

FORMAÇÃO DE FILMES DE SURFACTANTES NÃO IÔNICOS EM INTERFACES SÓLIDO-LÍQUIDO

Sarah V. Ceron*, Wyllerson E. Gomes[†], David M. Soares[‡] (orientador)

* sarahvceron@gmail.com, [†] wyllerson@gmail.com, [‡] soares@ifi.unicamp.br

Departamento de Física Aplicada - DFA - IFGW - Laboratório de Interfaces e Nano-estruturas



Agência financiadora: PIBIC

Palavra-chave: QCM – surfactante não-iônico – fluxo



•Introdução: As propriedades dinâmicas e estruturais de filmes de surfactantes adsorvidos em superfícies são de interesse fundamental e aplicado. Neste trabalho estudamos a formação de estruturas automontadas de $C_{12}E_8$ (polioxietileno 8 lauril éter – $C_{28}H_{58}O_9$ – MM=538,8 g/mol, CMC=8,8x10⁻⁵ M, $\rho=0,999$ g/cm³) sobre a superfície do eletrodo de ouro de uma Microbalança de Cristal de Quartzo Eletroquímica (EQCM), operada tanto em fluxo contínuo (EQCM -FIA) quanto em béquer. Para tanto, usamos técnicas eletroquímicas, micro-gravimétricas e de microscopia de força atômica (AFM).

•Metodologia:

Montagem 1: EQCM mergulhada em 100mL de água com borbulhamento contínuo de N_2 . Foram feitas 3 inserções (100 μ L cada) de solução aquosa de $C_{12}E_8$ a 13mM.

Montagem 2 : Com QCM acoplada a um sistema de injeção em fluxo, como esquematizado na figura abaixo:

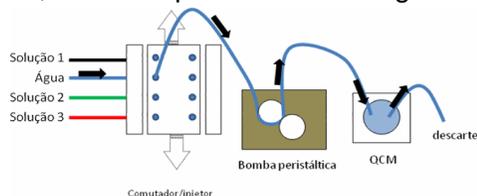


Figura 1: Esquema do sistema FIA ligada à QCM.

Foram usadas $[C_{12}E_8]$ de 1x10⁻⁵M, 2x10⁻⁵M, 4x10⁻⁵M, 6x10⁻⁵M e 8x10⁻⁵M.

•Resultados e Discussão:

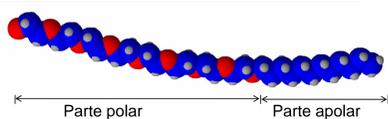


Figura 2: Molécula de $C_{12}E_8$.

- átomo de carbono
- átomo de oxigênio
- átomo de hidrogênio

Tabela 1: Características da molécula $C_{12}E_8$.

Característica	Porção apolar	Porção polar	Total molecular
Comprimento	16,281x10 ⁻⁸ cm	29,254x10 ⁻⁸ cm	45,535x10 ⁻⁸ cm
Área seção transversal	1,96 x10 ⁻¹⁵ cm ²	1,960x10 ⁻¹⁵ cm ²	1,960x10 ⁻¹⁵ cm ²
Volume	3,190x10 ⁻²² cm ³	5,734x10 ⁻²² cm ³	8,925x10 ⁻²² cm ³
Área seção longitudinal	2,275x10 ⁻¹⁴ cm ²	2,275x10 ⁻¹⁴ cm ²	2,275x10 ⁻¹⁴ cm ²

O gráfico a seguir mostra a medidas de frequência e potencial (vs. Ag/AgCl) do eletrodo de ouro imerso em solução (Montagem 1).

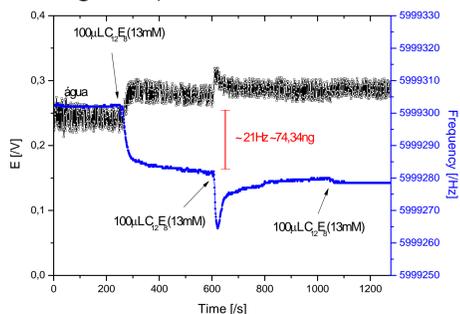


Figura 3: Gráfico das inserções em água com a balança imersa. Depois de cada inserção a concentração da solução tem respectivamente: 1,3x10⁻⁵; 2,6x10⁻⁵ e 3,9x10⁻⁵ M.

Mudanças na frequência foram correlacionadas às variação de massa a partir da sensibilidade $S = -3,54$ ng/Hz. Essa variação na frequência de ressonância pode significar uma deposição de massa sobre o eletrodo de ouro da QCM.

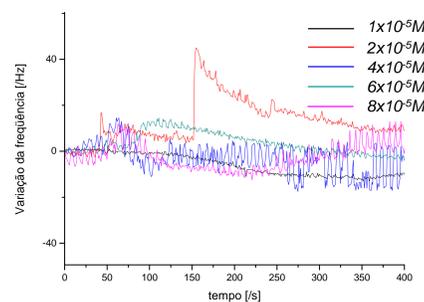


Figura 4: Gráfico da variação da frequência para as várias concentrações do sistema FIA (Montagem 2).

Tabela 2: Correspondência entre variação de massa e frequência para as concentrações utilizadas.

Concentração [10 ⁻⁵ M]	Variação da frequência [Hz]	Variação de massa [ng]
1	-12	42,96
2	9	-32,22
4	14	-50,12
4	-9	32,22
6	11	-39,38
8	12	-42,96
8	-10	35,8

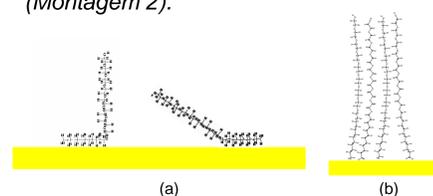


Figura 5: Duas das possíveis configurações das moléculas de $C_{12}E_8$ sobre o eletrodo de ouro. Em (a), as moléculas estão com a parte apolar junto ao eletrodo. Em (b), elas estariam formando uma monocamada na formação "hexagonal close-packed".

Tabela 3: Tabela dos valores esperados para as suposições da posição do $C_{12}E_8$.

Configuração da molécula sobre o eletrodo	Número máximo de moléculas possíveis	Massa total sobre o eletrodo [ng]	Variação de frequência referente à massa calculada [Hz]
Figura (a)	3,689x10 ¹³	33,0	9,2
Figura (b)	4,627x10 ¹⁴	413,9	115,6

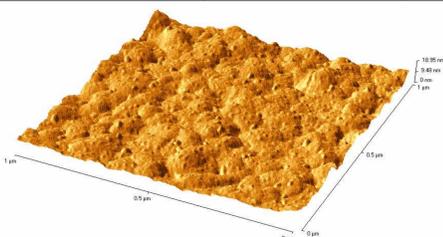


Figura 6: Amostra de surfactante $C_{12}E_8$ na superfície de ouro, visualizada no AFM no modo não contado, com resolução 1µm x 1µm, ao ar.

Da montagem 2, para a variação da frequência da $[C_{12}E_8]=1x10^{-5}M$ ($\Delta f=-12$ Hz – aproximadamente 43ng) pode corresponder à uma sub-monocamada de $C_{12}E_8$, em hcp, formada sobre a superfície do eletrodo, com as cabeças hidrofílicas apontando para a solução e as caudas hidrofóbicas sobre o eletrodo. Para $[C_{12}E_8]=2x10^{-5}M$ o salto seguido de um decaimento exponencial ($\Delta f=+24$ Hz e $\Delta f=+15$ Hz), é compatível com a formação de uma bicamada temporária, com a parte hidrofóbica apontando para a solução. Imediatamente o surfactante forma uma nova camada com a porções hidrofílicas apontando para a solução. A película resultante não é compacta, as moléculas estão livres para girar e a densidade da região é esperada que seja mais baixa do que a densidade da água. Para concentrações mais elevadas, vão se formando estruturas similares. Ocorrendo instabilidades temporais na massa medida (da ordem 40ng).

•Conclusão :

Na montagem 1 (borbulhamento de N_2) observou-se a formação de uma monocamada de $C_{12}E_8$ estável. Na montagem 2 observou-se a formação de camadas intercaladas de $C_{12}E_8$, constituindo um filme com densidade menor que a da água. Para as concentrações analisadas, especialmente para a 4x10⁻⁵M, foram observadas instabilidades (oscilações temporais de massa com período por volta de 20s).