

INVESTIGAÇÃO DA PRIMEIRA E SEGUNDA CMC DE SURFACTANTES UTILIZADOS NA SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE OURO.

Sendy M. S. do Nascimento^{1*}, Marcelo L. Lyra², Italo N. de Oliveira³

1. Estudante de IC do GLAP do Instituto de Física da UFAL
2. Pesquisador e professor do GFTC do Instituto de Física da UFAL / Orientador
3. Pesquisador e professor do GLAP do Instituto de Física da UFAL

Resumo:

Atualmente a pesquisa em nanomateriais vem crescendo, um ponto importante é o controle morfológico. As aplicações são diversas, desde a indústria médico-farmacêutica, utilizados em sistema de transporte e liberação de fármaco, até a indústria eletrônica, utilizados para desenvolver circuitos e dispositivos nanométricos.

Diversos trabalhos foram realizados afim de compreender as características físico-químicas das nanopartículas, em especial as de ouro, com formatos distintos. Mostra-se que uma grande variedade de formatos para essas nanopartículas podem depender da mudança de surfactantes no processo de síntese. Contudo, não se compreende ainda como surfactantes produzem, no processo de síntese, nanopartículas com formas diferentes.

Estudamos as concentrações micelares críticas (CMC) dos surfactantes, investigamos como a estrutura química deste afeta na formação de micela, que age na síntese dos nanomateriais, e descrevemos como podemos caracterizar a CMC.

Palavras-chave: Surfactante; nanopartículas de ouro; CMC.

Apoio financeiro: CNPq/CAPES

Trabalho selecionado para a JNIC pela instituição: IF/UFAL

Introdução:

O avanço na tecnologia dos nanomateriais é muito importante e um dos objetivos principais é o controle na morfologia das nanopartículas [1]. As propriedades eletrônicas e ópticas de um material modificam-se significativamente ao reduzir suas dimensões para a escala nanométrica [2], favorecendo aplicações diversas e inovadoras.

A produção de nanopartículas envolve na utilização de um surfactante, que atua como agente estabilizante da morfologia das nanopartículas.

É possível definir o surfactante a partir da origem do seu nome: *surfactant*, do inglês, *surface active agent*, traduzindo, agente ativo de superfície, isto porque uma das principais atividades desta substância orgânica é alterar as propriedades de superfície de outro composto ao ser inserido.

Tem como característica marcante a anfifilicidade, sendo formada por uma região hidrofóbica e outra hidrofílica. Os surfactantes podem formar estruturas complicadas em solução, denominadas micelas, dependendo de sua concentração. Por conta do seu caráter anfifílico, os surfactantes apresentam a tendência de acumular-se em interfaces. Por isso, existe um enorme interesse na compreensão do processo de adsorção de surfactantes, visto que é possível induzir mudanças na reatividade química e biológica de certos sistemas por meio do controle de suas propriedades interfaciais [1].

Um dos principais pontos de investigação é a CMC que quantifica a "habilidade" do surfactante em formar as micelas. Na primeira CMC temos micelas esféricas enquanto a formação na segunda temos uma morfologia calamítica. É interessante notar que ao medirmos propriedades físicas que dependam da concentração, verifica-se a existência de uma inflexão numa faixa de concentração do surfactante identificando a CMC. Ou seja, a partir de uma certa concentração há uma evidente alteração em diversas propriedades físicas da solução por conta da formação de micelas.

Existem vários métodos para investigar o fenômeno de micelização descritos na literatura, alguns destes são: tensão superficial [10], condutividade elétrica [3], pressão osmótica, espalhamento de luz [4-5], técnicas de espectroscopia [6 – 8], fluorescência [9], entre outros.

Metodologia:

Com a finalidade de investigarmos a primeira e segunda concentração micelar crítica de vários surfactantes novos, sintetizados pelo Grupo de Catálises e

Reatividade do IQB/UFAL, selecionamos alguns experimentos sensíveis a formação de aglomerados e/ou alteração em propriedades físicas específicas.

Para confirmarmos o sucesso na identificação destas CMCs utilizamos como referência um surfactante muito utilizado e conhecido cujas CMCs são bem definidas: o CTAB, brometo de cetil trimetil amônio. Foram preparadas 17 amostras deste composto com diferentes concentrações de: $c = 0,0001 - 0,0230$ mol/L. Posteriormente, trabalhamos com outro surfactante: hidroxibutilamônio, ou HBA, cujas CMCs não são tão bem definidas.

Os experimentos escolhidos foram: tensiometria óptica, varredura Z e espectroscopia de fluorescência.

Para a tensiometria óptica utilizamos o aparato conhecido como goniômetro, que utiliza uma câmera CCD acoplada a uma placa de aquisição de dados, que possibilita a análise goniométrica da gota por meio de um software especializado e que pode ser ajustado a depender do método que se deseja para obtenção da tensão superficial da amostra [11], energia livre ou ângulo de contato.

O método utilizado foi o da gota pendente que consiste numa análise geométrica de uma gota suspensa, e a partir do software que utiliza a equação selecionada, neste caso Young-Laplace, para a obtenção da tensão superficial da amostra [3].

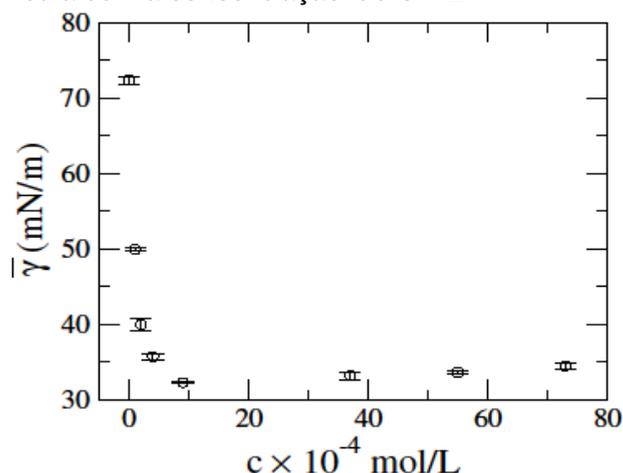
Para a varredura Z utiliza-se um arranjo experimental composto por um laser de feixe gaussiano, espelhos, divisores de feixes, detectores e íris. Esta técnica tem como base o princípio de distorção espacial do feixe, sendo possível estimar o índice de refração não linear de uma amostra a partir da relação entre a transmitância do feixe incidente observada num campo distante e a distorção de fase induzida no feixe ao passar pela amostra [12 - 18].

No experimento de fluorescência utiliza-se de um espectrofotômetro. Para tal, faz-se necessário um composto fluorescente, geralmente utiliza-se compostos orgânicos [19, 20]. Identificamos que o composto mais eficaz para análise da formação micelar é o pireno, este foi preparado separadamente e inserido em pequena quantidade nas diversas concentrações.

Resultados e Discussão:

Através do método da gota pendente do experimento de tensiometria óptica identificamos para o surfactante CTAB a primeira CMC.

Figura 1: Dependência da tensão superficial média com a concentração do CTAB.



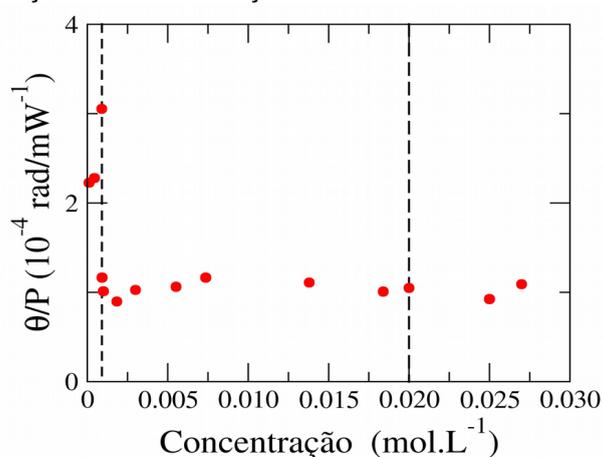
Fonte: Autor 2017.

Podemos observar claramente que a tensão superficial apresenta um comportamento não monotônico à medida que a concentração de CTAB aumenta, atingindo um valor mínimo em torno de $c = 9,0 \times 10^{-4}$ mol/L. Este valor está de acordo com o esperado, que é da ordem de $c = 1,0 \times 10^{-3}$ mol/L.

A partir do z-scan (varredura Z) extraímos dois parâmetros: o parâmetro Theta, que é proporcional a variação do índice de refração do material com a temperatura, e a difusividade térmica, que descreve como o calor se difunde através da amostra.

Na figura 2 observa-se que o parâmetro Theta identificou a primeira CMC do CTAB, observando a concordância com o método anterior.

Figura 2: Variação do parâmetro Theta em função da concentração do CTAB.

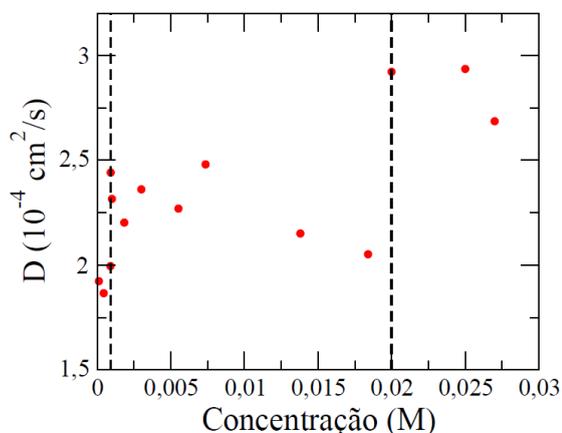


Fonte: Autor 2017.

Contudo no gráfico referente a difusividade térmica deste mesmo surfactante foi possível observar tanto a primeira CMC, também em concordância, quanto a segunda

CMC, dentro da faixa descrita na literatura para o CTAB.

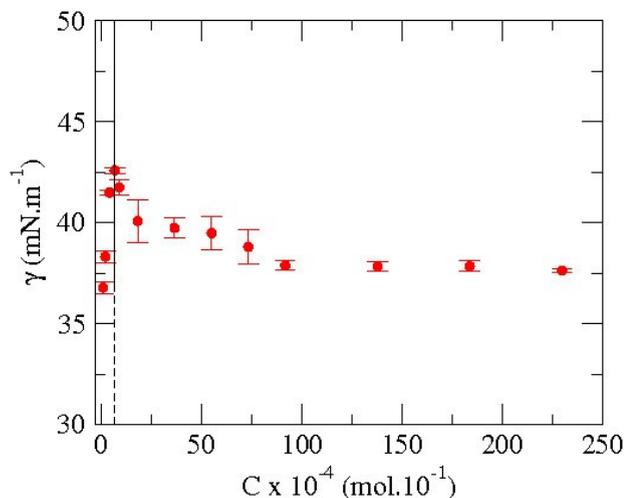
Figura 3: Dependência da difusividade térmica (em temperatura fixa) com a concentração do CTAB.



Fonte: Autor 2017.

Posteriormente, iniciamos os mesmos experimentos para o HBA, sintetizado pelo GcaR. E mais uma vez, através da tensiometria óptica, distinguimos a primeira CMC do composto.

Figura 4: Gráfico da variação média da tensão superficial em função da concentração molar do HBA.



Fonte: Autor 2017.

Conclusões:

A partir do conjunto de experimentos que selecionamos obtivemos bons resultados para a identificação das concentrações micelares críticas do surfactante teste, o CTAB e assim iniciamos nosso projeto com novos surfactantes de CMCs desconhecidas com a finalidade de observá-las para estudos

da relação entre estes e a morfologia das nanopartículas de ouro.

Referências bibliográficas

- [1] Clint, J. H. Surfactant Aggregation. Springer-Science (1992).
- [2] Bakshi, M. and Sachar S. Crystal Growth and Design. 8, 1713 (2008).
- [3] Fuguet, E., Rafollo, C., Roses, M. e Bosch, E. Anal. Chem. Acta. 548, 95 (2005).
- [4] Thevenot, C., Grassl, B., Bastiat, G. e Binana, W. Colloids Surf. 252, 105 (2005).
- [5] Reerink, H. J. Colloid Sci. 20, 217 (1965).
- [6] Roy, S., Mohanty, A., e Dey, J. Chem. Phys. Lett. 414, 27 (2005).
- [7] Somasundar, P., Turro, N. J. e Chandar, P. Colloids Surf. 20, 145 (1986).
- [8] Li, F., Li, G-Z., Wang, H-Q. e Xue, Q-J. Colloids Surf. 127, 89 (1997).
- [9] Shinitzky, S., Dianoux, A. C., Itler, C. e Weber, G. Biochemistry. 10, 2106 (1971).
- [10] Hernainz, F. e Caro, A. Colloids Surf. 196, 19 (2002).
- [11] Hansen, F. K. e Rodsrud, G. Journal of Colloid and Interface Science. 1, 141 (1991).
- [12] Sheik-Bahae, M.; Said, A. A.; Stryland, E. W. High-sensitivity, single-beam n₂ measurements. Optics Lett., v. 14, n. 17, p. 955, 1989.
- [13] Moran, M. J.; She, C.-Y.; Carman, R. L. Interferometric Measurements of the Nonlinear Refractive-Index Coefficient Relativeto CS, in Laser-System-Related Materials . IEEE J. Quant. Elect., v. 11, n. 6, p. 259, 1975.
- [14] Friberg, S. R.; Smith, P. W. Nonlinear Optical Glasses for Ultrafast Optical Switches . IEEE J. Quant. Elect., v. 23, n. 12, p. 2089–2094, 1987.
- [15] Adair, R.; Chase, L. L.; Payne, S. A. Nonlinear refractive-index measurements of glasses using three-wave frequency mixing . J. Opt. Soc. Am. B, v. 4, n. 6, p. 875, 1987.
- [16] Owyong, A. Ellipse Rotation Studies in Laser Host Materials . IEEE J. Quant. Elect., v. 9, n. 11, p. 1064, 1973.
- [17] Williams, W. E.; Soileau, M. J.; Stryland, E. W. V. Optical Switching and n₂ Measurements in CS₂. Opt. Commun., v. 50, n. 4, p. 256–260, 1984.
- [18] Sheik-bahae, M.; Said, A. A.; Wei, T. Sensitive measurements of optical nonlinearities using a single beam. IEEE J. Quant. Elect., v. 26, n. 4, p. 760, 1990.
- [19] Asakawa, T., Mouri, M., Miyagishi, S. e Nishida, M. Lagmouir. 343, 5 (1989).
- [20] R. Zana, S. Yiv, C. Strazielle, P. Lianos Journal Of Colloid And Interface Science. 208 80 (1981).