UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO DE
CRISTALITOS DE SURFACTANTES

Rommel Bezerra Viana

Dissertação apresentada ao Instituto
de Química de São Carlos, da
Universidade de São Paulo, para
obtenção do Título de Mestre em
Ciências (Química Analítica)

Orientador: Prof. Dr. André Silva Pimentel

São Carlos, 2008

*... quando não há nenhuma chance de
vitória, assuma uma posição defensiva;
quando há uma chance de vitória lance um
ataque...*

SUN TZU

DEDICATÓRIA

Dedico esta dissertação a minha família:

*Aos meus pais, Messias Eugênio e Maria Ozila
que mesmo com a atual distância que nos separa
eles estão sempre do meu lado.*

A minha irmã que eu amo muito

*Ao meu irmão... se não fosse ele eu
nem estaria aqui em São Carlos.*

*A Gessimar... pela
compreensão e paciência...pelo
amor e carinho.*

*As minhas tias que sempre
fazem o que podem para ajudar.*

AGRADECIMENTOS

A minha família aqui em São Carlos: Magão, Zé e Baixinho. Meus amigos inseparáveis. Obrigado Zé por todo esforço que você fez para me ajudar – sei que você estava bem ocupado. Meu agradecimento especial é para o Magão. Obrigado por pressionar para que eu escrevesse esta dissertação ainda no prazo. Você falou as frases certas no momento ideal.

Ao Professor Marcel Tabak por permitir que, mesmo na ausência do meu orientador, eu pudesse finalizar a minha dissertação aqui em seu laboratório.

Ao meu orientador pela compreensão e paciência. Agradece-o também pelas conversas que tínhamos nas horas vagas. Essas conversas foram de suma importância.

Aos meus amigos em Fortaleza Magno e Dairan, que sempre acreditaram no meu potencial.

Minha amiga Julieta que sempre me ajudou nos momentos de dificuldade.

Ao pessoal do laboratório: Patrícia, Diógenes, Marilene e Ézer. Principalmente ao Ézer que sempre me ajuda como pode.

Ao Professor Emanuel Carrilho... por toda a sua ajuda no início do mestrado.

Ao meu irmão que sempre está disposto a me ajudar. Se não fosse o meu irmão, eu não teria vivido tantos bons momentos aqui em São Carlos.

A minha irmã... minha médica chata. Sei que dou trabalho... mas não esqueça que eu amo muito você.

A Ge... obrigado pela paciência e compreensão. Sei que estive um pouco ausente nesses últimos meses com a prova do doutorado e com a finalização da dissertação.

Aos meus pais... não tenho palavras para descrever o carinho e amor que sinto. Eles são as pessoas mais importantes desse mundo para mim. Tudo que eu fiz e farei é mérito deles.

A todas as pessoas maravilhosas que fazem ou fizeram parte da minha vida aqui em São Carlos: Gisseh, Alessandra, Jaldyr, Janildo, Suzi, João César, Piauí, Gustavo, Ricardo, Juliana, Evânia, Sabrina, Wendel, e tantos outros.

A Sílvia e Adréia, da Secretária de Pós-Graduação... não sei o que eu faria sem ajuda delas.

A CAPES pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	I
ÍNDICE DE TABELAS	V
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	VI
RESUMO	VII
ABSTRACT	IX
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Surfactantes e suas aplicações.....	1
1.2. Estruturas Cristalinas de Surfactantes e suas características vibracionais	3
1.3. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier Acoplada à Técnica de Reflexão Total Atenuada (FTIR-ATR): Princípios Teóricos.....	7
1.4. Sumário descritivo.....	12
2. OBJETIVOS	13
3. MATERIAIS E MÉTODOS	14
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	19
4.1. Surfactante aniônico (SDS)	21
4.1.1. Região de estiramento do C–H	21
4.1.2. Região de deformação angular do CH ₂	26
4.1.3. Região de deformação wagging do CH ₂	28
4.1.4. Região de estiramento simétrico e assimétrico do SO ₄ [–]	29
4.2. Surfactantes Catiônicos (CTAB e DTAB)	34

4.2.1. Região de estiramento do C–H	34
4.2.2. Região de deformação angular do CH ₂	45
4.2.3. Região de deformação wagging do CH ₂	48
4.2.4. Regiões associadas à cabeça polar (N ⁺ –CH ₃)	50
4.3. Surfactante Zwitteriônico (HPS)	54
4.3.1. Região de estiramento do C–H	54
4.3.2. Região de deformação angular do CH ₂	58
4.3.3. Região de deformação wagging do CH ₂	60
4.3.4. Regiões associadas à cabeça polar (OSO ₂ [–] ; N ⁺ –CH ₃)	61
4.4. Efeito da água de cristalização	63
5. CONCLUSÃO	66
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Conformações estruturais de surfactantes. (a) é referente à conformação dos surfactantes em soluções diluídas abaixo da CMC A representação gráfica (b) é referente às micelas, (c) faz referência à conformação hexagonal, enquanto (d) refere-se à conformação lamelar.	2
Figura 2. Representação esquemática do elemento de reflexão interna (ERI) e o caminho da luz (I= radiação incidente, e R= radiação refletida).....	7
Figura 3. Representação lateral do ERI com detalhes do campo da radiação eletromagnética em um único ponto de reflexão. Ao passo que uma onda estacionária existe dentro do ERI, o campo evanescente decai exponencialmente na parte externa do elemento. O valor de Z é em μm	9
Figura 4. Estrutura dos surfactantes utilizados na preparação dos cristalitos	14
Figura 6. Figura ilustrativa do sistema cuba de teflon/bomba peristáltica em uma capela. O que se observa é a retirada do solvente por meio de uma bomba peristáltica, onde o solvente é eliminado em um becker.	17
Figura 7. Imagem de AFM de um microcristalito de SDS preparado pela técnica casting. (a) referente a uma resolução de $500 \times 500 \mu\text{m}^2$; enquanto (b) apresenta uma resolução de $200 \times 200 \mu\text{m}^2$	20
Figura 8. Espectro de FTIR do SDS na região de $2800\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$ referente à região de estiramento do C–H. O espectro refere-se a deposição de SDS com $1,2 \times 10^{15}$; $4,8 \times 10^{15}$; $3,5 \times 10^{16}$; $3,4 \times 10^{17}$; $4,3 \times 10^{17}$ moléculas cm^{-2}	22
Figura 9. Efeito da densidade de moléculas de SDS sobre o substrato de germânio na banda estiramento assimétrico do CH_2	24
Figura 10. Efeito da densidade de moléculas de SDS sobre o substrato de germânio na banda estiramento simétrico do CH_2	25

- Figura 11.** Espectro de FTIR do SDS na região de $1440\text{--}1485\text{ cm}^{-1}$ referente à região de deformação angular do CH_2 . O espectro refere-se a deposição de SDS com $1,2 \times 10^{15}$; $4,8 \times 10^{15}$; $3,5 \times 10^{16}$; $3,4 \times 10^{17}$; $4,3 \times 10^{17}$ moléculas cm^{-2} 28
- Figura 12.** Conformações da cadeia alifática observadas a partir de frequências na região da deformação $\delta_{\text{wag}}(\text{CH}_2)$. Onde (a) é referente à end-gauche, (b) à double-gauche, e (c) à gauche-trans-gauche. 29
- Figura 13.** Espectro de FTIR do SDS na região de $1170\text{--}1320\text{ cm}^{-1}$ referente à região de estiramento assimétrico do OSO_3 . O espectro refere-se a deposição de SDS com $1,2 \times 10^{15}$; $4,8 \times 10^{15}$; $3,5 \times 10^{16}$; $3,4 \times 10^{17}$; $4,3 \times 10^{17}$ moléculas cm^{-2} 30
- Figura 14.** Representação gráfica do momento dipolo dos modos de estiramento S–O. 31
- Figura 15.** Espectro de FTIR do SDS na região de $900\text{--}1140\text{ cm}^{-1}$. O espectro refere-se a deposição de SDS com $1,2 \times 10^{15}$; $4,8 \times 10^{15}$; $3,5 \times 10^{16}$; $3,4 \times 10^{17}$; $4,3 \times 10^{17}$ moléculas cm^{-2} 32
- Figura 16.** Espectros de FTIR do CTAB na região de $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$. Os espectros referem-se a deposição de CTAB com $1,0 \times 10^{15}$, $3,1 \times 10^{15}$; $3,2 \times 10^{15}$, $6,1 \times 10^{15}$, $6,9 \times 10^{16}$, $2,1 \times 10^{17}$, $2,9 \times 10^{17}$ moléculas cm^{-2} 39
- Figura 17.** Espectros de FTIR do DTAB na região de $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$. (a) Os espectros referem-se a deposição de DTAB com $9,6 \times 10^{14}$ e $1,2 \times 10^{15}$ moléculas cm^{-2} . (b) Referem-se a deposição de DTAB com $3,6 \times 10^{15}$, $4,8 \times 10^{15}$, $6,2 \times 10^{15}$, $7,2 \times 10^{15}$ moléculas cm^{-2} ... 40
- Figura 18.** Efeito da densidade de moléculas de DTAB sobre o substrato de germânio na banda estiramento assimétrico do CH_2 41
- Figura 19.** Efeito da densidade de moléculas de DTAB sobre o substrato de germânio na banda estiramento simétrico do CH_2 42
- Figura 20.** Efeito da densidade de moléculas de CTAB sobre o substrato de germânio na banda estiramento assimétrico do CH_2 43
- Figura 21.** Efeito da densidade de moléculas de CTAB sobre o substrato de germânio na banda estiramento simétrico do CH_2 44

- Figura 22.** Espectros de FTIR do CTAB na região de $1440\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$. Os espectros referem-se a deposição de CTAB com 1.0×10^{15} , 3.1×10^{15} ; 3.2×10^{15} , 6.1×10^{15} , 6.9×10^{16} , 2.1×10^{17} , 2.9×10^{17} moléculas cm^{-2} 46
- Figura 23.** Espectros de FTIR do DTAB na região de $1440\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$. (a) Os espectros referem-se a deposição de DTAB com 9.6×10^{14} e 1.2×10^{15} moléculas cm^{-2} . (b) Referem-se a deposição de DTAB com 3.6×10^{15} , 4.8×10^{15} , 6.2×10^{15} , 7.2×10^{15} moléculas cm^{-2} ... 47
- Figura 24.** Espectros de FTIR do CTAB na região de $1300\text{--}1390\text{ cm}^{-1}$. Os espectros referem-se a deposição de CTAB com 1.0×10^{15} , 3.1×10^{15} ; 3.2×10^{15} , 6.1×10^{15} , 6.9×10^{16} , 2.1×10^{17} , 2.9×10^{17} moléculas cm^{-2} 49
- Figura 25.** Espectros de FTIR do DTAB na região de $1300\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$. Os espectros referem-se a deposição de DTAB com 3.6×10^{15} , 4.8×10^{15} , 6.2×10^{15} , 7.2×10^{15} moléculas cm^{-2} ... 50
- Figura 26.** Espectros de FTIR do CTAB na região de $3000\text{--}3050\text{ cm}^{-1}$. Os espectros referem-se a deposição de CTAB com 1.0×10^{15} , 3.1×10^{15} ; 3.2×10^{15} , 6.1×10^{15} , 6.9×10^{16} , 2.1×10^{17} , 2.9×10^{17} moléculas cm^{-2} 51
- Figura 27.** Espectros de FTIR do CTAB na região de $900\text{--}950\text{ cm}^{-1}$. Os espectros referem-se a deposição de CTAB com 1.0×10^{15} , 3.1×10^{15} ; 3.2×10^{15} , 6.1×10^{15} , 6.9×10^{16} , 2.1×10^{17} , 2.9×10^{17} moléculas cm^{-2} 52
- Figura 28.** Espectros de FTIR do DTAB na região de $3000\text{--}3050\text{ cm}^{-1}$. Os espectros referem-se a deposição de DTAB com 3.6×10^{15} , 4.8×10^{15} , 6.2×10^{15} , 7.2×10^{15} moléculas cm^{-2} ... 53
- Figura 29.** Espectros de FTIR do DTAB na região de $900\text{--}950\text{ cm}^{-1}$. Os espectros referem-se a deposição de DTAB com 3.6×10^{15} , 4.8×10^{15} , 6.2×10^{15} , 7.2×10^{15} moléculas cm^{-2} 54
- Figura 30.** Espectros de FTIR do HPS na região de $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$. Os espectros referem-se a deposição de HPS com 9.4×10^{15} , 3.4×10^{16} ; 6.4×10^{16} , 7.2×10^{16} , 1.8×10^{17} , 5.4×10^{17} , moléculas cm^{-2} 56
- Figura 31.** Efeito da densidade de moléculas de HPS sobre o substrato de germânio na banda estiramento assimétrico do CH_2 57

- Figura 32.** Efeito da densidade de moléculas de HPS sobre o substrato de germânio na banda estiramento simétrico do CH_2 58
- Figura 33.** Espectros de FTIR do HPS na região de $1440\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$. Os espectros referem-se a deposição de HPS com $9,4 \times 10^{15}$, $3,4 \times 10^{16}$; $6,4 \times 10^{16}$, $7,2 \times 10^{16}$, $1,8 \times 10^{17}$, $5,4 \times 10^{17}$, moléculas cm^{-2} 59
- Figura 34.** A variação do valor da frequência vibracional da banda $\delta(\text{CH}_2)$ em relação à densidade de moléculas do HPS sobre o substrato de germânio. 60
- Figura 35.** Espectros de FTIR do HPS na região de $1320\text{--}1410\text{ cm}^{-1}$. Os espectros referem-se a deposição de HPS com $9,4 \times 10^{15}$, $3,4 \times 10^{16}$; $6,4 \times 10^{16}$, $7,2 \times 10^{16}$, $1,8 \times 10^{17}$, $5,4 \times 10^{17}$, moléculas cm^{-2} 61
- Figura 36.** Espectros de FTIR do HPS na região de $900\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$. Os espectros referem-se a deposição de HPS com $9,4 \times 10^{15}$, $3,4 \times 10^{16}$; $6,4 \times 10^{16}$, $7,2 \times 10^{16}$, $1,8 \times 10^{17}$, $5,4 \times 10^{17}$, moléculas cm^{-2} 63
- Figura 37.** Imagem de AFM de um microcristalito de SDS preparado pela técnica de deposição na interface ar-clorofórmio. (a) referente a uma resolução de $500 \times 500\text{ nm}^2$; enquanto (b) apresenta uma resolução de $2 \times 2\text{ }\mu\text{m}^2$ 65

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I. Frequências vibracionais de estruturas cristalinas e não-cristalinas de SDS.....	4
Tabela II. Frequências vibracionais de um cristalito de CTAB.....	5
Tabela III. Propriedades físicas e químicas de alguns elementos de ATR.....	11

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

CMC – concentração micelar crítica

SDS – dodecilsulfato de sódio

HPS – N-hexadecil-N,N-dimetil-3-amônio-1-propanosulfato

CTAB – brometo de hexadeciltrimetilamônio

DTAB – brometo de dodeciltrimetilamônio

$\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_3)$ – banda de estiramento assimétrico do CH_3

$\nu_{\text{sim}}(\text{CH}_3)$ – banda de estiramento simétrico do CH_3

$\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_2)$ – banda de estiramento assimétrico do CH_2

$\nu_{\text{sim}}(\text{CH}_2)$ – banda de estiramento simétrico do CH_2

$\delta(\text{CH}_2)$ – banda de deformação angular do CH_2

$\nu_{\text{ass}}(\text{OSO}_3)$ – banda de estiramento assimétrico do OSO_3

$\nu_{\text{sim}}(\text{OSO}_3)$ – banda de estiramento simétrico do OSO_3

$\nu_{\text{ass}}(\text{N-CH}_3)$ – banda de estiramento assimétrico do N-CH_3

$\nu_{\text{sim}}(\text{N-CH}_3)$ – banda de estiramento simétrico do N-CH_3

$\delta_{\text{ass}}(\text{N-CH}_3)$ – banda de deformação angular assimétrico do N-CH_3

$\delta_{\text{sim}}(\text{N-CH}_3)$ – banda de deformação angular simétrico do N-CH_3

$\nu(\text{C-N})$ – banda de estiramento do C-N

$\delta_{\text{umb}}(\text{CH}_2)$ – banda de deformação *umbrella* do CH_2

$\nu_{\text{ass}}(\text{OSO}_2)$ – banda de estiramento assimétrico do OSO_2

$\nu_{\text{sim}}(\text{OSO}_2)$ – banda de estiramento simétrico do OSO_2

RESUMO

O objetivo deste trabalho é estudar o nível de organização dos cristalitos de surfactantes aniônico, catiônico e zwitteriônico com o aumento na densidade destas moléculas sobre um cristal de germânio. As análises foram realizadas por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier acoplada à técnica de reflexão total atenuada (FTIR-ATR). Este estudo apresenta importantes aspectos na organização do dodecilsulfato de sódio (SDS), do N-hexadecil-N,N-dimetil-3-amônio-1-propanosulfato (HPS), do brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB) e do brometo de dodeciltrimetilamônio (DTAB). No SDS é observado um deslocamento de 1.7 cm^{-1} para valores de maior frequência na banda de estiramento assimétrico do CH_2 , $\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_2)$, enquanto que é observado um deslocamento de 0.9 cm^{-1} na banda de estiramento simétrico, $\nu_{\text{sim}}(\text{CH}_2)$. Este deslocamento para valores de maior frequência nas bandas de estiramento está associado com um aumento na desorganização da cadeia alifática com o aumento na densidade de moléculas sobre o elemento de ATR. A banda de deformação angular do CH_2 , $\delta(\text{CH}_2)$, apresenta um valor em 1468 cm^{-1} que é também um indicativo de desorganização. No CTAB não é observado variações acentuadas nos valores das frequências vibracionais. Na banda $\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_2)$ do DTAB é observado um deslocamento de 4.5 cm^{-1} para valores de menor frequência. Embora seja observado valores próximos de 2920 cm^{-1} para a banda $\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_2)$, que é um indicativo do estado líquido de surfactantes, o que é observado nesse estudo são cristalitos de DTAB. O deslocamento da banda $\nu_{\text{sim}}(\text{CH}_2)$ do DTAB é da ordem de 2 cm^{-1} . Estas mudanças nas bandas $\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_2)$ e $\nu_{\text{sim}}(\text{CH}_2)$ são um indicativo da diminuição nas conformações gauche e um aumento nas conformações trans ao longo da cadeia alifática. O valor da frequência em torno de 1472 cm^{-1} para a banda $\delta(\text{CH}_2)$ é também um indicativo de uma maior organização na cadeia de CH_2 do DTAB. Para o HPS é observado um deslocamento de 2.6 e 2.7 cm^{-1} para valores de maior frequência nas bandas

$\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_2)$ e $\nu_{\text{sim}}(\text{CH}_2)$, respectivamente. A banda $\delta(\text{CH}_2)$ do HPS apresenta um deslocamento de 4 cm^{-1} para valores de maior frequência. A variação nas bandas $\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_2)$, $\nu_{\text{sim}}(\text{CH}_2)$, e $\delta(\text{CH}_2)$ ressalta o aumento na desorganização da cadeia alifática com o aumento na densidade de moléculas de HPS sobre o germânio.

ABSTRACT

The objective of this work is study the order level of anionic, cationic and zwitterionic surfactants with the increase of their density packing on the surface of a germanium element. The analyses were performed by a Fourier transform infrared-attenuated total reflection spectroscopy. This study shows important insights on the conformational order of sodium dodecyl sulfate (SDS), N-hexadecyl-N-N -dimethyl-3-ammonio-1-propane-sulfonate (HPS), hexadecyl-trimethylammonium bromide (CTAB) and dodecyl trimethylammonium bromide (DTAB). It is observed a shift of 1.7 and 0.9 cm^{-1} to higher frequency values of the CH_2 asymmetric ($\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_2)$) and symmetric ($\nu_{\text{sim}}(\text{CH}_2)$) stretching bands for the SDS molecules, respectively. The latter shift to higher frequency values is associated with the disorder of the aliphatic chain due to the increase of density packing of SDS molecules on the germanium element. The CH_2 scissoring band [$\delta(\text{CH}_2)$] shows a value in 1468 cm^{-1} , which is also an indicative of conformational disorder. It is not observed any accentuated change on the vibrational frequency values of the CTAB molecules. The $\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_2)$ band of the DTAB molecules is shifted 4.5 cm^{-1} to lower frequency values. Although it is observed values near 2920 cm^{-1} for the $\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_2)$ band, indicating a surfactant liquid phase, it is shown in this study that there are indeed DTAB crystallites. The shift of DTAB $\nu_{\text{sim}}(\text{CH}_2)$ band is around 2 cm^{-1} . These changes in $\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_2)$ and $\nu_{\text{sim}}(\text{CH}_2)$ band are an indicative of a decrease in gauche conformations and an increase in all-trans conformations over the aliphatic chain. The frequency value around 1472 cm^{-1} for the $\delta(\text{CH}_2)$ band is also an indicative of the order in CH_2 chain of DTAB. It is observed a shift of 2.6 and 2.7 cm^{-1} to higher frequency values of $\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_2)$ and $\nu_{\text{sim}}(\text{CH}_2)$ bands of the HPS molecule, respectively. The $\delta(\text{CH}_2)$ band of the HPS molecule presents a shift of 4 cm^{-1} to higher frequency values. These variations in

$\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_2)$, $\nu_{\text{sim}}(\text{CH}_2)$, and $\delta(\text{CH}_2)$ bands stand out the disorder of the aliphatic chain due to the increase of the density packing for the HPS molecules on the germanium surface.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Surfactantes e suas aplicações

Os surfactantes são uma classe de compostos que possuem a propriedade de reduzir tensões interfaciais. A palavra surfactante deriva da expressão inglesa “surface active agent”. Em geral, são constituídos por um grupo polar (cabeça polar) e uma cadeia, ou duas, de hidrocarbonetos não polares (parafínicas). Quando dissolvidos em água ocorre a formação, ou auto-associação, de agregados entre os grupos não polares e a água por meio de forças eletrostáticas. Tais agregados são denominados micelas; do latim “pequenos agregados”. As micelas são formadas acima de uma concentração micelar crítica (CMC). O que se observa é uma região interna com empacotamento das cadeias parafínicas e uma camada mais externa com as cabeças polares. O grupo polar na camada mais externa maximiza a interface com a água, e, conseqüentemente, minimiza o contato de hidrocarbonetos com a água. O valor da CMC varia de sistema para sistema dependendo de parâmetros como o tamanho da cadeia alifática, a presença de eletrólitos e co-surfactantes [MYERS, 1988].

Uma característica comum aos surfactantes é a grande variedade de fases. Dependendo das condições termodinâmicas do sistema é possível observar a formação de agregados com diferentes estruturas morfológicas; como esféricas, cilíndricas, lamelares e até fases líquido-cristalinas. Os principais parâmetros responsáveis pelas transições de fases são a temperatura e a concentração relativa dos componentes [MYERS, 1988]. A representação gráfica de algumas dessas estruturas encontra-se na Figura 1. Enquanto que a estrutura lamelar é um arranjo periódico de bicamadas de anfifílicos intercalados com a água, a estrutura hexagonal é uma organização periódica em duas dimensões de cilindros anfifílicos imersos em água [MYERS, 1988].

Figura 1. Conformações estruturais de surfactantes. (a) é referente à conformação dos surfactantes em soluções diluídas abaixo da CMC. A representação gráfica (b) é referente às micelas, (c) faz referência à conformação hexagonal, enquanto (d) refere-se à conformação lamelar.

Nos últimos anos a aplicação dos surfactantes tem ultrapassado as utilidades clássicas do dia-a-dia como limpeza de materiais, ou mesmo a solubilização de compostos. A participação dos surfactantes é bastante visível em diversos processos como catalise, flotação, lubrificação, permeação de membranas, desnaturação de proteínas, e na encapsulação de drogas [SINGH et al, 2007]. Hoje, os surfactantes são uma peça indispensável na indústria petroquímica, alimentícia, biotecnológica, cosmética e ambiental [SINGH et al, 2007]. Outra aplicação bastante recente dos surfactantes é a sua participação na síntese de nano e

mesomateriais [ANTONIETTI, 2001]. Tais sínteses consistem desde a fabricação de materiais inorgânicos a estruturas orgânicas poliméricas, o que ocorre devido sua capacidade de formar agregados organizados [ANTONIETTI, 2001]. Nesse campo é de suma importância a formação de estruturas cristalinas organizadas. Portanto, a compreensão no nível de organização e compactação dos agregados de surfactantes é de suma importância.

1.2. Estruturas Cristalinas de Surfactantes e suas características vibracionais

Não há uma vasta literatura referente à cristallitos de surfactantes. Isso é devido principalmente a maior aplicação destes em solução aquosa, ou no estado líquido–cristalino. Na tabela 01 encontra-se as bandas vibracionais de algumas estruturas cristalinas e não cristalinas do SDS. Já na Tabela 02 pode ser observado as frequências vibracionais de um cristallito de CTAB preparado Venkataram e Vasudevan [2001]

Tabela I. Frequências vibracionais de estruturas cristalinas e não-cristalinas de SDS [SPERLINE et al, 1997].

SDS	$\nu_{\text{sim}}(\text{OSO}_3)$	$\nu_{\text{ass}}(\text{OSO}_3)$		$\delta(\text{CH}_2)$	$\nu_{\text{sim}}(\text{CH}_2)$	$\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_2)$	$\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_3)$
Micelas*	1061.3	1212.0	1244.0	1468.8	2854.5	2924.9	2957.2
Cristal líquido lamelar*	1026.8	1217.4	1250.0	1467.0	2854.0	2923.8	2956.3
Cristal líquido Hexagonal*	1027.2	1214.3	1245.9	1467.6	2854.5	2924.3	2957.4
$\frac{1}{8} \text{H}_2\text{O}$	1084.0	1220.2	1247.7	1469.0	2851.5	2919.9	2958.0
Dihidratado	1061.2	1209.9	1238.8	1470.2	2848.7	2916.0	2952.5
Coagel I	1061.5	1210.0	1235.0	1470.5	2849.2	2916.5	2955.5
Hemihidratado	1062.0	1206.7	1235.3	1470.9	2852.0	2923.2	2953.2
Monohidratado	1061.6	1198.0	1236.0	1470.4	2850.1	2917.0	2955.0
Coagel III	1061.1	1214.6	1232.0	1471.5	2850.3	2915.7	2952.7

* fases não cristalinas

Tabela II. Frequências vibracionais de um cristalito de CTAB [VENKATARAMAN e VASUDEVAN, 2001]

Bandas	cm ⁻¹	Bandas	cm ⁻¹
$\nu_{\text{ass}}(\text{N-CH}_3)$	3030, 3016, 3009	$\nu_{\text{sim}}(\text{CH}_2)$	2848
$\nu_{\text{sim}}(\text{N-CH}_3)$	2960	$\delta_{\text{ass}}(\text{N-CH}_3)$	1487
$\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_3)$	2945	$\delta(\text{CH}_2)$	1473,1462
$\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_2)$	2918	$\delta_{\text{umb}}(\text{CH}_2)$	1373
$\nu_{\text{sim}}(\text{CH}_3)$	2872	$\nu(\text{C-N})$	912

Uma das fases cristalinas de surfactantes, em geral, é a fase coagel. Na literatura há várias definições para a fase “Coagel” como suspensão de cristais, sólidos hidratados, ou mesmo suspensões cristalinas polilamelares pouco hidratadas [KAWAI et al, 1985; SPERLINE, 1997; SPERLINE et al, 1997]. A descrição na preparação de cada uma das fases presentes na Tabela 1 encontra-se descrito em Kawai et al [1985] e em Sperline [1997]. Avaliando os valores das frequências vibracionais das estruturas cristalinas e não-cristalinas algo fica bem claro: devida a existência de diferenças na compactação e no arranjo das cadeias então existem diferenças na interação entre as cadeias. Portanto, com o aumento na densidade de compactação das cadeias na fase cristalina haverá diferença na absorvidade dos respectivos espectros. [SPERLINE, 1997]. O que se observa é que há uma diminuição na energia das bandas [SPERLINE, 1997]. Um outro ponto que pode ser observado na Tabela 01 é a diferença nos valores das bandas de estiramento assimétrico do CH₂ entre as estruturas cristalinas e não cristalinas. Enquanto o valor da frequência vibracional da banda $\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_2)$ para micelas e estruturas líquido-cristalinas de SDS são acima de 2920 cm⁻¹, abaixo deste valor caracteriza-se a formação de estruturas cristalinas.

Em relação aos cristalitos de surfactantes catiônicos pouco tem sido feito. Basicamente, o que têm sido realizado é apenas a preparação do cristalito com fins de comparação, para avaliar suas respectivas interações com materiais inorgânicos [VAI et al, 1994; VENKATARAMAN e VASUDEVAN, 2000, 2001, 2002; HONGPING et al, 2004; ZHU et al, 2005; YU, 2007; YU et al, 2006; XUE et al, 2007]. Um ponto semelhante do cristalito de CTAB em relação ao de SDS é o valor da banda de estiramento assimétrico; o valor da banda $\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_2)$ também encontra-se abaixo de 2920 cm^{-1} . Portanto, baseado nas frequência vibracionais do SDS e do CTAB é possível inferir que valores da ordem de 2916 a 2918 cm^{-1} para a banda $\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_2)$ é um ponto característico de estruturas cristalinas de surfactantes.

Uma outra informação que pode ser retirada da banda $\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_2)$ é o nível de orientação da cadeia alifática. Snyder et al. (1978), Flach et al. (1993), e Dicko et al. (1998) demonstraram que há uma diminuição na frequência da banda $\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_2)$ com a orientação conformacional das cadeias hidrocarbônicas de polímeros e fosfolipídios. Prosser e Franses [2002], e Scheuing e Weers [1990] observaram o mesmo para os surfactantes. Portanto, a banda $\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_2)$ também tem sido utilizada como um indicativo de organização das cadeias parafínicas.

O infravermelho vem sendo uma ferramenta na caracterização de estruturas, como na caracterização das interações de compostos com diversos tipos de materiais. Portanto, é possível indicar alguns relevantes aspectos como o nível de organização e o grau de compactação das cadeias alifáticas baseado na banda de estiramento assimétrica e simétrica do CH_2 . Outra importante informação referente à organização também pode ser observado na banda de deformação angular CH_2 . Mudanças nas frequências vibracionais da cabeça polar também adicionam importantes aspectos referentes ao nível de organização e compactação das cadeias, como nas interações do surfactante com a superfície em questão.

1.3. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier Acoplada à Técnica de Reflexão Total Atenuada (FTIR-ATR): Princípios Teóricos.

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier acoplada à técnica de reflexão total atenuada (FTIR-ATR) é um dos métodos mais poderosos no que se refere à espectroscopia de infravermelho. As análises por FTIR-ATR são rápidas e proporcionam ótimos sinais com pouca quantidade de amostra [HARRICK, 1967]. Nos últimos anos é possível observar inúmeras aplicações para esta técnica. Dentre algumas destas aplicações destacam-se a análise de fluidos biológicos, como urina, sangue e plasma [WANG et al, 1996]; a análise estrutural de proteínas e lipídeos [GOORMAGHTIGH et al, 1999]; o monitoramento de atividades enzimáticas [SNABE e PETERSEN, 2002]; a análise de produtos alimentícios [MOROS et al, 2006]; a identificação de microorganismos [BRANAN e WELLS, 2007]; assim como várias outras [GHAUCH et al, 2006; MECCOZI et al, 2001; HIND et al, 2001].

Figura 2. Representação esquemática do elemento de reflexão interna (ERI) e o caminho da luz (I= radiação incidente, e R= radiação refletida)

Na Figura 2 encontra-se uma representação da passagem da luz pelo elemento de reflexão interna (ERI). O feixe de infravermelho realiza um ângulo de incidência (θ) em relação à superfície do ERI. A superfície do ERI é oblíqua possibilitando a penetração da luz incidente pela superfície. Por fim, ocorrem várias reflexões internas no ERI até que o sinal do IR atinja o final da superfície, sendo então dirigida a um detector apropriado. Embora ocorram inúmeras reflexões internas na interface amostra-ERI, a radiação (onda evanescente) penetra uma curta distância em direção a amostra. Esta profundidade de penetração (d_p) depende de alguns parâmetros, como pode ser visto na equação abaixo:

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi\eta_1 \sqrt{\sin^2 \theta - \left(\frac{\eta_2}{\eta_1}\right)^2}} \quad (1)$$

onde “ λ ” é o número de onda da luz incidente; “ η_1 ” é o índice de refração do ERI; e “ η_2 ” é referente ao índice de refração da amostra.

A luz incidente do infravermelho passa através do ERI e reflete na superfície da amostra. A luz que se propaga através do ERI formando uma onda estacionária perpendicular à reflectância total na superfície. Esta onda estacionária é descrita por:

$$E = 2 \cos \left(\frac{2\pi \cdot z}{\lambda_e} + \phi \right) \quad (2)$$

onde “ z ” é a coordena sobre o eixo normal à superfície do ERI; “ λ_e ” é igual à relação entre o número de onda da luz incidente e o produto de η_1 multiplicado pelo co-seno do ângulo de incidência ($\lambda_e = \lambda / \eta_1 \cos \theta$); enquanto que ϕ é a fase de onda. Já a onda evanescente é caracterizada pelo decaimento exponencial da amplitude em relação à distância da interface:

$$E_z = E_{(z=0)} \cdot e^{\left(\frac{-z}{d_p}\right)} \quad (3)$$

onde “ $E_{(z=0)}$ ” é a intensidade do campo elétrico na interface; “ E ” é atribuído à intensidade do campo a uma distância z da interface; e “ d_p ” é a profundidade de penetração do campo evanescente, como descrito na Eq. 1. Portanto, é possível indicar que ocorre uma redução da profundidade de penetração da onda evanescente com a diminuição do ângulo de incidência. Uma representação lateral do ERI descrevendo a onda estacionária e o campo evanescente encontra-se ilustrada na Figura 3.

Figura 3. Representação lateral do ERI com detalhes do campo da radiação eletromagnética em um único ponto de reflexão. Ao passo que uma onda estacionária existe dentro do ERI, o campo evanescente decai exponencialmente na parte externa do elemento. O valor de Z é em μm .

Outros parâmetros que também afetam a intensidade do espectro são o comprimento (L) e a espessura (τ) do ERI. Ambos os parâmetros estão relacionados ao número de reflexões

internas (N). Enquanto que valor de N é proporcional a L, este é inversamente proporcional à espessura:

$$N = \frac{L}{\tau} \cos \theta \quad (4)$$

No âmbito prático, alguns pontos devem ser levados em consideração para a escolha do ERI mais apropriado. A faixa de análise de interesse, a natureza do solvente utilizado, o pH do sistema, as diferentes propriedades físicas e químicas dos cristais disponíveis, assim como o custo dos respectivos elementos são alguns dos fatores que podem determinar a escolha do elemento de ATR mais apropriado para o estudo em questão. Na Tabela 03 encontram-se algumas informações sobre alguns dos cristais disponíveis no mercado.

Tabela III. Propriedades físicas e químicas de alguns elementos de ATR [HIND et al, 2001].

ERI	η_1	Dureza (Koop [*])	Ponto de Ebulição (°C)	Solvente de Limpeza	Faixa de Transmissão (cm ⁻¹)	Comentários
AMTIR	2.5	170	300	Álcool, acetona, tolueno, água	11000–1000	Resistente a soluções ácidas e sensível a bases fortes.
Germânio	4.0	550	936	Álcool, acetona, tolueno, água	5000–900	Sensível a soluções de H ₂ SO ₄ aquecidas, e a água régia
Safira	1.7	1370	2030	Álcool, acetona, tolueno, água	3300–2800	Sensível a soluções concentradas de ácidos e bases
Silício	3.4	1150	1420	Álcool, acetona, água	9500–1500	Sensível a HF e HNO ₃
KRS–5	2.4	40	415	Metil-etil-acetona	14000–400	Tóxico. Solúvel em soluções ácidas. Sensível a soluções complexantes
ZnSe	2.4	137	1520	Álcool, acetona, água	20000–700	Tóxico. Sensível a ácidos e bases fortes

* Kg mm⁻².

1.4. Sumário descritivo

Nesta introdução foi apresentada uma breve descrição das características dos surfactantes assim como suas aplicações. Questões referentes aos cristalitos de surfactantes assim como suas respectivas características vibracionais também foram descritos. Em seguida, está descrito a importância da técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier acoplada à técnica de reflexão total atenuada (FTIR–ATR). Nesta seção estão descritos alguns pontos referentes à onda estacionária e ao campo evanescente no fenômeno de reflexões múltiplas no elemento de reflectância interna.

No capítulo 2 os objetivos gerais e específicos são apresentados. Neste capítulo, procura-se também explicar as motivações para a realização do trabalho.

No capítulo 3 estão descritas tanto os tipos de surfactantes utilizados na realização deste trabalho assim como uma descrição do equipamento de infravermelho que foi empregado na realização das análises. O processo com que foi realizado as análises, assim como os experimentos para avaliar o efeito da água de cristalização também encontram descritas nesse capítulo.

O capítulo 4 apresenta uma discussão dos resultados observados para cada um dos surfactantes. Este capítulo está dividido em quatro tópicos: (1) surfactante aniônico; (2) surfactantes catiônicos; (3) surfactante zwitteriônico; e (4) o efeito da água de cristalização. Os tópicos de 1 a 3 encontram-se divididos em subtópicos que são referentes às regiões vibracionais da cadeia alifática e da cabeça polar dos surfactantes.

No capítulo 5 estão resumidas as conclusões obtidas nesta dissertação, enquanto que no capítulo 6 encontram-se as referências bibliográficas utilizadas em todo o trabalho

2. OBJETIVOS

O objetivo central deste trabalho é estudar o nível de organização dos cristalitos de surfactantes aniônico, catiônico e zwitteriônico com o aumento na densidade dos mesmo por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier acoplada à técnica de reflexão total atenuada. O germânio é o elemento de ATR que será utilizado neste estudo. Será realizado uma análise das frequências vibracionais (1) da região de estiramento do C–H; (2) da região de deformação angular do CH₂; (3) da região de deformação wagging; e (4) da região referentes à cabeça polar destes surfactantes. Um outro ponto que também é avaliado neste estudo é o efeito da água de cristalização sobre as cadeias.

Em relação aos surfactantes aniônicos este estudo analisará apenas o dodecilsulfato de sódio (SDS), enquanto que em relação aos zwitterionicos será estudado apenas N–hexadecil–N,N–dimetil–3–amônio–1–propanosulfato (HPS). Quanto aos surfactantes catiônicos serão estudados dois: o brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB) e o brometo de dodeciltrimetilamônio (DTAB).

A motivação deste trabalho é avaliar o comportamento das frequências vibracionais de cristalitos de surfactantes com uma superfície homogênea. Vários trabalhos têm focado na interação de cristalitos de surfactantes com superfícies heterogêneas. Nestes estudos com superfícies heterogêneas há também o efeito da intercalação dos surfactantes entre as superfícies. Contudo, neste trabalho há apenas a interação entre as cadeias e a superfície. Portanto, este trabalho será de grande valor para melhor avaliar os efeitos destas interações. No caso dos surfactantes catiônicos, também será avaliado o efeito da cabeça polar sobre duas cadeias parafínicas de diferentes tamanhos. Outra importante contribuição deste trabalho é o estudo das frequências vibracionais do HPS. Pouco tem sido realizado no que é referente às características vibracionais do HPS no infravermelho.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O SDS (> 99%), o CTAB (> 99%), o DTAB (> 99%), o DPS (> 99%) e o HPS (> 99%) foram obtidos da Sigma-Aldrich Co. O metanol (CH₃OH) e o clorofórmio (CHCl₃) de grau HPLC foram adquiridos da J. T Baker.

Figura 4. Estrutura dos surfactantes utilizados na preparação dos cristalitos

O número de moléculas de SDS depositados sobre a superfície de germânio foi estimado pelo o uso da técnica de *casting*. O *casting* consiste na adição de uma alíquota sobre uma das faces do cristal de germânio, seguido pelo espalhamento dessa solução por meio de uma barra de teflon. O volume de solução na superfície variou de 2 a 50 μL . Para cada surfactante foram preparadas soluções estoques (500 mM), com exceção do CTAB (160mM). Para avaliar os agregados de surfactantes foram realizadas diluições das respectivas soluções

estoques. Após a deposição dos agregados de surfactantes o substrato era levado a um dessecador acoplado a uma bomba de vácuo, que opera em uma pressão de $\sim 1 \times 10^{-2}$ Torr. As amostras permanecem por 10 minutos para a completa retirada de água. O tempo de permanência da amostra no sistema dessecador-bomba a vácuo foi determinado a partir de inúmeros testes, que tiveram como finalidade determinar o tempo mínimo de permanência da amostra. Para estimar o número de moléculas sobre o elemento de germânio considera-se que 80–90% da superfície foi coberta.

Os espectros de infravermelho dos cristalitos de surfactantes foram produzidos em um espectrômetro de infravermelho da Digilab/Varian (FTS 7000) equipado com detector Mercúrio-Cádmio-Telúrio (MCT) resfriado com nitrogênio líquido. A amostragem foi realizada com a ajuda de um acessório de reflexão total atenuada horizontal (ATR) da Harrick Scientific Products, Inc. A técnica de ATR é descrita em detalhes na literatura (Harrick, 1987). Este acessório consiste de um sistema de espelhos que direciona o feixe de infravermelho para o cristal atravessando a amostra e, então para o detector MCT. O cristal que foi utilizado nesse trabalho foi o cristal de germânio. O cristal de germânio é um trapezóide com dimensões de $3 \times 10 \times 50$ mm e um ângulo (θ) de 45° . O comprimento (L) e a espessura (τ) do trapezóide do cristal determina o número de reflexões (N) através da fórmula $N = L/t \tan \theta$, que produz 25 reflexões internas. Para cada espectro foi realizado 128 varreduras de feixes simples com resolução de 1 cm^{-1} para a referência e a amostra. Antes de cada análise, foi feita a limpeza do substrato de ATR por meio de método apropriado. Inicialmente foi realizada a limpeza do cristal por meio de uma solução de acetona de grau analítico. Em seguida, sucessivas limpezas com metanol e água foram realizadas. A limpeza é realizada até que haja a completa eliminação do sinal do CH_2 . O espectro de referência foi obtido a partir da transmissão do feixe de infravermelho ao longo do elemento de ATR sem amostra, sendo posteriormente feita a adição de uma alíquota ao logo do substrato.

Para avaliar o efeito da água de cristalização foram realizadas diluições em metanol. Foram realizadas diluições em 20, 40 e 60% de metanol para cada um dos surfactantes em questão. Já a avaliação dos agregados de surfactantes na completa ausência de água foi realizada a partir de um sistema de deposição desenvolvido em laboratório. O sistema consiste em três pequenas cubas de teflon, para acomodar o elemento de germânio; sendo este acomodado na posição vertical. Para avaliar o efeito da área superficial foram desenvolvidas três tipos de cubas com diferentes valores na área superficial: 11×4×50, 11×6×50, e 11×10×50 mm. As três cubas estão ilustradas na Figura 5. A respectiva cuba de teflon é ligada a uma bomba peristáltica (modelo P-1, Pharmacia) a uma velocidade de 0.1 mL min^{-1} para que houvesse a completa retirada da subfase. A ilustração do sistema encontra-se demonstrado na Figura 06. Como subfase foi utilizado o CHCl_3 para evitar a solubilização dos surfactantes. O sistema era mantido em ambiente limpo em temperatura ambiente durante todo o processo de deposição com o objetivo de evitar problemas relacionados a partículas de poeira. Após a deposição dos agregados de surfactantes no cristal de germânio, o substrato era levado ao dessecador acoplado à bomba de vácuo onde permanecia por 10 minutos. Por fim, o o substrato com a amostra depositada são levados para o compartimento de amostragem do FTIR-ATR.

Figura 5. Ilustração superficial da cubeta utilizada nesse estudo

Figura 6. Figura ilustrativa do sistema cuba de teflon/bomba peristáltica em uma capela. O que se observa é a retirada do solvente por meio de uma bomba peristáltica, onde o solvente é eliminado em um becker.

Foram desenvolvidas três cubas com a finalidade de avaliar o efeito da área superficial na eficiência da deposição. No entanto, a menor cuba apresentou problemas no processo de deposição. Devido sua pequena área superficial houve dificuldades na aplicação da alíquota sobre a subfase. Portanto, foram desenvolvidas cubas maiores. O tamanho ideal na deposição da alíquota é a de 11×10×50 mm, pois permitiu uma adequada reprodutibilidade dos experimentos. O tempo de deposição também foi otimizado. Foram feitos testes com poucos minutos até duas horas. É importante ressaltar que a otimização foi realizada apenas com o SDS devido ao seu baixo custo.

Como o SDS é solúvel em água, foi necessário utilizar um solvente apolar como subfase. Foram utilizados dois solventes: o clorofórmio (CHCl_3) e o tetracloreto de carbono (CCl_4). A deposição utilizando o CHCl_3 como subfase é 48% maior do que com o CCl_4 . Com a finalidade de diminuir a presença de água na preparação das soluções foi utilizado o metanol. Um outro ponto a ser comentado é o fato da água deformar a região em 900-1800 cm^{-1} . Além

disso, a presença de água na solução diminuiu a deposição do SDS em 81%. Portanto, a presença de água foi reduzida para 35%.

O volume de CHCl_3 foi otimizado para que houvesse uma cobertura de 90% do elemento de germânio. Na cobertura total do elemento de ATR ocorria a deposição de SDS nas laterais que dificultava a análise dos dados. Para as cubas $11 \times 4 \times 50$, $11 \times 6 \times 50$, e $11 \times 10 \times 50$ mm o volume de clorofórmio foi de 1.5, 2.5 e 4 mL, respectivamente. O volume da alíquota da solução SDS/ CH_3OH foi de 3 μL . Esse pequeno volume da solução SDS/ CH_3OH foi determinado de forma a diminuir a perturbação na interface ar- CHCl_3 .

De forma a avaliar o efeito da água de cristalização foram realizados dois testes. O primeiro é a diminuição da quantidade de água no metanol, utilizando o método *casting* na deposição dos surfactantes sobre o elemento de germânio. O segundo teste é realizado a partir da deposição das moléculas no sistema desenvolvido nesse trabalho, onde é feito a deposição dos surfactantes na interface ar-clorofórmio.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A evaporação do solvente pode ser um indicativo de formação de filmes finos, uma submonocamada, ou mesmo multicamadas sobre a superfície [TAYLOR e SCHWARTZ, 2003]. Como foi mencionado anteriormente, após o processo de deposição dos surfactantes sobre o substrato de germânio há o auxílio de uma bomba a vácuo para eliminação do solvente dos agregados. Portanto, o que se observa nesse trabalho são cristalitos de surfactantes sobre o elemento de ATR. Esta conclusão não é apenas baseada na evaporação do solvente, mas em cima das características vibracionais das amostras, como poderá ser concluído nos resultados a seguir. Outro ponto que ressalta tratar-se de um cristalito são as análises por AFM. A Figura 7 apresenta uma imagem do cristalito de SDS após a preparação do casting. A partir das dimensões observadas na imagem é possível inferir que trata-se de um microcristalito.

Figura 7. Imagem de AFM de um microcristalito de SDS preparado pela técnica casting. (a) referente a uma resolução de $500 \times 500 \mu\text{m}^2$; enquanto (b) apresenta uma resolução de $200 \times 200 \mu\text{m}^2$

4.1. Surfactante aniônico (SDS)

4.1.1. Região de estiramento do C–H

As frequências vibracionais do SDS referente à região do C-H encontram-se na Figura 8. A intensidade das bandas $\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_3)$ (2955 cm^{-1}) e $\nu_{\text{sim}}(\text{CH}_3)$ (2873 cm^{-1}) apresentam valores baixos em relação às bandas de estiramento do CH_2 , como é esperado. Já as bandas $\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_2)$ e $\nu_{\text{sim}}(\text{CH}_2)$ são as duas bandas fortes em 2917 e 2849 cm^{-1} , respectivamente. Tanto a frequência vibracional de estiramento simétrico, assim como o assimétrico, são importantes valores para ter uma idéia do grau de organização e compactação das estruturas. Quando a relação entre as bandas $\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_2)$ e $\nu_{\text{sim}}(\text{CH}_2)$ apresentam valores próximos de ~ 2 é um indicativo de estruturas cristalinas, enquanto que valores ~ 0.7 correspondem a fase líquida para *n*-alcanos [SNYDER, 1967; SNYDER et al, 1978]. O que é observado são valores bastante constantes, 2.4 ± 0.1 . A banda de estiramento assimétrico é sensível às interações laterais das cadeias, assim como o grau de compactação. Diferenças nos valores da banda de estiramento simétrico também refletem as interações laterais entre as cadeias. Portanto, os valores da relação entre as bandas $\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_2)$ e $\nu_{\text{sim}}(\text{CH}_2)$ confirmam que o que se apresenta nesse trabalho é uma estrutura cristalina de SDS.

Figura 8. Espectro de FTIR do SDS na região de 2800–3000 cm^{-1} referente à região de estiramento do C–H. O espectro refere-se a deposição de SDS com $1,2 \times 10^{15}$; $4,8 \times 10^{15}$; $3,5 \times 10^{16}$; $3,4 \times 10^{17}$; $4,3 \times 10^{17}$ moléculas cm^{-2} .

Outro ponto que ressalta o fato de tratar-se de uma estrutura cristalina é o valor das frequências vibracionais das bandas $\nu_{\text{sim}}(\text{CH}_2)$ e $\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_2)$. Valores abaixo de 2852 cm^{-1} para a banda $\nu_{\text{sim}}(\text{CH}_2)$ é um indicativo de estruturas cristalinas, enquanto que valores acima é indicativo de micelas ou cristais líquidos [SPERLINE, 1997]. Já para banda $\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_2)$, valores acima de 2920 cm^{-1} é referente a micelas ou cristais líquidos, ao passo que valores abaixo é uma indicação de tratar-se de um cristalito.

É conhecido na literatura que a frequência $\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_2)$ é um indicativo de conformações gauche/trans ao longo da cadeia alifática [MARONCELLI et al, 1982; VAIA et al, 1994; KAWAI et al, 1985; SNYDER, 1960, 1961, 1967, 1979]. Quando a banda $\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_2)$ desloca para valores menores, isso é característico de um aumento na organização da cadeia. Valores

na ordem de 2916-2917 cm^{-1} são característicos de uma conformação trans para toda a cadeia alifática. Contudo, quando há um deslocamento para valores de maiores isso é característico do aumento de conformações gauche ao longo da cadeia parafínica [MARONCELLI et al, 1982; VAIA et al, 1994; KAWAI et al, 1985; SNYDER, 1960, 1961, 1967, 1979]. A Figura 9 representa com bastante clareza a relação da banda $\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_2)$ com o aumento na densidade de compactação sobre o substrato de germânio. Com o aumento no número de moléculas de SDS há um deslocamento na banda para valores de maior frequência, indicando uma progressiva desorganização ao longo da cadeia alifática. A frequência apenas muda por volta de 1 cm^{-1} quando o número de moléculas de SDS muda por um fator de 1000. Mesmo o valor desse deslocamento sendo de pequena magnitude, é possível concluir que com o aumento na densidade de compactação há uma diminuição no número de conformações trans ao longo da cadeia, e um aumento no número de conformações gauche. Traçando uma linha de correlação é possível observar um coeficiente de 0.97821 e um desvio padrão da ordem de ± 0.05428 .

Figura 9. Efeito da densidade de moléculas de SDS sobre o substrato de germânio na banda estiramento assimétrico do CH_2 .

Figura 10. Efeito da densidade de moléculas de SDS sobre o substrato de germânio na banda estiramento simétrico do CH_2 .

A banda $\nu_{\text{sim}}(\text{CH}_2)$ também apresenta um deslocamento para valores de maior frequência com o aumento da densidade de compactação, como é mostrado na Figura 10. Esse deslocamento é ainda menor do que é o observado para a banda $\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_2)$; da ordem de 0.9 cm^{-1} . Porém, mesmo apresentando um deslocamento de pequena magnitude, ressalta o fato que há uma diminuição na organização ao longo da cadeia parafínica com o aumento na densidade de moléculas de SDS sobre o substrato de germânio. O coeficiente de correlação é de 0.97848, enquanto que o desvio-padrão apresenta um valor de 0.04816.

4.1.2. Região de deformação angular do CH₂

Informações adicionais sobre a conformação estrutural podem também ser obtidas a partir da forma e localização da banda $\delta(\text{CH}_2)$. Esta banda é bastante sensível às interações internas, assim como a organização na compactação das cadeias alifáticas [WONG et al, 1997; SCHEURING e WEERS, 1990; WEERS e SCHEURING, 1991; VAIA et al, 1994]. Em geral, quando o valor da frequência é em torno de 1472 cm^{-1} é um indicativo de uma maior organização na cadeia de CH₂, correspondendo a um estado cristalino com conformações *trans* ao longo de toda cadeia parafínica. Quando o valor da frequência encontra-se próximo a 1466 cm^{-1} é característico de uma diminuição na interação entre as cadeias e em um aumento na mobilidade, o que está normalmente associado com o estado líquido [WONG et al, 1997; SCHEURING e WEERS, 1990; WEERS e SCHEURING, 1991]. Um alargamento da mesma e um decréscimo na intensidade são também um indicativo de mobilidade que, como foi mencionado logo acima, é inerente ao estado líquido.

Neste trabalho o valor da banda $\delta(\text{CH}_2)$ apresenta um valor de 1468 cm^{-1} , como pode ser observado na Figura 11. Mesmo o valor da banda sendo semelhante a valores associados à mobilidade das moléculas no estado líquido, o que se observa aqui é um cristalito de surfactante. O que ressalta essa afirmação mais uma vez é o fato que não houve nenhum alargamento da banda, ou mesmo um decréscimo na intensidade, o que é associado a uma diminuição na organização devido à maior mobilidade das moléculas no estado líquido. Um outro ponto importante a ser lembrado é que as bandas $\nu_{\text{sim}}(\text{CH}_2)$ e $\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_2)$ encontram-se em 2917 e 2849 cm^{-1} , respectivamente; sem mencionar que a relação entre as mesmas apresentam valores próximos de 2 o que é inerente às estruturas cristalinas. Contudo, foi observado para cristais líquidos de lipídios que quando a banda apresenta valores em torno de 1468 cm^{-1} é um indicativo de uma fase parcialmente desordenada com um relativo grau de organização [VAIA et al, 1994].

O que se pode concluir, com base no que foi mencionado acima, é que as moléculas de SDS não estão completamente desordenadas, mas parcialmente organizadas. Este fato está em concordância com o deslocamento nas bandas $\nu_{\text{sim}}(\text{CH}_2)$ e $\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_2)$ para valores de maior frequência, indicando um leve aumento no número de conformações gauche ao longo da cadeia com o aumento na densidade de moléculas sobre o substrato.

A banda $\delta(\text{CH}_2)$ também apresenta um ombro em 1457 cm^{-1} . Valores da ordem de 1457 cm^{-1} é um forte indicativo de conformações gauche ao longo da cadeia de CH_2 [WONG et al, 1997; WEERS e SCHEURING, 1991]. Como pode ser visto na Figura 11, esta banda apresenta um contínuo aumento de intensidade com o aumento na densidade de moléculas de SDS sobre o substrato de germânio, também indicando uma leve desorganização.

Figura 11. Espectro de FTIR do SDS na região de 1440–1485 cm^{-1} referente à região de deformação angular do CH_2 . O espectro refere-se a deposição de SDS com $1,2 \times 10^{15}$; $4,8 \times 10^{15}$; $3,5 \times 10^{16}$; $3,4 \times 10^{17}$; $4,3 \times 10^{17}$ moléculas cm^{-2}

4.1.3. Região de deformação *wagging* do CH_2

A região 1300–1400 cm^{-1} é característica das frequências de deformação *wagging* da cadeia alifática de surfactantes. A partir de específicos números de onda é possível determinar conformações como “e–g”; “d–g” e “g–t–g” [SNYDER, 1967; VENKATARAMAN e VASUDEVAN, 2000, 2001, 2002]. Por exemplo, uma banda em 1341 cm^{-1} indica que a penúltima ligação é orientada de forma que o grupo metila apresenta uma conformação gauche em ambos os eixos da cadeia, chamada “end–gauche” (e–g, Figura 12a). Uma banda em 1354 cm^{-1} é característico de duas ligações gauche adjacentes, “double–gauche” (d–g, Figura 12b), ao passo que uma banda em 1368 cm^{-1} é referente à sequência gauche-trans-

gauche (g–t–g, Figura 12c). No entanto, o que é observado é apenas uma banda de baixíssima intensidade em 1341 cm^{-1} , que confirma a presença de conformações e–g ao longo da cadeia. Outra banda observada nessa região é referente à banda de deformação *umbrella*. A banda $\delta_{\text{umb}}(\text{CH}_2)$ encontra-se em 1378 cm^{-1} com uma baixíssima intensidade.

Figura 12. Conformações da cadeia alifática observadas a partir de frequências na região da deformação $\delta_{\text{wag}}(\text{CH}_2)$. Onde (a) é referente à end-gauche, (b) à double-gauche, e (c) à gauche–trans–gauche.

4.1.4. Região de estiramento simétrico e assimétrico do SO_4^-

A frequência da banda de estiramento $\nu_{\text{ass}}(\text{OSO}_3)$ é localizada em 1219 e 1249 cm^{-1} para o SDS depositado sobre o substrato de germânio; como pode ser visto na Figura 13. Sperline et al [1992] observou que em soluções com concentrações acima da CMC do SDS também há a separação da banda em dois picos, um em 1212 e outro em 1244 cm^{-1} . No entanto, a visível separação destas bandas, como pode ser visto na Figura 12, é um indicativo de estrutura cristalina [PROSSER e FRANSES, 2002].

Figura 13. Espectro de FTIR do SDS na região de 1170–1320 cm^{-1} referente à região de estiramento assimétrico do OSO_3 . O espectro refere-se a deposição de SDS com $1,2 \times 10^{15}$, $4,8 \times 10^{15}$; $3,5 \times 10^{16}$; $3,4 \times 10^{17}$; $4,3 \times 10^{17}$ moléculas cm^{-2}

Para avaliar os efeitos da cabeça polar do SDS é importante ter em mente as componentes do momento dipolo dos modos de estiramento S–O; composto por duas componentes: o modo A e o modo E. O modo E está em uma direção lateral, associada à frequência $\nu_{\text{ass}}(\text{OSO}_3)$, portanto está mais sensível às interações laterais entre as cadeias. O modo A é normal à superfície, associada às frequências $\nu_{\text{sim}}(\text{OSO}_3)$ e $\nu_{\text{ass}}(\text{OSO}_3)$, podendo ser sensível às cargas presentes na superfície. Interações da cabeça polar com a superfície de germânio, ou mesmo outras superfícies, é um problema das técnicas de ATR [LEWIS, 1996]. Vários substratos de ATR são altamente polares e podem causar o surgimento de ombros ou artefatos.

Figura 14. Representação gráfica do momento dipolo dos modos de estiramento S–O.

Li e Tripp [2002, 2004] sugeriram que a relação entre a intensidade das bandas em 1219 e 1249 cm^{-1} faz alusão a importantes informações com relação às interações laterais entre as cadeias. Enquanto a banda em 1219 cm^{-1} está associado à componente A do momento dipolo dos modos de estiramento S–O, a banda em 1249 cm^{-1} está relacionada ao modo E [LI e TRIPP, 2004; MACHIDA et al, 2006]. Os autores concluíram que quando há uma mudança nesta relação, onde a intensidade da banda em 1249 cm^{-1} atinge um valor superior ao da banda em 1219 cm^{-1} isso é um indicativo de uma maior interação entre as cadeias. Contudo, neste trabalho a relação entre a intensidade das bandas 1219/1249 cm^{-1} é basicamente constante; independente da densidade de moléculas de SDS sobre o substrato. Portanto, isso é um forte indicativo de uma fraca interação lateral entre as cadeias.

Uma outra banda de baixa intensidade também pode ser observada em 1278 cm^{-1} na região inerente à $v_{\text{ass}}(\text{OSO}_3)$ associada a componente E do momento dipolo dos modo de estiramento S–O. Esse ombro fica cada vez mais visível com o contínuo aumento na densidade de moléculas de SDS sobre o elemento de ATR. Portanto, este ombro em 1278 cm^{-1} pode ser referente ao efeito cabeça polar/cabeça polar entre as cadeias laterais. Sua baixa intensidade, e o crescente aumento com relação à densidade do SDS sobre o substrato, pode ser um sinal do efeito de repulsão entre os grupo sulfato das cadeias laterais. É importante ressaltar que esta banda em 1278 cm^{-1} não é observada em outros estudos. Uma possível

explicação é o fato de haver uma intercalação dos surfactantes entre os materiais analisado, como é o caso de Maschida et al [2006]. Essa banda deve de ocorrer apenas quando há uma maior interação entre as cadeias laterais. Já no caso de Li e Tripp [2004] é provável que essa banda não seja detectada devido às interações laterais entre o SDS e o CTAB.

Figura 15. Espectro de FTIR do SDS na região de 900–1140 cm^{-1} . O espectro refere-se a deposição de SDS com $1,2 \times 10^{15}$; $4,8 \times 10^{15}$; $3,5 \times 10^{16}$; $3,4 \times 10^{17}$; $4,3 \times 10^{17}$ moléculas cm^{-2} .

Já a banda $\nu_{\text{sim}}(\text{OSO}_3)$ é localizada na região de 960–1084 cm^{-1} , como pode ser visto na Figura 15. Embora apenas a banda em 1064 cm^{-1} seja associada à frequência de estiramento simétrico do sulfato [SPERLINE et al, 1992; PROSSER e FRANCES, 2002; SCHEUING e WEERS, 1990; DOBSON et al, 2000], outros trabalhos também associam a região de 960 a 1100 cm^{-1} [BAI et al, 2004; HUG et al, 1997]. O fato das bandas na região da

$\nu_{\text{sim}}(\text{OSO}_3)$ não deslocarem, além do contínuo aumento na intensidade das bandas, é um possível indicativo que as interações entre as moléculas não ocorra por meio de uma ligação cabeça/cabeça [LI e TRIPP, 2004]. Dobson e colaboradores [2000] avaliaram a interação do SDS com TiO_2 e observaram apenas uma banda em 1061 cm^{-1} . Isto sugere que as bandas em 1044 , 1084 e 1096 cm^{-1} são um possível indicativo da interação da cabeça polar com o substrato de germânio. Observa-se que a relação entre a intensidade das bandas $1084/1064 \text{ cm}^{-1}$ há uma mudança com o contínuo aumento na densidade de moléculas sobre a superfície. Com o aumento no número de moléculas de SDS há uma diminuição na relação das intensidades. Essa diminuição pode estar associada com a menor interação das moléculas superiores com o germânio.

A banda na região de $960\text{-}1017 \text{ cm}^{-1}$ é um outro ponto que ressalta a interação do grupo polar com o substrato. Bai et al [2004] observou apenas um único pico em 960 cm^{-1} , enquanto Dobson et al [2000] e Machida et al [2006] apenas uma única banda em 974 cm^{-1} . Contudo, o que é visto nesse trabalho é uma banda composta por três pequenos picos em 974 , 983 e 993 cm^{-1} e um ombro em 1017 cm^{-1} . Estes picos devem de estar associado à interação da cabeça polar com o substrato.

Um outro sinal encontra-se localizado em 955 cm^{-1} . Essa banda é associada às conformações e–g nas cadeias alifáticas [MARCONCELLI, 1982; SNYDER, 1960, 1961, 1979]. No entanto, mesmo a banda apresentando uma baixa absorvidade é possível observar o contínuo aumento desta com o aumento no número de moléculas de SDS sobre o substrato, confirmando o aumento no número de conformações e–g.

O contínuo aumento da intensidade do ombro em 1278 cm^{-1} referente à banda $\nu_{\text{ass}}(\text{OSO}_3)$, o deslocamento das bandas $\nu_{\text{sim}}(\text{CH}_2)$ e $\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_2)$ para valores de maior frequência, assim como a região da banda $\delta(\text{CH}_2)$ confirmam a desorganização ao longo da

cadeia. Cada um desses pontos comprova a desorganização da cadeia alifática devido o efeito da cabeça polar. Portanto, esse pequeno efeito cabeça polar/cabeça polar entre as cadeias laterais, o efeito cabeça polar/ superfície, além da repulsão eletrostática entre as cadeias são as prováveis razões da pequena desorganização que é observada quando analisamos as frequências que caracterizam a região alifática. Isso fica claro quando se observa o efeito de uma cabeça polar com caráter de atração em relação a superfície como é o caso dos surfactantes catiônicos; como será mostrado a seguir.

4.2. Surfactantes Catiônicos (CTAB e DTAB)

4.2.1. Região de estiramento do C–H

As frequências vibracionais do CTAB referente à região de estiramento do C-H encontram-se na Figura 16. A banda $\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_3)$ e $\nu_{\text{sim}}(\text{CH}_3)$ são observadas em 2943 e 2870 cm^{-1} , respectivamente. O valor da banda $\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_3)$ apresenta uma frequência vibracional 12 cm^{-1} menor do que é observado para o SDS, enquanto que a banda $\nu_{\text{sim}}(\text{CH}_3)$ apresenta um valor apenas 3 cm^{-1} menor. Contudo, as bandas $\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_3)$ e $\nu_{\text{sim}}(\text{CH}_3)$ apresentam uma diferença menos significativa quando comparados com os valores observados por Venkataraman e Vasudevan [2001] (ver tabela 2); apenas 2 cm^{-1} . Essa diferença é um possível indicativo que o cristalito desenvolvido neste estudo seja mais organizado do que aquele preparado por Venkataraman e Vasudevan [2001]. Um outro ponto que faz alusão a esta maior organização é a frequência vibracional das bandas $\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_2)$ e $\nu_{\text{sim}}(\text{CH}_2)$ que serão discutidas posteriormente. O fato da banda $\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_3)$ apresentar um valor menor que 2956 cm^{-1} é um indicativo de tratar-se de uma estrutura cristalina. O ombro de pequena intensidade em 2949 cm^{-1} e a banda fraca em 2959 cm^{-1} referem-se à banda $\nu_{\text{sim}}(\text{N}-\text{CH}_3)$. Observando a Figura 15 é possível observar a similaridade na absorbância dos espectros para diferentes

deposições. É provável que seja um indicativo de que não segue a Lei de Lambert-Beer. Uma outra possível explicação para a semelhança nas absorvâncias é que tenha sido atingido a saturação na cristalização. O processo de cristalização é complexo e sempre não linear.

Já as bandas $\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_3)$ e $\nu_{\text{sim}}(\text{CH}_3)$ são difíceis de serem observadas para o DTAB, devido sua baixa absorvidade; como pode ser visto na Figura 17. Apenas para deposições de DTAB acima de 10^{15} moléculas de DTAB cm^{-2} é que é possível observar o pico referente à banda $\nu_{\text{sim}}(\text{CH}_3)$. O valor da banda $\nu_{\text{sim}}(\text{CH}_3)$ em 2870 cm^{-1} para o DTAB é semelhante àquele observado para o CTAB. No entanto, não é possível fazer uma distinção entre as bandas $\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_3)$ e $\nu_{\text{sim}}(\text{N}-\text{CH}_3)$. O que é observado é uma banda larga de baixa intensidade na região entre os valores de 2940 e 2975 cm^{-1} .

A relação entre as intensidade das bandas $\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_2)$ e $\nu_{\text{sim}}(\text{CH}_2)$ do DTAB e do CTAB são basicamente constantes; 1.5 ± 0.1 e 1.3 ± 0.1 , respectivamente. Portanto confirma que o que se observa nesse estudo são estruturas cristalinas para ambos os surfactantes catiônicos. Mesmo a banda $\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_2)$ do DTAB apresentando valores acima de 2920 cm^{-1} , o alto grau de compactação entre as cadeias é ressaltado pelo fato da relação entre as intensidades das bandas $\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_2)$ e $\nu_{\text{sim}}(\text{CH}_2)$ apresentar valores próximos de 2.

Como mencionado anteriormente, a banda $\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_2)$ é um indicativo do nível de organização das moléculas, onde valores acima de 2917 cm^{-1} é um sinal no aumento do número de conformações *gauche* ao longo da cadeia parafínica. O que se observa na Figura 18 é o deslocamento da banda $\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_2)$ para valores de menor frequência. Diferente do SDS que apresentou um deslocamento em torno de 1.2 cm^{-1} , o que é observado para o DTAB é um deslocamento mais acentuado de 4.5 cm^{-1} . O que se observa na Figura 17 é que há uma diminuição no número de conformações *gauche* e um aumento no número de conformações *trans* ao longo da cadeia alifática do DTAB. A presença de um maior número de

conformações *trans* ao longo da cadeia alifática é um indicativo de que há uma maior organização destas moléculas sobre a superfície.

A banda $\nu_{\text{sim}}(\text{CH}_2)$ do DTAB também apresenta um deslocamento para valores de menor frequência. Como pode ser visto na Figura 19, com o aumento da densidade de compactação há uma maior organização da cadeia alifática. O deslocamento da banda $\nu_{\text{sim}}(\text{CH}_2)$ é da ordem de 2 cm^{-1} . Esse fato ressalta o que é observado na frequência da banda $\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_2)$. Porém, o mesmo não é observado para o CTAB, como será discutido a seguir.

O valor da frequência vibracional da banda $\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_2)$ para CTAB apresenta uma pequena variação quando comparada com a do DTAB. Enquanto, Venkataraman e Vasudevan [2001] (ver tabela 2) observaram valores de 2918 cm^{-1} para a banda $\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_2)$ do CTAB, nesse trabalho não é observado um deslocamento de valores acima de 2917 cm^{-1} . Mesmo não sendo claro a preparação deste cristalito, uma possível explicação para essa diferença de 1 cm^{-1} é a menor resolução do equipamento de Venkataraman e Vasudevan [2001] durante as análises, no entanto, os autores não deixam claro a resolução do equipamento de FTIR. Yu et al [2006] também observou um valor semelhante ao que foi observado por Venkataraman e Vasudevan [2001]; 2918 cm^{-1} . A resolução do espectro no estudo de Yu e colaboradores é de apenas 4 cm^{-1} ; quatro vezes menor do que o equipamento utilizado nesse estudo.

Como foi mencionado anteriormente, o valor da banda $\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_2)$ não atingiu um valor superior a 2917 cm^{-1} , enquanto que para a banda $\nu_{\text{sim}}(\text{CH}_2)$ não é superior a 2849 cm^{-1} . A variação das $\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_2)$ e $\nu_{\text{sim}}(\text{CH}_2)$ em relação à densidade de moléculas de CTAB sobre a superfície de germânio estão ilustradas nas Figuras 20 e 21, respectivamente. Ambas as bandas apresentaram um deslocamento próximo a 0.2 cm^{-1} . Traçando uma linha de tendência o coeficiente de correlação para as bandas $\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_2)$ e $\nu_{\text{sim}}(\text{CH}_2)$ é de 0.94022 e 0.89079,

respectivamente. O desvio-padrão é de ± 0.02544 para a banda $\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_2)$, ao passo que para a banda $\nu_{\text{sim}}(\text{CH}_2)$ é de ± 0.02833 .

Em superfícies heterogêneas alguns estudos têm observado um deslocamento das bandas $\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_2)$ e $\nu_{\text{sim}}(\text{CH}_2)$ para valores de menor frequência no caso do CTAB. Hongping et al [2004] observou um deslocamento mais acentuado do que o que é observado nesse estudo; uma variação de 2928 para 2916 cm^{-1} . Já na banda $\nu_{\text{sim}}(\text{CH}_2)$ também houve um deslocamento; de 2953 para 2949 cm^{-1} . Hongping e colaboradores observaram esta mudança quando estudou o comportamento da cadeia alifática do CTAB na síntese de um híbrido CTAB–montmorillonite. A fórmula estrutural da montmorillonite é $[\text{Na}_{0.05}\text{Ca}_{0.18}\text{Mg}_{0.10}][\text{Al}_{1.58}\text{Fe}_{0.03}\text{Mg}_{0.39}][\text{Si}_{3.77}\text{Al}_{0.23}]\text{O}_{10}(\text{OH})_2.n\text{H}_2\text{O}$. Zhu et al [2005] também observou algo semelhante ao trabalho de Hongping et al [2004]. Xue et al [2007] variou a constituição da montmorillonite, enquanto que Yu et al [2006] e Yu [2007] observaram o comportamento das frequências vibracionais do CTAB quando sintetizou um híbrido a partir de muscovite. No entanto, Yu et al [2006] e Yu [2007] observaram um deslocamento menor para ambas as bandas do que Xue et al [2007]. De acordo com Vaia et al [1994] o tamanho da cadeia é determinante para uma menor organização das cadeias alifáticas quando ocorre a intercalação dos surfactantes com duas superfícies. Com a intercalação do surfactante o comprimento da cadeia diminui, e, conseqüentemente, há uma diminuição na área disponível e as cadeias assumem uma estrutura mais desordenada.

A partir disso é possível concluir que as propriedades do material com que é realizada a interação do surfactante são de suma importância para determinar o nível de organização das moléculas. Enquanto que os outros trabalhos realizam a interação do surfactantes com materiais mais heterogêneas, esse estudo trabalhou com uma superfície homogênea. Portanto, o fato de nesse estudo a superfície ser homogênea e haver apenas a interação entre as

moléculas e a superfície é uma possível explicação para o fato de ser observado apenas uma pequena mudança nas bandas $\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_2)$ e $\nu_{\text{sim}}(\text{CH}_2)$ do CTAB.

Uma outra questão é o fato de haver mudanças significativas apenas nas bandas $\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_2)$ e $\nu_{\text{sim}}(\text{CH}_2)$ para o DTAB. É provável que com a diminuição na cadeia alifática haja uma maior interação entre a cabeça polar e a superfície devido à diminuição da repulsão eletrostática entre as cadeias alifáticas. A superfície em questão é o óxido de germânio, portanto esta superfície apresenta um caráter atrativo em relação à cabeça polar do DTAB e do CTAB. Esta atração cabeça polar/superfície ela é mais acentuada com o aumento do número de grupos $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$. Isso fica claro quando se observa a Figura 17 e 18. É provável que o mesmo não ocorrerá com o CTAB devido à repulsão eletrostática entre as cadeias de CH_2 ser determinante para a maior atração cabeça polar/superfície.

Figura 16. Espectros de FTIR do CTAB na região de 2800–3000 cm^{-1} . Os espectros referem-se a deposição de CTAB com $1,0 \times 10^{15}$, $3,1 \times 10^{15}$; $3,2 \times 10^{15}$, $6,1 \times 10^{15}$, $6,9 \times 10^{16}$, $2,1 \times 10^{17}$, $2,9 \times 10^{17}$ moléculas cm^{-2}

Figura 17. Espectros de FTIR do DTAB na região de 2800–3000 cm⁻¹. (a) Os espectros referem-se a deposição de DTAB com $9,6 \times 10^{14}$ e $1,2 \times 10^{15}$ moléculas cm⁻². (b) Referem-se a deposição de DTAB com $3,6 \times 10^{15}$, $4,8 \times 10^{15}$, $6,2 \times 10^{15}$, $7,2 \times 10^{15}$ moléculas cm⁻²..

Figura 18. Efeito da densidade de moléculas de DTAB sobre o substrato de germânio na banda estiramento assimétrico do CH₂.

Figura 19. Efeito da densidade de moléculas de DTAB sobre o substrato de germânio na banda estiramento simétrico do CH_2 .

Figura 20. Efeito da densidade de moléculas de CTAB sobre o substrato de germânio na banda estiramento assimétrico do CH₂.

Figura 21. Efeito da densidade de moléculas de CTAB sobre o substrato de germânio na banda estiramento simétrico do CH_2 .

4.2.2. Região de deformação angular do CH₂

Com relação à banda de deformação angular do CH₂, nenhuma mudança é observada nos valores das frequências vibracionais. Na Figura 22, podem ser observadas quatro bandas. As bandas em 1462 e 1472 cm⁻¹ são associadas à frequência vibracional da banda $\delta(\text{CH}_2)$, enquanto que as bandas em 1480 e 1487 cm⁻¹ são referentes à banda $\delta_{\text{ass}}(\text{N}-\text{CH}_3)$. O valor da frequência em torno de 1472 cm⁻¹ para a banda $\delta(\text{CH}_2)$ é um indicativo de uma maior organização na cadeia de CH₂, correspondendo a um estado cristalino com conformações *trans* ao longo de toda cadeia parafínica. A divisão da banda $\delta(\text{CH}_2)$ é devido às interações intermoleculares entre duas cadeias alifáticas adjacentes [SNYDER, 1967; SNYDER, 1979], o que requer uma conformação *trans* para ser detectada [FLACH et al, 1993]. Este fato ressalta a organização ao longo das cadeias parafínica do CTAB. Esta divisão da banda $\delta(\text{CH}_2)$ também foi observada em outros trabalhos [HONGPING et al, 2004; ZHU et al, 2005; YU et al, 2006; YU, 2007].

No caso do DTAB observa-se uma banda em 1468 cm⁻¹ na Figura 23, o que é um indicativo de uma fase parcialmente desordenada. Com o aumento na densidade de moléculas de DTAB sobre o substrato o que se observa é a divisão da banda em 1464 e 1472 cm⁻¹. Como mencionado acima, essa divisão da banda $\delta(\text{CH}_2)$ é uma característica de conformações *trans* ao longo de toda cadeia parafínica. Essa maior organização das cadeias alifáticas com o aumento no número de grupos N⁺-CH₃ está de acordo com o que foi demonstrado a partir das frequências vibracionais de estiramento simétrico e assimétrico do CH₂.

Figura 22. Espectros de FTIR do CTAB na região de 1440–1500 cm⁻¹. Os espectros referem-se a deposição de CTAB com $1,0 \times 10^{15}$, $3,1 \times 10^{15}$; $3,2 \times 10^{15}$, $6,1 \times 10^{15}$, $6,9 \times 10^{16}$, $2,1 \times 10^{17}$, $2,9 \times 10^{17}$ moléculas cm⁻²

Figura 23. Espectros de FTIR do DTAB na região de 1440–1500 cm⁻¹. (a) Os espectros referem-se a deposição de DTAB com $9,6 \times 10^{14}$ e $1,2 \times 10^{15}$ moléculas cm⁻². (b) Referem-se a deposição de DTAB com $3,6 \times 10^{15}$, $4,8 \times 10^{15}$, $6,2 \times 10^{15}$, $7,2 \times 10^{15}$ moléculas cm⁻².

4.2.3. Região de deformação wagging do CH₂

A região entre 1300-1400 cm⁻¹ característica das conformações *wagging* para o CTAB e o DTAB encontram-se nas Figuras 24 e 25, respectivamente. No CTAB são observadas três bandas: em 1340, 1360 e 1370 cm⁻¹. A banda de maior intensidade está em 1360 cm⁻¹ que é característica de conformações d-g, enquanto que a de menor intensidade é a banda em 1370 cm⁻¹; referente a conformações g-t-g. Já a banda em 1340 cm⁻¹ é um indicativo de conformações e-g. Portanto, diferente do SDS onde é observado apenas bandas que fazem alusão à conformação e-g, para o CTAB são observados os três tipos de conformações. A baixa intensidade das bandas em relação ao que foi observado por Venkataraman e Vasudevan [2001], é um outro ponto que ressalta que o cristalito de CTAB observado nesse estudo é mais organizado.

Para o DTAB é observado apenas uma banda larga em 1360 cm⁻¹ que é um indicativo de conformações d-g. Em deposições abaixo de 3x10¹⁵ moléculas de DTAB cm⁻² não é observado nenhum sinal, o que é devido a baixa absortividade desta região.

Figura 24. Espectros de FTIR do CTAB na região de 1300–1390 cm⁻¹. Os espectros referem-se a deposição de CTAB com $1,0 \times 10^{15}$, $3,1 \times 10^{15}$, $3,2 \times 10^{15}$, $6,1 \times 10^{15}$, $6,9 \times 10^{16}$, $2,1 \times 10^{17}$, $2,9 \times 10^{17}$ moléculas cm⁻²

Figura 25. Espectros de FTIR do DTAB na região de 1300–1400 cm^{-1} . Os espectros referem-se a deposição de DTAB com 3.6×10^{15} , 4.8×10^{15} , 6.2×10^{15} , 7.2×10^{15} moléculas cm^{-2}

4.2.4. Regiões associadas à cabeça polar (N^+-CH_3)

Nas regiões referentes as bandas $\nu_{\text{ass}}(\text{N}-\text{CH}_3)$, $\nu_{\text{sim}}(\text{N}-\text{CH}_3)$, $\nu(\text{C}-\text{N})$, $\delta_{\text{sim}}(\text{N}-\text{CH}_3)$ e $\delta_{\text{ass}}(\text{N}-\text{CH}_3)$ não foram observadas mudanças nas frequências vibracionais do CTAB. O ombro de pequena intensidade em 2949 cm^{-1} e a banda fraca em 2959 cm^{-1} são característicos da banda $\nu_{\text{sim}}(\text{N}-\text{CH}_3)$. Na Figura 16 é observado apenas aumento crescente desta banda e do ombro com o aumento na densidade de moléculas de CTAB sobre o elemento de ATR. O mesmo é válido para as bandas $\delta_{\text{sim}}(\text{N}-\text{CH}_3)$, $\nu_{\text{ass}}(\text{N}-\text{CH}_3)$, e $\nu(\text{C}-\text{N})$; ver Figura 23, 26 e 27, respectivamente. Assim como Venkataraman e Vasudevan [2001] são observados três sinais em 3030 , 3016 e 3009 cm^{-1} para a banda $\nu_{\text{ass}}(\text{N}-\text{CH}_3)$, enquanto as bandas $\delta_{\text{sim}}(\text{N}-\text{CH}_3)$ e $\nu(\text{C}-\text{N})$ apresentam um sinal em 1396 e 912 cm^{-1} , respectivamente. Embora vários trabalhos tenham observado mudanças significativas na banda $\delta_{\text{ass}}(\text{N}-\text{CH}_3)$ [VAI et al, 1994;

VENKATARAMAN e VASUDEVAN, 2000, 2001, 2002; HONGPING et al, 2004; ZHU et al, 2005; YU, 2007; YU et al, 2006; XUE et al, 2007], neste estudo há apenas o aumento crescente das bandas em 1480 e 1487 cm^{-1} com aumento dos grupos N^+-CH_3 .

Figura 26. Espectros de FTIR do CTAB na região de $3000\text{--}3050\text{ cm}^{-1}$. Os espectros referem-se a deposição de CTAB com 1.0×10^{15} , 3.1×10^{15} , 3.2×10^{15} , 6.1×10^{15} , 6.9×10^{16} , 2.1×10^{17} , 2.9×10^{17} moléculas cm^{-2}

Figura 27. Espectros de FTIR do CTAB na região de 900–950 cm^{-1} . Os espectros referem-se a deposição de CTAB com 1.0×10^{15} , 3.1×10^{15} ; 3.2×10^{15} , 6.1×10^{15} , 6.9×10^{16} , 2.1×10^{17} , 2.9×10^{17} moléculas cm^{-2}

Diferente do CTAB, o DTAB apresentou mudanças na banda $\delta_{\text{ass}}(\text{N}-\text{CH}_3)$. O que é observado é uma banda larga para deposições abaixo de 3×10^{15} moléculas cm^{-2} , enquanto que para deposições acima deste valor é observada uma melhor definição das bandas em 1480 e 1487 cm^{-1} . Essa mudança na banda $\delta_{\text{ass}}(\text{N}-\text{CH}_3)$ é característica de uma maior organização das cadeias alifáticas [HONGPING et al, 2004; ZHU et al, 2005; YU, 2007; YU et al, 2006; XUE et al, 2007]. Já para as bandas $\delta_{\text{sim}}(\text{N}-\text{CH}_3)$, $\nu_{\text{sim}}(\text{N}-\text{CH}_3)$, e $\nu(\text{C}-\text{N})$ há apenas o aumento da intensidade com o aumento de moléculas de DTAB sobre a superfície de germânio; semelhante ao que é observado para o CTAB. Para a banda $\nu_{\text{ass}}(\text{N}-\text{CH}_3)$ é observado apenas um sinal em 3016 cm^{-1} . Já as bandas $\delta_{\text{sim}}(\text{N}-\text{CH}_3)$ e $\nu(\text{C}-\text{N})$ estão

localizadas em 1394 e 911 cm^{-1} . As Figuras 28 e 29 são referentes às bandas $\nu_{\text{ass}}(\text{N}-\text{CH}_3)$ e $\nu(\text{C}-\text{N})$, respectivamente.

Figura 28. Espectros de FTIR do DTAB na região de 3000–3050 cm^{-1} . Os espectros referem-se a deposição de DTAB com $3,6 \times 10^{15}$, $4,8 \times 10^{15}$, $6,2 \times 10^{15}$, $7,2 \times 10^{15}$ moléculas cm^{-2}

Figura 29. Espectros de FTIR do DTAB na região de 900–950 cm^{-1} . Os espectros referem-se a deposição de DTAB com 3.6×10^{15} , 4.8×10^{15} , 6.2×10^{15} , 7.2×10^{15} moléculas cm^{-2}

4.3. Surfactante Zwitteriônico (HPS)

4.3.1. Região de estiramento do C–H

As frequências vibracionais características da região de estiramento do C-H do HPS podem ser vistas na Figura 30. As bandas observadas em 2944 e 2873 cm^{-1} são referentes às bandas $\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_3)$ e $\nu_{\text{sim}}(\text{CH}_3)$, respectivamente. No entanto, em valores acima de 10^{17} moléculas cm^{-2} de HPS a banda $\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_3)$ não é detectada porque a banda $\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_2)$ a encobre. Acima desse valor o que se observa é um sinal em 2954 cm^{-1} referente à banda $\nu_{\text{sim}}(\text{N}^+-\text{CH}_3)$. O fato da banda $\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_3)$ apresentar um valor menor que 2956 cm^{-1} é um indicativo de tratar-se de uma estrutura cristalina.

Assim como nos outros surfactantes, o que é observado para o HPS é um alto grau de compactação entre as cadeias. A relação entre as intensidade das bandas $\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_2)$ e $\nu_{\text{sim}}(\text{CH}_2)$ do HPS é um valor de 1.8 ± 0.1 . Portanto, ainda que a banda $\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_2)$ do HPS apresente valores acima de 2920 cm^{-1} o que se observa nesse estudo são estruturas cristalinas. Um outro ponto é o valor da banda $\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_3)$ ser acima de 2956 cm^{-1} o que também é característico de um cristalito.

Os valores das frequências vibracionais das bandas $\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_2)$ e $\nu_{\text{sim}}(\text{CH}_2)$ para o HPS estão demonstrados na Figura 31 e 32, respectivamente. Diferente do SDS e do CTAB, o HPS apresenta um deslocamento mais acentuado para valores de maior frequência. Este deslocamento é de aproximadamente 2.6 cm^{-1} . Uma variação semelhante também é observada para a banda $\nu_{\text{sim}}(\text{CH}_2)$ do HPS; 2.7 cm^{-1} . Traçando uma linha de correlação para a variação da banda $\nu_{\text{sim}}(\text{CH}_2)$ o coeficiente é de 0.98313, enquanto que o desvio-padrão é de ± 0.19147 . A explicação para o fato do HPS apresentar uma maior desorganização das cadeias alifáticas é a presença dos grupos $\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$ e (OSO_2^-) . Enquanto o grupo (OSO_2^-) apresenta uma relação de repulsão em relação ao óxido de germânio, o grupo $\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$ também apresenta uma repulsão entre os respectivos grupos presentes nas cadeias laterais.

Figura 30. Espectros de FTIR do HPS na região de 2800–3000 cm^{-1} . Os espectros referem-se a deposição de HPS com $9,4 \times 10^{15}$, $3,4 \times 10^{16}$, $6,4 \times 10^{16}$, $7,2 \times 10^{16}$, $1,8 \times 10^{17}$, $5,4 \times 10^{17}$, moléculas cm^{-2}

Figura 31. Efeito da densidade de moléculas de HPS sobre o substrato de germânio na banda estiramento assimétrico do CH_2

Figura 32. Efeito da densidade de moléculas de HPS sobre o substrato de germânio na banda estiramento simétrico do CH_2

4.3.2. Região de deformação angular do CH_2

A região de deformação angular do CH_2 para HPS pode ser vista na Figura 33. Em deposições abaixo de 10^{17} moléculas cm^{-2} de HPS é observado o sinal da banda $\delta(\text{CH}_2)$ em valores abaixo de 1465 cm^{-1} , enquanto que para valores acima desta deposição a banda apresenta um maior deslocamento para valores próximos de 1468 cm^{-1} . A variação do valor da frequência vibracional da banda $\delta(\text{CH}_2)$ em relação à densidade de moléculas do HPS sobre o substrato de germânio pode ser vista na Figura 34. Essa variação de 4 cm^{-1} está associada à desorganização das cadeias parafínicas. A maior variação nos valores da banda $\delta(\text{CH}_2)$ para HPS está associada à repulsão entre os grupos $\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$. Isso fica claro quando é observado a banda $\delta_{\text{ass}}(\text{N}-\text{CH}_3)$ em 1487 cm^{-1} . Em valores acima de 10^{17} moléculas de HPS

cm^{-2} há a um aumento significativo da banda $\delta_{\text{ass}}(\text{N-CH}_3)$ e um deslocamento para valores de maior frequência na banda $\delta(\text{CH}_2)$.

Figura 33. Espectros de FTIR do HPS na região de $1440\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$. Os espectros referem-se a deposição de HPS com $9,4 \times 10^{15}$, $3,4 \times 10^{16}$, $6,4 \times 10^{16}$, $7,2 \times 10^{16}$, $1,8 \times 10^{17}$, $5,4 \times 10^{17}$, moléculas cm^{-2}

Figura 34. A variação do valor da frequência vibracional da banda $\delta(\text{CH}_2)$ em relação à densidade de moléculas do HPS sobre o substrato de germânio.

4.3.3. Região de deformação wagging do CH_2

A região entre $1300\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ característica das deformações *wagging* para o HPS encontram-se na Figura 35. É possível observar apenas duas bandas em 1345 e 1366 cm^{-1} . A banda larga em 1345 cm^{-1} é referente à conformação e-g, ao passo que a banda em 1366 cm^{-1} é associada à conformações d-g. No entanto, em deposições acima de $10^{17}\text{ moléculas cm}^{-2}$ há apenas a presença de conformações d-g. Já as bandas em 1378 e 1402 cm^{-1} são referentes às bandas $\delta_{\text{umb}}(\text{CH}_2)$ e $\delta_{\text{sim}}(\text{N-CH}_3)$. Enquanto que não há nenhuma mudança na banda $\delta_{\text{sim}}(\text{N-CH}_3)$, a banda $\delta_{\text{umb}}(\text{CH}_2)$ só é observada em deposições acima de $10^{17}\text{ moléculas cm}^{-2}$.

Figura 35. Espectros de FTIR do HPS na região de 1320–1410 cm^{-1} . Os espectros referem-se a deposição de HPS com $9,4 \times 10^{15}$, $3,4 \times 10^{16}$, $6,4 \times 10^{16}$, $7,2 \times 10^{16}$, $1,8 \times 10^{17}$, $5,4 \times 10^{17}$, moléculas cm^{-2}

4.3.4. Regiões associadas à cabeça polar (OSO_2^- ; N^+-CH_3)

A discussão da banda $\delta_{\text{ass}}(\text{N}-\text{CH}_3)$ já foi realizada anteriormente na seção 4.3.2. Quanto as bandas $\delta_{\text{sim}}(\text{N}-\text{CH}_3)$ e $\nu_{\text{sim}}(\text{N}-\text{CH}_3)$ não foi observado nenhuma mudança; semelhante ao que foi observado para o CTAB e DTAB. Já para a banda $\nu_{\text{ass}}(\text{N}-\text{CH}_3)$ não é observado nenhum sinal; o que pode ser devido à sua baixa absortividade no estado cristalino. O baixo sinal em 912 cm^{-1} é referente à frequência vibracional da banda $\nu(\text{C}-\text{N})$. No entanto, esse sinal é observado apenas para deposições abaixo de 10^{16} moléculas cm^{-2} ; como pode ser visto na Figura 36. Para valores acima disto há apenas uma banda larga na região de 900 a 1000 cm^{-1} .

A região de $1133\text{--}1280\text{ cm}^{-1}$ é associada à banda $\nu_{\text{ass}}(\text{OSO}_2)$. Duas bandas de baixa intensidade em 1246 e 1185 cm^{-1} características da banda $\nu_{\text{ass}}(\text{OSO}_2)$ só podem ser detectadas em deposições abaixo de 10^{16} moléculas cm^{-2} . Em deposições entre 10^{16} e 10^{17} moléculas cm^{-2} há apenas a banda em 1185 cm^{-1} . No entanto, para valores acima de 10^{17} moléculas cm^{-2} é possível observar uma banda 1186 cm^{-1} e um ombro em 1210 cm^{-1} . Além disso há também um outro sinal de menor intensidade em 1255 cm^{-1} . É provável que esse sinal esteja associado às interações laterais entre os grupos $\text{OSO}_2^-/\text{OSO}_2^-$.

Já as duas bandas em 1038 e 1058 cm^{-1} são referentes à banda $\nu_{\text{sim}}(\text{OSO}_2)$. Como pode ser visto na Figura 36, para deposições acima de 10^{17} moléculas cm^{-2} é observado apenas um sinal forte em 1038 cm^{-1} . É provável que o desaparecimento da banda em 1058 cm^{-1} com o aumento na densidade de moléculas de HPS sobre o substrato de germânio esteja associada com a menor interação das moléculas superiores com o elemento de ATR.

Figura 36. Espectros de FTIR do HPS na região de 900–1300 cm^{-1} . Os espectros referem-se a deposição de HPS com $9,4 \times 10^{15}$, $3,4 \times 10^{16}$; $6,4 \times 10^{16}$, $7,2 \times 10^{16}$, $1,8 \times 10^{17}$, $5,4 \times 10^{17}$, moléculas cm^{-2}

4.4. Efeito da água de cristalização

A partir de ambos os testes é possível comprovar que não há alterações nos valores das frequências vibracionais, ou mesmo na conformação das bandas, tanto da cadeia alifática como da cabeça polar. Isso é válido para todos os surfactantes que foram utilizados nesse estudo. Esse fato está de acordo com o que é observado na literatura [VAI et al, 1994; VENKATARAMAN e VASUDEVAN, 2000, 2001, 2002; HONGPING et al, 2004; ZHU et al, 2005; YU, 2007; YU et al, 2006; XUE et al, 2007].

A Figura 37 apresenta a imagem de AFM de um microcristalito de SDS preparado pela técnica de deposição na interface ar-clorofórmio. A rugosidade média na imagem da Figura 37a apresenta um valor de 3.829. No entanto, o valor da rugosidade na Figura 7a para um microcristalito de SDS preparado pela técnica casting é de 1.744. Essa diferença de rugosidade pode estar associada ao fato que os surfactantes se encontram desorganizados na interface ar-clorofórmio. Esta desorganização na interface é uma possível explicação para a formação de estruturas semelhantes a bastões entrelaçados. Em superfícies de grafite ou mica o SDS é adsorvido na forma de hemicilindros [MANNE et al, 1994; PATRICK et al, 1999; PARUCHURI et al, 2006]. Os hemicilindros apresentam estruturas da ordem 6nm [MANNE et al, 1994; PATRICK et al, 1999; PARUCHURI et al, 2006]. No entanto, as estruturas presentes na Figura 37a apresentam um tamanho de cinco a sete vezes maior do que é observado para os hemicilindros.

O fato de não ter sido realizado maiores testes na interface ar-clorofórmio é devido a baixa deposição de moléculas, além da variabilidade nestes valores. A deposição do SDS é da ordem 3,5-0,1%. Para o CTAB e o DTAB a deposição variou de 4 a 0,4%. É provável que a maior deposição dos surfactantes catiônicos seja devido ao caráter de atração da cabeça polar em relação à superfície de germânio. No entanto, a deposição do HPS apresentou valores menores que 0,01%.

Figura 37. Imagem de AFM de um microcristalito de SDS preparado pela técnica de deposição na interface ar-clorofórmio. (a) referente a uma resolução de $500 \times 500 \text{ nm}^2$; enquanto (b) apresenta uma resolução de $2 \times 2 \text{ }\mu\text{m}^2$

5. CONCLUSÃO

Com aumento na densidade de moléculas de SDS o que se observa é um aumento no número de conformações *gauche*, que é um indicativo de desorganização na cadeia alifática. Este aumento na desorganização da cadeia de CH₂ pode ser observado com o deslocamento das bandas $\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_2)$ e $\nu_{\text{sim}}(\text{CH}_2)$ para valores de maior frequência. A banda $\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_2)$ apresenta um deslocamento de 1.7 cm^{-1} , ao passo que a banda $\nu_{\text{sim}}(\text{CH}_2)$ possui um deslocamento de 0.9 cm^{-1} . A banda $\delta(\text{CH}_2)$ aparece em 1468 cm^{-1} que é também um indicativo de desorganização na cadeia alifática.

Não é observado um deslocamento acentuado nos valores das frequências vibracionais das bandas $\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_2)$ e $\nu_{\text{sim}}(\text{CH}_2)$ do CTAB. Ambas as bandas apresentaram um deslocamento de 0.2 cm^{-1} para valores de maior frequência. Já a banda $\delta(\text{CH}_2)$ encontra-se em 1472 cm^{-1} , o que é um indicativo de uma maior organização na cadeia de CH₂, correspondendo a um estado cristalino com conformações *trans* ao longo de toda cadeia parafínica.

As bandas $\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_2)$ e $\nu_{\text{sim}}(\text{CH}_2)$ do DTAB apresentaram um deslocamento mais acentuado do que no caso do CTAB. Com o aumento de moléculas de DTAB sobre o elemento de germânio é observado um deslocamento de 4.5 cm^{-1} para valores de menor frequência na banda $\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_2)$. Embora seja observado valores próximos de 2920 cm^{-1} para a banda $\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_2)$, que é um indicativo do estado líquido de surfactantes, são cristalitos de DTAB que são observados nesse estudo. A banda $\nu_{\text{sim}}(\text{CH}_2)$ apresenta um deslocamento da ordem de 2 cm^{-1} para valores de menor frequência, ressaltando um aumento nas conformações *trans* ao longo da cadeia alifática. A banda $\delta(\text{CH}_2)$ encontra-se inicialmente em 1468 cm^{-1} . Com o aumento no número de moléculas de DTAB sobre a superfície de germânio, observa-se a divisão da banda em 1464 e 1472 cm^{-1} . A divisão da banda $\delta(\text{CH}_2)$ é devida às interações

intermoleculares entre as duas cadeias alifáticas adjacentes. Isto requer uma conformação *trans* para ser detectada, ressaltando o aumento na organização da cadeia parafínica.

As bandas $\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_2)$ e $\nu_{\text{sim}}(\text{CH}_2)$ do HPS apresentam um aumento para valores de maior frequência; 2,6 e 2,7 cm^{-1} , respectivamente. Já a banda $\delta(\text{CH}_2)$ apresenta um deslocamento de 4 cm^{-1} para valores de maior frequência. Esse deslocamento nas bandas $\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_2)$, $\nu_{\text{sim}}(\text{CH}_2)$ e $\delta(\text{CH}_2)$ resalta o aumento na desorganização da cadeia alifática com o aumento na densidade de moléculas de HPS sobre o germânio.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANTONIETTI, M. Surfactants for novel templating applications. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, v.6, n.3, p. 244–248, 2001.

BAI, B.; HANKINS, N.P.; HEY, M.J.; KINGMAN, S.W. In Situ Mechanistic Study of SDS Adsorption on Hematite for Optimized Froth Flotation. **Industrial Engineering Chemistry Research**, v.43, n.17, p. 5326–5338, 2004.

BRANAN, N.; WELLS, T.A. Microorganism characterization using ATR–FTIR on an ultrathin polystyrene layer. **Vibrational Spectroscopy**, v.44, n. 1, p. 192–196, 2007

DICKO, A.; BOURQUE, H.; PEZOLET, M. Study by infrared spectroscopy of the conformation of dipalmitoylphosphatidylglycerol monolayers at the air-water interface and transferred on solid substrates. **Chemistry and Physics of Lipids**, v.96, n. 1–2, p.125–139, 1998.

DOBSON, K. D.; RODDICK-LANZILOTTA, A. D.; MCQUILLAN, A.J. An In Situ Infrared Spectroscopic Investigation of Adsorption of Sodium Dodecyl sulfate and of Cetyltrimethylammonium Bromide Surfactants to TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , and Ta_2O_5 Particle Films from Aqueous Solutions. **Vibrational Spectroscopy**, v.24, n.2, p. 287–295, 2000.

FLACH, C.R.; BRAUNER, J.W.; MENDELSON, R. Calcium-ion interactions with insoluble phospholipid monolayer films at the air/water interface – external reflection-absorption IR studies. **Biophysical Journal**, v.65, n.5, p. 1994–2001, 1993.

GHAUCH, A.; DEVEAU, P. A.; JACOB, V.; BAUSSAND, P. Use of FTIR spectroscopy coupled with ATR for the determination of atmospheric compounds. **Talanta**, v.68, n.4, p. 1294–1302, 2006.

GOORMAGHTIGH, E.; RAUSSENS, V.; RUYSSCHAERT, J. Attenuated total reflection infrared spectroscopy of proteins and lipids in biological membranes. **Biochimica et Biophysica Acta**, v.1422, n.2, p. 105–185, 1999

HARRICK, N.J. Internal Reflection Spectroscopy, Wiley, New York, 1967.

HIND, A.R.; BHARGAVA, S.K.; MCKINNON, A. At the solid/liquid interface: FTIR/ATR – the tool of choice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v.93, n.1-3, p. 91–114, 2001.

HUG, S. J. In Situ Fourier Transform Infrared Measurements of Sulfate Adsorption on Hematite in Aqueous Solutions. **Journal of Colloid Interface Science**, v.188, n.2, p. 415–422, 1997.

KAWAI, T.; KAMIO, H.; KONDO, T.; KON-NO, K. Infrared External Reflection Spectroscopy of Sodium Dodecyl Sulfate Monolayers at the Air-Solution Interface: Removal of Bulk-Phase Water Concentration Effects. **Journal of Physical Chemistry B**, v.109, n.18, 4964–4966, 1998.

KAWAI, T.; UMEMURA, J.; TAKENAKA, T.; KODAMA, M.; SEKI, S. Fourier Transform Infrared Study on the Phase Transitions of an Octadecyltrimethylammonium Chloride-Water System. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 103, n. 1, p. 56–61, 1985

LEWIS, R. N. A. H.; MCELHANEY, R. N. Fourier Transform Infrared Spectroscopy in the Study of Hydrated Lipids and Lipid Bilayer Membranes. In **Infrared Spectroscopy of Biomolecules**. MANTSCH, H. H.; CHAPMAN D., editors. Wiley-Liss: New York, 1996.

LI, H.Y.; TRIPP, C.V. Spectroscopic Identification and Dynamics of Adsorbed Cetyltrimethylammonium Bromide Structures on TiO₂ Surfaces. **Langmuir**, v.18, n.24, p. 9441–9446, 2002.

LI, H.Y.; TRIPP, C.V. Use of infrared bands of the surfactant headgroup to identify mixed surfactant structures adsorbed on Titania. **Journal of Physical Chemistry B**, v.108, n. 47, p. 18318–18326, 2004.

MACHIDA, M.; KAWAMURA, A.; KAWANO, T.; ZHANG, D.; IKEUE, K. Layered Pr-dodecyl sulfate mesophases as precursors of $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ having a large oxygen-storage capacity. **Journal of Materials Chemistry**, v.16, n.30, p. 3084–3090, 2006.

MARONCELLI, M.; QUI, S.P.; STRAUSS, H.L.; SNYDER, R.G. Nonplanar conformers and the phase behavior of solid n-alkanes. **Journal of American Chemical Society**, v.104, n.23, p. 6237–6247, 1982.

MECOZZI, M.; PIETRANTONIO, E.; AMICI, M.; ROMANELLI, G. Determination of carbonate in marine solid samples by FTIR–ATR spectroscopy. **Analyst**, v.126, n.2, p. 144–146, 2001.

MOROS, J.; INON, F.A.; GARRIGUES, S.; DELAGUARDIA, M. Determination of the energetic value of fruit and milk-based beverages through partial–least–squares attenuated total reflectance-Fourier transform infrared spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 538, n. 1-2, p.181–193, 2005

MYERS, D. Surfactant science and technology. New York, N.Y.: VCH, 1988, 351 p

PROSSER, A. J.; FRANCES, E. I. Infrared Reflection Absorption Spectroscopy (IRRAS) of Aqueous Nonsurfactant Salts, Ionic Surfactants, and Mixed Ionic Surfactants. **Langmuir**, v.18, n.24, p. 9234–9242, 2002.

SCHEURING, D.R.; WEERS, J.G. A Fourier Transform Infrared Spectroscopic Study of Dodecyltrimethylammonium Chloride/Sodium Dodecyl Sulfate Surfactant Mixtures. **Langmuir**, v.6, n.3, p.665–671, 1990.

SINGH, A.; VAN HAMME, J. D.; WARD, O.P. Surfactants in microbiology and biotechnology: part 2. Application aspects. **Biotechnology Advances**, v.25, n.1, p. 99–121, 2007.

SNABE, T.; PETERSEN, S.B. Application of infrared spectroscopy (attenuated total reflection) for monitoring enzymatic activity on substrate films. **Journal of Biotechnology**, v. 95, n. 2, p. 145–155, 2002.

SNYDER, R.G. Vibrational correlation splitting and chain packing for the crystalline n-alkanes. **Journal of Chemical Physics**, v. 71, n.8, p. 3229–3235, 1979

SNYDER, R.G. Vibrational spectra of crystalline n-paraffins .1. Methylene rocking and wagging modes. **Journal of Molecular Spectroscopy**, v. 4, n.5, p. 411–434, 1960

SNYDER, R.G. Vibrational spectra of crystalline n-paraffins .2. Intermolecular effects. **Journal of Molecular Spectroscopy**, v. 7, n.2, p. 116–144, 1961

SNYDER, R.G. Vibrational study of chain conformation of liquid n-paraffins and molten polyethylene. **Journal of Chemical Physics**, v. 47, n.4, p. 1316–1360, 1967

SNYDER, R.G.; HSU, S.L.; KRIMM, S. Vibrational-spectra in C-H stretching region and structure of polymethylene chain. **Spectrochimica Acta Part A – Molecular And Biomolecular Spectroscopy**, v.34, n.4, 395-406, 1978.

SNYDER, R.G.; SCHACHTSCHNEIDER, J.H. Vibrational analysis of the n-paraffins-I Assignments of infrared bands in the spectra of C_3H_8 through $n-C_{19}H_{40}$. **Spectrochimica Acta Part A – Molecular And Biomolecular Spectroscopy**, v.19, n.1, p. 85–116, 1963.

SPERLINE, R.P. Infrared Spectroscopic Study of the Crystalline Phases of Sodium Dodecyl Sulfate. **Langmuir**, v. 13, n. 14, p. 3715–3726, 1997.

SPERLINE, R.P.; SONG, Y.; FREISER, H. Fourier Transform Infrared Attenuated Total Reflection Spectroscopy Linear Dichroism Study of Sodium Dodecyl Sulfate Adsorption at the Al_2O_3 /Water Interface Using Al_2O_3 -Coated Optics. **Langmuir**, v.8, n. 9, p. 2183-2191, 1992.

SPERLINE, R.P.; SONG, Y.; FREISER, H. Temperature dependent structure of adsorbed sodium dodecyl sulfate at the Al_2O_3 /water interface. **Langmuir**, v.13, n. 14, p. 3727-3732, 1997.

TAYLOR C. E.; SCHWARTZ D. K. Octadecanoic acid self-assembled monolayer growth at sapphire surfaces. **Langmuir**, v.19, n.7, p. 2665-2672, 2003.

VAIA, R.A.; TEUKOLSKY, R.K.; GIANNELIS, E.P. Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates. **Chemical Materials**, v.6, n.7, p. 1017-1022, 1994.

VENKATARAMAN, N. V.; VASUDEVAN, S. Characterization of Alkyl Chain Conformation in an Intercalated Cationic Lipid Bilayer by IR Spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry B**, v.106, n. 32, p. 7766-7773, 2002.

VENKATARAMAN, N. V.; VASUDEVAN, S. Conformation of an Alkane Chain in Confined Geometry: Cetyl Trimethyl Ammonium Ion Intercalated in Layered CdPS_3 . **Journal of Physical Chemistry B**, v.104, n. 47, p. 11179-11185, 2000.

VENKATARAMAN, N. V.; VASUDEVAN, S. Interdigitation of an Intercalated Surfactant Bilayer. **Journal of Physical Chemistry B**, v.105, n. 32, p. 7639-7650, 2001.

WANG, J.; SOWA, M.; MANTSCH, H.H.; BITTNER, A.; HEISE, H.M. Comparison of different infrared measurement techniques in the clinical analysis of biofluids. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 15, n. 7, p. 286-296, 1996

WEERS, J.G.; SCHEURING, D.R. Structure/performance relationships in monoalkyl/diakyl cationic surfactant mixtures. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.145, n.2, p. 563–580, 1991.

WONG, T.K.; WONG, N.B.; TANNER, P.A. A Fourier transform IR study of the phase transitions and molecular order in the hexadecyltrimethylammonium sulfate/water system. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.186, n.2, p. 325–331, 1997.

XUE, W.; HE, H.; ZHU, J.; YUAN, P. FTIR investigation of CTAB–Al–montmorillonite complexes. **Spectrochimica Acta Part A – Molecular And Biomolecular Spectroscopy**, v.67, n.3-4, p. 1030–1036, 2007.

YU, X. The preparation and characterization of cetyltrimethylammonium intercalated muscovite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.98, n.1-3, p. 70–79, 2007.

YU, X.; ZHAO, L.; GAO, X. ZHANG, X.; WU, N. The intercalation of cetyltrimethylammonium cations into muscovite by a two-step process: II. The intercalation of cetyltrimethylammonium cations into Li-muscovite. **Journal of Solid State Chemistry**, v.179, n.5, p. 1525–1535, 2006.

ZHU, J.; HE, H.; ZHU, L.; WEN, X.; DENG, F. Characterization of organic phases in the interlayer of montmorillonite using FTIR and ^{13}C NMR. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 286, n.1, p. 239–244, 2005.