção do derivado de ferro. Outro ajuste de dados, agora utilizando um modelo de esferas polidispersas para o fator de forma juntamente com um modelo de esferas rígidas para o fator de estrutura, foi utilizado para os demais PRSs.

Tabela 6: Raio principal da elipse (R), razão de aspecto (X), fração volumétrica (ϕ) e fator de escala (S_f) dos sistemas micelares invertidos com PRSs em D-ciclohexano obtidos por ajuste dos dados de SANS com um modelo elipsoidal com estrutura de esferas rígidas.

Surfatante	Raio principal, R (Å)	Razão de aspecto, X	Fração volumétrica, ϕ	Fator de escala, S_f	Raio da esfera rígida, R_{hs} (Å)
Co(EH)₂	8,59	2,8	0,0489	3,39	11,34
Bi(EH)₃	8,54	1,9	0,034	0,917	8,14
Fe(EH)₃	4,69	14,0	0,056	0,381	11,30
Mn(EH)₂	7,3	3,3	0,068	1,22	10,80

Os gráficos obtidos para o ajuste com o modelo de esferas estão na Figura 36.

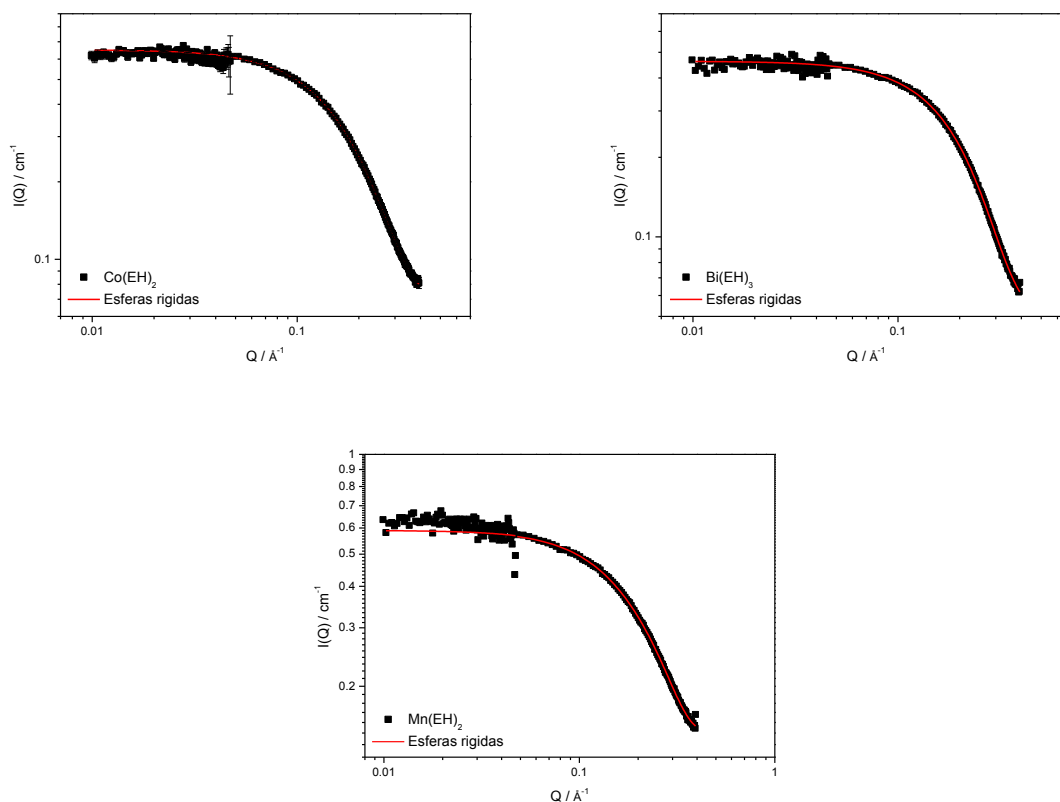


Figura 36: Ajuste não linear dos dados de SANS para o Co(EH)_2 , Bi(EH)_3 e Mn(EH)_2 utilizando o modelo de esferas rígidas.

Os dados obtidos com estes ajustes estão na Tabela 7.

Tabela 7: Raio da esfera (R), polidispersão (σ), fração volumétrica (ϕ) e fator de escala (S_f) dos sistemas micelares invertidos com PRSs em D-ciclohexano obtidos por ajuste dos dados de SANS com um modelo esférico com estrutura de esferas rígidas.

Surfatante	Raio (Å)	Polidispersão, σ	Fator de escala, S_f	Fração volumétrica, ϕ
Co(EH)₂	10,6	0,31	0,25	0,138
Bi(EH)₃	8,3	0,25	0,88	0,034
Mn(EH)₂	10,9	0,27	0,23	0,133

Os valores obtidos para polidispersão são em todos os PRSs são maiores que os normalmente obtidos para microemulsões[115, 116]. Entretanto, observa-se na literatura que quanto menores os raios das partículas, maior é a polidispersão [117], sendo razoável um aumento da polidispersão para micelas tão pequenas quanto as descritas nesta tese.

Com os parâmetros obtidos até aqui, pode-se calcular o parâmetro de empacotamento crítico, CPP, que é definido por

$$CPP = \frac{a_h \times l_c}{V_c}$$

Equação 54

com a_h a área seccional do grupo polar, l_c o comprimento da parte apolar do surfatante e V_c o volume ocupado pela parte apolar do surfatante. Este parâmetro, puramente geométrico, determina a curvatura espontânea da molécula surfatante [118]. Para uma micela invertida ser favorecida geometricamente, tem-se que $CPP < 1$.

A análise de Porod forneceu a área superficial por molécula surfatante, que corresponde à área ocupada pela cadeia de hidrocarboneto na superfície da micela invertida, a_s . Assumindo uma geometria de um cone truncado para a parte apolar do surfatante, pode-se usar a_s para calcular o raio do círculo que define a superfície de cada surfatante, R_s , fazendo uso da Equação 55

$$a_s = \pi R_s^2$$

Equação 55

Com o raio micelar R_l obtido pela análise de ajuste não linear para micelas esféricas e o raio principal R_l juntamente com a razão de aspecto X para uma geometria de uma elipse

prolato, calculou-se a área superficial total A_s das micelas esféricas e elipsoidais, fazendo uso das equações 13 e 14, respectivamente.

$$A_s^{esfera} = 4\pi R_1^2$$

Equação 56

$$A_s^{elipse} = 2\pi \left(R_1^2 + \frac{R_1 R_3 \cos^{-1} R_1/R_3}{\sin \left(\cos^{-1} R_1/R_3 \right)} \right)$$

Equação 57

com $R_3 = X \cdot R_1$. Com a área superficial das micelas esféricas e elipsoidais, calcula-se o número de agregação, N_{ag} , que corresponde ao número de moléculas surfatantes por micela. Como cada surfatante contribui com a_s para a área total A_s , tem-se

$$a_s \cdot N_{ag} = A_s$$

Equação 58

Os valores de N_{ag} para cada surfatante são apresentados na Tabela 8. Steytler *et al.* [114] argumentam que estes pequenos valores encontrados para N_{ag} de surfatantes obtidos com metais bivalentes e trivalentes pode ser um indício da dificuldade de formação de agregados micelares “reais”, devido ao impedimento estérico promovido pelo maior número de cadeias apolares presentes por molécula surfatante. A presença de duas ou três cadeias de hidrocarboneto ramificado como o 2-etilhexanoato deve impor restrições espaciais à auto-associação dos surfatantes em micelas invertidas. Entretanto, os agregados aqui formados apresentam estruturas esféricas. Os dois PRSs com cátions trivalentes apresentam N_{ag} opostos, onde o $\text{Bi}(\text{EH})_3$ forma agregados esféricos com no máximo 3 moléculas por agregado, enquanto que a geometria elipsoidal do agregado formado pelo $\text{Fe}(\text{EH})_3$ facilita uma maior inserção desta molécula, que incorpora até 7 surfatantes por agregado. O valor obtido para o R_1 do prolato formado pelo $\text{Fe}(\text{EH})_3$ é pouco maior que a metade do comprimento estendido da cadeia apolar de 2-etilhexanoato, que mede 9 Å [119], o que indica que nesta estrutura as cadeias apolares não estão completamente estendidas.

Tabela 8: Números de agregação, N_{ag} , calculados para cada PRS conforme descrito no texto.

Surfatante	Número de agregação, N_{ag}
Co(EH)₂	4,7
Bi(EH)₃	2,8
Fe(EH)₃	6,8
Mn(EH)₂	3,7

Com o número de agregação, pode-se calcular o volume ocupado por uma molécula de PRS uma vez que se calcule o volume micelar para uma esfera e para uma elipse:

$$V_{mic}^{esfera} = \frac{4}{3} \pi \cdot R_1^3$$

Equação 59

$$V_{mic}^{elipse} = \frac{4}{3} \pi \cdot R_1^2 \cdot (X \cdot R_1)$$

Equação 60

O volume ocupado por um PRS na micela será

$$V_{PRS} = \frac{V_{mic}}{N_{ag}}$$

Equação 61

O volume ocupado por uma molécula surfatante pode ser desmembrado entre o volume ocupado pela parte apolar, V_c , e o volume do grupo polar, V_h . O trabalho de Tanford pode ser utilizado para se calcular V_c com o uso da Equação 62.

$$V_c = 27,4 + 26,9 \cdot n_c$$

Equação 62

com n_c o número de carbonos da parte apolar. Para os PRSs estudados aqui, tem-se 8 carbonos por cadeia apolar, assim para metais divalentes há 16 carbonos e para metais trivalentes 24 carbonos. O parâmetro V_c do CPP é calculado diretamente com a Equação 62. Já a área por grupo polar, a_h , é obtida pelo volume do grupo polar, que por sua vez é a diferença entre o V_{mic} e o V_c ($V_h = V_{mic} - V_c$). Assumindo um grupo polar esférico com volume V_h , calcula-se diretamente o raio R_h deste grupo polar, e conseqüentemente a área seccional do grupo polar a_h :

$$a_h = \pi \cdot R_h^2$$

Equação 63

O último parâmetro necessário para se definir o CPP é o comprimento da parte apolar, que no modelo adotado de um cone truncado representando a parte hidrofóbica do PRS, pode ser

calculado como a altura h do cone. Fazendo uso da equação para o volume de um cone truncado, que é o V_c , tem-se:

$$V_{cone} = V_c = \frac{1}{3}\pi \cdot (R_s^2 + R_s R_h + R_h^2)h$$

Equação 64

Com estes dados, calculou-se o CPP (Equação 54) para cada PRS, como apresentado na Tabela 9.

Tabela 9: Valores da área seccional do grupo polar a_h , comprimento da parte hidrofóbica l_c e volume da parte hidrofóbica V_c para cálculo do CPP.

PRS	a_h (Å ²)	l_c (Å)	V_c (Å ³)	CPP
Co(EH)₂	83,39	2,69	485,2	0,46
Bi(EH)₃	32,49	4,88	727,8	0,22
Fe(EH)₃	34,88	3,61	727,8	0,17
Mn(EH)₂	117,89	1,98	485,2	0,48

O valor do CPP define a curvatura espontânea do agregado [118]. Micelas normais esféricas apresentarão $CPP > 3$, para cilindros $2 < CPP < 3$, para CPP entre 2 e 1 há formação de vesículas, enquanto que micelas invertidas se formam quando $CPP < 1$. Através das medidas de espalhamento de nêutrons a baixo ângulo verificou-se que todos os PRSs estudados formam estruturas em ciclohexano. Estas estruturas, esféricas ou elipsoidais, são estruturas invertidas, onde o grupo polar aparece no centro do colóide de associação. O parâmetro de empacotamento crítico, CPP, calculado a partir de dados obtidos das medidas de SANS está de acordo com uma estrutura invertida, possuindo valor menor que a unidade.

6.3 Micelas invertidas mistas (MIM) AOT/PRS

Micelas invertidas mistas (MIM) foram preparadas com um surfatante foto-inerte, bis-2-etilhexilsulfosuccinato de sódio, mais conhecido como AOT, e um surfatante fotorreativo, PRS. Uma análise envolvendo viscosidade capilar, condutividade e SANS foi realizada para o sistema AOT/Co(EH)₂/H₂O/n-heptano. Para os sistemas AOT/Co(EH)₂/H₂O/D-ciclohexano, AOT/Bi(EH)₃/H₂O/D-ciclohexano, AOT/Fe(EH)₃/H₂O/D-ciclohexano e AOT/Mn(EH)₂/H₂O/D-ciclohexano foi feita uma análise por SANS ao longo de uma linha de diluição com água.

6.3.1 Sistema AOT/Co(EH)₂/H₂O/n-heptano

6.3.1.1 Viscosidade e condutividade

O comportamento de fases do sistema padrão AOT/H₂O/n-heptano já foi estudado de forma extensiva [120]. O uso de uma concentração fixa do surfatante permite o estudo do comportamento do sistema ao longo de uma linha de solubilização de água, chamada linha de diluição, esquematizada na figura X. A inserção de água no sistema leva a um aumento no raio das gotículas dispersas na forma de micelas invertidas. Sabe-se que o raio das micelas invertidas de AOT segue uma dependência linear com respeito à razão molar água/surfatante, razão esta expressa como o parâmetro w [121, 122]. A inserção do Co(EH)₂ a este sistema padrão leva à formação de um sistema de micelas invertidas mistas, MIM. Partindo de uma razão molar de 10:1 (AOT:PRS), com $[AOT] = 0,1 \text{ M}$, foi estudado o comportamento viscosimétrico ao longo desta linha de diluição, obtendo-se parâmetros estruturais que descrevem o novo sistema.

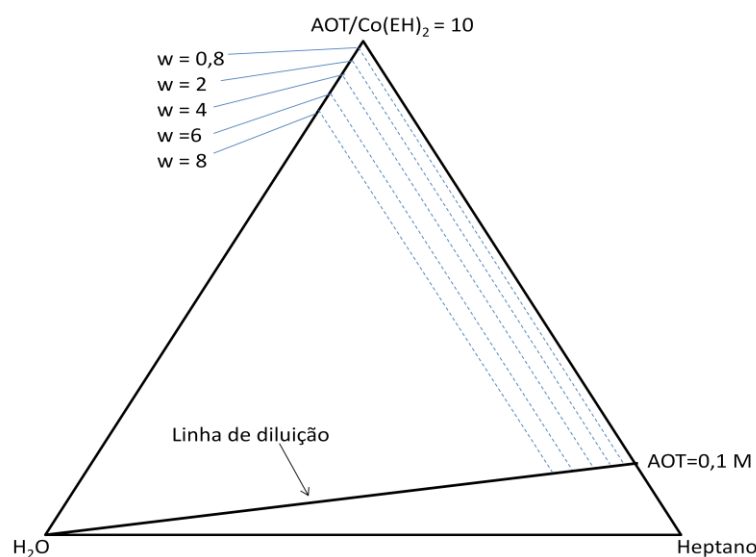


Figura 37: Linha de diluição aquosa para o sistema $[AOT]=0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[Co(EH)_2] = 0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ em heptano.

Para dispersões de micelas invertidas, onde as micelas são partículas esféricas com número de agregação n_{ag} , a seguinte equação é válida [123]:

$$\phi = \frac{N_A C_s V_{MIM}}{n_{ag}}$$

Equação 65

V_{MIM} é o volume de uma micela invertida mista, N_A é o número de Avogadro e C_s a concentração do surfatante e ϕ a fração volumétrica da fase dispersa. O raio da micela, r_{MIM} é composto por uma contribuição da água, r_{H_2O} , e o comprimento da molécula de surfatante, l_s .

$$r_{MIM} = r_{H_2O} + l_s$$

Equação 66

O raio da gotícula de água está diretamente relacionado com o volume da gotícula, V_{H_2O} :

$$r_{H_2O} = \left(\frac{3 V_{H_2O}}{4 \pi} \right)^{1/3}$$

Equação 67

Logo, o volume de uma micela invertida esférica será:

$$V_{MIM} = \frac{4}{3} \pi \left(\left(\frac{3 \cdot V_{H_2O}}{4 \pi} \right)^{1/3} + l_s \right)^3$$

Equação 68

Uma relação surge diretamente para o volume da gotícula de água, V_{H_2O} :

$$V_{H_2O} = V_W n_{ag} w$$

Equação 69

com V_W o volume de uma molécula de água ($2,99 \times 10^{-26} \text{ dm}^3$). Assim, têm-se duas relações para a determinação do número de agregação e do volume micelar, a Equação 65 e a Equação 68. Os parâmetros de entrada para o cálculo destas duas propriedades do sistema são o número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23}$), concentração do surfatante (0,11 M), espessura do filme interfacial de surfatante, que será assumido como sendo o mesmo do AOT ($9 \times 10^{-9} \text{ dm}$), uma vez que a mistura de é de apenas 10:1 (AOT:PRS), a razão w , que é conhecida da composição do sistema, e a fração volumétrica da fase dispersa, ϕ . Esta fração volumétrica pode ser obtida com o auxílio da equação de Guth-Simha:

$$\eta_{sp} = 2,5\phi + 14,1\phi^2$$

Equação 70

com η_{sp} a viscosidade específica obtida experimentalmente. Nesta equação assume-se que as partículas em dispersão são esféricas e não interagentes. Como as medidas de viscosidade foram feitas ao longo de uma linha de diluição, há um valor de η_{sp} para um dado valor de w , e portanto um valor de ϕ também. Aplicando-se a Equação 70, valores de ϕ são obtidos para cada valor de w , e esta relação pode ser posta na forma de um gráfico ϕ vs w (Figura 38).

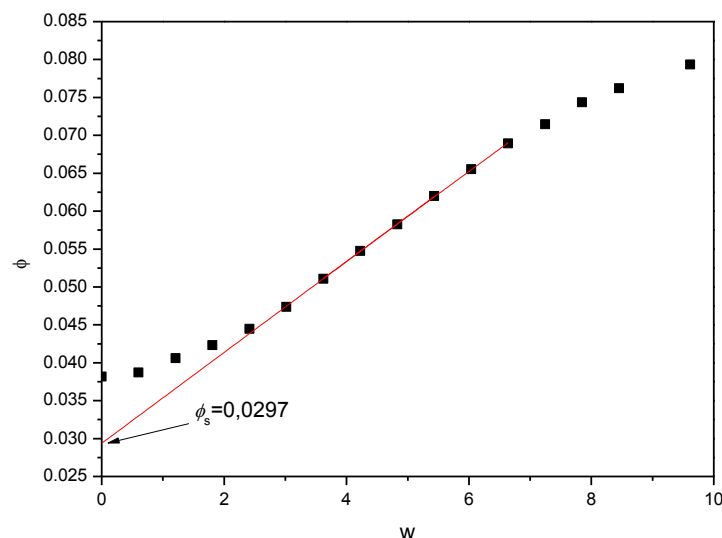


Figura 38: Relação entre a fração volumétrica da fase dispersa obtida pela equação de Guth-Simha e o parâmetro w .

Observa-se que acima de $w = 2,5$ há uma relação linear, que permanece até $w = 8$, aproximadamente. Nesta região a densidade da água no caroco da micela é constante, levando a um aumento linear da fração volumétrica com o aumento da quantidade molar de água. Acima de $w = 8$ essa linearidade não é mais seguida, possivelmente devido a algum desvio no comportamento necessário ao uso da equação de Guth-Simha, como, por exemplo, uma maior flexibilidade da partícula, perdendo a rigidez previamente assumida, e um aumento nas interações entre as mesmas. A região que foge à linearidade abaixo de $w = 2,5$ provavelmente é reflexo da ausência de água com densidade de água livre, já que para este valor de w as águas estão ligadas como água de hidratação dos grupos polares. Temsamani e colaboradores [124] mostraram que o grau de hidratação do grupo polar do AOT em micelas invertidas está entre 2 e 3 moléculas de água por molécula de AOT, estando o desvio de linearidade observado na Figura 38 nesta região de w . O comportamento da região em baixo w indica uma estrutura mais aberta para a partícula, uma densidade menor, e como foi visto pequenas micelas possuem uma maior polidispersão, e neste regime há uma fuga dos pré-requisitos da equação de Guth-Simha, que deve ser aplicada a um sistema monodisperso.

A contribuição do surfatante (AOT+PRS) na fração volumétrica da fase dispersa é obtida por extrapolação da região linear para $w = 0$. A contribuição do surfatante na fração volumétrica das micelas é $\phi_s = 0,0297$. Aqui é assumido que todo o surfatante está fazendo parte das micelas, sendo desprezível a quantidade de surfatante livre, o que é razoável para o AOT [125], que compõe 90% da mistura de surfatantes.

Uma relação entre w e o raio da gotícula de água foi obtida. Na Figura 39 observa-se uma região de dependência linear do raio com o w para $w > 3$, onde há uma transição de regime de água ligada para água livre [126], e conseqüente mudança na densidade desta. Entretanto, há uma queda pronunciada no raio para $w < 3$, o que pode estar relacionado com o aumento na polidispersão das micelas ou mesmo uma alteração na composição do filme interfacial micelar.

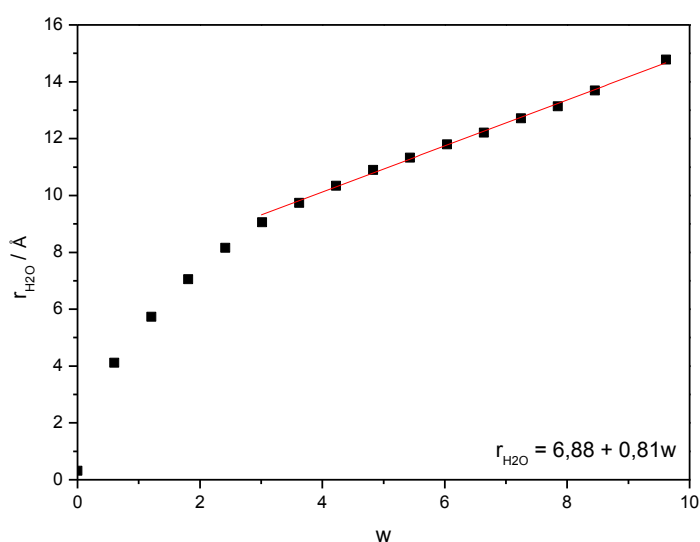


Figura 39: Relação entre o raio da gotícula e o parâmetro w .

Um gráfico do número de agregação em função de w (Figura 40) indica que abaixo de $w = 3$ também há uma mudança maior no n_{ag} . Como a fração volumétrica diminui numa inflexão menor que o raio e o n_{ag} , pode-se supor que ocorre uma fragmentação das partículas em colóides menores, ou mesmo simples agregados moleculares que não correspondem necessariamente a micelas invertidas. Este comportamento foi observado por Eastoe [106] para micelas invertidas de derivados de AOT em ciclohexano. Acima da transição de água ligada para água livre o raio aumenta linearmente, mas o número de agregação fica constante para $3 < w < 7$, voltando a aumentar para valores maiores de w . O aumento do raio se dá por solubilização da água adicionada no caroço polar das micelas invertidas com paralelo aumento no número de agregação da micela até que se ultrapasse o limite de hidratação dos grupos polares, ou seja, quando água livre passa a existir no caroço micelar. A partir daí, a derivada de crescimento do raio muda e o número de agregação passa a ser praticamente constante numa região de w , voltando então a aumentar acima de $w = 8$, aproximadamente.

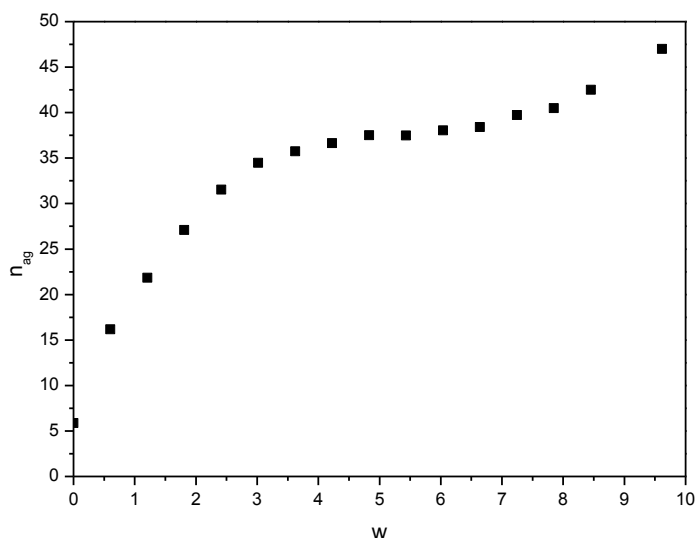


Figura 40: Relação entre o número de agregação e o parâmetro w .

Ritcey [122] demonstrou que há um equilíbrio entre surfatantes livres e adsorvidos na interface micelar, e que a concentração dos surfatantes livres diminui à medida que o fator w aumenta. Este fato pode ser a explicação para o aumento no número de agregação das micelas até $w = 3$ e contínuo aumento no raio micelar mesmo sem considerável aumento no n_{ag} . A contínua solubilização de água no caroço polar das micelas invertidas leva a um aumento quase-linear da área por grupo polar que não parece ser sensível à transição entre água ligada e livre. Este comportamento pode ser visualizado na Figura 41. A interação da água solubilizada com o grupo polar leva a um maior raio efetivo dos grupos polares, indicando que mesmo água livre penetra nas vizinhanças dos grupos polares agindo como separador, independente do número de agregação da micela. As moléculas de água solubilizadas em sistemas secos interagem diretamente com os grupos polares aumentando sua área interfacial, levando a uma diminuição na polidispersão pela formação de agregados micelares, agindo como uma cola [127] que aumenta a interação entre as moléculas surfatantes facilitando a micelização, como demonstrado para outros sistemas [106].

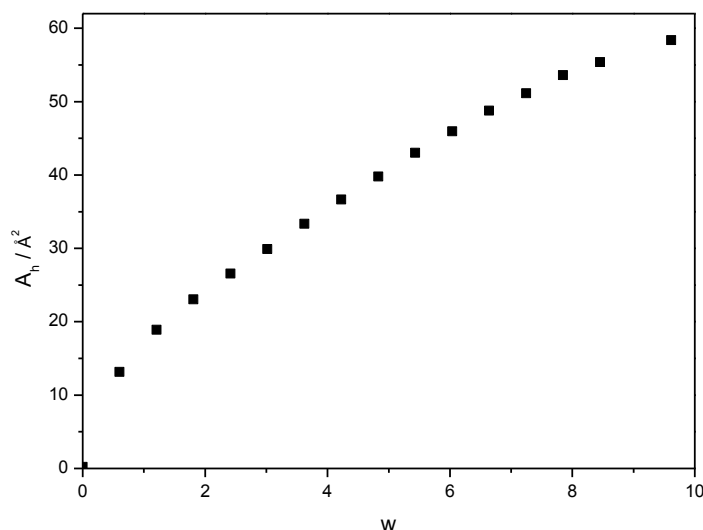


Figura 41: Dependência entre a área do grupo polar e o fator w .

Os valores obtidos por viscosidade para a área por grupo polar são similares aos descritos na literatura para o AOT [86, 128]. Por exemplo, para $w = 10$ tem-se o valor de 42 em [128] enquanto se obtém 58 para o sistema com $\text{Co}(\text{EH})_2$. Guowei *et al.* [128] calcularam a A_h de microemulsões de AOT utilizando espectroscopia de infravermelho, e observaram um comportamento quase-linear com a adição de água ao sistema, assim como observado por viscosidade. Eles demonstraram que o grupo polar do AOT é composto de contribuições das conformações *gauche* e *trans* dos grupos carbonilas. Na conformação *trans* os grupos polares, que incluem uma carbonila e o grupo sulfato, se direcionam para a região polar da microemulsão, fazendo a área polar maior. Já na conformação *gauche* apenas os grupos sulfatos se direcionam à região polar, levando a uma pequena área do grupo polar. Estes resultados mostraram que na região de baixa hidratação, $w < 5$, a molécula de AOT é dominada pela conformação *gauche*, levando a uma menor área por grupo polar, como observado nos resultados obtidos por viscosidade.

Toda análise anterior foi feita com a suposição de que as partículas são esféricas, mas nenhuma prova efetiva foi apresentada, a não ser referências da literatura que mostram que o sistema padrão AOT/ H_2O /n-heptano é formado por micelas esféricas, e, portanto uma adição de $\text{Co}(\text{EH})_2$ a uma proporção molar de 10:1 (AOT: $\text{Co}(\text{EH})_2$) não deveria perturbar os sistema a tal ponto de alterar a forma das micelas. De fato, viscosidade capilar pode ser utilizada para verificar a forma das partículas em dispersão. Uma análise do comportamento viscosimétrico da microemulsão permite a determinação da forma da gotícula da fase dispersa através do

valor da viscosidade intrínseca $[\eta]$, que para uma esfera rígida não-interagente é em torno de 2,5 [94]. A Figura 42 apresenta a viscosidade reduzida em função da fração em volume da fase dispersa, que é proporcional à concentração das gotículas [90]. Verifica-se que, para o limite de ϕ tendendo a zero, a viscosidade reduzida (2,4) fica próxima do valor correspondente a uma forma esférica (2,5).

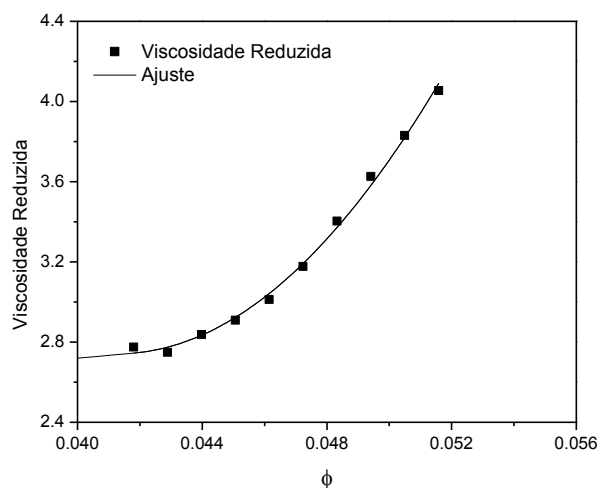


Figura 42: Gráfico da viscosidade reduzida em função da fração volumétrica da fase dispersa.

Quanto à condutividade, esta foi calculada assumindo-se que a corrente tem um comportamento linear na faixa de potencial estudada. Um potencial de amplitude 10 mV em torno do potencial de circuito aberto satisfaz este requerimento. A condutividade DC é calculada a partir do gráfico de condutividade AC *versus* frequência. Em uma determinada região de frequência, a condutividade AC é um platô, um valor independente da frequência. Este valor é a condutividade DC. Para regiões de frequência menores que o platô, há uma diminuição no valor da condutividade, reflexo da polarização de eletrodo. Por outro lado, para frequências maiores, contribuições de movimentos não-translacionais dos portadores de carga promovem um aumento na condutividade. DRS pode medir corrente em sistemas com impedâncias tão altas como $10^{12} \Omega$, sendo adequada para sistemas micelares invertidos. Assim, DRS produz dados de condutividade mais confiáveis para sistemas líquidos de baixa constante dielétrica que condutivímetros que operam a frequências fixas.

A dependência da condutividade elétrica com w é apresentada na Figura 43, juntamente com dados de viscosidade relativa. Em primeiro lugar, observa-se que há uma faixa de w em que tanto a viscosidade quanto a condutividade chegam a um valor limite. Mesmo que visualmente não se observe a separação de fases (o experimento se dá com a

adição de alguns microlitros de água, tornando a inspeção visual difícil), este patamar indica o limite de solubilização de água do sistema micelar. De fato, para valores maiores de w , como $w = 15$, começa a se observar a turvação do sistema sob agitação, turbidez esta que desaparece após se permitir ao sistema repousar, levando à formação de um corpo de fundo que é o excesso de água. O valor máximo de água que pode ser solubilizada nestas MIMs é obtido pela intersecção das duas regiões lineares antes e após o limite, o que acontece em torno de $w = 10$ tanto para a condutividade quanto para a viscosidade.

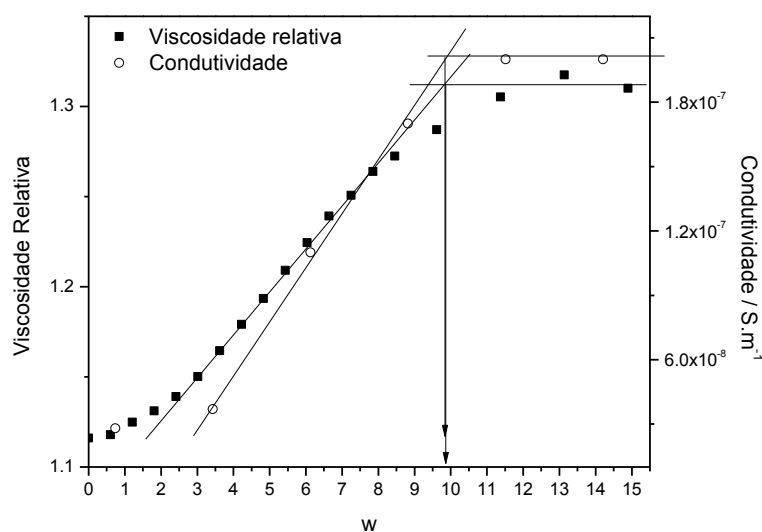


Figura 43: Comportamento viscosimétrico e condutivimétrico do sistema AOT/Co(EH)₂/H₂O/n-heptano em uma linha de diluição de composição 0,1M AOT e 0,01M Co(EH)₂.

A condutividade só apresenta um aumento linear em w para $w > 3,4$, semelhante à viscosidade, que apresenta uma dependência linear com w a partir da mesma região. A condução de carga dependerá do caminho livre médio e da disponibilidade dos portadores de carga. O caminho livre médio está diretamente relacionado com a disponibilidade de portadores de carga e o tamanho da gotícula, e como já discutido, o raio da gotícula também só apresenta um crescimento linear com w para $w > 3$. A disponibilidade de portadores de carga depende da quantidade de água livre presente no caroço das micelas. Para pequenos valores de w há um baixo número de hidratação, e as moléculas de água estão fortemente ligadas aos grupos polares e contra-íons. Por outro lado, para maiores níveis de hidratação há evidência de água livre [126], aumentando a dissociação e mobilidade dos contra-íons do grupo polar que podem atuar como portadores de carga. Alguns autores fazem uso do aparecimento de água livre na micela como um limite entre uma micela invertida e uma

microemulsão. Por exemplo, Zhou *et al.* [129] demonstraram por espectroscopia no infravermelho e ressonância magnética nuclear, RMN, que a transição ocorre em torno de $w = 8$ para o sistema AOT/H₂O/n-heptano. Nas MIMs estudadas aqui, o grau de hidratação crítico, w_c , pode ser tido como o valor mínimo de w para que a condutividade passe a ter uma dependência linear com o grau de hidratação. Este valor é obtido pela primeira derivada do gráfico da condutividade vs w , como apresentado na Figura 44. Provavelmente, acima de $w \approx 3,4$ há a formação de água livre, necessária a uma condução mais eficiente de carga.

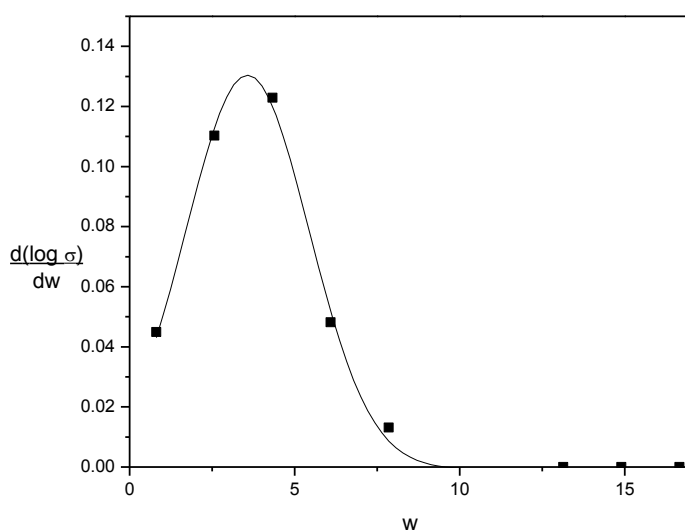


Figura 44: Derivada da condutividade em função de w , onde o máximo pode ser atribuído ao aparecimento de água livre no caroço micelar.

6.3.1.2 Espalhamento de nêutrons a baixo ângulo (SANS)

Com o objetivo de se analisar como a inserção do $\text{Co}(\text{EH})_2$ às micelas invertidas de AOT em heptano poderia afetar a estrutura das micelas, estas foram analisadas ao longo de uma linha de diluição de água por SANS com contraste de D_2O , onde $[\text{AOT}] = 0,1 \text{ M}$ e $[\text{Co}(\text{EH})_2] = 0,01 \text{ M}$. Diferentemente das análises de viscosidade e condutividade, cujos sistemas foram preparados utilizando AOT 99% da Sigma-Aldrich sem posterior purificação e $\text{Co}(\text{EH})_2$ sintetizado conforme descrito no procedimento experimental desta tese, em todas análises de SANS fez-se uso de PRSs obtidos comercialmente, e AOT Fluka que foi duplamente purificado utilizando acetato de etila anidro em um aparelho Soxhlet [86].

Os experimentos foram efetuados numa região próxima ao limite de solubilização, onde as micelas interagem fracamente. Esta afirmação advém da ausência de um fator de estrutura, como visto na Figura 45, onde não há um pico no perfil de SANS.

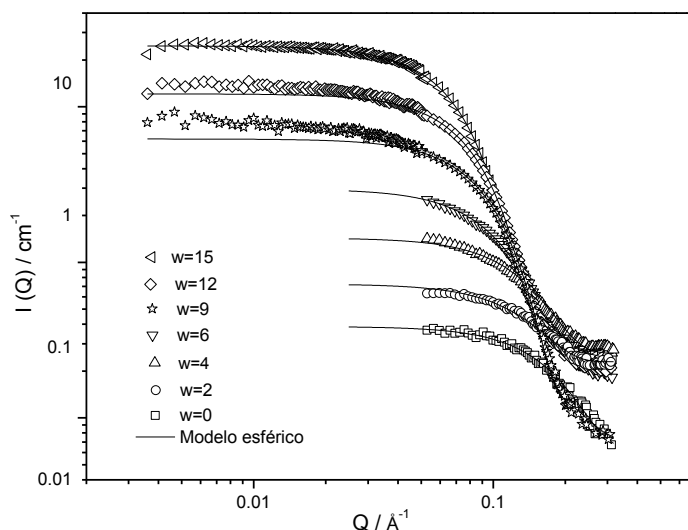


Figura 45: Dados de contraste de caroço e ajustes (—) a um modelo de esferas polidispersas com distribuição de Schultz para microemulsões AOT/Co(EH)₂/heptano/D₂O. [AOT] = 0.10 M e [Co(EH)₂] = 0.01 M. Dados em baixo-Q para $w = 0, 2, 4, 6$, foram ruidosos devido à baixa intensidade, portanto foram removidos.

Esta linha de diluição corresponde a composições com frações volumétricas tão baixas quanto 0,04, e neste regime o fator de estrutura $S(Q) \rightarrow 1$, de forma que o padrão de espalhamento $I(Q)$ se assemelha ao do fator de forma $P(Q)$. A forma das partículas pode ser inferida da dependência de $I(Q)$ com Q na região de baixo Q , utilizando a Equação 44. Como discutido anteriormente, para partículas esféricas não interagentes o valor da dimensão fractal D é zero. Para um grau de hidratação menor que $w = 6$, a região de baixo Q apresentou dados de espalhamento ruidosos devido à proximidade com o *background*, sendo estes pontos omitidos. Se estes dados de SANS foram comparados com a microemulsão AOT/H₂O/n-heptano de mesma composição sem a presença do PRS, como descrito por Nave *et al.* [130], pode-se concluir que as micelas invertidas permanecem esféricas quando o PRS é adicionado. Entretanto o limite de absorção de água é diminuído fortemente para $w_{\max}=15$, quando comparado com ~ 70 para o sistema com AOT puro, conforme observado experimentalmente através de experimentos de titulação feitos no laboratório do Prof. Watson Loh, na Unicamp, onde se titulou uma solução de AOT 0,1 mol·L⁻¹ em heptano com água, sendo o sistema acompanhado entre lentes polarizadas, permitindo a identificação de fases líquido cristalinas. Observou-se que acima de $w = 52$ há a formação de uma fase líquido cristalina, ainda que a olho nu o sistema seja homogêneo.

Em trabalho anterior [131], Eastoe *et al.* demonstrou que a substituição do íon sódio por cátions divalentes M^{2+} pode levar a alterações relevantes nas propriedades físico-químicas das microemulsões $M^{2+}(\text{AOT})_2/\text{H}_2\text{O}/\text{ciclohexano}$. Observou-se que a absorção máxima de água variou entre 12 e 50, dependendo do metal, devido a interações eletrostáticas entre o cátion e o grupo polar e também devido ao fato de que os derivados de AOT possuem uma solubilidade em água muito menor que o AOT de sódio [132]. Neste ponto há de se tratar das diferenças observadas nos limites de solubilização de água observados por viscosimetria e por SANS. No primeiro caso, o surfatante AOT foi utilizado conforme comprado, com pureza nominal de 99%, enquanto que para as medidas de SANS o AOT foi tratado em acetato de etila anidro em um aparelho Soxhlet [86]. García-Rio *et al.* [133] demonstraram que a presença de aditivos, sais por exemplo, provocam um abaixamento na capacidade de solubilização máxima de água em micelas invertidas AOT/iso-octano. Utilizando dados de fluorescência resolvida no tempo, Lang *et al.* [134] sugeriram que a presença de sais reduz a taxa de troca intermicelar e o número de agregação, reduzindo o tamanho das micelas conseqüentemente. Aumentando-se a concentração de sal no caroço polar da micela, a área efetiva do grupo polar diminui devido ao efeito de blindagem do sal nas repulsões eletrostáticas entre os grupos polares que possuem a mesma carga. Esta redução leva a uma diminuição no CPP, favorecendo a formação de micelas invertidas. Isto explica a redução observada na capacidade máxima de solubilização de água da micela, já que a solubilização de água implica em um aumento no tamanho da micela, diminuindo sua curvatura interfacial, indo de encontro à tendência imposta pelo CPP. Estas observações experimentais levam a uma compreensão das diferenças observadas nos parâmetros estruturais entre as medidas de viscosidade e SANS, como será visto adiante.

A razão molar utilizada no sistema estudado não é suficiente para induzir uma mudança de forma, já que as micelas permanecem esféricas, entretanto a separação de fases em $w = 15$ é muito menor quando comparado com o sistema sem $\text{Co}(\text{EH})_2$. Ainda que um estudo detalhado das origens desta diminuição na absorção de água não tenha sido feito, é razoável que limites de solubilidade também contribuam, como já foi demonstrado para microemulsões com $M^{n+}(\text{AOT})_n$ [131].

Os dados de SANS foram ajustados utilizando o modelo de esferas polidispersas com distribuição de Schultz, como discutido no procedimento experimental. Os perfis de SANS são compatíveis com aqueles de esferas diluídas não interagentes. Esta estrutura não muda com a diluição do sistema com D_2O , se mantendo até o limite de solubilização, já que a

separação de fase não é consequência de interações intermicelares, pois não há fator de estrutura no perfil de espalhamento.

O ajuste do modelo gerou um comportamento linear do raio do carço aquoso em função de w . A Figura 46 compara o comportamento de crescimento do carço, R_c VS w , para sistemas padrão de AOT [121] com as micelas invertidas/microemulsões mistas de AOT/Co(EH)₂. Fica claro que a lei de crescimento obtida por SANS não se assemelha à gerada nas medidas de viscosidade. Ritcey *et al.* [122] demonstrou que a lei de crescimento, mesmo para sistemas com os mesmos componentes, é dependente da composição do sistema micelar anidro, e como já foi ressaltado, o sistema utilizado para medidas de viscosidade e condutividade não possui o mesmo grau de pureza daquele utilizado nas medidas de SANS, podendo conter alguma salinidade característica de surfatantes comerciais, ainda que declare-se ter 99% de pureza.

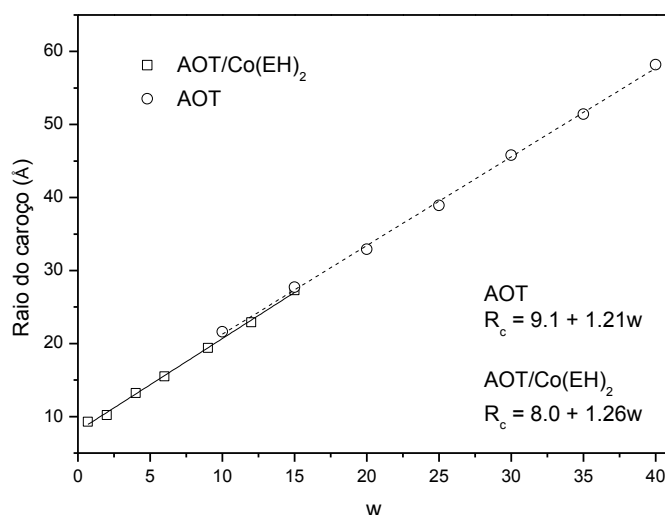


Figura 46: Lei de crescimento, raio do carço aquoso vs w para AOT e AOT/Co(EH)₂. Estes valores de raio do carço aquoso foram obtidos da análise dos dados de SANS pelo ajuste não linear com o modelo esférico.

Estas linhas podem ser descritas pela Equação 71, levando à estimativa da área efetiva do grupo polar, a_h , volume do grupo polar, v_h , raio do grupo polar, R_h , e raio da micela seca, R_0 .

$$\alpha(p)R_c^{av} = \frac{3v_w}{a_h}w + \frac{3v_h}{a_h}$$

Equação 71

p é o índice de polidispersão, e $\alpha(p)$ depende da forma funcional particular da distribuição. Para uma distribuição de Schultz $\alpha(p) = 1+2p^2$, e assumindo que a polidispersividade é independente de w [135], pode-se fazer um ajuste linear para gerar os parâmetros estruturais

dados na Tabela 10. Com um índice de polidispersão de 0,20 característico de microemulsões [136], $\alpha(p) = 1,08$.

Tabela 10: Área do grupo polar, a_h , raio da micela invertida seca, R_0 , volume do grupo polar, v_h , e raio do grupo polar, r_h , obtidos da análise dos dados de SANS.

Parâmetro estrutural	AOT ^a	AOT/Co(EH) ₂
a_h	$74 \text{ \AA}^2 \pm 2 \text{ \AA}^2$	$71 \text{ \AA}^2 \pm 2 \text{ \AA}^2$
R_0	$9 \text{ \AA} \pm 1 \text{ \AA}$	$8 \text{ \AA} \pm 1 \text{ \AA}$
v_h	$224 \text{ \AA}^3 \pm 3 \text{ \AA}^3$	$190 \text{ \AA}^3 \pm 3 \text{ \AA}^3$
r_h	$3.8 \text{ \AA} \pm 0.5 \text{ \AA}$	$3.6 \text{ \AA} \pm 0.5 \text{ \AA}$

Estas medidas de SANS demonstram que o PRS Co(EH)₂ forma micelas invertidas com o AOT com estrutura similar às das micelas invertidas com apenas AOT. O raio do caroço também foi obtido pela análise de Guinier, dando uma lei de crescimento semelhante à obtida pela análise de ajuste não linear do modelo esférico, como pode ser observado na Figura 47. A similaridade entre os resultados obtidos por uma análise que independe do conhecimento prévio da forma da partícula, como é o caso da análise de Guinier, e de uma análise que assume uma condição geométrica mostra a robustez dos métodos independente de modelos, como Guinier e Porod para o cálculo de parâmetros estruturais das micelas. Entretanto, alguns contornos devem ser respeitados, como a necessidade de não haver interação apreciável entre as micelas.

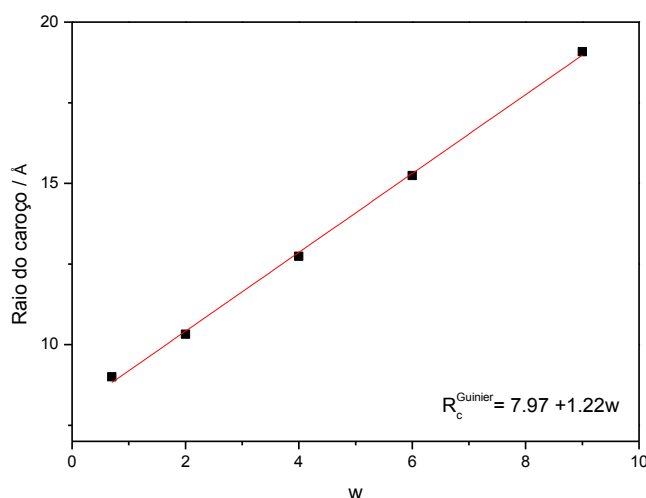


Figura 47: Lei de crescimento para o sistema AOT/Co(EH)₂/H₂O/n-heptano com dados obtidos pela análise de Guinier.

Com os valores obtidos para o raio da gotícula, R_c , utilizando a linha de diluição e o valor efetivo da área do grupo polar, a_h , é possível calcular o número de agregação e verificar sua variação com o grau de hidratação da micela. Esta área efetiva do grupo polar é um valor médio, sendo obtido como parte do coeficiente angular da lei de crescimento do caroço aquoso micelar. Outro parâmetro que determina o coeficiente angular é o volume molecular da água, e como já foi discutido, este varia com w [137]. Ambos, a_h e v_w , compõem o coeficiente angular da lei de crescimento, que é uma constante para qualquer valor de w , apesar de saber-se que estes parâmetros não são constantes em si. Assim, assumindo-se um valor constante para o volume molecular da água, obtém-se um valor médio para a_h . Em outras palavras, a dependência do n_{ag} com w obtida por viscosidade, onde se calcula uma a_h para cada valor de w , será diferente da calculada por SANS, utilizando uma a_h efetiva. A Figura 48 apresenta a dependência do n_{ag} com w . Há uma queda exponencial do n_{ag} à medida que w diminui, e se observa que $n_{ag} < 20$ para $w \rightarrow 0$. Considerando que n_{ag} para micelas invertidas de AOT anidras está em torno de 11 [127], esta estimativa é bastante razoável.

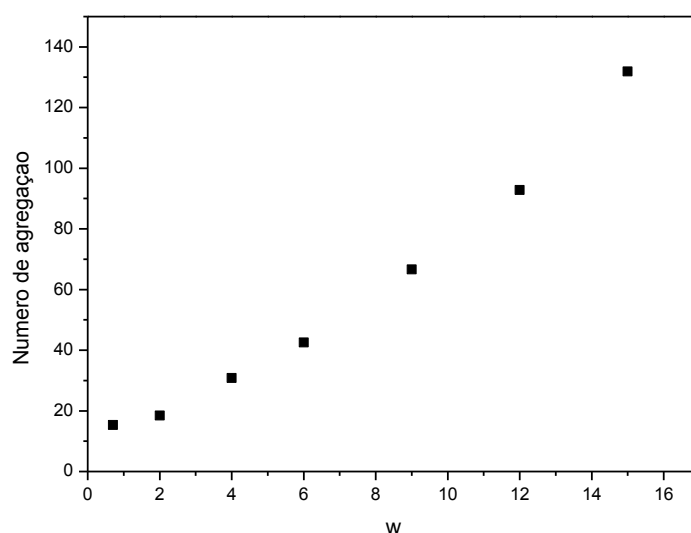


Figura 48: Relação entre o número de agregação e w obtida pela análise de dados de SANS.

A caracterização estrutural das micelas invertidas mistas de AOT/Co(EH)₂ por viscosimetria, condutividade e SANS mostrou, guardadas as diferenças entre os sistemas como já discutido, que a inserção do Co(EH)₂ numa proporção de 10:1 em mol não levou a consideráveis alterações na estrutura das micelas, que permaneceram esféricas mas com uma observável contração na estrutura, como se observa pelos menores valores dos parâmetros

estruturais com relação à micela invertida formada apenas com AOT. Outro fato importante é a diminuição na capacidade de absorção de água pelo sistema micelar quando presente o PRS. Este comportamento foi racionalizado como efeito da baixa solubilidade do PRS em água além do resultado natural da contração das micelas, evitando o crescimento pela absorção de água. Um fato que reforça esta ideia é a ausência de um fator de estrutura no SANS, mesmo no limite de separação de fases, demonstrando que esta separação não é resultado de um aumento nas interações intermicelares com conseqüente fusão entre as gotículas, mas simplesmente um aumento na rigidez interfacial que não permite uma absorção de água nos termos das micelas de AOT, um impedimento estérico ao aumento do raio micelar.

6.3.2 Sistemas AOT/PRS/H₂O/D-ciclohexano

A técnica de SANS também foi utilizada para caracterização estrutural de MIM com outros PRSs, a saber, Bi(EH)₃, Fe(EH)₃ e Mn(EH)₂. Como estas medidas foram feitas utilizando ciclohexano como solvente, o sistema contendo Co(EH)₂ foi estudado novamente. Linhas de diluição de composição [AOT] = 0,1 M e [PRS] = 0,01 M foram utilizadas em todos os sistemas, rendendo leis de crescimento micelar, de onde se calculou a área do grupo polar e seu volume. A tentativa de se extrair a área do grupo polar pela análise de Porod foi infrutífera nestes sistemas. Não foi possível obter uma região assintótica para alto- Q . O regime de Porod corresponde às regiões onde Q é maior que o raio da partícula, $Q \gg 1/R_c$. Outro requerimento para uma análise consistente da região de Porod é uma boa estatística de dados, já que nesta região a relação sinal/background é muito baixa. Para os sistemas aqui estudados não foi possível obter área superficial pela análise de Porod, já que um platô não foi observado em $I(Q)Q^4$ vs Q havendo na realidade uma grande dispersão de pontos sem comportamento linear, e o coeficiente linear da Equação 49 em alguns casos forneceu valores negativos, em outros gerou valores não condizentes com os valores demonstrados na literatura. Em alguns casos, como no sistema AOT/Bi(EH)₃ $w = 12$ (Figura 49), é possível inferir uma região linear com base em pontos intermediários, entretanto o valor obtido para a área do grupo polar foi muito baixa, 26 Å², da ordem da área do grupo hidroxila [138], mostrando que esta análise não produziu valores realísticos nestes sistemas.

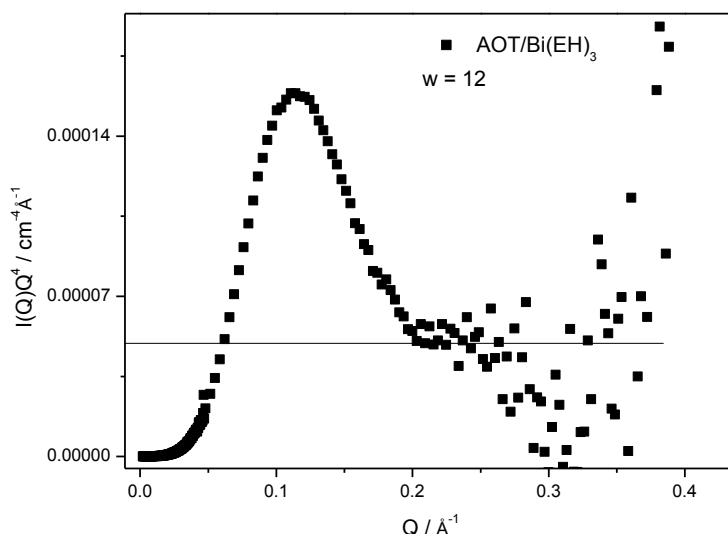


Figura 49: Gráfico de Porod para o sistema AOT/Bi(EH)₃ w=12. O valor obtido para a área do grupo polar foi 26 Å², sendo o mesmo para o grupo hidroxila, um valor não realístico.

Os ajustes não lineares dos dados de SANS relativos às linhas de diluição são apresentados para os quatro PRSs analisados na Figura 50. Juntamente, são apresentadas as dependências dos raios do caroço com o grau de hidratação w e suas respectivas leis de crescimento micelar.

Em primeiro lugar, nota-se que a adição dos PRSs na proporção de 10:1 (AOT:PRS) não modificou a forma das micelas. O perfil de SANS corresponde a dispersões de esferas não-interagentes, da mesma forma como descrito na literatura para o sistema AOT/ciclohexano sem adição de PRS. Novamente, os dados de SANS para valores de w menores que seis apresentam uma alta dispersão de valores para baixo- Q , não sendo ajustados os dados nesta região. A ausência de um pico nos perfis de SANS indica um sistema de partículas com interação fraca entre elas, logo se assume que o sistema corresponde a uma dispersão de partículas diluídas, não-interagentes.

O ajuste não linear do modelo de esferas juntamente com um fator de estrutura de esferas rígidas rendeu o raio do caroço para cada valor de w , além de um valor efetivo de área do grupo polar, a_h , e volume do grupo polar, v_h quando se utiliza a Equação 71. Os dados do sistema referência AOT/ciclohexano foram retirados da literatura [106]. Na Tabela 11 estão os parâmetros estruturais que caracterizam os quatro sistemas estudados e o sistema referência.

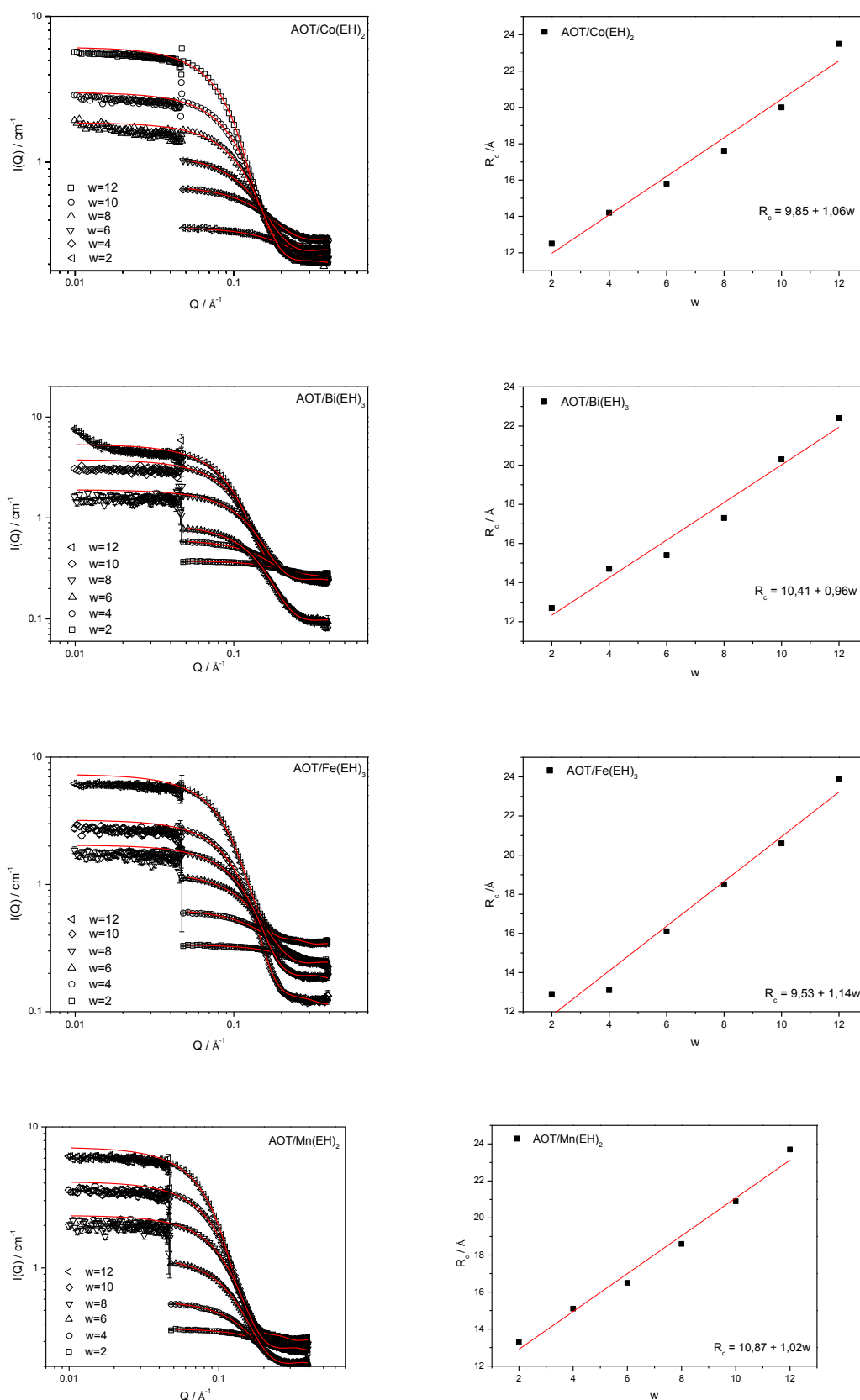


Figura 50: Dados de SANS para o Co(EH)_2 , Bi(EH)_3 , Fe(EH)_3 e Mn(EH)_2 com seus respectivos ajustes não lineares com modelo de esferas. Ao lado de cada gráfico de SANS, a relação entre raio do caroço e grau de hidratação com sua lei de crescimento micelar.

Tabela 11: Parâmetros estruturais dos sistemas AOT/PRS em ciclohexano obtidos por SANS (contraste de caroço D₂O) com ajuste não linear dos dados utilizando modelo de esferas com fator de estrutura de esferas rígidas.

Sistema w=5	Área do grupo polar ($a_p/\text{\AA}^2$)	Raio do caroço ($R_o/\text{\AA}$)	Número de agregação
AOT [105]	51,0	8,0	20
AOT/Co(EH) ₂	84,6	15,0	33,4
AOT/Bi(EH) ₃	93,4	15,1	30,7
AOT/Fe(EH) ₃	78,7	14,6	34,0
AOT/Mn(EH) ₂	87,9	15,8	35,7

Para um mesmo valor de $w = 5$ observa-se um aumento no raio do caroço aquoso em relação ao sistema sem 2-etilhexanoato. Da mesma forma há um incremento na área do grupo polar e do número de agregação. Eastoe *et al.* [106] demonstraram que a substituição completa do sódio por metais de transição como contra-íons em sistemas AOT/ciclohexano levou à formação de micelas cilíndricas. Esta transição de esferas para cilindros ocorre devido ao efeito dos contra-íons na blindagem da repulsão eletrostática que existe entre os grupos polares. Um contra-íon de grande volume não interage com os grupos polares de forma tão efetiva quanto um íon pequeno de sódio. Logo, os contra-íons maiores serão menos eficientes no bloqueio das repulsões $\text{SO}_3^- - \text{SO}_3^-$, o que leva a uma maior área de grupo polar, uma maior separação entre os grupos polares, diminuindo a curvatura e levando à transição observada por Eastoe de esferas para cilindros. Na inserção de um 2-etilhexanoato em micelas invertidas de AOT, pode haver um efeito na mesma direção, mas em menor intensidade. Observa-se um aumento do raio do caroço, da área do grupo polar e do número de agregação, todos condizentes com um aumento de curvatura, mas não se observa mudança na geometria da partícula. A proporção molar entre AOT:PRS de 10:1 pode ser baixa o suficiente para não se observar completamente esta mudança acentuada na geometria da partícula como observado por Eastoe quando se substituiu completamente o sódio por metais de transição. É necessário, entretanto, observar que estas medidas foram feitas em sistemas que utilizaram o ciclohexano como solvente, e não heptano, como o sistema anterior. A mudança da natureza do solvente é muito importante na interpretação do efeito da inserção de PRS nas micelas invertidas de AOT. No sistema AOT/Co(EH)₂/heptano foi observada uma leve diminuição no tamanho da micela, o que foi atribuído ao efeito do cobalto II na blindagem da repulsão eletrostática entre

os grupos polares do AOT, mas a redução observada (dentro do erro experimental) foi muito pequena comparada à observada nos sistemas preparados em ciclohexano. Faz-se necessário discutir como a troca de solventes, heptano pelo ciclohexano, pode ter influencia nas variações de tamanho mais bruscas observadas nos sistemas em ciclohexano. Sendo estas micelas do tipo invertidas, pode-se imaginar que as cadeias carbônicas dos surfatantes estão em pleno contato com as moléculas dos solventes. No caso do heptano, sendo seu tamanho similar ao da parte apolar do AOT, há uma penetração das moléculas do solvente entre as cadeias do AOT [134], levando a uma estrutura de cadeias “diluídas”, logo não havendo uma estrutura empacotada das cadeias apolares do AOT e uma maior área do grupo polar. Com o ciclohexano a penetração do solvente entre as cadeias apolares do AOT não é favorecida devido ao impedimento estérico da geometria cíclica da molécula do ciclohexano, o que gera uma estrutura empacotada das cadeias apolares do AOT, fornecendo uma menor área superficial do grupo polar. Quando há a adição de um aditivo como o $\text{Co}(\text{EH})_2$ na microemulsão em heptano, a presença de moléculas do solvente entre as cadeias diminui o efeito do cobalto II na área superficial efetiva. A pequena diminuição na área do grupo polar pode ser simplesmente o reflexo da existência de um grupo polar efetivo entre o AOT e o $\text{Co}(\text{EH})_2$, onde o heptano entre as cadeias “amortece” qualquer tendência à variação no espaçamento entre as moléculas de surfatantes. Já nos sistemas preparados em ciclohexano, onde há um empacotamento denso entre as moléculas de surfatante, a adição dos PRSs leva a mudanças no espaçamento entre as moléculas de forma mais significativa, uma vez que não há a presença de moléculas solventes entre as cadeias dos surfatantes.

Uma última análise foi realizada variando-se a proporção molar entre AOT e PRS, a saber, 10:1, 7,5:1, 5:1 e 2,5:1 (AOT:PRS). Nestes experimentos foi mantida a concentração do PRS, 0,01 M, enquanto a concentração do AOT foi variada para atender as razões molares de cada composição. A inserção do PRS na proporção de 10:1 levou a um aumento na área superficial do grupo polar, atribuído a uma menor inserção dos cátions bivalentes e trivalentes entre os grupos SO_3^- , não sendo tão efetivo na blindagem da repulsão eletrostática entre os grupos polares, logo levando a um aumento da área do grupo polar. Sendo esta interpretação factível, espera-se que a inserção em maiores proporções de PRSs leve a uma menor curvatura interfacial, a estruturas anisotrópicas. Os gráficos com os dados de SANS para os sistemas formados por $\text{Bi}(\text{EH})_3$, $\text{Fe}(\text{EH})_3$ e $\text{Mn}(\text{EH})_2$ nas proporções descritas anteriormente são apresentados na Figura 51. São apresentados os dados de SANS e os respectivos ajustes não lineares,

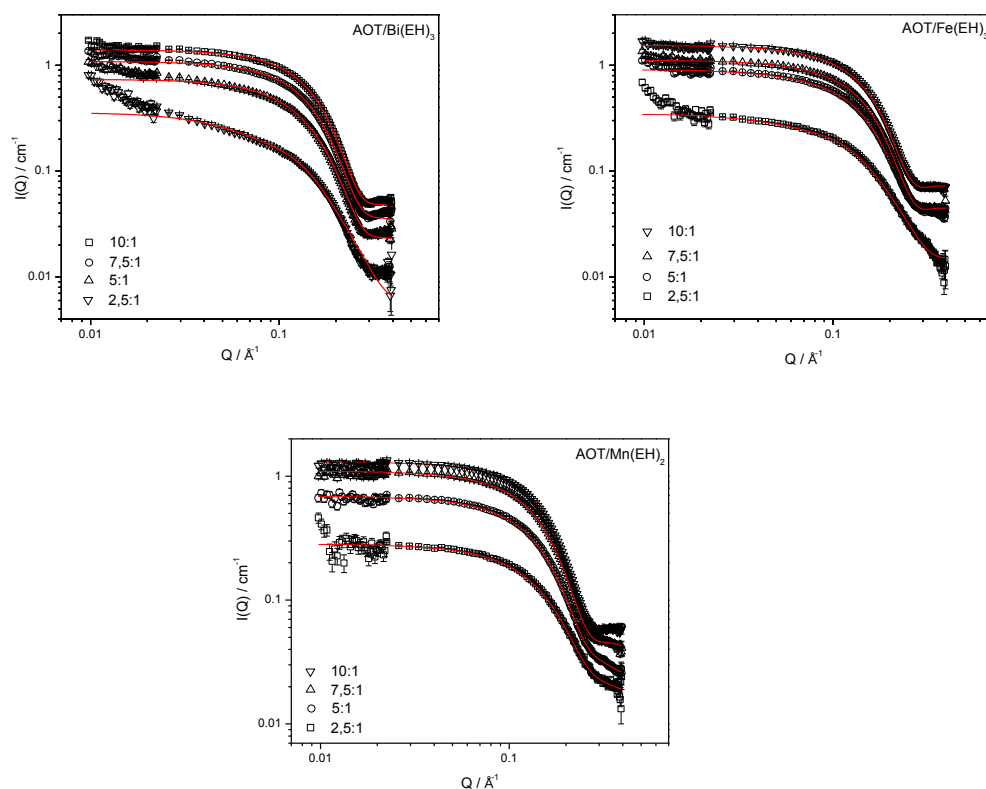


Figura 51: Dados de SANS para sistemas AOT/PRS com diferentes razões molares AOT:PRS. Os ajustes não lineares utilizando o modelo de elipses correspondem às linhas.

que neste caso foi feito com um modelo de elipses e fator de estrutura de esferas rígidas. O modelo elipsoidal foi escolhido para que se possa avaliar o grau de anisotropia das micelas com diferentes proporções molares AOT:2-etilhexanoato.

A Tabela 12 apresenta a dimensão fractal D , o raio do eixo principal $R1$ e a razão de aspecto X para os três sistemas avaliados. Para os cátions trivalentes há uma mudança de forma à medida que aumenta a participação do 2-etilhexanoato na composição do sistema. Esta anisotropia é primeiramente observada na forma da dimensão fractal. O valor de D para uma esfera é zero, enquanto que um cilindro apresenta $D=1$. No caso do $\text{Bi}(\text{EH})_3$ e do $\text{Fe}(\text{EH})_3$ a dimensão se afasta da forma esférica em função da diminuição da razão molar AOT/PRS. Esta observação é confirmada com os dados do ajuste não linear com modelo de elipses. A razão de aspecto, que é a razão entre os eixos que definem a elipse, aumenta de 2,17 para 4,3 no caso do $\text{Bi}(\text{EH})_3$ e de 1,58 a 4,48 para o $\text{Fe}(\text{EH})_3$, entre $10 < \text{AOT}/2\text{-etilhexanoato} < 2,5$. Já no caso do $\text{Mn}(\text{EH})_2$, o único com contra-íon bivalente analisado, não há mudança na dimensão fractal, e a razão de aspecto é constante, menor que 1, caracterizando uma estrutura oblato [110]. Há uma diferença considerável entre os raios

iônicos do bismuto e do manganês (Tabela 4), e esta pode explicar a diminuição na curvatura do sistema com bismuto em relação ao sistema com manganês. Um cátion grande em volume não atua tão bem quanto um cátion pequeno em volume na blindagem eletrostática das repulsões entre os grupos polares, o que leva a um maior afastamento entre os grupos polares nos sistemas que possuem cátions maiores em relação aos menores. Esta análise parece factível quando se compara o bismuto e o manganês, mas o ferro possui raio iônico praticamente igual ao do manganês, e ainda assim se observa uma anisotropia na medida em que há mais Fe(III) no sistema. Neste caso, pode-se especular que uma maior quantidade destes íons magnéticos no caroço polar leva a uma maior interação entre estes, interações magnéticas, que podem diminuir sua inserção entre os grupos polares. Esta menor inserção levaria a uma maior repulsão entre os grupos polares e consequente diminuição na curvatura, levando a estruturas elipsoidais. De fato, foi observado nos sistemas Fe(EH)₃/D-ciclohexano que os agregados formados possuem a forma de um prolato, diferentemente dos demais sistemas.

Tabela 12: Dados estruturais dos sistemas AOT/PRS obtidos com ajuste não linear de um modelo de elipses.

Sistema	Dimensão fractal, D	Raio do eixo principal, $R1$ (Å)	Razão de aspecto, X
AOT/Bi(EH)₃			
10:1	0,18	14.27	2.17
7,5:1	0,22	14.19	2.36
5:1	0,29	13.73	3.13
2,5:1	0,55	12.34	4.3
AOT/Fe(EH)₃			
10:1	0.07	14.04	1.58
7,5:1	0.07	13.98	2.22
5:1	0.08	13.5	2.5
2,5:1	0.15	10.8	4.48
AOT/Mn(EH)₂			
10:1	0.05	17.76	0.687
7,5:1	0.06	18.02	0.632
5:1	0.05	18.98	0.538
2,5:1	0.04	18.27	0.527

6.4 Reações fotoquímicas em coloides de associação contendo 2-etilhexanoatos.

6.4.1 Micelas invertidas

Conforme observado na Figura 52, a dispersão de micelas invertidas de $\text{Co}(\text{EH})_2$ possui intensa transição na região do UV que corresponde à uma banda de transferência de carga. A excitação desta banda leva à transferência de um elétron para o contra-íon metálico, conforme explorado por Hill *et al.* na formação de filmes finos pela decomposição fotoquímica destes precursores [74] [75]. A contínua irradiação das micelas invertidas foi acompanhada por espectroscopia de absorção eletrônica, graficamente na Figura 52. A dispersão não irradiada apresenta, além da banda de transferência de carga, uma banda na região do visível, característica das transições d-d dos metais de transição. Com a contínua irradiação esta banda desapareceu, dando origem a uma banda com máximo em 615 nm, e outra transição eletrônica com comprimento de onda máximo em 415 nm. A dispersão, ao final da exposição à radiação, apresenta coloração bastante distinta da inicial, sendo esta de tom amarelado, característica de óxido de cobalto (Co_3O_4) em regime nanométrico [76]. Desta forma, pode-se inferir que o material formado trata-se de uma dispersão coloidal de nanopartículas de Co_3O_4 , sendo as duas transições eletrônicas que surgem características do óxido de cobalto. Este óxido possui uma estrutura espinélio, onde os sítios Co^{2+} estão em uma simetria tetraédrica, enquanto os sítios do Co^{3+} encontram-se em simetria octaédrica. A transição de menor energia corresponde ao campo ligante do O-Co^{2+} na simetria tetraédrica, enquanto que a transição referente ao campo ligante do sítio octaédrico corresponde ao máximo em 415 nm [77]. A separação da banda de maior energia em dois máximos é característica do Co_3O_4 , entretanto esta separação não é atribuída na literatura [77]. A microscopia eletrônica de transmissão (TEM) permitiu a visualização das partículas formadas. A Figura 53 mostra uma imagem das partículas formadas com tamanho em torno de 8 nm. A imagem de alta resolução mostra o plano atômico (400) para uma partícula de Co_3O_4 , cuja distância interplanos é de 2,1 Å. A contínua irradiação das micelas invertidas leva à decomposição do PRS pela transferência de elétron do grupo carboxilato para o cobalto, em se aplicando o mecanismo reacional desenvolvido por Hill para filmes finos destes precursores [56]. Testes com excesso de ácido 2-etilhexanóico geraram dispersões escuras, de cor preta, indicando uma estabilização do cobalto gerado pela fotorredução do precursor. Desta forma, espera-se que se formem núcleos de cobalto metálico que rapidamente sofrem

oxidação (possivelmente pelo oxigênio dissolvido em solução ou mesmo o CO_2 formado na fotólise do PRS) levando ao óxido espinélio. Da literatura [78] tem-se que esta é a forma termodinamicamente mais estável, o que pode justificar sua formação a despeito do CoO . No espectro de absorção não há uma linha base constante para todos os tempos de irradiação, o que impossibilita a visualização de um ponto isobestico.

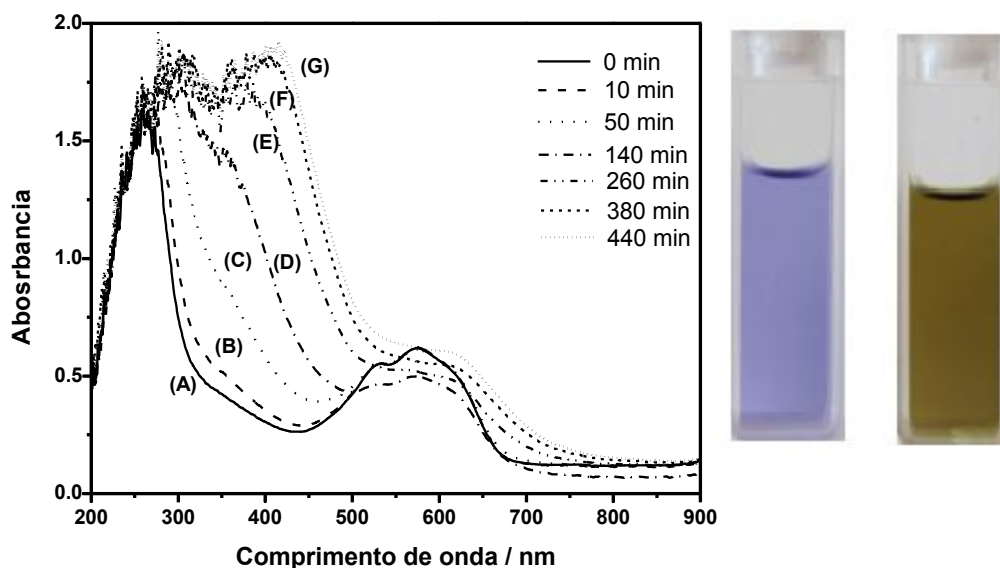


Figura 52: Acompanhamento da reação fotoquímica em micelas de Co(EH)_2 em n-heptano por espectroscopia de absorção (esq.) e imagem da solução de Co(EH)_2 em n-heptano e da dispersão coloidal de óxido de cobalto ao final da reação (dir.).

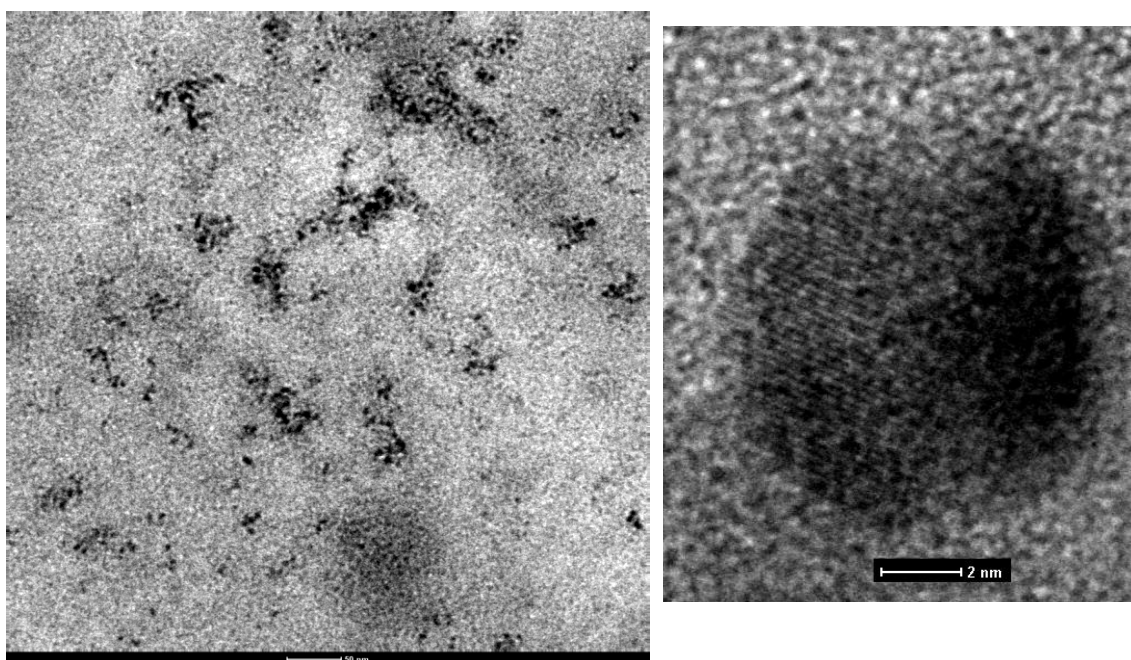


Figura 53: Imagem de TEM das nanopartículas de óxido de cobalto (esq.) e imagem de alta resolução de uma nanopartícula onde se podem observar planos atômicos 400 ($2,1 \text{ \AA}$) (dir.).

6.4.2 MIM AOT/Co(EH)₂/n-heptano

O primeiro sistema investigado como reator fotoquímico foi a MIM de AOT e Co(EH)₂ em heptano. A composição escolhida foi a mesma utilizada nas linhas de diluição estudadas por SANS, [AOT] = 0,10 mol·L⁻¹ e [Co(EH)₂] = 0,01 mol·L⁻¹. Conforme observado pelos resultados de SANS, esta composição não afeta consideravelmente a estrutura micelar do sistema AOT/heptano. Os níveis de PRS utilizados (0,01 mol·L⁻¹) levam a uma incorporação de metais no sistema em altas concentrações para produção de nanopartículas. A adição de Co(EH)₂ à microemulsão AOT/n-heptano levou a um sistema monofásico azul.

A reação foi acompanhada por espectroscopia de absorção no UV-Vis como função do tempo de irradiação (Figura 54). Uma alteração contínua no espectro de absorção e na cor do sistema foi observada, do azul original para um tom amarelado que é característico do Co₃O₄ nanométrico [76]. Além das características estruturais obtidas por SANS, indicando que o PRS participa da micelização, a absorção no UV-Vis também fornece evidências para uma micelização mista. Estes espectros foram obtidos para os sistemas em dois graus de hidratação, $w = 0,8$ (sem adição de água, contendo apenas água de hidratação do grupo polar) e $w = 15$, no limite de solubilização de água, onde há uma separação de fases e formação de um sistema Winsor II. A principal diferença entre as absorções destas amostras está na intensidade da transição d-d: a amostra menos hidratada apresenta maior intensidade. Isto se observou também para micelas invertidas similares com Co²⁺ [139] e pode ser analisado de duas maneiras. Em primeiro lugar, as diferenças de intensidades pode ser resultado da coordenação de água na primeira esfera de coordenação do Co²⁺. Se o composto de coordenação não possui centro de inversão, e consequentemente paridade não definida, haverá uma relaxação da regra de Laporte, o que leva a uma maior intensidade da absorção quando comparado com um sistema que possui simetria de inversão e uma paridade bem definida. No sistema com $w = 0,8$ não foi adicionada água, restando apenas a água de hidratação do grupo polar. Esta diferença nas intensidades das transições d-d em função da absorção de água, pode ser considerada como indicativa da presença do Co(EH)₂ no filme interfacial, já que estudos de comportamento de fase mostraram que este PRS sozinho não pode solubilizar água ou formar microemulsões sem a presença de outro surfatante (AOT). Se a água solubilizada está

no caroço das microemulsões, logo $\text{Co}(\text{EH})_2$ estará localizado na região interfacial, permitindo a hidratação do cobalto pela água ali presente.

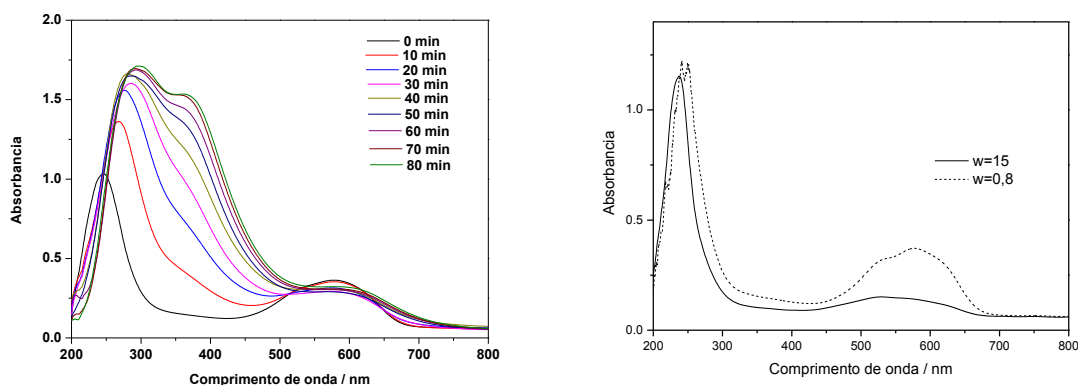


Figura 54: Acompanhamento da reação fotoquímica de formação do óxido de cobalto em micelas invertidas mistas AOT/ $\text{Co}(\text{EH})_2$ /heptano para $w=0,8$ (esq). Espectros de absorção UV-Vis para diferentes graus de hidratação como indicados no gráfico (dir).

Para este sistema, duas transições são observadas, uma intensa no ultravioleta (246 nm) e outra no visível, com $\lambda_{\text{máx}}$ em 577 nm. A transição observada no UV para 2-etilhexanoatos é geralmente atribuída ao estado LMCT, sendo este responsável pela transferência de elétrons do ligante para o metal, promovendo a reação fotoquímica, enquanto que a absorção observada no visível é característica de transições d-d em metais de transição complexados. Nesta amostra, à medida em que a irradiação ocorre há o surgimento de uma banda em 361 nm e outra em 579 nm. O surgimento destas transições é reflexo da formação de sítios octaédricos e tetraédricos na rede cristalina do Co_3O_4 formado pela transferência de carga do PRS para o contra-íon cobalto seguido de uma oxidação dentro da microemulsão. A transição de campo ligante devida ao sítio octaédrico do Co^{2+} na estrutura espinélio aparece em torno de 361 nm após 80 min de irradiação, enquanto as transições d-d dos precursores dá lugar à transição de campo ligante do Co^{3+} em um campo tetraédrico em 579 nm, para $w=0.8$.

O processo é ativado pela excitação direta da banda LMCT do surfatante fotorreativo, o qual promove a transferência de um elétron do ligante para o contra-íon cobalto, levando à formação de núcleos de cobalto metálico. Assumindo o mecanismo descrito por Hill *et al.* [84] para o processo PMOD com 2-etilhexanoatos, a presença de oxigênio solubilizado da atmosfera no meio reacional, além do CO_2 produzido durante a reação, pode promover a oxidação destes núcleos, levando à formação e crescimento de nanopartículas de óxido de cobalto.

Reações fotoquímicas em microemulsões são exploradas na literatura [86,87], mas em todos os casos a irradiação leva a reações de componentes que estão dispersos no carozo aquoso.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão da Figura 55 mostram nanopartículas de esféricas de Co_3O_4 com raio médio de 5 nm formadas pela irradiação de micelas invertidas mistas com $w = 0.8$. Em duas regiões, (A) e (B), planos cristalinos dos nanocristais podem ser observadas, correspondendo ao plano cristalino (222) com $d = 2,3 \text{ \AA}$. Ainda que as imagens de alta resolução mostrem planos cristalinos em algumas partículas, o padrão de difração de raios-X (XRD), é consistente com uma estrutura amorfa, devido à ausência de picos bem definidos. Para indexar os picos que podem identificar o óxido de cobalto, o material foi submetido a 400°C por 3h e um novo padrão de XRD foi obtido, como mostrado na Figura 56. Picos identificados são consistentes com o Co_3O_4 com estrutura espinélio cúbica [140], com picos largos característicos da escala nanométrica dos cristallitos. A calcinação do 2-etilhexanoato levou a um padrão de difração de raios-X com linhas finas bem definidas. Assim, o alargamento dos sinais no difratograma das amostras obtidas após irradiação demonstra mais uma vez a natureza nanométrico do material.

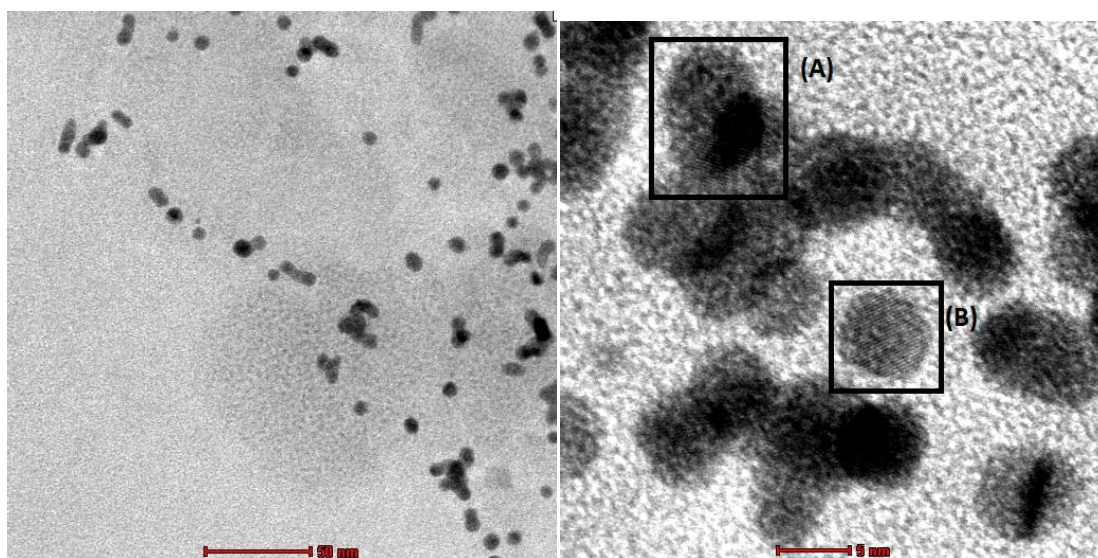


Figura 55: Imagens de TEM das nanopartículas de óxido de cobalto formadas em microemulsão com $w = 0,8$ (esq.). Imagem de alta resolução com observação dos planos atômicos 331 ($2,3 \text{ \AA}$) (dir.).

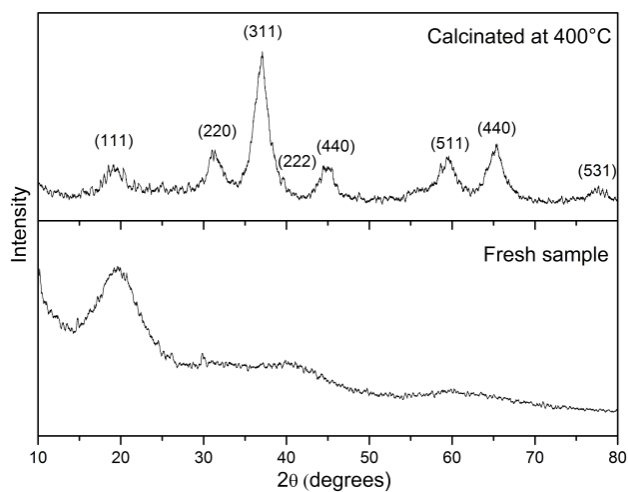


Figura 56: Padrões de difração de raios-X para as nanopartículas de óxido de cobalto antes e após o tratamento térmico.

6.4.3 MIM AOT/Bi(EH)₃/n-heptano

Nanopartículas de bismuto foram feitas utilizando outro PRS, Bi(EH)₃, em micelas invertidas AOT/heptano utilizando as mesmas concentrações adotadas no sistema discutido anteriormente. Com espectroscopia de absorção UV-Vis observou-se que após 30 min de irradiação a banda LMCT não é mais observada. Na Figura 57 se verifica o consumo da banda LMCT à medida que o PRS é irradiado.

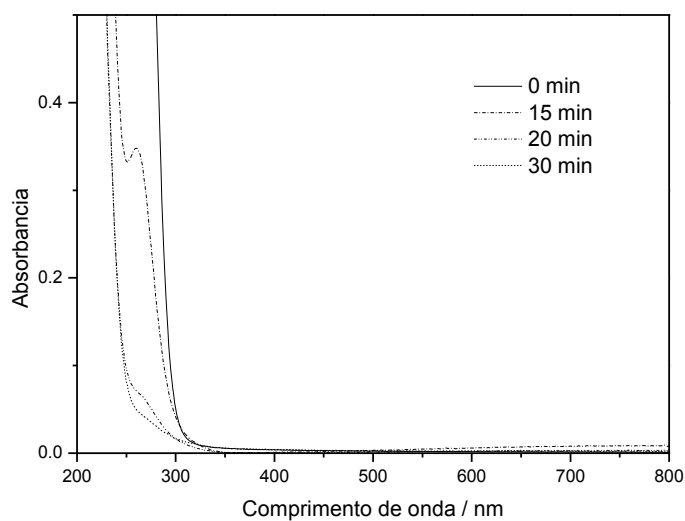


Figura 57: Evolução temporal do espectro de absorção no UV-Vis do sistema misto AOT/Bi(EH)₃ em função do tempo de irradiação no UV.

Para nanopartículas de bismuto, a ressonância do plásmon superficial (SPR) deve ser observada apenas quando o tamanho da partícula é maior que 10 nm [141]. Após 30 min de irradiação, não há mais a absorção referente à banda LMCT nem uma banda SPR, indicando que as partículas são menores que o tamanho crítico. A cor negra da dispersão, juntamente com a ausência da banda larga de absorção característica do óxido (230-300 nm) sugere que bismuto metálico foi obtido. A Figura 58 apresenta a imagem de TEM das partículas formadas após 30 min de irradiação; estas aparentemente são monodispersas com tamanhos em torno de 7 nm. Portanto, o comportamento da absorção no UV-Vis e as imagens de TEM são consistentes, ambos indicando partículas < 10 nm.

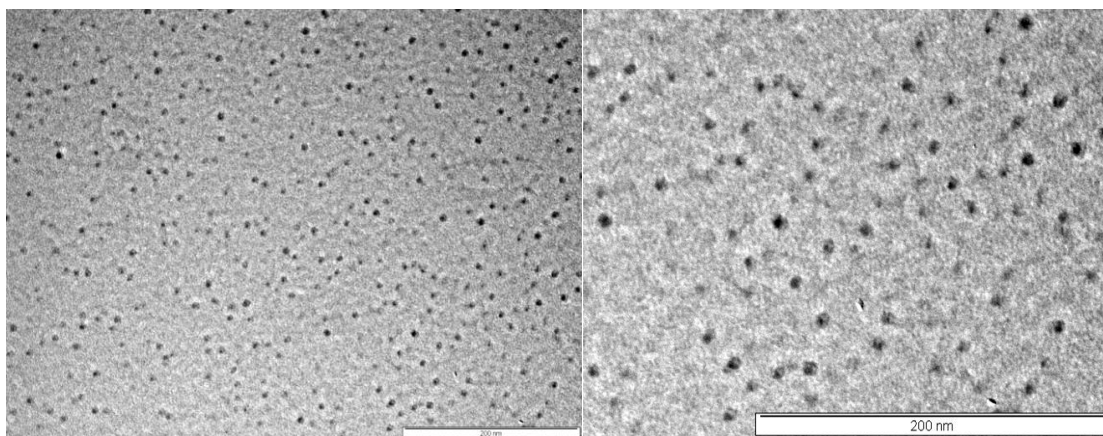


Figura 58: Imagem de TEM das nanopartículas de bismuto formadas fotoquimicamente em um sistema misto AOT/Bi(EH)₃.

Um resultado não discutido aqui com 2-etilhexanoato de cério (Figura 59) mostra que o *band gap* da céria produzida é função do tempo de irradiação. Isto mostra a capacidade do uso de PRS no controle temporal do tamanho final das nanopartículas. Também é importante notar que as medidas de SANS demonstraram claramente que a estrutura das micelas invertidas AOT/heptano praticamente não é alterada pela adição do PRS. É possível, então, combinar as propriedades de auto-ordenamento de um sistema bem caracterizado como o surfatante AOT com PRSs para obter novos materiais funcionais.

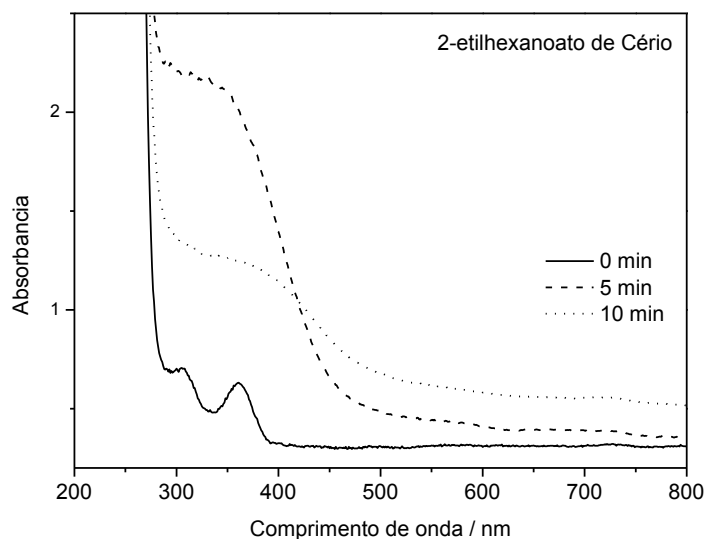


Figura 59: Absorção em função do tempo do 2-etilhexanoato de Cério sob irradiação.

Apesar de não haver estudos mais detalhados, o sistema com $\text{Fe}(\text{EH})_3$ mostrou-se eficiente também à síntese de nanopartículas. Na Figura 60 se observa mudanças no espectro de absorção e na imagem de TEM observa-se claramente a presença de nanopartículas com tamanho em torno de 5 nm, que provavelmente correspondem a um óxido de ferro.

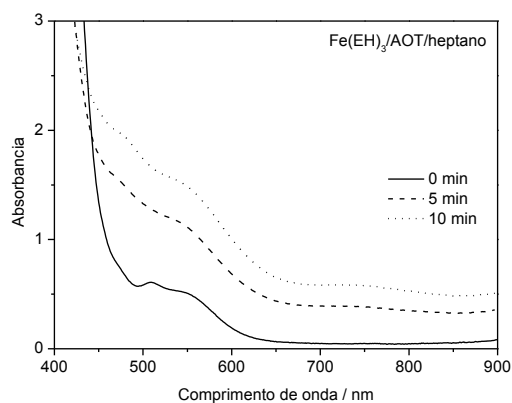
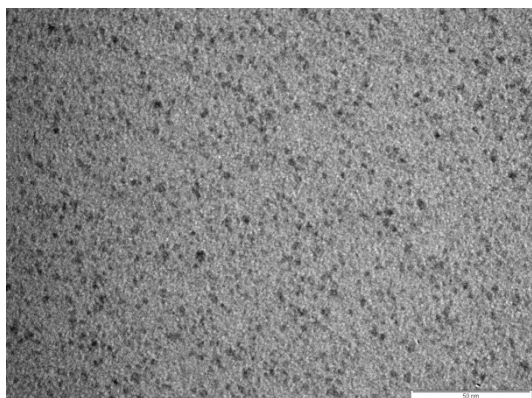


Figura 60: Imagem de TEM das nanopartículas formadas pela irradiação do sistema $\text{Fe}(\text{EH})_3/\text{AOT}/\text{Heptano}$. À direita encontra-se a variação no espectro de absorção.

Hill et al. [84] estudaram o mecanismo desta reação fotoquímica quando utilizada para a formação de filmes finos de óxidos, e as conclusões mostram que os sub-produtos são heptano, hepteno e CO_2 . Logo, é razoável dizer que este método realmente fornece uma

abordagem limpa para a síntese de nanopartículas, óxidos e metais, utilizando apenas surfatantes que atuam como estruturadores do sistema fotorreativo. Além disso, o uso de luz como fonte de energia para promover a reação oferece um bom controle temporal e espacial sobre a produção de nanopartículas, o que não é possível com outros métodos que dependem da difusão caótica dos reagentes.

Esta metodologia pode representar bem uma maneira universal para síntese de nanoestruturas com uma ampla faixa de propriedades, desde materiais para eletrodos de baterias e supercapacitores e dispositivos termoelétricos, até nanocatalisadores, materiais magnéticos e fósforos inorgânicos.

Estes resultados oferecem a possibilidade de uma nova área em síntese de surfatantes com grupos polares modificados que possuem grupos fotorreativos, como o 2,4-pentanodiona, uma molécula sabidamente fotorreativa utilizada como ligante em complexos metálicos [142]. Este grupo de surfatantes pode ser utilizado para tornar outras estruturas de coloides de associação fotorreativos, como vesículas, espumas, géis, entre outros, sem a necessidade de adição de reagentes oxidantes ou redutores, abrindo uma nova área de investigação no uso de química coloidal para a produção de nanomateriais.

Com os resultados apresentados, pode-se propor a seguinte Tese: *Moléculas anfifílicas que possuem uma banda de transferência de carga ligante-metal (LMCT) podem atuar como surfatantes em coloides de associação. Estes coloides de associação, quando irradiados com luz no comprimento de onda da banda LMCT, podem gerar nanopartículas através de reações fotoquímicas. Estas moléculas anfifílicas podem ser chamadas, portanto, de surfatantes fotorreativos.*

7 CONCLUSÕES

O 2-etilhexanoato de sódio (NaEH) apresentou agregação micelar em meio aquoso, similarmente ao seu isômero octanoato de sódio [143], demonstrando seu caráter surfatante. Medidas de viscosidade capilar em água levaram à determinação da CMC para o NaEH, 0,3 M, muito próxima da CMC do octanoato de sódio, 0,4 M [60]. A ação surfatante do NaEH também foi observada na formação de fases Winsor IV, ou microemulsões, com o auxílio de um cosurfatante, o 1-pentanol. O aumento na proporção molar pentanol/NaEH levou a um aumento da região de fase Winsor IV, fato que está correlacionado com a mudança na área efetiva do grupo polar, alterando diretamente o parâmetro de empacotamento crítico CPP.

O 2-etilhexanoato de cobalto (II), $\text{Co}(\text{EH})_2$, também se mostrou surfatante através de medidas de viscosidade capilar e espalhamento de nêutrons a baixo ângulo, SANS. Um aumento na concentração do $\text{Co}(\text{EH})_2$ foi refletido em um aumento na da viscosidade, sendo possível observar uma concentração crítica em torno de 1×10^{-2} M em heptano. Um conjunto de micelas invertidas dos surfatantes fotorreativos (PRS) $\text{Co}(\text{EH})_2$, $\text{Bi}(\text{EH})_3$, $\text{Fe}(\text{EH})_3$ e $\text{Mn}(\text{EH})_2$ foram estudadas por SANS em D-ciclohexano, demonstrando que agregados com números de agregação tão baixos quanto 3 a 7 são obtidos.

A inserção do $\text{Co}(\text{EH})_2$ em micelas invertidas de AOT/heptano não levou a nenhuma considerável mudança nos parâmetros estruturais das micelas invertidas, conforme observado por SANS, com exceção para a capacidade de solubilização de água que foi reduzida para aproximadamente $w=15$. Utilizando-se o ciclohexano como solvente para micelas invertidas mistas AOT/PRS, foi verificado um aumento no tamanho, na área do grupo polar e no número de agregação, possivelmente resultado de interferência dos contra-íons dos PRS na blindagem das repulsões eletrostáticas entre os grupos polares.

O aumento da quantidade de PRS na composição das micelas invertidas mistas AOT/ciclohexano levou a uma maior anisotropia para os sistemas contendo os PRSs com íons trivalentes, enquanto que a geometria e tamanho do sistema com $\text{Mn}(\text{EH})_2$ praticamente não sofreu mudanças.

Nanopartículas de Co_3O_4 e bismuto foram obtidas por irradiação destes sistemas micelares invertidos na presença do surfatante foto-inerte AOT. Sistemas sem AOT também forneceram nanopartículas, mas o controle no tamanho foi muito baixo, levando à formação de agregados. O controle do band gap da ceria formada pela irradiação do 2-etilhexanoato de cério em micelas mistas com AOT leva a crer que o método fornece controle temporal do tamanho das nanopartículas formadas.

Os resultados obtidos abrem caminho para novas aplicações da química de coloides de associação voltada à síntese de nanoestruturas. Novos surfatantes com grupos fotorreativos, grupos que apresentem forte estado LMCT, podem ser modelados, sintetizados e utilizados para a síntese de nanopartículas com as mais variadas propriedades em sistemas auto-associados, como micelas, microemulsões, géis, vesículas e espumas.

8 PERSPECTIVAS

Claramente há questões em aberto neste trabalho, mas também novas questões surgiram como fruto desta tese. Procuro pontuar agora o que necessita ser feito ainda no escopo desta tese e oportunidades de pesquisa que surgem a partir desta:

- O efeito da presença de sal no AOT, ou do nível de pureza deste surfatante, nas medidas de viscosidade e SANS. O teor de ácido 2-etilhexanóico nos PRSs também deve ser avaliado e seus efeitos na estrutura micelar, seu equilíbrio de partição.
- O estudo do efeito com a variação da razão molar entre AOT e PRS leva à questão sobre como estas diferentes razões molares podem afetar o material formado após a reação fotoquímica, em termos de forma, tamanho e polidispersão, por exemplo.
- Considerando que o tamanho das micelas pode ser variado com adição de água ou outro solvente polar, pode-se avaliar a variação de tamanho das partículas formadas ao longo de uma linha de diluição.
- Cada PRS apresenta uma cinética própria de reação fotoquímica. Em sistemas onde há mais de um PRS por micela, pode-se esperar a formação de estruturas hierárquicas como caroço-casca?
- Novas moléculas anfifílicas fotorreativas podem ser sintetizadas, como por exemplo, derivados do AOT com um grupo acetilacetato no grupo polar. Acetilacetona é um quelante que apresenta intensa banda LMCT quando complexada com metais, como os metais de transição.
- O preparo de espumas fotorreativas é uma possibilidade. O uso de espumas diminui ao mínimo o uso de solventes na síntese de nanomateriais em coloides de associação. Utilizando PRSs é possível obter espumas fotorreativas, sendo este o primeiro exemplo do uso de fotoquímica em espumas para síntese de nanomateriais.
- Estes PRSs podem ser utilizados na estabilização de emulsões de Pickering do tipo óleo em água. Nestas emulsões os agentes interfaciais são partículas que adsorvem na interface água-óleo. Como estes PRSs são solúveis apenas em

óleo, é possível que a irradiação destas emulsões leve à formação de partículas Janus.

- Estruturas anisotrópicas podem ser o resultado da irradiação de coloides de associação na fase hexagonal formados por PRSs.
- A região de formação de micelas invertidas do Co(EH)₂ em heptano, conforme acompanhada por viscosidade, leva a um intervalo de mais de uma ordem de grandeza de concentração entre o início e o final da variação da viscosidade, o que leva a uma dúvida sobre a função desta molécula como um hidrótopo. Poderiam os derivados de 2-etilhexanoatos serem hidrótopos?

9 REFERÊNCIAS

- [1] J. Eastoe, Surfactant Chemistry. Wuhan University Press, Wuhan, China, 2003.
- [2] G. Barnes, I. Gentle, Interfacial Science: An Introduction. Oxford University Press, 2011.
- [3] W.C. Griffin, Classification of surface-active agents by HLB. J. Soc. Cosmet. Chem. 1 (1949) 311.
- [4] J.T. Davies, in: (Ed.)²nd International Congress on Surface Activity, 1957, p 426.
- [5] P. Becher, Emulsions: Theory and Practice. 3rd edn ed., Oxford University Press, New York, 2001.
- [6] G.T. Barnes, I.R. Gentle, Interfacial science: an introduction. 2nd edn ed., 2010.
- [7] P. Brown, C. Butts, R. Dyer, J. Eastoe, I. Grillo, F. Guittard, S. Rogers, R. Heenan, Anionic Surfactants and Surfactant Ionic Liquids with Quaternary Ammonium Counterions Langmuir 27 (2011) 4563.
- [8] G. Stainsby, A.E. Alexander, Studies of soap solutions. Part II.-Factors influencing aggregation in soap solutions Transactions of the Faraday Society 46 (1950) 587.
- [9] F.M. Menger, The structure of micelles Accounts of Chemical Research 12 (1979) 111.
- [10] G.S. Parks, P.H. Kirkpatrick, E. Hutchinson, Memorial Resolution. James William McBain (1882-1953) <http://histsoc.stanford.edu/pdfmem/McBainJ.pdf>.
- [11] J.N. Israelachvili, Intermolecular And Surface Forces. Academic Press, 2010.
- [12] P.K. Vinson, J.R. Bellare, H.T. Davis, W.G. Miller, L.E. Scriven, Direct imaging of surfactant micelles, vesicles, discs, and ripple phase structures by cryo-transmission electron microscopy J. Colloid Interface Sci. 142 (1991) 74.
- [13] G. Feng, Y. Xiong, H. Wang, Y. Yang, Gelation of microemulsions and release behavior of sodium salicylate from gelled microemulsions European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics 71 (2009) 297.
- [14] M.A. Hammad, B.W. Müller, Increasing drug solubility by means of bile salt-phosphatidylcholine-based mixed micelles European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics 46 (1998) 361.
- [15] L. Matthew, in: (Ed.)²Handbook of Detergents, Part F; CRC Press, 2008, p 1.
- [16] R.J. Farn, Chemistry and technology of surfactants. Blackwell Pub., 2006.
- [17] J. Eastoe, S. Gold, S. Rogers, P. Wyatt, D.C. Steytler, A. Gurgel, R.K. Heenan, X. Fan, E.J. Beckman, R.M. Enick, Designed CO₂-Philes Stabilize Water-in-Carbon Dioxide Microemulsions Angew. Chem. Int. Ed. 45 (2006) 3675.
- [18] A. Azeem, M. Rizwan, F.J. Ahmad, Z.I. Khan, R.K. Khar, M. Aqil, S. Talegaonkar, Emerging Role of Microemulsions in Cosmetics Recent Patents on Drug Delivery & Formulation 2 (2008) 275.
- [19] N. Anton, T. Vandamme, Nano-emulsions and Micro-emulsions: Clarifications of the Critical Differences Pharmaceutical Research 28 (2011) 978.
- [20] T.P. Hoar, J.H. Schulman, Transparent Water-in-Oil Dispersions: the Oleopathic Hydro-Micelle Nature 152 (1943) 102.
- [21] J.H. Schulman, W. Stoeckenius, L.M. Prince, Mechanism of Formation and Structure of Micro Emulsions by Electron Microscopy J. Phys. Chem. 63 (1959) 1677.
- [22] J. Eastoe, B.H. Robinson, D.C. Steytler, D. Thornleeson, Structural Studies of Microemulsions Stabilized by Aerosol-Ot Adv. Colloid Interface Sci. 36 (1991) 1.

- [23] T. Cosgrove, *Colloid Science: Principles, Methods and Applications*. Wiley, 2010.
- [24] P.A. Winsor, Hydrotropy, solubilisation and related emulsification processes *Transactions of the Faraday Society* 44 (1948) 376.
- [25] J. Peyrelasse, C. Boned, J. Heil, M. Clausse, Electrical properties of quaternary Winsor IV phases (the so-called microemulsions), as correlated to phase diagram features. Influence of the chemical structure of the alcohol cosurfactant *Journal of Physics C: Solid State Physics* 15 (1982) 7099.
- [26] A.G.d. Oliveira, M.V. Scarpa, M.A. Correa, L.F.R. Cera, T.P. Formariz, Microemulsões: estrutura e aplicações como sistema de liberação de fármacos *Química Nova* 27 (2004) 131.
- [27] Institut Laue Langevin - <http://www.ill.fr> 2011 (2011).
- [28] ISIS Facility - <http://www.isis.rl.ac.uk> 2011 (2011).
- [29] M.H.J. Koch, P. Vachette, D.I. Svergun, Small-angle scattering: a view on the properties, structures and structural changes of biological macromolecules in solution *Q. Rev. Biophys.* 36 (2003) 147.
- [30] W. Schmatz, T. Springer, J. Schelten, K. Ibel, Neutron small-angle scattering: experimental techniques and applications *J Appl Crystallogr* 7 (1974) 96.
- [31] S. King, Small Angle Neutron Scattering - disponível em http://www.small-angle.ac.uk/dms/small-angle/Intro_to_SANS_Web.pdf (1995).
- [32] M. Kotlarchyk, S.-H. Chen, Analysis of small angle neutron scattering spectra from polydisperse interacting colloids *J. Chem. Phys.* 79 (1983) 2461.
- [33] P. Suppan, R.S.o. Chemistry, Chemistry and light. Royal Society of Chemistry, 1994.
- [34] M. Sakamoto, M. Fujistuka, T. Majima, Light as a construction tool of metal nanoparticles: Synthesis and mechanism *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 10 (2009) 33.
- [35] K.G. Stampeleskie, J.C. Scaiano, Light Emitting Diode Irradiation Can Control the Morphology and Optical Properties of Silver Nanoparticles *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 1825.
- [36] K.L. McGilvray, M.R. Decan, D. Wang, J.C. Scaiano, Facile Photochemical Synthesis of Unprotected Aqueous Gold Nanoparticles *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 15980.
- [37] H. Hada, Y. Yonezawa, A. Yoshida, A. Kurakake, Photoreduction of silver ion in aqueous and alcoholic solutions *J. Phys. Chem.* 80 (1976) 2728.
- [38] M. Harada, H. Einaga, Formation Mechanism of Pt Particles by Photoreduction of Pt Ions in Polymer Solutions *Langmuir* 22 (2006) 2371.
- [39] S. Giuffrida, G.G. Condorelli, L.L. Costanzo, I.L. Fragalà, G. Ventimiglia, G. Vecchio, Photochemical Mechanism of the Formation of Nanometer-Sized Copper by UV Irradiation of Ethanol Bis(2,4-pentandionato)copper(II) Solutions *Chem Mater* 16 (2004) 1260.
- [40] K. Judai, J. Nishijo, C. Okabe, O. Ohishi, H. Sawa, N. Nishi, Carbon-skinned metallic wires and magnetic nanocrystals prepared from metal acetylides *Synthetic Metals* 155 (2005) 352.
- [41] K. Kosugi, M.J. Bushiri, N. Nishi, Formation of air stable carbon-skinned iron nanocrystals from FeC₂ *Applied Physics Letters* 84 (2004) 1753.
- [42] M. Sakamoto, T. Majima, Photochemistry for the Synthesis of Noble Metal Nanoparticles *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 83 (2010) 1133.

- [43] S. Nolte, C. Momma, H. Jacobs, A. Tünnermann, B.N. Chichkov, B. Wellegehausen, H. Welling, Ablation of metals by ultrashort laser pulses *J. Opt. Soc. Am. B* 14 (1997) 2716.
- [44] A.M. Morales, C.M. Lieber, A Laser Ablation Method for the Synthesis of Crystalline Semiconductor Nanowires *Science* 279 (1998) 208.
- [45] J.P. Bravo-Vasquez, R.H. Hill, Solid-state photochemistry of dirhenium carboxylates and the deposition of rhenium oxide thin films *J Photoch Photobio A* 196 (2008) 1.
- [46] M. Martin, E. Breheret, F. Tfibel, B. Lacourbas, Two-photon stepwise dissociation of carbazole in solution *J. Phys. Chem.* 84 (1980) 70.
- [47] M. Sakamoto, T. Tachikawa, M. Fujitsuka, T. Majima, Two-Laser-Guided Three-Dimensional Microfabrication and Processing in a Flexible Polymer Matrix *Adv. Mater.* 20 (2008) 3427.
- [48] J.E. Bowcott, J.H. Schulman, Emulsions Control of droplet size and phase continuity in transparent oil-water dispersions stabilized with soap and alcohol *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 59 (1955) 283.
- [49] P.A. Winsor, Hydrotropy, solubilization and related emulsification processes. Part IX.-The electrical conductivity and the water dispersibility of some solubilized systems *Transactions of the Faraday Society* 46 (1950) 762.
- [50] S.R. Palit, V.A. Moghe, B. Biswas, Solubilization of water by cationic detergents *Transactions of the Faraday Society* 55 (1959) 463.
- [51] A. Arthur W, A model for micellar emulsions *J. Colloid Interface Sci.* 29 (1969) 261.
- [52] K. Shinoda, Solvent properties of surfactant solutions. M. Dekker, New York, 1967.
- [53] S.I. Ahmad, K. Shinoda, S. Friberg, Microemulsions and phase equilibria. Mechanism of the formation of so-called microemulsions studied in connection with phase diagram *J. Colloid Interface Sci.* 47 (1974) 32.
- [54] G. Gillberg, H. Lehtinen, S. Friberg, NMR and IR investigation of the conditions determining the stability of microemulsions *J. Colloid Interface Sci.* 33 (1970) 40.
- [55] J.N. Israelachvili, D.J. Mitchell, B.W. Ninham, Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics* 72 (1976) 1525.
- [56] T.F. Tadros, *Applied surfactants: principles and applications*. Wiley-VCH, 2005.
- [57] R. Eli, Thermodynamic Approaches to Microemulsions *J. Colloid Interface Sci.* 204 (1998) 143.
- [58] D. Schuhmann, in: P. Bothorel, E. Dufourc, (Ed.)[^](Eds.); Springer Berlin / Heidelberg, 1989, p 338.
- [59] M.E. Helgeson, T.K. Hodgdon, E.W. Kaler, N.J. Wagner, A systematic study of equilibrium structure, thermodynamics, and rheology of aqueous CTAB/NaNO₃ wormlike micelles *J. Colloid Interface Sci.* 349 (2010) 1.
- [60] R. Zana, Micellization of amphiphiles: selected aspects *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 123 (1997) 27.
- [61] K. Holmberg, B. Jönsson, *Surfactants and polymers in aqueous solution*. John Wiley & Sons, 2003.
- [62] C. I, Preparation of metal nanoparticles in water-in-oil (w/o) microemulsions *Adv. Colloid Interface Sci.* 110 (2004) 49.
- [63] S.P. Moulik, B.K. Paul, Structure, dynamics and transport properties of microemulsions *Adv. Colloid Interface Sci.* 78 (1998) 99.

- [64] E.A.G. Aniansson, S.N. Wall, Kinetics of step-wise micelle association *J. Phys. Chem.* 78 (1974) 1024.
- [65] J. Eastoe, M.J. Hollamby, L. Hudson, Recent advances in nanoparticle synthesis with reversed micelles *Adv. Colloid Interface Sci.* 128 (2006) 5.
- [66] S.A. El-Safty, T. Hanaoka, Microemulsion Liquid Crystal Templates for Highly Ordered Three-Dimensional Mesoporous Silica Monoliths with Controllable Mesopore Structures *Chem Mater* 16 (2004) 384.
- [67] Y. Song, R.M. Garcia, R.M. Dorin, H. Wang, Y. Qiu, E.N. Coker, W.A. Steen, J.E. Miller, J.A. Shelnutt, Synthesis of Platinum Nanowire Networks Using a Soft Template *Nano Letters* 7 (2007) 3650.
- [68] M.P. Pileni, The role of soft colloidal templates in controlling the size and shape of inorganic nanocrystals *Nat Mater* 2 (2003) 145.
- [69] E. Leontidis, K. Kleitou, T. Kyprianidou-Leodidou, V. Bekiari, P. Lianos, Gold Colloids from Cationic Surfactant Solutions. 1. Mechanisms That Control Particle Morphology *Langmuir* 18 (2002) 3659.
- [70] M. Mandal, S. Kundu, S.K. Ghosh, T. Pal, Micelle-mediated UV-photoactivation route for the evolution of Pdcore–Aushell and Pdcore–Agshell bimetallics from photogenerated Pd nanoparticles *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 167 (2004) 17.
- [71] K. Esumi, K. Matsuhisa, K. Torigoe, Preparation of rodlike gold particles by UV irradiation using cationic micelles as a template *Langmuir* 11 (1995) 3285.
- [72] M.-E. Meyre, M. Tréguer-Delapierre, C. Faure, Radiation-Induced Synthesis of Gold Nanoparticles within Lamellar Phases. Formation of Aligned Colloidal Gold by Radiolysis *Langmuir* 24 (2008) 4421.
- [73] M. Harada, K. Saijo, N. Sakamoto, H. Einaga, Small-angle X-ray scattering study of metal nanoparticles prepared by photoreduction in aqueous solutions of sodium dodecyl sulfate *Colloids Surf., A* 345 (2009) 41.
- [74] S. Nath, S. Praharaj, S. Panigrahi, S. Basu, T. Pal, Photochemical evolution of palladium nanoparticles in Triton X-100 and its application as catalyst for degradation of acridine orange *CURRENT SCIENCE* 92 (2007).
- [75] R.F. Tabor, R.J. Oakley, J. Eastoe, C.F.J. Faul, I. Grillo, R.K. Heenan, Reversible light-induced critical separation *Soft Matter* 5 (2009) 78.
- [76] J. Liu, K. Kobayashi, L. Yang, N. Takisawa, K. Shirahama, Binding of Photosurfactant (4-butyl-azobenzene-4'-oxyethyltrimethylammonium bromide) to Polyelectrolyte *J. Colloid Interface Sci.* 213 (1999) 412.
- [77] L. Yang, N. Takisawa, T. Hayashita, K. Shirahama, Colloid Chemical Characterization of the Photosurfactant 4-Ethylazobenzene 4'-(Oxyethyl)trimethylammonium Bromide *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 8799.
- [78] G.E. Buono-Core, G. Cabello, B. Torrejon, M. Tejos, R.H. Hill, A photochemical method for the preparation of indium oxide and indium-cobalt oxides thin films *Mater. Res. Bull.* 40 (2005) 1765.
- [79] G.E. Buono-Core, G. Cabello, A.H. Klahn, R. Del Rio, R.H. Hill, Characterization of pure ZnO thin films prepared by a direct photochemical method *J. Non-Cryst. Solids* 352 (2006) 4088.
- [80] G.E. Buono-Core, M. Tejos, G. Cabello, N. Guzman, R.H. Hill, Photochemical deposition of NiCoOx thin films from Ni/Co heteronuclear triketonate complexes *Materials Chemistry and Physics* 96 (2006) 98.
- [81] H.H. Park, D.G. Choi, X. Zhang, S. Jeon, S.J. Park, S.W. Lee, S. Kim, K.D. Kim, J.H. Choi, J. Lee, D.K. Yun, K.J. Lee, H.H. Park, R.H. Hill, J.H. Jeong, Photo-

induced hybrid nanopatterning of titanium dioxide via direct imprint lithography J. Mater. Chem. 20 (2010) 1921.

[82] J.A. Andor, O. Berkesi, I. Dreveni, in: (Ed.)[^](Eds.)5th Conference on Colloid Chemistry, Balatonfüred, Hungary., 1988, p 4.

[83] R.I. Keir, J.N. Watson, A Study of the Micellization of Zirconyl 2-Ethyl Hexanoate via Small-Angle Neutron and X-ray Scattering Langmuir 16 (2000) 7182.

[84] H.J. Zhu, R.H. Hill, The photochemical metal organic deposition of manganese oxide films from films of manganese(II) 2-ethylhexanoate: a mechanistic study J. Non-Cryst. Solids 311 (2002) 174.

[85] R.J. de Oliveira, P. Brown, G.B. Correia, S.E. Rogers, R. Heenan, I. Grillo, A. Galembeck, J. Eastoe, Photoreactive Surfactants: A Facile and Clean Route to Oxide and Metal Nanoparticles in Reverse Micelles Langmuir 27 (2011) 9277.

[86] S. Nave, J. Eastoe, J. Penfold, What Is So Special about Aerosol-OT? 1. Aqueous Systems[†] Langmuir 16 (2000) 8733.

[87] J. Eastoe, J. Dong, K.J. Hetherington, D. Steytler, R.K. Heenan, Structure in microemulsions of di-chained surfactants J. Chem. Soc., Faraday Trans. 92 (1996) 65.

[88] J. Eastoe, K.J. Hetherington, D. Sharpe, J. Dong, R.K. Heenan, D. Steytler, Mixing of Alkanes with Surfactant Monolayers in Microemulsions Langmuir 12 (1996) 3876.

[89] M. Kotlarchyk, S.-H. Chen, J.S. Huang, M.W. Kim, Structure of three-component microemulsions in the critical region determined by small-angle neutron scattering Phys. Rev. A 29 (1984) 2054.

[90] J.B. Hayter, J. Penfold, Determination of micelle structure and charge by neutron small-angle scattering Colloid Polym. Sci. 261 (1983) 1022.

[91] A. Bumajdad, J. Eastoe, R.K. Heenan, J.R. Lu, D.C. Steytler, S. Egelhaaf, Mixing in cationic surfactant films studied by small-angle neutron scattering J. Chem. Soc., Faraday Trans. 94 (1998) 2143.

[92] J. Eastoe, K.J. Hetherington, J.S. Dalton, D. Sharpe, J.R. Lu, R.K. Heenan, Microemulsions with Didodecyldimethylammonium Bromide Studied by Neutron Contrast Variation J. Colloid Interface Sci. 190 (1997) 449.

[93] in: (Ed.)[^](Eds.).

[94] A. Einstein, Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen Annalen der Physik 324 (1906) 289.

[95] J. Smeets, G.J.M. Koper, J.P.M. van der Ploeg, D. Bedeaux, Viscosity of Droplet-Phase Water/AOT/Isooctane Microemulsions: Solid Sphere Behavior and Aggregation Langmuir 10 (1994) 1387.

[96] T. Zemb, M. Drifford, M. Hayoun, A. Jehanno, Light scattering study of solutions of sodium octanoate micelles J. Phys. Chem. 87 (1983) 4524.

[97] J.B. Hayter, T. Zemb, Concentration-dependent structure of sodium octanoate micelles Chemical Physics Letters 93 (1982) 91.

[98] J. Merta, P. Stenius, Interactions between cationic starch and mixed anionic surfactants Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 149 (1999) 367.

[99] B. Svens, B. Rosenholm, An investigation of the size and structure of the micelles in sodium octanoate solutions by small-angle X-ray scattering J. Colloid Interface Sci. 44 (1973) 495.

[100] P. Dutta, J.H. Fendler, Preparation of Cadmium Sulfide Nanoparticles in Self-Reproducing Reversed Micelles J. Colloid Interface Sci. 247 (2002) 47.

[101] J.J. Xu, A.S. Shaikh, R.W. Vest, Indium tin oxide films from metallo-organic precursors Thin Solid Films 161 (1988) 273.

- [102] S. Mishra, S. Daniele, L.G. Hubert-Pfalzgraf, Metal 2-ethylhexanoates and related compounds as useful precursors in materials science *Chem. Soc. Rev.* 36 (2007) 1770.
- [103] W.B. Carter, G.W. Book, T.A. Polley, D.W. Stollberg, J.M. Hampikian, Combustion chemical vapor deposition of CeO₂ film *Thin Solid Films* 347 (1999) 25.
- [104] S.M. Lala, L.A. Montoro, E. di Donato, J.M. Rosolen, Synthesis of LiCoO₂ by metallo-organic decomposition-MOD *J. Power Sources* 114 (2003) 127.
- [105] J. Eastoe, G. Fragneto, B.H. Robinson, T.F. Towey, R.K. Heenan, F.J. Leng, Variation of surfactant counterion and its effect on the structure and properties of Aerosol-OT-based water-in-oil microemulsions *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 88 (1992) 461.
- [106] J. Eastoe, T.F. Towey, B.H. Robinson, J. Williams, R.K. Heenan, Structures of Metal Bis(2-Ethylhexyl) Sulfosuccinate Aggregates in Cyclohexane *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 1459.
- [107] K.M. Manoj, R. Jayakumar, S.K. Rakshit, Physicochemical Studies on Reverse Micelles of Sodium Bis(2-ethylhexyl) Sulfosuccinate at Low Water Content *Langmuir* 12 (1996) 4068.
- [108] P.R. Majhi, S.P. Moulik, Microcalorimetric Investigation of AOT Self-Association in Oil and the State of Pool Water in Water/Oil Microemulsions *The Journal of Physical Chemistry B* 103 (1999) 5977.
- [109] J.D.F. Ramsay, R.G. Avery, L. Benest, Neutron-scattering studies of concentrated oxide sols *Faraday Discussions of the Chemical Society* 76 (1983) 53.
- [110] R.K. Heenan, FISH - <http://www.small-angle.ac.uk/small-angle/Software/FISH.html> 2011.
- [111] J.D.F. Ramsay, Recent developments in the characterization of oxide sols using small angle neutron scattering techniques *Chem. Soc. Rev.* 15 (1986) 335.
- [112] C.D. Putnam, M. Hammel, G.L. Hura, J.A. Tainer, X-ray solution scattering (SAXS) combined with crystallography and computation: defining accurate macromolecular structures, conformations and assemblies in solution *Q. Rev. Biophys.* 40 (2007) 191.
- [113] in: (Ed.)[^](Eds.)Raios iônicos podem ser obtidos em http://www.kayelaby.npl.co.uk/chemistry/3_7/3_7_6.html ed.
- [114] D.C. Steytler, T.R. Jenta, B.H. Robinson, J. Eastoe, R.K. Heenan, Structure of Reversed Micelles Formed by Metal Salts of Bis(ethylhexyl) Phosphoric Acid *Langmuir* 12 (1996) 1483.
- [115] M. Almgren, R. Johannsson, J.C. Eriksson, Polydispersity of AOT droplets measured by time-resolved fluorescence quenching *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 8590.
- [116] M. Gradzielski, D. Langevin, Small-angle neutron scattering experiments on microemulsion droplets: relation to the bending elasticity of the amphiphilic film *J. Mol. Struct.* 383 (1996) 145.
- [117] M. Sagisaka, S. Iwama, S. Hasegawa, A. Yoshizawa, A. Mohamed, S. Cummings, S.E. Rogers, R.K. Heenan, J. Eastoe, Super-Efficient Surfactant for Stabilizing Water-in-Carbon Dioxide Microemulsions *Langmuir* 27 (2011) 5772.
- [118] Y. Chevalier, T. Zemb, The structure of micelles and microemulsions *Reports on Progress in Physics* 53 (1990) 279.
- [119] R.A. Day, B.H. Robinson, J.H.R. Clarke, J.V. Doherty, Characterisation of water-containing reversed micelles by viscosity and dynamic light scattering methods *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1 75 (1979) 132.

- [120] B.H. Robinson, C. Toprakcioglu, J.C. Dore, P. Chieux, Small-angle neutron-scattering study of microemulsions stabilised by aerosol-OT. Part 1.-Solvent and concentration variation *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 80 (1984) 13.
- [121] S. Nave, J. Eastoe, R.K. Heenan, D. Steytler, I. Grillo, What is so special about aerosol-OT? 2. Microemulsion systems *Langmuir* 16 (2000) 8741.
- [122] J.-L. Lemyre, S.b. Lamarre, A. Beaupré, A.M. Ritcey, A New Approach for the Characterization of Reverse Micellar Systems by Dynamic Light Scattering *Langmuir* 26 (2010) 10524.
- [123] T. Kinugasa, A. Kondo, S. Nishimura, Y. Miyauchi, Y. Nishii, K. Watanabe, H. Takeuchi, Estimation for size of reverse micelles formed by AOT and SDEHP based on viscosity measurement *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 204 (2002) 193.
- [124] M. Bey Temsamani, M. Maeck, I. El Hassani, H.D. Hurwitz, Fourier Transform Infrared Investigation of Water States in Aerosol-OT Reverse Micelles as a Function of Counterionic Nature *The Journal of Physical Chemistry B* 102 (1998) 3335.
- [125] S. Muto, K. Meguro, The Determination of the CMC of Surfactants in Some Organic Solvents *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 46 (1973).
- [126] G. Zhou, G. Li, A. Lou, W. Chen, M. Bao, Determination of water states and the structural parameters of W/O microemulsions *Science in China Series B: Chemistry* 44 (2001) 398.
- [127] M. Ueda, Z.A. Schelly, Mean aggregation number and water vapor pressure of AOT reverse micellar systems determined by controlled partial pressure-vapor pressure osmometry (CPP-VPO) *Langmuir* 4 (1988) 653.
- [128] Z. Guowei, L. Ganzuo, C. Wenjun, L. Anjing, B. Meng, FT-IR studies on the conformation and effective head-group area of AOT molecules in W/O microemulsions *Science in China Series B: Chemistry* 45 (2002) 68.
- [129] N. Zhou, Q. Li, J. Wu, J. Chen, S. Weng, G. Xu, Spectroscopic Characterization of Solubilized Water in Reversed Micelles and Microemulsions: Sodium Bis(2-ethylhexyl) Sulfosuccinate and Sodium Bis(2-ethylhexyl) Phosphate in n-Heptane *Langmuir* 17 (2001) 4505.
- [130] S. Nave, J. Eastoe, R.K. Heenan, D. Steytler, I. Grillo, What Is So Special about Aerosol-OT? 2. Microemulsion Systems† *Langmuir* 16 (2000) 8741.
- [131] J. Eastoe, D.C. Steytler, B.H. Robinson, R.K. Heenan, A.N. North, J.C. Dore, Structure of cobalt Aerosol-OT reversed micelles studied by small-angle scattering methods *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 90* (1994) 2497.
- [132] H. Wennerstrom, A. Khan, B. Lindman, Ionic surfactants with divalent counterions *Adv. Colloid Interface Sci.* 34 (1991) 433.
- [133] L. Garcia-Rio, J.R. Leis, J.C. Mejuto, M.E. Pena, E. Iglesias, Effects of Additives on the Internal Dynamics and Properties of Water/AOT/Isooctane Microemulsions *Langmuir* 10 (1994) 1676.
- [134] J. Lang, A. Jada, A. Malliaris, Structure and dynamics of water-in-oil droplets stabilized by sodium bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 1946.
- [135] J. Ricka, M. Borkovec, U. Hofmeier, Coated droplet model of microemulsions: Optical matching and polydispersity *J. Chem. Phys.* 94 (1991) 8503.
- [136] S. Nave, A. Paul, J. Eastoe, A.R. Pitt, R.K. Heenan, What is so special about aerosol-OT? Part IV. Phenyl-tipped surfactants *Langmuir* 21 (2005) 10021.
- [137] Y. Yoshimura, I. Abe, M. Ueda, K. Kajiwara, T. Hori, Z.A. Schelly, Apparent Molar Volume of Solubilized Water in AOT/Isooctane/Water Reverse Micellar Aggregates *Langmuir* 16 (2000) 3633.

- [138] D.C. Steytler, P.J. Dowding, B.H. Robinson, J.D. Hague, J.H.S. Rennie, C.A. Leng, J. Eastoe, R.K. Heenan, Characterization of water-in-oil microemulsions formed in silicone oils *Langmuir* 14 (1998) 3517.
- [139] J. Eastoe, S. Stebbing, J. Dalton, R.K. Heenan, Preparation of colloidal cobalt using reversed micelles *Colloids Surf., A* 119 (1996) 123.
- [140] H. Liang, J.M. Raitano, L. Zhang, S.-W. Chan, Controlled synthesis of Co_3O_4 nanopolyhedrons and nanosheets at low temperature *Chem. Commun.* (2009) 7569.
- [141] E.E. Foos, R.M. Stroud, A.D. Berry, A.W. Snow, J.P. Armistead, Synthesis of Nanocrystalline Bismuth in Reverse Micelles *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 7114.
- [142] G.E. Buono-Core, M. Tejos, J. Lara, F. Aros, R.H. Hill, Solid-state photochemistry of a Cu(II) [beta]-diketonate complex: the photochemical formation of high quality films of copper(II) oxide *Mater. Res. Bull.* 34 (1999) 2333.
- [143] O. Söderman, L.B.Å. Johansson, Aggregate Size and Surfactant/Hydrocarbon Diffusion in the Cubic Phase of the Sodium Octanoate/Hydrocarbon/Water System *J. Colloid Interface Sci.* 179 (1996) 570.

10 ANEXO

Em anexo estão os artigos publicados durante o período do curso de doutorado.

Photoreactive Surfactants: A Facile and Clean Route to Oxide and Metal Nanoparticles in Reverse Micelles

Rodrigo J. de Oliveira,^{†,‡} Paul Brown,[‡] Gemima B. Correia,[§] Sarah E. Rogers,[‡] Richard Heenan,[‡] Isabelle Grillo,[#] André Galembeck,^{†,||} and Julian Eastoe^{*,‡}

[†]Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, BR-50740-560 Recife, PE, Brazil

[‡]School of Chemistry, University of Bristol, Bristol BS8 1TS, United Kingdom

[§]Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco, BR-50670-901 Recife, PE, Brazil

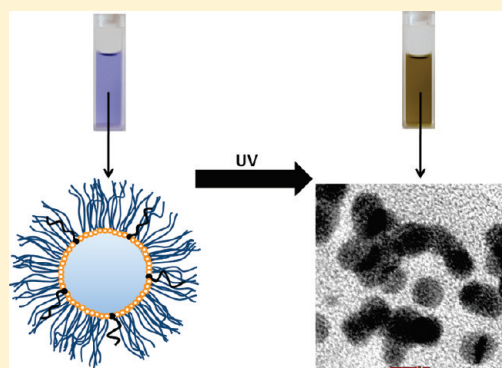
^{||}Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste, BR-50740-540 Recife, PE, Brazil

[‡]ISIS, Science & Technology Facilities Council, Rutherford Appleton Laboratory, Chilton, Oxon OX11 0QX, United Kingdom

[#]Institut Laue-Langevin, BP 156, 6 rue Jules Horowitz 38042 Grenoble Cedex 9, France

S Supporting Information

ABSTRACT: A new class of photoreactive surfactants (PRSs) is presented here, consisting of amphiphiles that can also act as reagents in photochemical reactions. An example PRS is cobalt 2-ethylhexanoate ($\text{Co}(\text{EH})_2$), which forms reverse micelles (RMs) in a hydrocarbon solvent, as well as mixed reversed micelles with the standard surfactant Aerosol-OT (AOT). Small-angle neutron scattering (SANS) data show that mixed AOT/PRS RMs have a spherical structure and size similar to that of pure AOT micelles. Excitation of the ligand-to-metal charge transfer (LMCT) band in the PRSs promotes electron transfer from PRS to associated metal counterions, leading to the generation of metal and metal–oxide nanoparticles inside the RMs. This work presents proof of concept for employing PRSs as precursors to obtain nearly monodisperse inorganic nanoparticles: here both Co_3O_4 and Bi nanoparticles have been synthesized at high metal concentration (10^{-2} M) by simply irradiating the RMs. These results point toward a new approach of photoreactive self-assembly, which represents a clean and straightforward route to the generation of nanomaterials.



INTRODUCTION

Micelles and microemulsions have been widely explored as templates for the synthesis of organic and inorganic nanoparticles and nanostructured materials.¹ In order to achieve control over the resulting morphology, it is very important to understand the underlying phase behavior, carefully select surfactants and cosurfactants and maintain well-defined system compositions. In most cases, the surfactant molecules do not play an active role in the chemical reaction; however, here, a different approach is described, starting from precursors that are both surface-active and photoreactive: the so-called photoreactive surfactants (PRSs).

Metal 2-ethylhexanoate (EH) salts are good candidates for PRSs: they have been extensively explored as precursors for metallic oxide materials, powders, and thin films generated by thermal organometallic decomposition (MOD)² and photochemical MOD (PMOD) reactions. When irradiated with UV light, photolysis of the PRSs occurs as a result of a ligand-to-metal charge transfer (LMCT) transition, which cleaves the metal–carboxylate bond in the organometallic precursor.³ This process has been widely studied³ in order to make semiconducting thin

films⁴ and hybrid materials.⁵ By-products of the reaction are volatile: carbon dioxide, heptane, and heptene. As such, the PMOD process represents an easy, clean, and controllable way to make functional thin films and nanostructures. It is important to note that in all of these previous reports, the amphiphilic nature of these carboxylates was not exploited.

The organic ion EH is a branched six-carbon carboxylate, as well as an isomer of *n*-octanoate, which is a well-known surfactant;⁶ however, there are few reports in the literature dealing with surface-active properties of EH salts. Micellization of zirconyl EH in decane was reported by Keir and Watson,⁷ and Andor et al.⁸ stated that zinc EH micellizes in chlorinated hydrocarbons at concentrations higher than 0.1 M. These systems appear to be attractive candidates for precursors, generating micelles which could yield nanoparticles after appropriate coordination.

Received: June 8, 2011

Revised: June 27, 2011

Published: July 08, 2011

In the literature there are various examples of nanoparticle synthesis using photochemical approaches, as well as compartmentalized media such as reverse micelles (RMs) and the use of both concepts together. Scaiano et al.⁹ demonstrated an elegant and straightforward way to obtain aqueous dispersions of unprotected Au nanoparticles using a hydrophilic benzoin derivative, Irgacure-2959, that under UV irradiation gives strongly reducing ketyl radicals. Although most authors conclude that the photochemical approach does not allow control of the reaction, Scaiano et al. showed that the size of the Au nanoparticles could be controlled by incident radiation power. This group also demonstrated fine control of Ag nanoparticle shape when seeds of Ag were irradiated with narrow band light emitting diodes.¹⁰ By choosing the appropriate wavelength, they could generate prisms, nanorods and dodecahedra. There is obviously value in this approach, for in the words of Scaiano, “*reducing agents and other materials used in thermal synthesis can leave chemical debris on the nanostructure surface; in contrast, light is simply turned off at the end of the synthesis.*”¹⁰

Another method employing RMs as compartmentalized reaction media has been reviewed extensively.^{11,12} Generally, there is no direct, simple link between the initial size of the RM nanoreactors and the final nanoparticle size. Through surfactant templating, Pileni¹² elegantly proved that particle shape can be controlled, and that other features of the system play important roles, such as the presence of free anions and the preferential adsorption of certain additive molecules on specific crystal facets. A good example of the formation of monodisperse spherical nanoparticles in RMs was presented by Chen et al.,¹³ where monodisperse gold nanoparticles were made in the cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)/*n*-pentanol/hexane/water system with a particle size around 7 nm.

Merging PRSs and compartmentalized RMs may be advantageous as it allows for spatiotemporal control over the reaction, an absence of reaction debris on particle surfaces, and potential control over shape and polydispersity. However, most work in the literature that makes use of photochemistry to generate nanoparticles in reverse/normal micelles also incorporates “extra” reducing/oxidizing agents after a photoinduced cleavage reaction.¹⁴ Also, there are examples where the metallic precursor, solubilized in the core, becomes irradiated, leaving inorganic debris.¹⁵ Other work involves aqueous normal micelles or ionizing radiation in microemulsions.¹⁶ Leontidis et al.¹⁷ presented the formation of gold nanostructures by photochemical irradiation of an aqueous solution containing AuCl_4^- and a cationic surfactant (dodecyl- or hexadecyltrimethylammonium chloride) and concluded that particle morphology is not a result of a template mechanism. As chloride ions remain in the first coordination sphere of the gold cation in this surfactant metallic complex, the LMCT bands are related to the counterion (chloride), and the complexation with the cationic surfactant only displaces the pre-existing charge transfer band at higher wavelengths. This case may be considered the photochemical analogue of the celebrated Brust method,¹⁸ where the cationic surfactant acts as a phase transfer agent.

The term photosurfactant is also often employed to designate molecules that can undergo conformational changes or photolysis when irradiated with UV light. Classic examples are the cationic bolaform surfactants described by Baglioni et al.¹⁹ and photolysable surfactants, such as hexylphenylazosulfonate (C6PAS), employed by Vesperinas et al.²⁰ to provoke light-induced flocculation of gold colloids. In this work, a new concept is proposed for

the photochemical synthesis of metal and oxide nanoparticles in RMs, by introducing molecules that are both surfactants and photoreactive, namely, PRSs.

The aim of this paper is to explore whether amphiphilic molecules possessing a strong LMCT band, such as EHs, can stabilize RMs, and then to investigate the effect of irradiation at the appropriate UV–vis wavelength λ . Potentially, this combined approach may have advantages overcoming limitations of the traditional RM nanoparticle synthesis, mentioned above. To test this idea, cobalt 2-ethylhexanoate ($\text{Co}(\text{EH})_2$) and bismuth 2-ethylhexanoate ($\text{Bi}(\text{EH})_3$) were used as PRSs and also in mixed RMs made with a photoinert surfactant sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate (Aerosol-OT, AOT) in heptane solvent in order to generate metal and oxide nanoparticles.

EXPERIMENTAL SECTION

Chemicals. AOT was purchased from Fluka and purified twice by Soxhlet extraction using dry ethyl acetate (Sigma-Aldrich).²¹ D_2O and heptane (Sigma-Aldrich) were used as purchased. $\text{Co}(\text{EH})_2$ 65 wt % in mineral spirits was purchased from Sigma-Aldrich and $\text{Bi}(\text{EH})_3$ was purchased from Alfa-Aesar.

RMs were made by direct solubilization of the surfactants in heptane with concentrations $[\text{AOT}] = 0.10 \text{ M}$ and $[\text{Co}(\text{EH})_2] = [\text{Bi}(\text{EH})_3] = 0.01 \text{ M}$, when applicable. The water dilution lines were obtained by solubilization of water into the “dry” reverse micellar dispersions in heptane.

Small-Angle Neutron Scattering (SANS). Scattering was measured on the D22 diffractometer at the Institut Laue-Langevin (ILL), Grenoble, France. D22 is a reactor-based diffractometer, and a neutron wavelength of $\lambda = 10 \text{ \AA}$ was employed at two different detector distances, giving $0.0024 \text{ \AA}^{-1} < Q < 0.37 \text{ \AA}^{-1}$. Appropriate normalization using standard procedures gave the absolute cross section $I(Q) \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ as a function of the momentum transfer $Q \text{ (\AA}^{-1}\text{)}$. Measurements of the mixed AOT/ $\text{Co}(\text{EH})_2$ /heptane RMs were done along a (deuterated) water dilution line, which contrasts the D_2O nanodroplet cores against the hydrocarbon surfactants and heptane solvent. The systems were placed in Hellma fused silica cuvettes with a path length of 1 mm, which allows a rectangular incident beam diameter of $7 \times 10 \text{ mm}$. Raw SANS data were normalized by subtracting the scattering of the empty cell and a solvent background using appropriate transmission measurements. Any low level of residual incoherent scattering was accounted for by a flat background term during the fitting process. Various models²² can be used to perform data analysis. For polydisperse spherical droplets at volume fraction ϕ , radius R_i , volume V_i , and coherent scattering length density ρ_p dispersed in a medium of ρ_m , the normalized SANS intensity $I(Q) \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ may be written as

$$I(Q) = \phi(\rho_p - \rho_m)^2 \left[\sum_i V_i P(Q, R_i) X(R_i) \right] S(Q, R_{hs}, \phi_{hs}) \quad (1)$$

where $P(Q, R_i)$ is the single-particle form factor. The Schultz distribution $X(R_i)$ defines the polydispersity using an average radius, R^{av} , and a rms deviation, $\sigma = R^{\text{av}}/(Z + 1)$, with Z being a width parameter. $S(Q, R_{hs}, \phi_{hs})$ is the structure factor, and an effective hard-sphere model modified for polydispersity^{22c,23} was used: the constraints were $\phi_{hs} = \phi_d$ and $R_{hs} = R_{\text{drop}}^{\text{av}}$ together with the known ρ values for solvents. The subscripts “d” and “hs” denote the droplet and hard-sphere volume fraction, respectively. The least-squares FISH program²⁴ was used to fit the SANS data. For each component the value of ρ was calculated from eq 2, where

$$\rho = \sum_i b_i/V_m \quad (2)$$

b_i represents the nuclear scattering length,²⁵ and V_m is the molecular volume, which may be calculated from the mass density. The density of

the surfactants was taken to be $1.13 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Data were analyzed in absolute units, and the scale factors were consistent with expectations based on the sample compositions.

Viscosity and Conductivity Measurements. The conductivity and the viscosity behavior of the samples following the same dilution line used in SANS studies were also investigated. A glass capillary (KPG Cannon-Fenske, no. 75) was used for viscosity measurements using an automatic time flow reader (Schott AVS350), thermostatted at $25 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0.05 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Five flow time measurements were taken for each composition. The kinematic viscosity (η_{kin}) data were obtained by measuring the flow time of the fluid in the capillary. The relative viscosity (η_{rel}) was calculated using eq 3

$$\eta_{\text{rel}} = \eta_{\text{kin}}/\eta_0 \quad (3)$$

where η_0 is the viscosity of the pure solvent. The shape of the dispersed droplets can be evaluated by plotting reduced viscosity (η_{red}) versus c (concentration of the dispersed phase) and taking the intercept for $c \rightarrow 0$, that corresponds to the intrinsic viscosity $[\eta]$. η_{red} may be calculated using eq 4:

$$\eta_{\text{red}} = (\eta_{\text{rel}} - 1)/c \quad (4)$$

The value of $[\eta]$ for spherical droplets should be 2.5 according to the Einstein equation.²⁶

Dielectric relaxation spectroscopy (DRS) was used for conductivity measurements, using a GAMRY Reference 600 potentiostat/galvanostat. This technique relies on the measurement of current and the corresponding phase when an alternating potential is applied. The frequency of this AC potential was varied between 100 mHz and 100 kHz, with platinized platinum electrodes and a cell constant of 1 cm^{-1} . The conductivities were calculated under the assumption that the current has a linear behavior for the potential range investigated. An applied potential range of 10 mV around the open-circuit potential satisfies this requirement. The DC conductivity is obtained from the plot of conductivity versus frequency, where one range of frequencies plateaus against measured conductivity. This frequency-independent value of conductivity is the DC conductivity. For lower frequencies, the conductivity decreases due to electrode polarization. Meanwhile, for higher frequencies, contributions from nontranslational movement of the charge carriers promote an increase in conductivity. In addition, DRS can measure current in systems with impedances as high as $10^{12} \Omega$, being suitable for reverse micellar systems. For these reasons, DRS gives more reliable conductivity values for low dielectric liquid systems than regular conductimeters that operate at fixed frequencies.

Photochemical Reactions. The photochemical reactions were carried out in two different reverse micellar systems: the first containing only the PRS and the organic solvent, heptane, and the second consisting of mixtures of PRSs and photoinert AOT in the same solvent. In both systems, there was no added water, and the concentration of the PRS was 0.01 M, and $[\text{AOT}] = 0.10 \text{ M}$ when applicable. The photochemical reactions were carried out using a Rayonet system (RMR 200) consisting of 16 low-pressure 35 W Hg lamps, ($\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ nm}$). The samples were placed in quartz cuvettes (10 mm path length), and UV-vis absorption spectra were recorded throughout the irradiation period.

The resulting nanoparticles were investigated by transmission electron microscopy (TEM) using a FEI Tecnai operating at 200 kV. For sample preparation, a drop of dispersion was placed on a carbon-covered copper grid, excess was removed with a filter paper, and the remaining sample was allowed to dry in air. In the case of nanoparticles made in mixed AOT/PRS systems, excess AOT was removed by washing three times with water/ethanol (50:50 v/v). Dodecanethiol was added to the dispersion before washing in order to avoid particle aggregation. This washing was necessary to decrease residual AOT in the system, which can make observation by TEM difficult.

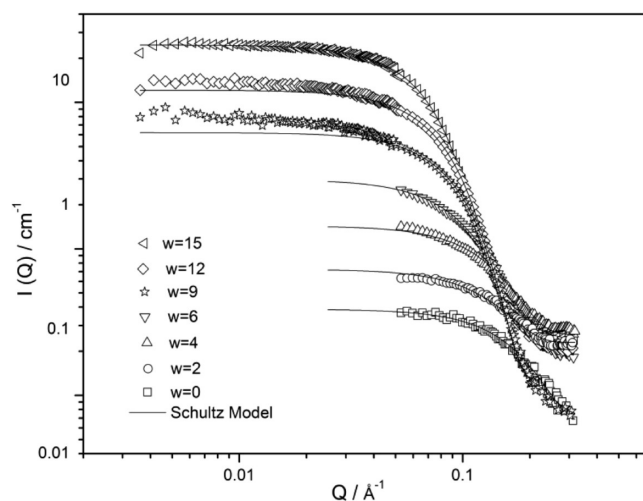


Figure 1. Core contrast data from D22 and fits (—) to a Schultz polydisperse sphere model for AOT/Co(EH)₂/heptane/D₂O microemulsions. $[\text{AOT}] = 0.10 \text{ M}$ and $[\text{Co(EH)}_2] = 0.01 \text{ M}$. Low Q data for $w = 0, 2, 4, 6$ were noisy owing to proximity to background scattering, so they were removed.

X-ray Diffraction (XRD). The XRD patterns for the cobalt oxide nanoparticles were obtained using an X-ray diffractometer Siemens D5000 model ($\text{CuK}\alpha$ radiation, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), operating in a scanning range from 20° to 80° , with a step of 0.01° and a rate of $0.02^{\circ} \text{ min}^{-1}$; the total acquisition time was 7 s. Samples were deposited on glass substrates.

RESULTS AND DISCUSSION

Structure and Properties of Micelles by SANS, Viscosity, and Conductivity. The phase behavior of the standard AOT/heptane/water system has been extensively studied (e.g., see ref 27). The use of a fixed surfactant concentration allows the system behavior to be investigated following a water uptake line. It is known that the water pool radius of AOT RM/microemulsion droplets follows a linear swelling law in terms of the molar ratio of water to surfactant, expressed by the w parameter.²⁸ In order to see how the addition of Co(EH)_2 affects the AOT system at a mixture mole ratio of 10:1 (AOT:PRS), the structure of the RMs along this water dilution line was studied, using SANS and D₂O contrast.

The experiments were performed close to the solubilization (Winsor II) boundary where droplets interact weakly. This can be inferred by the absence of a structure factor, as seen in Figure 1, which would otherwise give a peak (hump/shoulder) in the SANS profile. This water dilution line corresponds to compositions with volume fractions as low as 0.04, and within this dilute regime, the structure factor $S(Q) \rightarrow 1$; consequently, the scattering profile $I(Q)$ approaches that of the particle form factor, $P(Q)$. The shape of the particles may be gauged from the $I(Q)$ dependence in the low Q region, since

$$I(Q) \sim n_p Q^{-D} \quad (5)$$

where D is the “fractal” dimension characterizing the particle or aggregate shape.²⁹ In this way a plot of $I(Q)$ versus $\log(Q)$, as shown in Figure 1, gives $-D$ as the slope. For diffusion-limited aggregation of spherical particles, D lies around 1.65, while for noninteracting spheres this value is zero. For a hydration level lower than $w = 6$ the low Q region presented noisy scattered data

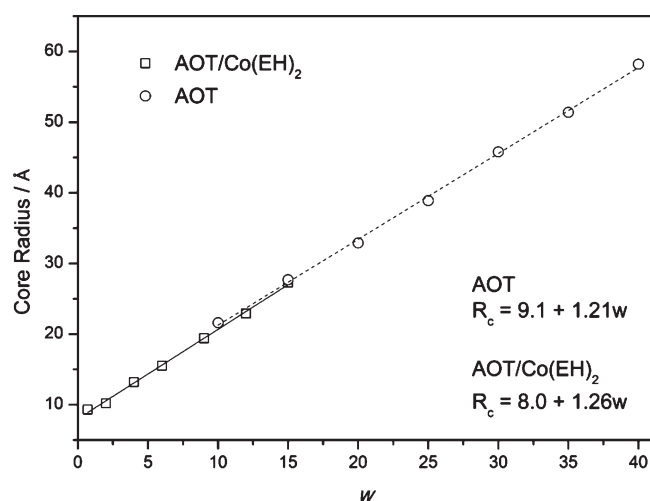


Figure 2. Swelling law, water droplet radius versus w for AOT and mixed AOT/Co(EH)₂. These water radius values were generated from analysis of D₂O core contrast SANS data, as given in Table 1.

due to proximity to the background, and these points were omitted. If this SANS is compared with the AOT/heptane/water microemulsion of the same composition without the added PRS, as found in Nave et al.,^{28a} it can be seen that the RMs remain spherical when the PRS is added. However, the water uptake limit is drastically lowered to $w_{\max} = 15$, compared to ~ 70 with the pure AOT system. Earlier work³⁰ showed that the substitution of sodium for divalent cations M^{2+} can give rise to drastic changes in the physicochemical properties of M^{2+} (AOT)₂/cyclohexane/water microemulsions. It was found that the maximum water uptake ranges from 12 to 50, depending on M , due to electrostatic interactions between the cation and the headgroup and also because the transition-metal AOT derivatives have a much lower solubility in water than the normal sodium form.³¹ In the present work, the system is a mixture of sodium AOT and Co(EH)₂ at a molar ratio of 10:1, respectively. This molar ratio is not sufficient to induce a shape change, as the micelles still remain spherical; however, the phase separation at $w = 15$ is much lower as compared to the system without Co(EH)₂. Even though a detailed study on the origins of this decrease in water uptake capacity has not been attempted, it seems reasonable that solubility, imposed by the presence of the PRS, also contributes to phase separation, as reported for the fully substituted AOT microemulsions.³⁰

The SANS data were fitted using a Schultz polydisperse hard sphere model as detailed in the Experimental Section. The SANS profiles are characteristic of dilute noninteracting spheres. This structure does not change along the water dilution line, persisting up to the phase boundary, because phase separation is not driven by intermicellar interactions, as no attractive structure factor can be seen in the scattering. The model fitting gave the swelling law core radius as a function of w : Figure 2 compares R_c versus w droplet swelling behavior for standard AOT systems^{28a} and the mixed AOT/Co(EH)₂ micelles/microemulsions. These lines can be described by eq 6, allowing estimation of the effective area per headgroup, a_h , volume per headgroup, v_h , radius of the headgroup, r_h , and “dry” micelle radius, R_0 .

$$\alpha(p)R_c^{\text{av}} = \frac{3v_w}{a_h}W + \frac{3v_h}{a_h} \quad (6)$$

Table 1. Headgroup Areas, a_h , Dry RM Radius, R_0 , Headgroup Volumes, v_h , and Headgroup Radius, r_h , Derived from Analyses of Core SANS Data

structural parameter	AOT ^a	AOT/Co(EH) ₂
a_h	$74 \text{ \AA}^2 \pm 2 \text{ \AA}^2$	$71 \text{ \AA}^2 \pm 2 \text{ \AA}^2$
R_0	$9 \text{ \AA} \pm 1 \text{ \AA}$	$8 \text{ \AA} \pm 1 \text{ \AA}$
v_h	$224 \text{ \AA}^3 \pm 3 \text{ \AA}^3$	$190 \text{ \AA}^3 \pm 3 \text{ \AA}^3$
r_h	$3.8 \text{ \AA} \pm 0.5 \text{ \AA}$	$3.6 \text{ \AA} \pm 0.5 \text{ \AA}$

^a data for AOT were obtained from Nave et al.^{28a}

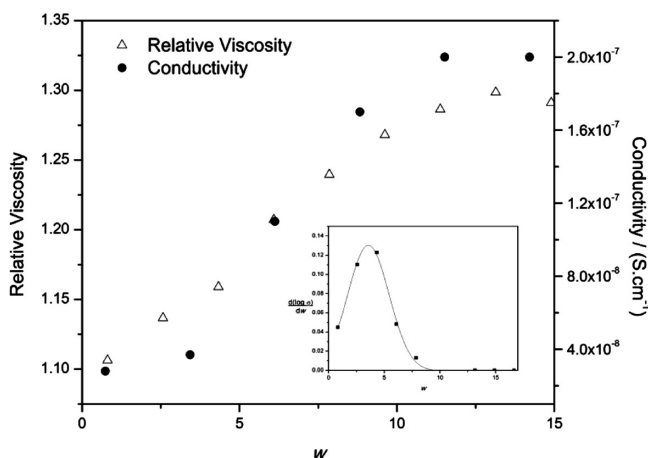


Figure 3. Viscosity and conductivity dependence of the AOT/Co(EH)₂ system along a water dilution line with [AOT] = 0.10 M and [Co(EH)₂] = 0.01 M. The inset shows the derivative of the conductivity curve, where the maximum can be attributed to the first appearance of free water in the micelle core.

where p is the polydispersity index, and $\alpha(p)$ depends on the particular functional form of the distribution. For a Schultz distribution $\alpha(p) = 1 + 2p^2$, and assuming the polydispersity is independent of w ,³² the linear fits can be used to generate the structural parameters given above.

Figure 3 shows the dependence of viscosity with w , in line with the theory developed by Einstein and Simha,^{26,33} which predicts a relationship between viscosity and concentration for noninteracting hard spheres. In this way, the viscosity has a direct dependence on the size of the spheres, and no interparticle interaction effects can be observed, corroborating the SANS data.

Treatment of viscosity data as a function of volume fraction for dry RMs to generate reduced viscosities shows behavior consistent with the presence of spherical micelles (Figure 4). In particular, the limiting intrinsic viscosity (for $\phi = 0$, not shown) $[\eta]$ is ~ 2.4 close to the value of 2.5 expected for hard spheres.²⁶ This supports the conclusions from SANS data and analyses that spherical, rather than anisotropic micelles are present.

Figure 3 also shows the w -dependence of electrical conductivity, indicating an obvious near linear increase at $w > 3.4$. Conduction of charge will depend on the mean free path and on the availability of charge-carriers. The mean free path is directly related to the droplet size, and as just discussed, this increases linearly in accordance with the swelling law. However, the availability of charge carriers depends on the degree of free water in the micellar cores. It has been concluded in the literature that for small w ratios (low hydration number RMs) water molecules are strongly bound to the head-groups and counterions. On the

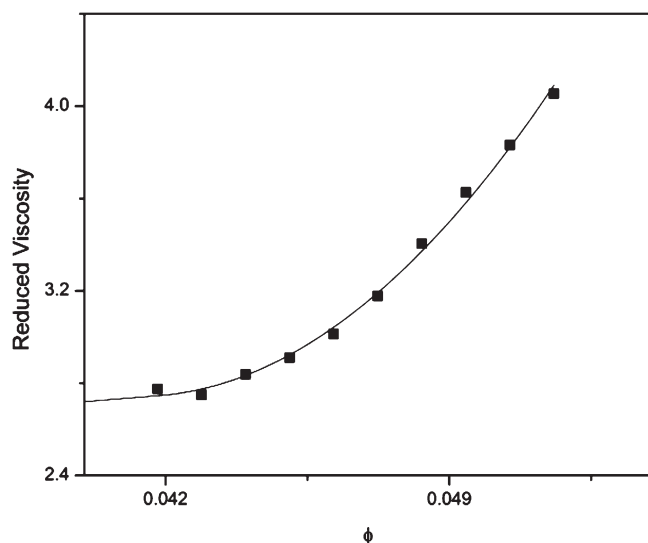


Figure 4. Reduced viscosity for the AOT/Co(EH)₂ system along the water dilution line for [AOT] = 0.10 M and [Co(EH)₂] = 0.01 M versus the volume fraction ϕ . The reduced viscosity for $\phi \rightarrow 0$ lies around 2.4, consistent with spherical droplets.

other hand, at higher hydration there is evidence for free water, increasing the dissociation and mobility of the headgroup counterions that can now act as charge carriers. Some authors make the delineation between RMs and microemulsions as a direct result of appearance of free water. For example, Zhou et al.³⁴ showed by infrared spectroscopy and NMR that the switch happens around $w = 8$ for the AOT/heptane/water system. In the mixed systems of interest here, the critical ratio, w_c (the onset of linear conductivity behavior) can be clearly observed by taking the first derivative, as shown in the inset of Figure 3. In this way, even though the viscosity increases linearly, because the size increase is linear (shown by SANS), there is a slight delay in the linearity of the conductivity behavior. Perhaps this is a signature that free water only begins to appear above $w \approx 3.4$, which is necessary for efficient conduction.

Photochemical Reactions. Reactions were performed with pure Co(EH)₂ in heptane, following the methodology outlined below for the mixed micellar systems. These results are compiled in the Supporting Information. Although they show that the pure system can be used to generate nanomaterials, the size, controllability and stability of the products were all significantly improved by the use of mixed AOT/Co(EH)₂ systems. Figure S4 in the Supporting Information shows large aggregates, which were formed in systems of PRS above, in the absence of the photoinert AOT. These aggregates were completely avoided by using the AOT as a photoinert surfactant, resulting now in “monodisperse” particles. Another problem when using PRS alone was that the micellar structure was destroyed after the photoreaction; that was avoided when AOT was added in the PRS/AOT mixtures.

The first system to be investigated as a photochemical reactor was mixed RMs of AOT and Co(EH)₂. The chosen composition, [AOT] = 0.10 M and [Co(EH)₂] = 0.01 M in heptane, is interesting because we can compare the structure of the final RM system with the well-studied pure AOT system;^{28a} also the molar ratio of AOT:PRS (10:1) does not affect the underlying spherical micellar structure of the “nanoreactors”, as clearly shown by SANS. Furthermore, the levels of PRS employed (0.01M) allow for incorporation of sufficiently high levels of “reactive metal” for

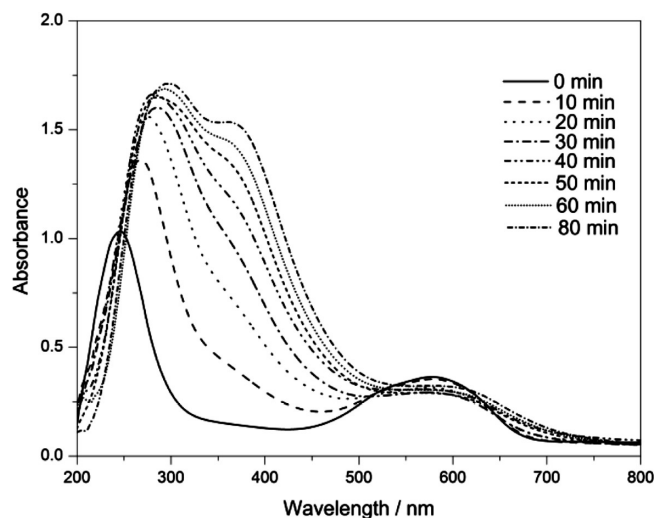


Figure 5. Temporal evolution of UV–vis absorption spectra for the mixed AOT/Co(EH)₂ system as a function of UV irradiation time. LMCT and d–d transitions give rise to the characteristic LMCT band absorptions of Co²⁺ and Co³⁺ in the spinel oxide structure.

nanoparticle production. The reaction was followed by UV–vis absorption spectroscopy as a function of time (Figure 5). A continuous change in absorption spectra and the color of the dispersions was observed, evolving from the original blue to the characteristic yellow-green of nanometric Co₃O₄.³⁵

Besides the structural features obtained by SANS, indicating that the PRS participates in the micellization, the UV–vis absorption also provide evidence for mixed micellization. UV–vis absorption spectra were obtained (see Supporting Information, Figure S5) for the RMs at two different hydration levels, namely $w = 0.8$ (without added water, just headgroup hydration water) and $w = 15$, the threshold of the maximum water uptake Winsor II phase separation boundary. The principal difference between spectra of these samples is in the d–d transition intensity: the lower hydrated sample displays a higher intensity. This has been noted before for similar Co²⁺ AOT RMs,³⁶ and can be accounted for in two ways. First, the intensity differences may result from the coordination of water into the first coordination sphere of Co²⁺. If the coordination compound has no inversion center, and consequently nondefined parity, there will be a relaxation of the Laporte rule, which leads to a higher intensity absorption as compared with a system that has inversion symmetry and a well-defined parity. The system with $w = 0.8$ has no added water, retaining only the headgroup water of hydration. But this difference in d–d transition intensity along with the water uptake, may also be considered indicative of the presence Co(EH)₂ in the interfacial film since film phase behavior studies show that this PRS alone cannot solubilize water or make microemulsions without the presence of another surfactant (AOT). If the solubilized water is in the microemulsion droplet cores, then Co(EH)₂ is located in the interfacial region, allowing hydration of the cobalt by the water pool.

After irradiation, the d–d transition gives rise to a new band above 600 nm, and, in parallel, another electronic transition arises just above λ 350 nm. The increase of these two bands is due to the formation of octahedral and tetrahedral sites in the Co₃O₄ lattice formed during the photochemical reaction. Additionally, charge transfer promotes the reduction of the metallic counterion,

and oxidants such as solubilized oxygen and CO_2 formed in situ can promote oxidation of the as-formed metal seed.³ After 80 min of irradiation, the Co^{2+} ligand field transition in octahedral spinel appears around 370 nm, whereas the d–d transitions of the precursor in tetrahedral sites³⁷ would be expected to appear at 638 nm.

The photochemical process is activated through the direct excitation of the LMCT band of the PRS, which promotes electron transfer from the ligand to the cobalt(II) counterion, leading to the reduction of the metal. The presence of solubilized oxygen and the formation of CO_2 give rise to the formation of cobalt oxide. The fundamental role of the LMCT process was clarified when AOT was swapped for sodium EH. The LMCT band suffers a displacement to higher energies (lower wavelengths), no longer excited by the Hg lamp used (λ_{max} 253.7 nm). This “blank” can be seen in Figure 6, where no photochemical reaction occurs, highlighting the fundamental role of the LMCT band in nanoparticle generation, and helping to exclude any significant thermal contributions to the reaction.

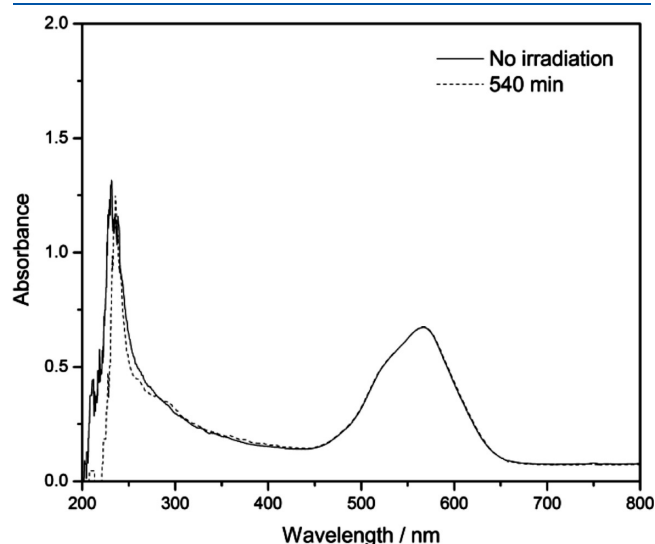


Figure 6. Profile of the spectra for the system $\text{NaEH}/\text{Co}(\text{EH})_2/\text{pentanol}/\text{isooctane}$ before and after 540 min of irradiation with UV at $\lambda = 254$ nm. No significant change is observable, confirming the fundamental role of the LMCT in nanoparticle production.

Photochemical reactions in microemulsions have been explored in the literature,¹⁶ but in most cases the droplet components are irradiated (sometimes with ionizing radiation), and the photochemical reactions occur inside the confined micellar environments.

Nanoparticles Images by Electron Microscopy. The TEM image in Figure 7 shows spheroidal Co_3O_4 nanoparticles of mean radius 5 nm formed by irradiating mixed RMs with $w = 0.8$. In two regions, (A and B), fringes characteristic of nanocrystals can be seen: image analysis allowed identification of (222) crystal planes with $d = 2.3$ Å. Even though the high-resolution TEM (HRTEM) image shows crystal planes in some particles, the XRD pattern is consistent with an amorphous structure, owing to the absence of well-defined peaks. In order to index the peaks to identify the oxide crystalline phase, the material was annealed at 400 °C for 3 h, and a new XRD pattern was obtained, as shown in Figure 8. All the identified diffraction peaks are consistent with Co_3O_4 having a cubic spinel structure,³⁸ with broad peaks owing to the nanometric scale of the crystallites.

Bismuth nanoparticles were made using another PRS, $\text{Bi}(\text{EH})_3$, in AOT/heptane RMs using the same concentrations adopted in the system discussed earlier. Using UV–vis absorption spectroscopy

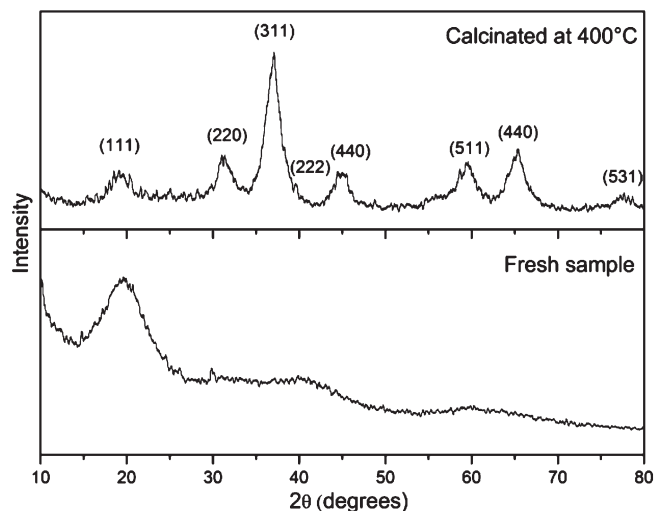


Figure 8. XRD profiles for the cobalt oxide nanoparticles before (bottom) and after (top) heating treatment.

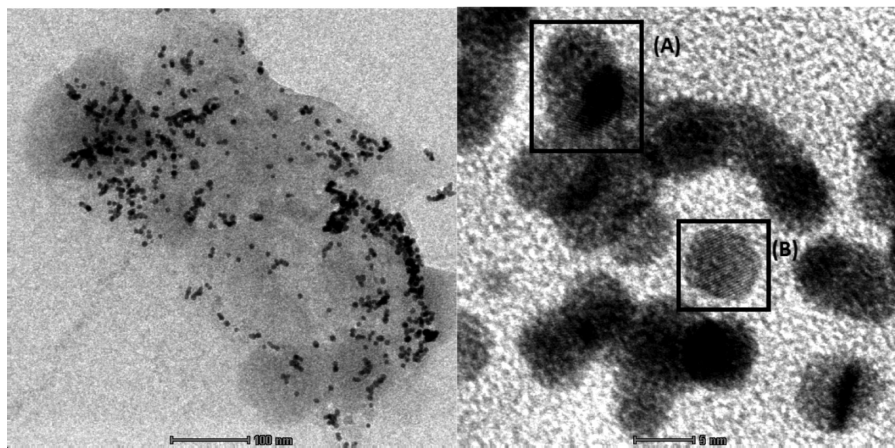


Figure 7. TEM pictures for the cobalt oxide nanoparticles made using mixed PRS $\text{Co}(\text{EH})_2/\text{AOT}$ RMs with sizes around 5 nm. The right image shows an HRTEM where fringes can be seen in regions A and B corresponding to the (222) crystal plane, with $d = 2.3$ Å.

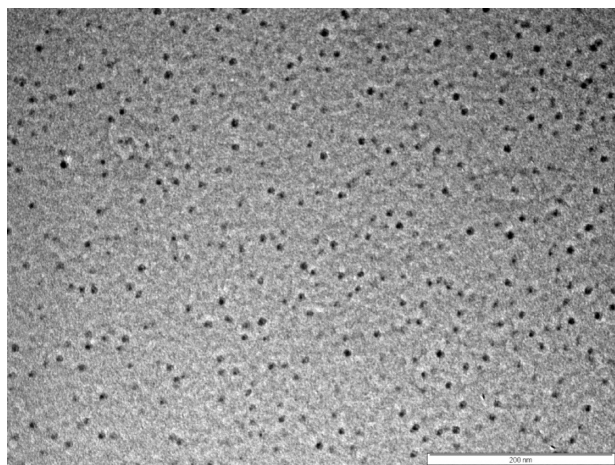


Figure 9. TEM image for bismuth nanoparticles generated photochemically in a mixed AOT/Bi(EH)₃ system.

to follow the reaction, it can be seen that after 30 min irradiation the LMCT band has disappeared (see Supporting Information, Figure S6), which had decreased in intensity as a function of irradiation time. For bismuth nanoparticles, surface plasmon resonance (SPR) should be seen only when the size of the particle is higher than 10 nm.³⁹ After 30 min UV, there is neither an LMCT band absorption nor an SPR band, indicating that the particles are smaller than that critical size. The dark color of the dispersion, together with the absence of characteristic broad absorption bands for the oxide (230–300 nm) suggests that metallic bismuth has been obtained. Figure 9 shows a TEM image of the particles obtained after 30 min irradiation; these appear to be nicely monodisperse with sizes around 7 nm. Hence the UV–vis behavior and TEM images are consistent, both indicating particles <10 nm.

Hill et al.³ has studied the mechanism of this photochemical reaction when used for the formation of oxide thin films, and the findings show that reaction byproducts are heptane, heptene, and CO₂. Hence, it appears this method really does provide a clean approach to synthesize functional nanoparticles (oxides or metals) using just surfactants that act as structure builders for the photoreactants. In addition, using light beams to trigger the reaction offers good temporal and spatial control over nanoparticle production, which is not possible with other methods, since they rely on chaotic diffusion and exchange of reagents in “compartmentalized arrested precipitation reactions”. The UV–vis results with bismuth nanoparticles suggest that the particle size changes as a function of irradiation time, thus providing easy control over the final outcome. Also it is worth noting that SANS measurements clearly show that the structure of AOT/heptane RMs hardly changes with addition of the PRS Co(EH)₂. Therefore, it is possible to combine well-characterized self-assembly properties of common surfactants such as AOT with the PRSs to obtain new functional systems.

CONCLUSIONS

This work introduces a new concept to the field of surfactant chemistry and nanostructure synthesis. It is known that when photochemical and colloidal properties are usually combined, the surfactant acts as a spectator, and extra reagents must be dissolved in the micellar water cores to trigger photochemical

reactions needed to produce materials.^{9,15} Here a new class of surfactants has been developed with multifunctional properties, partaking in the formation of micellar nanoreactors, while also acting as the metal source and the photochemical reagent. There are numerous advantages to using PRSs (such as metal EHs) since there is now no need to use dispersed aqueous salt solutions. The precursor systems are “clean”, containing only the EH–metal complexes, in an inert carrier solvent eliminating the problems of contamination and “reaction debris”, noted above with other approaches (e.g., refs 1, 11, and 12).

SANS measurements have shown that the PRS Co(EH)₂ forms mixed RMs with AOT, similar to the parent photochemically inert AOT.^{28a} These mixed micelles were successfully used to obtain cobalt oxide nanoparticles simply by UV irradiation. Also, the role of the LMCT absorbance was proven using sodium only micelles, hence displacing this band to lower wavelengths, no longer being excited by the UV lamp, which prevented any photochemical reaction.

Interestingly, the same method also yielded metal nanoparticles when Bi(EH)₃ was used as the PRSs, and it is especially noteworthy that these nanomaterials could be produced without special oxygen-free conditions. During the reaction, the LMCT band decreased in intensity until absorption could no longer be seen, and since the particles are smaller than 10 nm, no SPR band was observed.³⁹

Other nanomaterials, such as iron oxides, manganese oxides, and tin oxides might be possible using this new approach. Additionally, noble metal nanoparticles, such as gold and palladium, could also be made with similar PRSs. The methodology may well represent a general way to make nanostructures with a wide range of properties, from materials for battery and supercapacitor electrodes and thermoelectric devices, to nanocatalysts and magnetic materials.

These results offer the possibility of exciting new pathways to make surfactants with modified headgroups that possess photo-reactive moieties, such as 2,4-pentanedione, a well-known photo-reactive molecule used as a ligand in metallic complexes.⁴⁰ Also, self-assembled systems such as vesicles, foams, and gels, among others, can be made photoreactive without addition of oxidation/reduction reagents, opening a new area of investigation in the use of colloidal chemistry to produce nanomaterials.

ASSOCIATED CONTENT

S Supporting Information. Viscosity analysis for the Co(EH)₂/heptane system, TEM images of the cobalt oxide nanoparticles, UV–vis dependence on hydration level of the AOT/Co(EH)₂ system, and UV–vis time-dependent spectra for the bismuth nanoparticle formation. This information is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org/>.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: Julian.Eastoe@bristol.ac.uk.

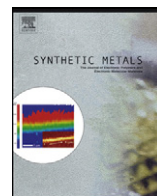
ACKNOWLEDGMENT

R.J.d.O. thanks the CNPq–Brazil for the Sc.D. sandwich scholarship in Bristol, and Merck for funding chemicals; G.B.C. acknowledges the FACEPE–Brazil for the Sc.D. scholarship; and P.B. is grateful to the Higher Education Funding Council for

England and the School of Chemistry, University of Bristol, for a DTA, Ph.D. scholarship. We also acknowledge the Science & Technology Facilities Council for the allocation of beam time, travel, and consumables grants at ILL. CETENE—Brazil is also acknowledged for some TEM measurements.

REFERENCES

- (1) (a) Pileni, M. P. *Langmuir* **1997**, *13*, 3266. (b) Vaucher, S.; Li, M.; Mann, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 1793. (c) Ranjan, R.; Vaidya, S.; Thapliyal, P.; Qamar, M.; Ahmed, J.; Ganguli, A. K. *Langmuir* **2009**, *25*, 6469. (d) Tojo, C.; de Dios, M.; Lopez-Quintela, M. A. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 19145. (e) Tabor, R. F.; Eastoe, J.; Dowding, P. J.; Grillo, I.; Heenan, R. K.; Hollamby, M. *Langmuir* **2008**, *24*, 12793. (f) Destree, C.; Nagy, J. B. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2008**, *142*, 75. (g) Yoo, H.; Sharma, J.; Yeh, H. C.; Martinez, J. S. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6813. (h) Baier, J.; Koetz, J.; Kosmella, S.; Tiersch, B.; Rehage, H. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 8612.
- (2) (a) Galembeck, A.; Alves, O. L. *Thin Solid Films* **2000**, *365*, 90. (b) Xue, S.; Ousibenomar, W.; Lessard, R. A. *Thin Solid Films* **1994**, *250*, 194. (c) Lala, S. M.; Montoro, L. A.; di Donato, E.; Rosolen, J. M. *J. Power Sources* **2003**, *114*, 127. (d) Mishra, S.; Daniele, S.; Hubert-Pfalzgraf, L. G. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1770.
- (3) Zhu, H. J.; Hill, R. H. *J. Non-Cryst. Solids* **2002**, *311*, 174.
- (4) Park, H. H.; Zhang, X.; Lee, S. W.; Kim, K. D.; Choi, D. G.; Choi, J. H.; Lee, J. Y.; Lee, E. S.; Park, H. H.; Hill, R. H.; Jeong, J. H. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 657.
- (5) Trudel, S.; Jones, C. H. W.; Hill, R. H. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 2206.
- (6) Söderman, O.; Johansson, L. B. Å. *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, *179*, 570.
- (7) Keir, R. I.; Watson, J. N. *Langmuir* **2000**, *16*, 7182.
- (8) Andor, J. A.; Berkesi, O.; Dreveni, I. In *Spectroscopic Characterization of Dissolution and Micelle Formation of Zinc 2-Ethylhexanoate in Chloroform and Carbontetrachloride*; 5th Conference on Colloid Chemistry, Balatonfüred, Hungary, 1988; p 4.
- (9) McGilvray, K. L.; Decan, M. R.; Wang, D.; Scaiano, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15980.
- (10) Stamplecoskie, K. G.; Scaiano, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1825.
- (11) Eastoe, J.; Hollamby, M. J.; Hudson, L. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2006**, *128*, 5.
- (12) Pileni, M. P. *C. R. Chim.* **2003**, *6*, 965.
- (13) Chen, F.; Xu, G.-Q.; Hor, T. S. A. *Mater. Lett.* **2003**, *57*, 3282.
- (14) Marin, M. L.; McGilvray, K. L.; Scaiano, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16572.
- (15) Mandal, M.; Ghosh, S. K.; Kundu, S.; Esumi, K.; Pal, T. *Langmuir* **2002**, *18*, 7792.
- (16) (a) Harada, M.; Saijo, K.; Sakamoto, N.; Einaga, H. *Colloid Surf., A* **2009**, *345*, 41. (b) Wu, H. K.; Xu, X. L.; Ge, X. W.; Zhang, Z. C. *Radiat. Phys. Chem.* **1997**, *50*, 585.
- (17) Leontidis, E.; Kleitou, K.; Kyprianidou-Leodidou, T.; Bekiari, V.; Lianos, P. *Langmuir* **2002**, *18*, 3659.
- (18) Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 801.
- (19) Bonini, M.; Berti, D.; Di Meglio, J. M.; Almgren, M.; Teixeira, J.; Baglioni, P. *Soft Matter* **2005**, *1*, 444.
- (20) (a) Vesperinas, A.; Eastoe, J.; Jackson, S.; Wyatt, P. *Chem. Commun.* **2007**, 3912. (b) Karthaus, O.; Shimomura, M.; Hioki, M.; Tahara, R.; Nakamura, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9174.
- (21) Nave, S.; Eastoe, J.; Penfold, J. *Langmuir* **2000**, *16*, 8733.
- (22) (a) Eastoe, J.; Dong, J.; Hetherington, K. J.; Steytler, D.; Heenan, R. K. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, *92*, 65. (b) Eastoe, J.; Hetherington, K. J.; Sharpe, D.; Dong, J.; Heenan, R. K.; Steytler, D. *Langmuir* **1996**, *12*, 3876. (c) Kotlarchyk, M.; Chen, S.-H.; Huang, J. S.; Kim, M. W. *Phys. Rev. A* **1984**, *29*, 2054.
- (23) Hayter, J. B.; Penfold, J. *Colloid Polym. Sci.* **1983**, *261*, 1022.
- (24) (a) Bumajdad, A.; Eastoe, J.; Heenan, R. K.; Lu, J. R.; Steytler, D. C.; Egelhaaf, S. J. *Chem. Soc., Faraday Trans.* **1998**, *94*, 2143. (b) Eastoe, J.; Hetherington, K. J.; Dalton, J. S.; Sharpe, D.; Lu, J. R.; Heenan, R. K. *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, *190*, 449.
- (25) Information on SANS data processing can be found at <http://isise.rl.ac.uk/largescale/loq/loq.htm> and <http://www.ill.fr>.
- (26) Einstein, A. *Ann. Phys.* **1906**, *324*, 289.
- (27) Robinson, B. H.; Toprakcioglu, C.; Dore, J. C.; Chieux, P. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1984**, *80*, 13.
- (28) (a) Nave, S.; Eastoe, J.; Heenan, R. K.; Steytler, D.; Grillo, I. *Langmuir* **2000**, *16*, 8741. (b) Lemyre, J.-L.; Lamarre, S. b.; Beaupré, A.; Ritcey, A. M. *Langmuir* **2010**, *26*, 10524.
- (29) Eastoe, J. *Surfactant Chemistry*; Wuhan University Press: Wuhan, China, 2003; p 183.
- (30) Eastoe, J.; Steytler, D. C.; Robinson, B. H.; Heenan, R. K.; North, A. N.; Dore, J. C. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1994**, *90*, 2497.
- (31) Wennerstrom, H.; Khan, A.; Lindman, B. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1991**, *34*, 433.
- (32) Ricka, J.; Borkovec, M.; Hofmeier, U. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 8503.
- (33) Simha, R. *J. Phys. Chem.* **1940**, *44*, 25.
- (34) Zhou, N.; Li, Q.; Wu, J.; Chen, J.; Weng, S.; Xu, G. *Langmuir* **2001**, *17*, 4505.
- (35) Kandalkar, S. G.; Lokhande, C. D.; Mane, R. S.; Han, S. H. *Appl. Surf. Sci.* **2007**, *253*, 3952.
- (36) Eastoe, J.; Stebbing, S.; Dalton, J.; Heenan, R. K. *Colloids Surf., A* **1996**, *119*, 123.
- (37) Ando, M.; Kadono, K.; Kamada, K.; Ohta, K. *Thin Solid Films* **2004**, *446*, 271.
- (38) Liang, H.; Raitano, J. M.; Zhang, L.; Chan, S.-W. *Chem. Commun.* **2009**, 7569.
- (39) Foos, E. E.; Stroud, R. M.; Berry, A. D.; Snow, A. W.; Armistead, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7114.
- (40) Buono-Core, G. E.; Tejos, M.; Lara, J.; Aros, F.; Hill, R. H. *Mater. Res. Bull.* **1999**, *34*, 2333.



Polyphosphate based electrochemical capacitors

E. Skovroinski^a, R.J. de Oliveira^a, A.J.G. Zarbin^b, A. Galembeck^{a,c,*}

^a Laboratório de Compostos Híbridos Interfaces e Colóides – Departamento de Química Fundamental, UFPE – CEP 50.670-901, Recife, PE, Brazil

^b Grupo de Química de Materiais – Departamento de Química, UFPR – CEP 81.531-990, Curitiba, PR, Brazil

^c Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste – CETENE, Av. Prof. Luiz Freire, 01, CEP 50670-901, Recife, PE, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 11 August 2008

Received in revised form 26 July 2009

Accepted 31 July 2009

Available online 16 September 2009

Keywords:

Polyphosphate

Electrochemical capacitors

Polyaniline

Hybrid materials

ABSTRACT

Environmentally friendly electrochemical capacitors (ECs) were assembled using hybrid materials formed by a polyphosphate gel matrix in which carbon-based materials were inserted and polyaniline were formed in a single-step synthesis. The hybrid materials were deposited on FTO glasses and symmetric ECs were assembled using a cellulose membrane soaked with an aqueous NaH_2PO_4 solution as a separator. The capacitance values were calculated from impedance spectroscopy and galvanostatic charge/discharge measurements. The devices showed capacitances ranging from 4.0 to 27.0 F cm^{-2} , which are comparable to some commercial devices. Better results were achieved in samples with polyaniline, which were ascribed to the pseudocapacitance imparted to the samples by the conducting polymer.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Electrochemical capacitors (EC) can use electrical double layers and faradaic processes to store electrical energy. In electrical double layer capacitors (EDLCs) only electrode/electrolyte polarization occurs while in pseudocapacitors (PC) or supercapacitors (SC) reversible redox reactions or doping/de-doping processes also contribute for the device operation [1]. These devices provide high energy in a short time, hence, are intended for applications in which peak power pulses are required, such as memory protection in electronic circuits, or coupled with batteries in electrical vehicles [2,3].

The use of different materials and how they are combined are key factors for the device performance [4–6] which can be improved, for example, by maximizing the electrode/electrolyte interface area and the ability of the components to be polarized and undergo reversible doping/de-doping [7,8].

In this work, we assembled electrochemical capacitors combining high surface area carbonaceous materials, polyphosphate-based solid electrolytes and conducting polymers in order to assemble ECs (EDLCs and PCs). Polyphosphates (PP) are environmentally friendly polarizable polyelectrolytes which can be processed into moldable gels [9].

Carbonaceous materials have been widely used as electrodes in electrochemical devices due to several features: (i) good conductivity, (ii) high surface area [10], (iii) their surface properties can be tailored [11–14], (iv) well polarizable, (v) amphoteric character, (vi) environmental friendly [11], and (vii) low cost and good processability. Also, they can be synthesized in many different morphologies such as vitreous and hollow carbons or nanotubes [1,15].

We used high surface area carbon-based materials such as hollow carbon microspheres and vitreous carbon synthesized by Zarbin *et al.* [16] and commercial graphite. Vitreous carbon was obtained by poly(furfuryl alcohol) pyrolysis and hollow carbon microspheres were synthesized by pyrolysis of a composite obtained by FA polymerization in a TiO_2 colloid [16].

Aluminum/iron polyphosphate gels, in which the inorganic polymer is coordinated the metallic ions to give inorganic swollen networks were also used [17,9]. Aluminum polyphosphate gels are solid protonic conductors [18]. The iron addition impairs an oxidizing character to the matrix and promote aniline polymerization inside the gel network in a single-step reaction, to give polyphosphate/polyaniline hybrid materials. The conducting polymer gives a pseudocapacitance to the resulting material through the virtually infinite oxidation states of the polymer backbone which are also easily reversible and cyclable.

The ECs described in this paper were assembled using polyphosphate gels polarizable electroactive binders, carbonaceous materials to improve the electronic conductivity and conducting polymers to give the pseudocapacitance. The resulting composites were used as electrodes in symmetric ECs, envisaging the optimization of the resulting properties.

* Corresponding author at: Laboratório de Compostos Híbridos Interfaces e Colóides – Departamento de Química Fundamental, UFPE – CEP 50.670-901, Recife, PE, Brazil.

E-mail address: andre@ufpe.br (A. Galembeck).

2. Experimental

Vitreous carbon was obtained from poly(furfuryl alcohol) pyrolysis under argon atmosphere at 900 °C. Hollow carbon spheres were synthesized as described by Zarbin *et al.* [16] and graphite (Fluka, granulometry ~ 100 µm) was used as received. These samples will be designated as C_{xxx}, where the Xxx subscript applies for hollow carbon (Hol), vitreous (Vit) and graphite (Gra), respectively.

The electrode materials for the ECs were prepared as on the following: 0.50 mL of a 2.0 mol L⁻¹ sodium polyphosphate (NaPP) and 1.00 mL of a 1.0 mol L⁻¹ Al(NO₃)₃ aqueous solutions were added at room temperature. The sample was kept under stirring and 0.10 g of carbon (graphite, vitreous or hollow) was added, which was followed by the addition of 0.50 mL of a 1.0 mol L⁻¹ Fe(NO₃)₃ solution. The resulting gel was stirred for 1 h and, finally, 0.50 mL of a 5.0 mol L⁻¹ NaH₂PO₄ solution was added. The resulting composite material was centrifugated at 11,150 × g for 20 min and the solid fraction was washed with distilled water and stored in closed vials.

A similar procedure was carried out with the addition of 50.0 µL of distilled aniline to the NaPP solution. The samples were labeled C_{xxx}/PAni. In all cases, the resulting samples are moldable gels which can be processed into self standing films.

The composites (0.30 mm layers) were deposited in FTO glasses. The devices were symmetric; a filter paper soaked with a 5.0 mol L⁻¹ NaH₂PO₄ solution was placed between two pieces of FTO glasses covered with the composite film.

All capacitors were characterized by impedance spectroscopy (IS), in the 1 MHz to 10 mHz frequency range and chronopotentiometry under $j = 1.3 \text{ mA/cm}^2$ and $U = 1.0 \text{ V}$. The measurements were performed in an Autolab-Echochimie PGSTAT 30 potentiostat–galvanostat. The capacitance was calculated using Eq. (1) from IS measurements, where f stands for the frequency at the imaginary impedance, $-Z''$. One can obtain the specific capacitance dividing C by the volume of the device [19]:

$$C = \frac{1}{2\pi f(-Z'')} \quad (1)$$

From galvanostatic charge/discharge cycling, the capacitances were calculated from [20]

$$C = \frac{j \cdot A \cdot t}{U} \quad (2)$$

where j is the charging current density, A the contact area of the current collector, t is the discharge time and U , the voltage, which ranged from 0.0 to 1.0 V.

3. Results and discussion

The Nyquist plots for the devices assembled with C_{Gra} and C_{Sph} composites are showed in Fig. 1. All samples presented a capacitive behavior as depicted by the linear portion of the Nyquist plots at low frequencies. C_{xxx}/PAni showed higher capacitances, due the pseudocapacitance impaired by the conducting polymer [21,5]. As can be seen in Fig. 1, the semicircles in high frequency are smaller in samples with C_{Sph} then in samples with graphite and they are related to cell internal resistance [22].

Galvanostatic charge/discharge curves, showed in Fig. 2, corroborated the IS results. Longer charge/discharge times were observed for samples containing polyaniline, hence, higher capacitances were calculated. In addition, aluminum/iron PP gels present a strong interface polarization [23], which, along with the internal cell resistance, also contributes to the shape of charge/discharge curves [24,5].

The results are summarized in Table 1, where the specific capacitance values obtained from impedance spectroscopy (IS) and

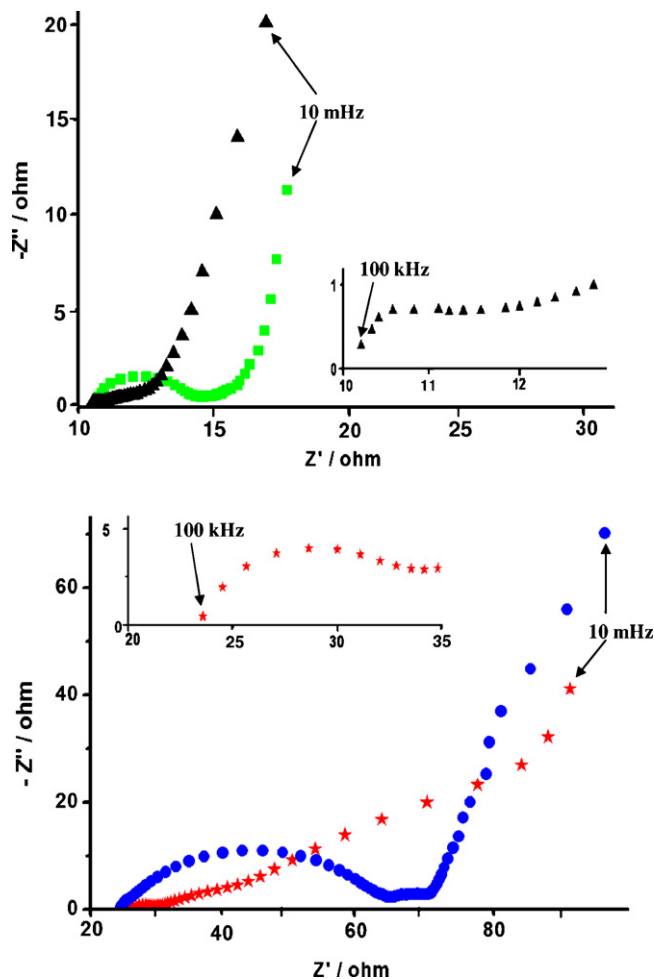


Fig. 1. Nyquist plots for the ECs (●: C_{Gra}; ★: C_{Gra}/PAni; ▲: C_{Sph}; ■: C_{Sph}/PAni).

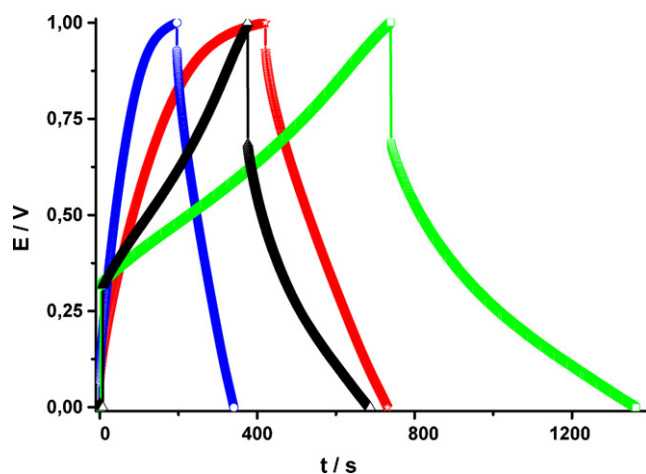


Fig. 2. Charge/discharge curves for the capacitor with graphite. Current density = 1.3 mA/cm² (●: C_{Gra}; ★: C_{Gra}/PAni; ▲: C_{Sph}; ■: C_{Sph}/PAni).

Table 1

Specific capacitances calculated from impedance spectroscopy (IS) and charge/discharge (C/D) measurements, in F cm⁻³.

	C _{Gra}	C _{Gra} /PAni	C _{Vit}	C _{Vit} /PAni	C _{Hol}	C _{Hol} /PAni
IS	4.0	7.0	2.3	4.5	15.0	27.0
C/D	4.0	7.0	4.0	5.7	12.0	25.0

charge–discharge (C/D) measurements are presented. There is a very good agreement of the capacitance values estimated from both methods.

The specific capacitance was also calculated referring to the total mass of the two electrodes: C_{Gra} : 2.1 F g^{-1} , $C_{\text{Gra/PAni}}$: 3.7 F g^{-1} , C_{Vit} : 1.2 F g^{-1} , $C_{\text{Vit/PAni}}$: 2.4 F g^{-1} , C_{Sph} : 7.9 F g^{-1} and $C_{\text{Sph/PAni}}$: 14.3 F g^{-1} from IS data. These capacitances are within the range of some commercial devices [25].

PCs presented higher values of specific capacitance than EDLCs in all cases. This can be understood if one considers that PAni can achieve various oxidation states, hence leading to a higher accumulation of energy than an EDLC [21], which properties result from electrolyte/electrode interfacial surface.

Regarding to the carbonaceous materials, there are several issues to be considered in order to explain their effect in the electrical properties such as surface area, pore size, conductivity, and the carbon/electrolyte compatibility [26]. An increase in the surface area usually results in higher capacitance values [27]. The surface areas measured by N_2 absorption isotherms were C_{Hol} : $730.0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, C_{Gra} : $6.4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, and C_{Vit} : $598.0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Mean pore sizes are 5.8, 10.2 and 1.8 nm for C_{Hol} , C_{Gra} and C_{Vit} , respectively.

Finally, the PP gel acts as an electroactive binder which provide good mechanical properties to the electrodes. Electrodes, 0.30 mm thick, were used, so the devices can be fabricated combining strength and flexibility, which are problematic when only carbon is used as electrode [28]. In addition, the polyphosphate gel is an environmental friendly inorganic aqueous-based matrix, which is very desirable nowadays.

4. Conclusion

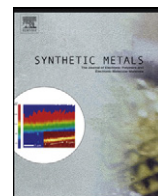
We showed that polyphosphate-based gels can be used as matrixes to host carbonaceous materials and conducting polymers suitable to assemble electrochemical capacitors. Aniline polymerization is conducted simultaneously with the gel formation and its addition greatly improve the capacitances.

Acknowledgments

The authors are grateful for Prof. Marcelo Navarro, and Brazilian funding agencies CNPq, CAPES/PROCAD, and Brazilian Network on Carbon Nanotubes (CNPq/MCT).

References

- [1] M. Winter, R.J. Brodd, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4245.
- [2] A. Burke, *J. Power Sources* 91 (2000) 37.
- [3] J.R. Miller, P. Simon, *Science* 231 (2008) 651.
- [4] P. Simon, Y. Gogotsi, *Nat. Mater.* 7 (2008) 845.
- [5] C. Arbizzani, M. Mastragostino, F. Soavi, *J. Power Sources* 100 (2001) 164.
- [6] V.R. Gonçalves, M.P. Massafra, T.M. Benedetti, D.G. Moore, S.C. Torresi, R.M. Torresi, *J. Braz. Chem. Soc.* 20 (2009) 663.
- [7] K.S. Ryu, Y.G. Lee, K.M. Kim, Y.J. Park, Y.S. Hong, X. Wu, M.G. Kang, N.G. Park, R.Y. Song, J.M. Ko, *Synth. Met.* 153 (2005) 89.
- [8] P. Sivaraman, S.K. Rath, V.R. Hande, A.P. Thakur, M. Patri, A.B. Samui, *Synth. Met.* 156 (2006) 1057.
- [9] E.G. Castro, A.J.G. Zarbin, H. Oliveira, A. Galembeck, *Synth. Met.* 146 (2004) 57.
- [10] H.J. Liu, W.J. Cui, L.H. Jin, C.X. Wang, Y.Y. Xia, *J. Mater. Chem.* 16 (2009) 3661.
- [11] E. Frackowiak, F. Béguin, *Carbon* 39 (2001) 937.
- [12] E. Frackowiak, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 1774.
- [13] S. Lee, T.R. Kim, A.A. Ogale, M.S. Kim, *Synth. Met.* 157 (2007) 644.
- [14] D. Hulicova-Jurcakova, M. Seredych, G.Q. Lu, N.K.A.C. Kodiweera, P.E. Stallworth, S. Greenbaum, T.J. Bandosz, *Carbon* 47 (2009) 1576.
- [15] P.J.F. Harris, *Crit. Rev. Solid State* 30 (2005) 235.
- [16] C.A. Filho, A.J.G. Zarbin, *Carbon* 44 (2006) 2869.
- [17] E.C.O. Lima, F. Galembeck, *J. Colloid Interface Sci.* 166 (1994) 309.
- [18] L.G. Mendes, A. Galembeck, M. Engelsberg, F.B. Diniz, *Colloid Surface A* 281 (2006) 99.
- [19] E. Barsoukov, J.R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy, Theory, Experiment and Applications*, 2nd ed., Wiley-Interscience, New Jersey, 2005.
- [20] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, 2nd ed., John Wiley, New York, 2001.
- [21] Yu.M. Volffkovich, T.M. Serdyuk, *Russ. J. Electrochem.* 38 (2002) 935.
- [22] D. Kalpana, N.G. Renganathan, S. Pitchumani, *J. Power Sources* 157 (2006) 621.
- [23] R.J. de Oliveira, *Materiais híbridos de polifosfatos: fotoquímica, caracterização (di)elétrica e sua utilização em capacitores eletroquímicos*, M.Sc. dissertation, UFPE, Recife, 2008.
- [24] P. Staiti, F. Lufrano, *Electrochim. Acta* 53 (2007) 710.
- [25] A. Chu, P. Braatz, *J. Power Sources* 112 (2002) 236.
- [26] K. Kierzek, E. Frackowiak, G. Lota, G. Gryglewicz, Machnikowski, *J. Electrochim. Acta* 49 (2004) 515.
- [27] J. Yang, Y. Liu, X. Chen, Z. Hu, G. Zhao, *Acta Phys.-Chim. Sin.* 24 (2008) 13.
- [28] A. Lewandowski, M. Zajder, E. Frackowiak, F. Béguin, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 2777.



Synthesis, characterization and magnetic properties of polyaniline-magnetite nanocomposites

A.C.V. de Araújo^a, R.J. de Oliveira^a, S. Alves Júnior^a, A.R. Rodrigues^b, F.L.A. Machado^b,
F.A.O. Cabral^c, W.M. de Azevedo^{a,*}

^a Departamento de Química Fundamental, CCEN, Universidade Federal de Pernambuco, Cidade Universitária, 50670-901 Recife/PE, Brazil

^b Departamento de Física, CCEN, Universidade Federal de Pernambuco, Cidade Universitária, 50670-901 Recife/PE, Brazil

^c Departamento de Física Teórica e Experimental, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 16 September 2009

Received in revised form

22 December 2009

Accepted 5 January 2010

Available online 2 February 2010

Keywords:

Polyaniline

Iron oxide

Nanoparticles

Nanocomposites

ABSTRACT

In this work we report a new and straightforward method to prepare the polyaniline-magnetite nanocomposite PANI-Fe₃O₄. The method utilizes Fe₃O₄ nanoparticles as the oxidizing agent assisted by UV light to synthesize PANI-Fe₃O₄ magnetic nanocomposite. FTIR and XRD analyses confirm that polyaniline has been obtained in the emeraldine salt form and that the mean diameter of the Fe₃O₄ nanoparticles before synthesis was of the order of 25 nm; for the PANI-Fe₃O₄ nanocomposite in HCl after 4 h of reaction, the mean diameters were of the order of 11 nm. Also, ferroxylite was detected as a secondary phase for the nanocomposite. The *dc* conductivity results for the pure magnetite were about $2.4 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$, while the nanocomposites were of the order of $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$, confirming the increase in conductivity with the increasing amount of PANI. The magnetic measurements showed ferromagnetic behavior for the nanoparticles, with high-saturated magnetization ($M_s = 74.30 \text{ emu g}^{-1}$) and a coercive force of 93.40 Oe. In addition, it was observed that the saturated magnetization for the nanocomposite strongly depends on the reaction time under UV irradiation.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Conducting polymers and magnetic nanoparticles composite materials have attracted considerable attention of the scientific community nowadays, and the reason for that seems to be the fact that these materials present high potential of technological applications in several fields, such as electromagnetic interference shielding [1], rechargeable batteries [2], electrodes [3], corrosion protection coatings [4], localized hyperthermia [5], microwave absorption [6], gas separating membranes [7,8], sensors [9–14], microelectronic devices [15–17], and non-linear optical systems [18,19]. It is interesting to note that polymer-inorganic oxide composites with an organized structure provide a new functional hybrid between organic and inorganic materials [20,21] and their physical properties can be tailored as a function of the amount of the composite constituents. Among semiconducting polymers, polyaniline (PANI) has attracted particular interest due to the fact that it can be easily polymerized by chemical, electrochemical, photochemical [22–28] and more recently through extreme or non-classical conditions [29,30]. In addition, its electric conductivity can be reversibly controlled by changing the oxidation state

of the main chain or by protonating the imine nitrogen atoms [31].

Looking more specifically to hybrid composites with magnetic and electric properties, the first successful approach was published by Wan and Fan [32], who synthesized a nanocrystalline Fe_xO_y (14 nm) incorporated into chemically polymerized PANI. They found that the resulting composites have low room-temperature conductivity (10^{-4} to $10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$) and low coercive force ($H_C \approx 0$).

Since then, several articles showed that the structure and properties of these materials depend on the synthetic method, particle size and the particle-polymer interaction [33–41].

Until now, most synthetic methods used to prepare these composites are based on the precipitation of the magnetic particles in the presence of polymer dissolved in a suitable solvent such as NMP [42], or using an iron source (such as FeCl₃) as oxidizing agent for the aniline monomer followed by addition of an alkaline solution, such as KOH, NaOH, NH₄OH, to induce the precipitation of the nanoparticles together with the conducting polymer [43]. Another method uses magnetic nanoparticles synthesized in advance, together with aniline acid solution and a strong oxidant such as FeCl₃, or (NH₄)₂S₂O₈ [44].

In a recent work Alam et al. [45] synthesized PANI-Fe₃O₄ nanocomposites using a ferrofluid solution added dropwise to an acid chloride solution of aniline under stirring. By changing the temperature and the pH of the solution, they obtained nanocom-

* Corresponding author. Tel.: +55 81 2126 7448; fax: +55 81 2126 8440.

E-mail address: wma@ufpe.br (W.M. de Azevedo).

posites with conductivity in the order of $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ and saturation magnetization of 3.2 emu g^{-1} at 300 K.

In this work, we report the results of a new and straightforward method to prepare polyaniline-magnetite nanocomposite PANI- Fe_3O_4 , using Fe_3O_4 magnetic nanoparticles as oxidant agent assisted by UV irradiation. In this process no extra oxidant was necessary for the synthetic process. In order to establish the most efficient polymerization medium we carry out the composite synthesis in different acid medium such as hydrochloric, nitric and sulfuric acid assisted by UV irradiation [46].

This new synthetic method was found to be a straightforward, economic and fast way to obtain PANI- Fe_3O_4 magnetic and conducting nanocomposite.

2. Experimental methods

2.1. Materials

Aniline monomer ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ —Vetec, 99%) was double distilled under reduced pressure and stored at low temperature before use. Iron(II) sulfate heptahydrate ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ —Vetec, 99%), sodium hydroxide (NaOH —Riedel-de Haën, 99%), nitric acid (HNO_3 —Dinâmica, 65%), hydrochloric acid (HCl —Cinética, 36%), sulfuric acid (H_2SO_4 —Vetec, 98%) and acetonitrile (CH_3CN —Vetec, PA) were all of analytical reagent grade and used as received.

2.2. Synthesis

The Fe_3O_4 magnetic nanoparticles were obtained from a suspension of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ in water) under sonication, where a solution of NaOH (1.0 mol L^{-1}) was added. This mixture was left under ultrasound (40 or 593 kHz) for 1 h. After that a black magnetic precipitate (Fe_3O_4) was obtained. The precipitate was washed several times with hydrochloric acid solution (0.01 mol L^{-1}), centrifuged and then dried under rotoevaporation. To these nanoparticles an anilinium nitrate, chloride or sulfate solution (acid 1.0 mol L^{-1} , aniline 0.5 mol L^{-1} in water) was added, and was left under UV irradiation for 1, 2, 3 or 4 h; as the polymerization started the suspension became slight colored and finally turned into a dark green which indicates that aniline polymerization is taking place. The composite was centrifuged, washed with distilled water, acetonitrile and dried under vacuum. The same procedure was used for the other acid series.

2.3. Characterization

The morphology and particle size of the nanoparticles were characterized using a JEOL model JSM-5900 scanning electron microscope, a FEI Tecnai20 transmission electron microscope, and a Rigaku diffractometer model DMAX 2400, using $\text{Cu K}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$) at a scanning speed of 0.1° s^{-1} in the range of $2\theta = 15\text{--}80^\circ$ with a step 0.02° . The average crystallite size was estimated from the integral intensity of the X-ray diffraction peak maximum using the Scherrer equation (1):

$$D_c = \frac{k \times \lambda}{\alpha \times \cos \theta} \quad (1)$$

where k is the shape factor, λ is the X-ray wavelength (0.15418 nm), α is the full width at half-maximum expressed in unit of 2θ , and θ is the Bragg angle ($^\circ$).

The FTIR of the samples were analyzed on a Bruker model IFS-66 in the range of $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ using KBr pellets.

Thermogravimetric analysis (TGA) of the composite was performed on a Shimadzu thermogravimetric analyzer (model 50 WS), under a linear heating rate of $10^\circ \text{ C min}^{-1}$, in O_2 atmosphere.

The electrical conductivity of the samples was analyzed by using a frequency response analyzer (FRA) Autolab PGSTAT 30, where the powder samples were pressed in pellets of 12 mm of diameter under 600 kg for 3 min. The applied electrical potential was 20 mV in a frequency range of 10^{-2} to 10^6 Hz at room temperature and under vacuum.

From the impedance results the imaginary permittivity can be calculated using Eq. (2):

$$\varepsilon'' = \frac{Z'}{2\pi f \times C_0 \times (Z'^2 + Z''^2)} \quad (2)$$

where Z' and Z'' are the real and imaginary impedance, respectively, f is the frequency and C_0 is the geometric capacitance obtained in Eq. (3):

$$C_0 = \frac{\varepsilon_0 \times A}{d} \quad (3)$$

where ε_0 is the dielectric vacuum permittivity, A is the sample area, in this case was circular (πR^2) and d is the pellets thickness.

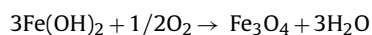
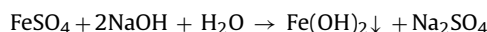
The conductivity can be obtained using Eq. (4):

$$\sigma' = 2\pi \times f \times \varepsilon_0 \times \varepsilon'' \quad (4)$$

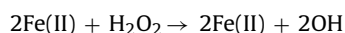
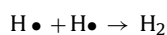
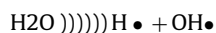
The magnetic hysteretic loops were measured from 5 K to room temperature using a homemade vibrating sample magnetometer.

3. Results and discussion

The overall reactions for the formation of Fe_3O_4 nanoparticles under the conditions of this work may be written as:



One possible mechanism for the oxidation of $\text{Fe}(\text{II})$ to $\text{Fe}(\text{III})$ and subsequent formation of Fe_3O_4 takes into account the radical species generated by the interaction of the ultrasound wave with the water molecule and formation of hydrogen peroxide, as summarized below [47].



As stated before, the reaction occurs in the presence of oxygen, hence the ultrasound may also promote the reaction:

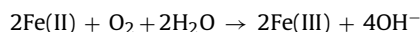


Fig. 1(I–III) shows a typical wide angle X-ray diffraction (XRD) patterns for pure Fe_3O_4 , PANI- Fe_3O_4 nanocomposites obtained as a function of the acid medium and the reaction time and for pure PANI. The diffraction peaks of the magnetic nanoparticles shows that the Fe_3O_4 sample is crystalline with characteristic reflections of the $Fd3m$ cubic spinel group, and average crystallite size (D_c), calculated using the Scherrer equation (1) and were estimated to be 25.4 nm.

Fig. 1(b–f) shows the XRD patterns for the nanocomposites PANI- Fe_3O_4 , synthesized in nitric, hydrochloric and sulfuric acid, for 1, 2, 3 and 4 h of the interaction with UV irradiation. The average crystallite sizes (D_c) shown in Table 1, allowed us to conclude that as the reaction continues the diameter of the magnetic nanoparticles decreases. This effect is more pronounced for the sample synthesized in HCl . After 4 h it is observed that D_c decreases to about

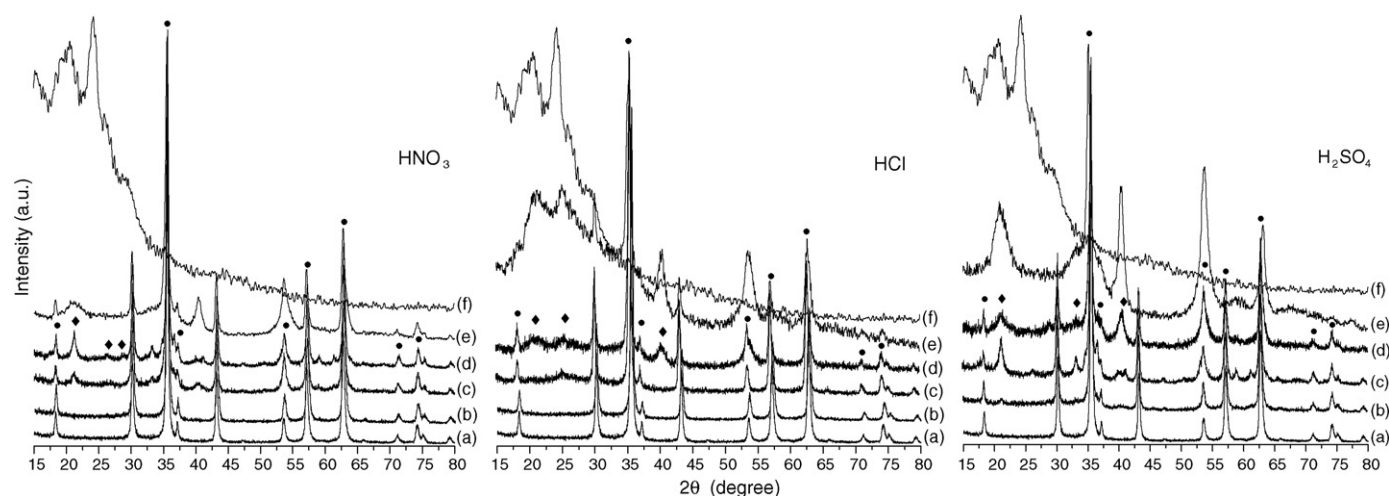


Fig. 1. XRD patterns where: (●) Fe_3O_4 and (◆) $\delta'\text{-FeOOH}$. (I)–(a) Pure Fe_3O_4 , PANI- Fe_3O_4 nanocomposites obtained with an acid aniline solution with nitric acid after 1 h (b), 2 h (c), 3 h (d), 4 h of UV irradiation (e) and pure PANI (f). (II)–(a) Pure Fe_3O_4 , PANI- Fe_3O_4 nanocomposites obtained with an acid aniline solution with hydrochloric acid after 1 h (b), 2 h (c), 3 h (d), 4 h of UV irradiation (e) and pure PANI (f). (III)–(a) Pure Fe_3O_4 , PANI- Fe_3O_4 nanocomposites obtained with an acid aniline solution with sulfuric acid after 1 h (b), 2 h (c), 3 h (d), 4 h of UV irradiation (e) and pure PANI (f).

Table 1

Average crystallite size obtained by XRD for the pure Fe_3O_4 and PANI- Fe_3O_4 nanocomposites after 1, 2, 3 and 4 h of UV irradiation.

Sample	Average crystallite size, D_c (nm)		
	$\text{HNO}_3/\text{aniline}$	$\text{HCl}/\text{aniline}$	$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{aniline}$
Pure Fe_3O_4	25.38	25.38	25.38
PANI- Fe_3O_4 1 h	24.20	24.31	26.00
PANI- Fe_3O_4 2 h	24.97	23.90	23.78
PANI- Fe_3O_4 3 h	25.15	24.20	22.59
PANI- Fe_3O_4 4 h	19.91	11.22	14.12

14 nm, and a new phase is formed. This phase may be assigned to feroxyhite ($\delta'\text{-FeOOH}$), according to the matched pattern of JCPDS 13-0087 [48].

The FTIR spectra for magnetite, polyaniline and the three PANI- Fe_3O_4 nanocomposite samples after 4 h of UV irradiation in the three different acidic media are shown in Fig. 2. The spectrum of pure magnetite presents a small peak around 3200 cm^{-1} charac-

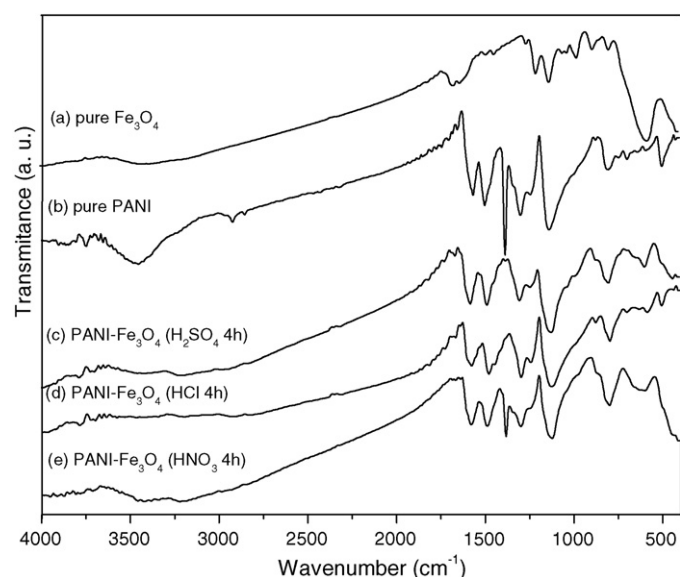


Fig. 2. FTIR spectra of pure Fe_3O_4 (a), pure PANI (b), and PANI- Fe_3O_4 nanocomposite after 4 h under UV irradiation in sulfuric (c), hydrochloric (d) and nitric acid (e).

teristic of the stretching O–H that can be attributed to the water molecule adsorbed onto the surface, and two peaks at 450 and 586 cm^{-1} that can be assigned to the stretching and torsional mode of Fe–O in Fe_3O_4 [48].

For pure PANI, the presence of benzenoid (NH–B–NH) and quinoid (NH–Q–NH) ring vibration modes observed at 1500 and 1574 cm^{-1} , respectively, characterize the oxidation state of emeraldine salt form of PANI. Two other modes observed at 1134 and 1382 cm^{-1} and one mode around 800 cm^{-1} can be assigned to the secondary aromatic amine C–N and out of plane deformation of C–H stretching modes, respectively. This result agrees with the literature results for polyaniline in the emeraldine salt form [41].

For PANI- Fe_3O_4 nanocomposites, the shoulder at 450 cm^{-1} shift to 460 cm^{-1} for the samples in sulfuric and nitric acids as the reaction continues. For all three samples, the band at 586 cm^{-1} loses intensity and shifts to about 620 cm^{-1} . This indicates a structural change during the polymerization process to feroxyhite [48] and agrees with our XRD results, which shown a new structural phase as the reaction time increases. In addition, the small shifts in the polymer vibrational modes around 1500 and 1600 cm^{-1} can be attributed to the interaction between the polymer and the magnetic particles [49].

Fig. 3(a) shows an SEM image for Fe_3O_4 nanoparticles. This sample presents a spherical morphology with an average diameter around 56 nm . This large value compared with our XRD results indicates the formation of microclusters of magnetite nanoparticles. Fig. 3(b) shows spherical particles of PANI- Fe_3O_4 of much larger sizes (500 nm), suggesting that in the polymerization process PANI may be forming a polymeric matrix in which the magnetite nanoparticles are dispersed. The TEM image for the pure magnetite (Fig. 4) shows crystalline nanoparticles with sizes around 20 nm , which are similar to the crystallite sizes D_c estimated by XRD.

Fig. 5 shows TGA results for pure Fe_3O_4 and PANI- Fe_3O_4 nanocomposites synthesized in HCl, under 1, 2, 3 and 4 h UV irradiation. The first step ($50\text{--}100^\circ\text{C}$) indicates the loss of water in the composite. The second weight loss, which occurs between 150 and 300°C , may be attributed to the loss of more tightly bound water in the oxide matrix; in the case of the composites, this second step may also be related to loss of acid dopant or volatile elements bound to the PANI chain. The third step that occurs at 440°C , corresponds to oxidative degradation of polyaniline in oxygen atmosphere. The results show the increasing amount of PANI in the nanocomposite. Similar TGA results were seen with the other acids (Table 2).

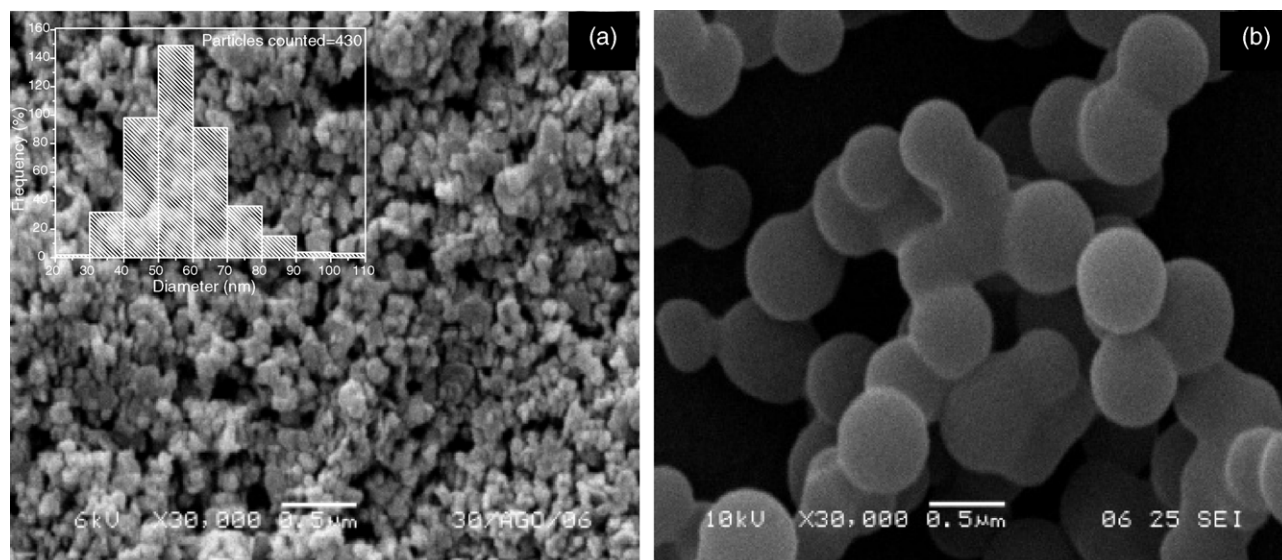


Fig. 3. SEM images of Fe_3O_4 before (a) and after (b) aniline addition.

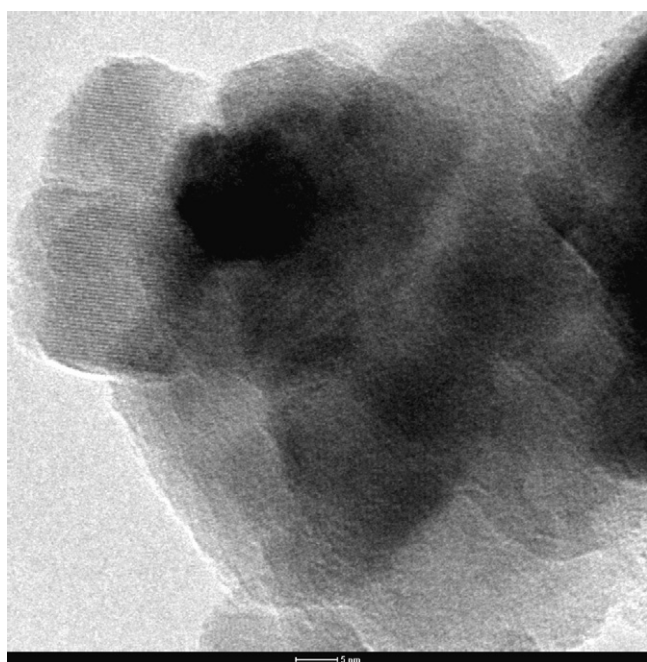


Fig. 4. TEM image of pure Fe_3O_4 nanoparticles.

Fig. 6 shows *ac* conductivity measurements as a function of the frequency, obtained for pure Fe_3O_4 and the PANI- Fe_3O_4 nanocomposites synthesized in HCl after 1, 2, 3 and 4 h of UV irradiation, respectively. All samples present a conductivity plateau at low frequency, which can be attributed to the sample *dc* conductivity.

Table 2

Thermogravimetric analysis results: weight loss from room temperature to 450 °C for all three nanocomposite series.

Sample	Weight loss from room temperature to 450 °C (%)		
	HNO_3 /aniline	HCl/aniline	H_2SO_4 /aniline
PANI- Fe_3O_4 1 h	11	11	14
PANI- Fe_3O_4 2 h	15	19	28
PANI- Fe_3O_4 3 h	19	19	33
PANI- Fe_3O_4 4 h	22	26	41

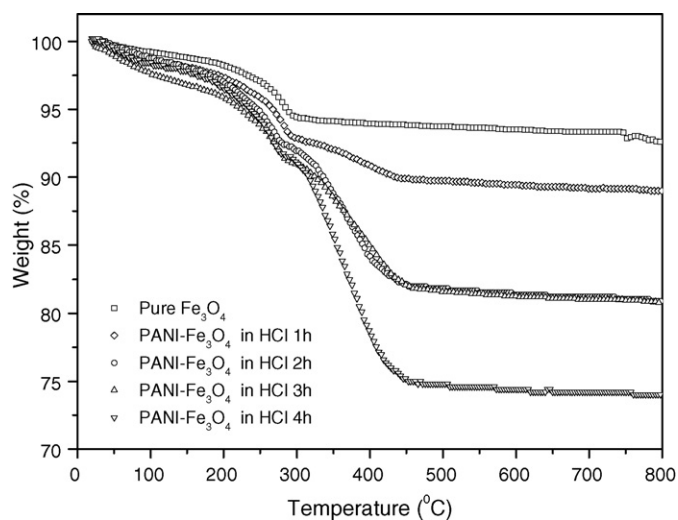


Fig. 5. TGA results, for pure Fe_3O_4 and PANI- Fe_3O_4 nanocomposites synthesized in HCl, under 1, 2, 3 and 4 h UV irradiation.

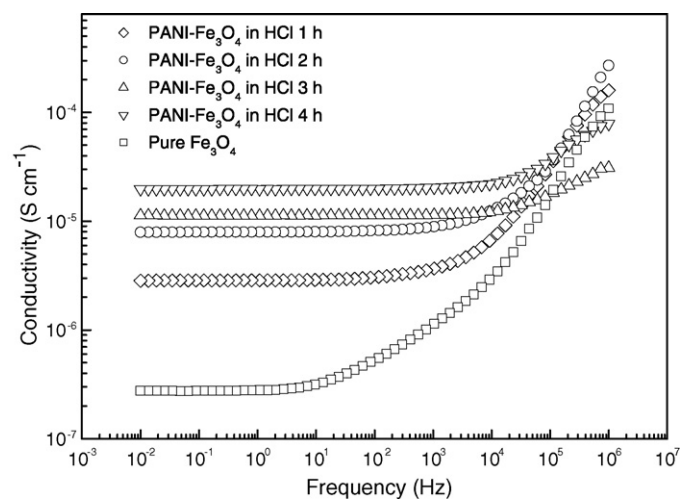


Fig. 6. *ac* conductivity versus frequency curves, for pure Fe_3O_4 and PANI- Fe_3O_4 nanocomposites synthesized in HCl, under 1, 2, 3 and 4 h UV irradiation.

Table 3
dc conductivity values for the pure Fe₃O₄ and PANI-Fe₃O₄ nanocomposites.

Sample	Conductivity (S cm ⁻¹)
Pure Fe ₃ O ₄	2.76×10^{-7}
PANI-Fe ₃ O ₄ 1 h	2.86×10^{-6}
PANI-Fe ₃ O ₄ 2 h	7.96×10^{-6}
PANI-Fe ₃ O ₄ 3 h	1.13×10^{-5}
PANI-Fe ₃ O ₄ 4 h	1.98×10^{-5}

Table 4
Values of M_s (emu g⁻¹) for the samples synthesized with anilinium nitrate, chloride and sulfate, under 1, 2, 3 and 4 h of synthesis under UV irradiation.

Sample	M_s (1 h)	M_s (2 h)	M_s (3 h)	M_s (4 h)
Fe ₃ O ₄ -PANI in HNO ₃	61.18	43.21	18.63	34.64
Fe ₃ O ₄ -PANI in HCl	74.12	25.49	19.34	22.47
Fe ₃ O ₄ -PANI in H ₂ SO ₄	41.68	22.23	35.56	1.91

ity, the conductivity that is independent of the applied frequency. For the nanocomposites, the dc conductivity presents a tenfold increase with the time of exposure to the UV irradiation. This can be attributed to the increasing amount of PANI in the composites leading to a more conductive material, as shown in the TGA results (Fig. 5).

Furthermore, a dispersive regime of the conductivity occurs for all samples at higher frequencies, which can be attributed to the hopping of charge carriers [50]. The hopping in iron oxide occurs between Fe²⁺ and Fe³⁺ sites, while for PANI, it occurs between regions of high conductivity inside the semiconducting PANI matrix. These “metallic” islands are the result of a more localized doping process of PANI, according to results observed by Faria et al. [51], which proposed the hopping of electrons between these islands. Also, the increase of the frequency region where the dc conductivity occurs in the samples with more PANI can be related to a higher number of long range pathways of conductivity in the material. Faria et al. also showed that the conductivity of PANI thin films depends on its degree of doping, presenting intrinsic values of the conductivity in the same order of magnitude of the ones obtained in this work, excluding interferences such as water.

From these results, the dc conductivity values can be extracted. These values are presented in Table 3, and are in good agreement with the ones found in the literature [42,43,51,52]. The nanocomposite synthesized after 4 h presents conductivities almost 100 times higher than pure magnetite.

Fig. 7 shows the magnetization (M) versus the applied magnetic field (H) for the Fe₃O₄ nanoparticles at room temperature. This curve exhibits the hysteresis loops evidencing the ferromagnetic behavior with saturation magnetization (M_s), remanent magnetization (M_r) and coercive force (H_c) estimated at 76.54 emu g⁻¹,

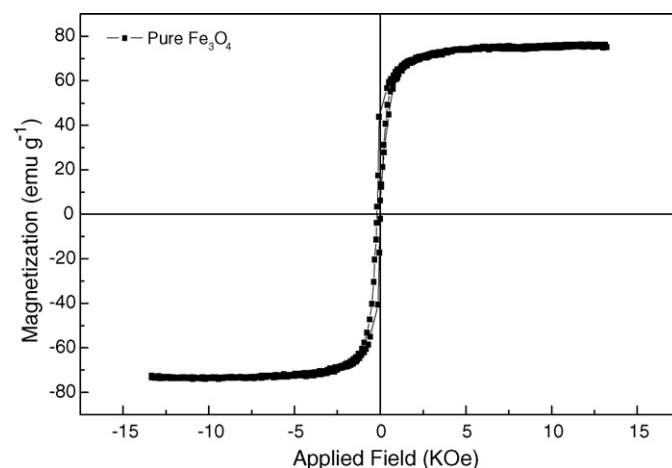


Fig. 7. Dependence of magnetization on the applied magnetic field at room temperature for pure Fe₃O₄.

17.41 emu g⁻¹ and 0.04 kOe, respectively. The saturation magnetization is higher than that reported by Apesteguy and Jacobo [41] (about 60.00 emu g⁻¹) and, as expected, lower than bulk magnetite (approximately 90 emu g⁻¹) [53]. That can be explained by the presence of defects in the particle surfaces that can decrease the magnetization.

Table 4 and Fig. 8 show that the saturation magnetization tends to decrease with the increase of the reaction time. This can be explained by the fact that increasing the reaction time causes a decrease in the relative amount of magnetite in the composite, as shown by the TGA results (Fig. 5).

For the samples synthesized with HNO₃ and HCl, the samples with 4 h of UV irradiation present M_s values higher than the one irradiated for 3 h. This could be associated with the appearance of a second crystalline phase, as suggested by the XRD (Fig. 1). For H₂SO₄, this behavior happens earlier: the samples with 3 h of irradiation present M_s higher than 2 h, followed by a fast decrease of M_s . The explanation for that behavior may be the fact that the oxides are less stable in such medium. The second phase is probably ferroxihite (δ' -FeOOH), which is ferrimagnetic and for that reason may explain the M_s increase [48]. In that case there will be a super exchange interaction between Fe atoms, via oxygen atoms, bringing to an antiparallel orientation of spins whose moments are dissimilar, resulting in a material with a net magnetic moment [54]. Its growth would be the cause of the M_s increase for samples with 4 h treatment synthesized with HNO₃ and HCl and 3 h treatment with H₂SO₄. For this last one the prolongation of the treatment consumes the two phases and the magnetization has considerable decreases.

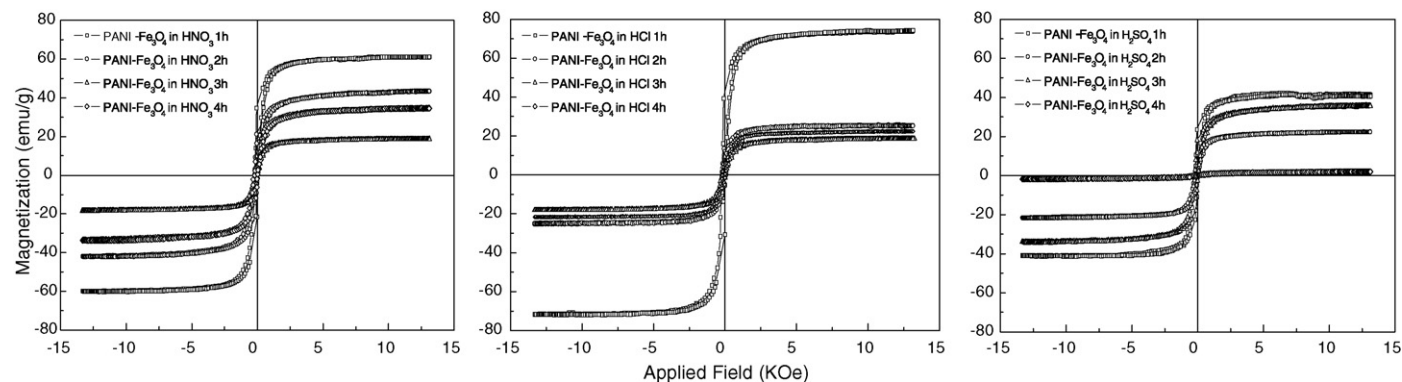


Fig. 8. Dependence of magnetization on the applied magnetic field at room temperature for PANI-Fe₃O₄ nanocomposites obtained with an acid aniline solution with nitric (a), hydrochloric (b) and sulfuric (c) acid, after 1, 2, 3 and 4 h of UV irradiation, respectively.

4. Conclusions

In this work we have successfully prepared polyaniline-magnetite nanocomposite through a new process, which uses iron oxide nanoparticles assisted by UV light as oxidizing agent for aniline polymerization. FTIR analysis confirms that polyaniline has been obtained in the emeraldine salt form. From XRD we found that the mean diameter of the Fe_3O_4 crystallites in the nanoparticles before synthesis was of the order of 25 nm and it decreased as the composite PANI- Fe_3O_4 was formed. Also, a new magnetic phase, probably ferroxhyte, was detected as a secondary phase in the nanocomposite. The *ac* conductivity measurements showed that the nanocomposites presents conductivity of the order of $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$, two orders of magnitude higher than pure Fe_3O_4 , confirming the increase in conductivity with the increasing amount of PANI. This increase in the conductivity is due to the long range pathways of conductivity created by polyaniline. The magnetic measurements showed ferromagnetic behavior for the nanocomposite, with high-saturated magnetization ($M_S = 74.30 \text{ emu g}^{-1}$) and a coercive force of 93.40 Oe. In addition, we observed that the saturated magnetization for the nanocomposite strongly depends on the reaction time under UV irradiation.

Acknowledgments

The authors wish to acknowledge financial support from the Brazilian agency CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico). We also thank Eliete Barros (DQF-UFPE) for the FTIR measurements, Francisco Rangel (DF-UFPE) for the SEM images, João Carlos César de Albuquerque (DF-UFPE) for XRD, Prof. Marcelo Navarro for the use of the potentiostat and Eduardo Falcão for useful discussions.

References

- [1] T. Mäkelä, S. Pienimäa, T. Taka, S. Jussila, H. Isolato, *Synth. Met.* 85 (1997) 1335.
- [2] S. Kuwabata, S. Masui, H. Yoneyama, *Electrochim. Acta* 44 (1999) 4593.
- [3] J.M.G. Laranjeira, W.M. Azevedo, M.C.V. Araújo, *Anal. Lett.* 30 (1997) 2189.
- [4] N. Ahmad, A.G. MacDiarmid, *Synth. Met.* 78 (1996) 103.
- [5] D.-L. Zhao, H.-L. Zhang, X.-W. Zeng, Q.-S. Xia, J.-T. Tang, *Biomed. Mater.* 1 (2006) 198.
- [6] T.L. Rose, S.D. Antonio, M.H. Jillson, A.B. Kron, R. Suresh, F. Wang, *Synth. Met.* 85 (1997) 1439.
- [7] M.R. Anderson, B.R. Mattes, H. Reiss, R.B. Kaner, *Synth. Met.* 41 (1991) 1151.
- [8] B.R. Mattes, M.R. Anderson, J.A. Conklin, H. Reiss, R.B. Kaner, *Synth. Met.* 57 (1993) 3655.
- [9] M.E.G. Lyons, C.H. Lyons, C. Fitzgerald, P.N. Bartlett, *J. Electroanal. Chem.* 365 (1994) 29.
- [10] W.M. de Azevedo, A.P. Pacheco, E.S. Araújo, *Mater. Charact.* 50 (2003) 245.
- [11] R.A.L. Coelho, G.M.P. Santos, P.H.S. Azevedo, G.A. Jaques, W.M. de Azevedo, L.B. Carvalho Jr., *J. Biomed. Mater. Res.* 56 (2001) 257.
- [12] W.M. de Azevedo, A.P. Lima, E.S. Araújo, *Radiat. Prot. Dosim.* 84 (1999) 77.
- [13] A.H. Parente, E.T.A. Marques, E.H.M. Melo Jr., J.L. Lima, W.M. de Azevedo, F.B. Diniz, *Appl. Biochem. Biotechnol.* 37 (1992) 267.
- [14] F.B. Diniz, K.C.S. de Freitas, W.M. de Azevedo, *Electrochem. Commun.* 1 (1999) 271.
- [15] M.S. Wrighton, *Science* 231 (1986) 32.
- [16] J.M.G. Laranjeiras, H.J. Khoury, W.M. de Azevedo, E.F. da Silva Jr., E.A. Vasconcelos, *Radiat. Prot. Dosim.* 101 (2002) 85.
- [17] J.M.G. Laranjeiras, H.J. Khoury, W.M. de Azevedo, E.F. da Silva Jr., E.A. Vasconcelos, *Appl. Surf. Sci.* 190 (2002) 390.
- [18] X.G. Peng, Y. Zhang, J. Yang, B. Zou, P.L. Xia, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 3412.
- [19] G.S. Maciel, C.B. de Araujo, R.R.B. Correia, W.M. de Azevedo, *Opt. Commun.* 157 (1998) 187.
- [20] E.H.L. Falcão, W.M. de Azevedo, *Synth. Met.* 128 (2002) 149.
- [21] S. Yoshimoto, F. Ohashi, T. Kameyama, *Macromol. Rapid. Commun.* 25 (2004) 1687.
- [22] A.G. MacDiarmid, J.C. Chiang, M. Halpern, W.S. Huang, S.L. Mu, N.L.D. Somasiri, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 121 (1985) 173.
- [23] E.M. Geniès, A. Boyler, M. Lapkowsky, C. Tsintavis, *Synth. Met.* 36 (1990) 139.
- [24] N. Kobayashi, K. Teshima, R. Hirohashi, *J. Mater. Chem.* 8 (3) (1998) 497.
- [25] S. Uemura, K. Teshima, S. Tokuda, N. Kobayashi, R. Hirohashi, *Synth. Met.* 101 (1999) 701.
- [26] R.A. de Barros, W.M. de Azevedo, F.M. de Aguiar, *Mater. Charact.* 50 (2003) 131.
- [27] R.A. de Barros, C.R. Martins, W.M. de Azevedo, *Synth. Met.* 155 (2005) 35.
- [28] A.C.R. Martins, G.C. do Nascimento, W.M. de Azevedo, *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 7413.
- [29] W.M. de Azevedo, R.A. de Barros, E.F. da Silva Jr., *J. Mater. Sci.* 43 (2008) 1400.
- [30] R.A. de Barros, W.M. de Azevedo, *Synth. Met.* 158 (2008) 922.
- [31] M.S. Silverstein, H. Tai, A. Sergienko, Y. Lumelsky, S. Pavlovsky, *Polymer* 46 (2005) 6682.
- [32] M.X. Wan, J.H. Fan, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 36 (1998) 2749.
- [33] Y. Wu, S. Xing, S. Jing, T. Zhou, C. Zhao, *e-Polymers* 103 (2007) 1.
- [34] M.X. Wan, J. Li, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 36 (1998) 2799.
- [35] B.Z. Tang, Y. Geng, J.W.Y. Lam, B. Li, X. Jing, X. Wang, F. Wang, A.B. Pakhomov, X.X. Zhang, *Chem. Mater.* 11 (1999) 1581.
- [36] V. Pokhodenko, V.A. Krylov, Y.I. Kurys, O.Y. Posudievsky, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 905.
- [37] J. Deng, X. Ding, W. Zhang, Y. Peng, J. Wang, X. Long, P. Li, A.S.C. Chan, *Polymer* 43 (2002) 2179.
- [38] J. Deng, C. He, Y. Peng, J. Wang, X. Long, P. Li, A.S.C. Chan, *Synth. Met.* 139 (2003) 295.
- [39] Q.L. Yang, J. Zhai, L. Feng, Y.L. Song, M.X. Wan, L. Jiang, W.G. Xu, Q.S. Li, *Synth. Met.* 135–136 (2003) 819.
- [40] W.Y. Xue, K. Fang, H. Qiu, J. Li, W. Mao, *Synth. Met.* 156 (2006) 506.
- [41] J.C. Apesteguy, S.E. Jacobo, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 7062.
- [42] M. Wan, W. Zhou, J. Li, *Synth. Met.* 78 (1996) 27.
- [43] J.C. Apesteguy, S.E. Jacobo, *Physica B* 354 (2004) 224.
- [44] H. Xia, D. Cheng, C. Xiao, H.S.-O. Chan, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 4161.
- [45] J. Alam, U. Riaz, S. Ahmad, *J. Magn. Magn. Mater.* 314 (2007) 93.
- [46] A.C.V. de Araújo, S. Alves Jr., W.M. de Azevedo, *Adv. Sci. Technol.* 54 (2008) 325.
- [47] R. Vijayakumar, Yu. Koltypin, I. Felner, A. Gedanken, *Mater. Sci. Eng. A* A286 (2000) 101.
- [48] R.M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*, 2nd ed., Wiley-VCH, 1998, pp. 4, 141, 142, 175, 176.
- [49] S. Wei, Y. Zhu, Y. Zhang, J. Xu, *React. Funct. Polym.* 66 (2006) 1272.
- [50] J.C. Dyre, *J. Appl. Phys.* 64 (1988) 2456.
- [51] R.F. Bianchi, G.F. Leal Ferreira, C.M. Lepienski, R.M. Faria, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 4602.
- [52] K.R. Reddy, K.P. Lee, A.I. Gopalan, *Colloids Surf. A* 320 (2008) 49.
- [53] S. Chikazumi, *Physics of Magnetism*, Wiley-VCH, New York, 1964, p. 100.
- [54] C.B. Kooch, C.A. Oxborrow, S. Morup, M.B. Madsen, *Phys. Chem. Miner.* 22 (1995) 333.