



Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC
Centro de Ciências Físicas e Matemáticas – CFM
Departamento de Química

**ESTABILIZAÇÃO DA TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE
POLI(OXIETILENO) (PEO) EM PRESENÇA E NA AUSÊNCIA DOS
SURFACTANTES DODECILSULFATO DE SÓDIO (SDS) E COLATO DE SÓDIO
(NaC)**

Grasiele Raupp

Orientador: Professor Dr. Dino Zanette

Florianópolis, julho de 2004.

GRASIELE RAUPP

**ESTABILIZAÇÃO DA TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE
POLI(OXIETILENO) (PEO) EM PRESENÇA E NA AUSÊNCIA DOS
SURFACTANTES DODECILSULFATO DE SÓDIO (SDS) E COLATO DE SÓDIO
(NaC)**

Trabalho de **Conclusão de Curso** de Química Bacharelado, executado durante o semestre 2004.1. Apresentado pela disciplina QMC 5510 – Estágio Supervisionado, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química.

Coordenador do Estágio: Professora Dra. Iolanda da Cruz Vieira.

Orientador do Estágio: Professor Dr. Dino Zanette.

Florianópolis – SC

Semestre 2004.1

AGRADECIMENTOS

Ao orientador Professor Dr. Dino Zanette por toda o conhecimento e dedicação transmitidos e também pela grande amizade adquirida durante esses anos.

Aos colegas e amigos dos laboratórios 205 e 305.

À minha família, por todo o amor dedicado e por toda confiança em mim empregada.

Ao meu namorado Rangel por todo o amor, carinho e compreensão que dedica a mim sempre.

A todos os professores e servidores que, de alguma forma, contribuíram para o meu aprendizado.

A Deus Nosso Pai.

“Este caminho é cor de rosa e é de ouro, estranhos roseirais nele florescem, folhas augustas, nobres reverdecem de encanto, mirto e sempiterno louro. Neste caminho encontra-se o tesouro pelo qual tantas almas estremecem; é por aqui que tantas almas descem ao divino e fremente sorvedouro. É por aqui que passam meditando, que cruzam, descem, trêmulos, sonhando, neste celeste, límpido caminho. Os seres virginais que vêm da Terra, ensangüentados da tremenda guerra. Embebedados do sinistro vinho.”

(Caminho da Glória, Últimos Sonetos de Cruz e Sousa).

ÍNDICE GERAL

Índice de Figuras.....	VI
Índice de Tabelas.....	VIII
Abreviaturas.....	IX
Resumo.....	X

Capítulo I

Introdução

1.1. Surfactantes.....	1
1.1.1 Biosurfactantes.....	2
1.1.1.1. Função Fisiológica dos Biosurfactantes.....	3
1.1.1.2. Algumas Propriedades.....	3
1.1.1.3. Aplicações Industriais.....	3
1.1.2. Sais Biliares.....	4
1.2. Micelas.....	5
1.3. Interação Polímero-Surfactante.....	6
1.4. Tensão Superficial.....	8
1.5. Tensão Superficial Dinâmica.....	9

Relevância e Objetivos.....	11
------------------------------------	-----------

Capítulo II

Parte Experimental.....	13
2.1. Materiais.....	13
2.2. Preparo de Soluções de PEO.....	13
2.3. Equipamento Utilizado.....	14
2.3.1. Método Tensiométrico.....	14
2.4. Medidas Tensiométricas.....	14

Capítulo III

Resultados e Discussão.....	15
3.1. PEO na Ausência de Surfactantes, em Água Destilada.....	15

3.2. PEO na Ausência de Surfactantes, em Solução Tampão TRIS/HCl.....	17
3.3. Tensão Superficial em Mistura de PEO e SDS em Tampão TRIS/HCl.....	19
3.4. Tensão Superficial em Mistura de PEO e NaC em Tampão TRIS/HCl.....	22
3.5. Tensão Superficial em Misturas de PEO, NaC e SDS em Tampão TRIS/HCl.....	25

Capítulo IV

Conclusão.....	26
Referências Bibliográficas.....	27

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 01: Estrutura do sal biliar colato de sódio (NaC).....	4
Figura 02: Formação de micelas em solução.....	5
Figura 03: Corte de uma micela esférica. Modelo de Gruen.....	6
Figura 04: Representação esquemática da interação poli(oxietileno) e dodecilsulfato de sódio (PEO-SDS).....	7
Figura 05: Gráfico de tensão superficial versus [surfactante] mostrando a definição da cmc de um surfactante puro.....	9
Figura 06: Possíveis conformações de polímeros na interface ar/líquido na ausência de surfactantes.....	10
Figura 07: Perfis de tensão superficial versus tempo obtidos em diferentes [PEO]	15
Figura 08: Variação da tensão superficial em função [PEO].....	16
Figura 09: Gráfico de tensão superficial versus tempo para 100, 0 mM de PEO em tampão TRIS/HCl.....	17
Figura 10: Gráfico de tensão superficial versus Log [NaC] em tampão TRIS/HCl.....	19
Figura 11: Gráfico de tensão superficial versus tempo para 1,0 mM de SDS na presença de PEO e em tampão TRIS/HCl.....	20
Figura 12: Variação da tensão superficial em função da [SDS].....	21
Figura 13: Gráfico de tensão superficial do SDS em água destilada.....	22

Figura 14: Gráfico de tensão superficial versus tempo para 2,0 mM de NaC na presença de PEO e em tampão TRIS/HCl.....**23**

Figura 15: Variação da tensão superficial em função da [NaC].....**24**

Figura 16: Perfil de tensão superficial versus tempo, variando a fração em (●) 5, (●) 10, (●) 20, (●) 50, (●) 75, (●) 80 e (●) 90 % de NaC na presença de PEO e SDS.....**25**

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 01: Classificação e alguns exemplos de surfactantes.....	1
Tabela 02: Algumas classes de biossurfactantes e microorganismos envolvidos.....	2
Tabela 03: Parâmetros obtidos por tensão superficial em diferentes [PEO].....	16
Tabela 04: Parâmetros obtidos por tensão superficial em diferentes [PEO] em tampão.....	18
Tabela 05: Parâmetros obtidos por tensão superficial em diferentes [SDS].....	20
Tabela 06: Parâmetros obtidos por tensão superficial em diferentes [NaC].....	23

ABREVIATURAS e SÍMBOLOS

cmc – Concentração Micelar Crítica

NaC – Colato de Sódio

SDS – Dodecilsulfato de Sódio

PEO – Poli(oxietileno)

TRIS – Tris(hidroximetil)aminometano

m – 10^{-3}

[] – Concentração em mol.L⁻¹

γ – Tensão Superficial

RESUMO

Os tempos de estabilização da tensão superficial de soluções contendo o polímero poli(oxietileno) (PEO), em água destilada e em solução tampão, de misturas com os surfactantes dodecilsulfato de sódio (SDS) e colato de sódio (NaC), foram investigados por medidas de tensão superficial. Assim, neste trabalho foram discutidos os resultados de parâmetros de estabilização, tempo e tensão superficial no equilíbrio. Os resultados foram expressos em termos de gráficos de tensão superficial versus tempo e tensão superficial versus concentração de PEO e dos surfactantes SDS e/ou NaC. Concluiu-se que o tempo necessário para estabilizar a interface depende das concentrações do polímero e dos surfactantes.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1.1. Surfactantes

Surfactantes são compostos químicos tecnicamente conhecidos como anfifílicos que possuem atividade na superfície das interfaces, tais como ar-água, óleo-água e, na superfície de sólidos. Possuem duas regiões distintas na mesma molécula sendo uma região hidrofílica (polar) e outra hidrofóbica (apolar). A região hidrofílica possui afinidade com moléculas de água e a região hidrofóbica possui afinidade, por exemplo, com gorduras.^{1,2,3}

Os surfactantes são classificados de acordo com a natureza do grupo hidrofílico. Os aniônicos são surfactantes onde a parte polar é um grupo aniônico, já os catiônicos são os que possuem, como região hidrofílica, um grupo catiônico. Ainda existem os surfactantes anfóteros ou zwitteriônicos que, dependendo do pH, apresentam na região hidrofílica grupos aniônicos, catiônicos ou, não-iônicos. Por fim, estão classificados também como não-iônicos. Estes não possuem grupos carregados, mas sim uma região polar que interage fortemente com a água. Alguns exemplos de surfactantes são listados na Tabela 01.

Tabela 01: Classificação e alguns exemplos de surfactantes

Surfactantes	Fórmula	Classificação
Brometo de hexadeciltrimetilamônio	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$	Catiônico
Dodecilsulfato de Sódio	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4^-\text{Na}^+$	Aniônico
Propionato de N-alquil-N,N-dimetil-β-amônio	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2\text{COO}^-$	Zwitteriônico
N-alquilfenol-m-polioxietileno	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$	Não-iônico

1.1.1. Biossurfactantes

A maioria dos surfactantes comercializados atualmente é sintetizada a partir de derivados do petróleo. Porém, devido ao impacto ambiental, as novas legislações de controle do meio ambiente levaram à utilização de surfactantes naturais, como alternativa aos produtos existentes.⁴

Existem compostos com atividades tenso-ativas produzidos por bactérias, fungos, leveduras ou no organismo humano que apresentam propriedades biológicas aplicáveis a várias indústrias, tais como, a indústria farmacêutica, de cosméticos, de petróleo e de alimentos. Esses compostos são chamados de biossurfactantes. Os biossurfactantes são classificados de acordo com a sua composição química e sua origem microbiana como: glicolipídeos, lipopeptídeos e lipoproteínas, biossurfactantes poliméricos, fosfolipídeos e ácidos graxos.⁵

Os biossurfactantes possuem uma parte lipofílica composta por uma cadeia hidrocarbônica composta de um ou mais ácidos graxos, podendo ser saturados, insaturados, hidroxilados ou ramificados. Já a parte hidrofílica pode ser um éster, um grupo hidróxi, fosfato, carboxilato ou carboidrato. Grande parte desses surfactantes é neutra ou aniônica.⁴ Na Tabela 02 estão relacionadas algumas classes de biossurfactantes e de microorganismos envolvidos.

Tabela 02: Algumas classes de biossurfactantes e microorganismos envolvidos.

Tipo de Biossurfactante	Microorganismo
Glicolipídios <ul style="list-style-type: none"> - ramnolipídios - soforolipídios - trehalolipídios 	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> <i>Torulopsis bombicola, T. apícola</i> <i>Rhodococcus erythropolis,</i>
Ácidos graxos, lipídios neutros e fosfolipídios. <ul style="list-style-type: none"> - ácidos graxos - lipídios neutros - fosfolipídios 	<i>Corynebacterium lepus</i> <i>Nocardia erythropolis</i> <i>Thiobacillus thiooxidans</i>

1.1.1.1. Função Fisiológica dos Biossurfactantes

Os biossurfactantes têm como função fisiológica emulsificar e solubilizar hidrocarbonetos ou compostos insolúveis em água. Os microorganismos utilizam os surfactantes para se ligarem e se desligarem de um local de acordo com a necessidade de encontrar novos habitats que estão com maior disposição de nutrientes para se livrarem de ambientes desfavoráveis. Com isso os microorganismos adquirem mais chances de sobreviver e mais competitividade na busca por nutrientes.⁴

1.1.1.2. Algumas Propriedades

Os biossurfactantes apresentam algumas características que representam vantagens sobre os surfactantes convencionais, tais como, baixa toxicidade, produção a partir de substratos renováveis, estabilidade em valores extremos de pH, temperatura e força iônica, além de serem biodegradáveis na água e no solo.⁵

1.1.1.3. Aplicações Industriais

Os biossurfactantes são muito aplicados na indústria petrolífera, onde são utilizados para produzir petróleo e também são incorporados em formulações de óleos lubrificantes. São utilizados também na biorremediação de águas e solos, pois eles aceleram a degradação de vários óleos por microorganismos.⁴ Outras aplicações importantes são na agricultura para a formulação de herbicidas e pesticidas, na indústria alimentícia como aditivos em condimentos, nas indústrias farmacêutica e cosmética.⁵

1.1.2. Sais Biliares

Sais biliares são biossurfactantes que são sintetizados no fígado. Eles formam pequenos agregados que ajudam a solubilizar e dispersar gorduras hidrolisadas e lipídeos provenientes dos alimentos.^{6,7} Neste processo de digestão de lipídeos, os sais biliares formam micelas mistas ou emulsões, que são responsáveis pelo transporte, com espécies de gorduras parcialmente hidrolisadas como, por exemplo, monoglicérides.⁸

O mecanismo de associação de sais biliares é diferente dos surfactantes ordinários, devido a sua estrutura. Os sais biliares têm núcleo esteroidal que exerce ambas funções: do lado do núcleo, junto com o carboxilato do final da cadeia, onde emergem os grupos hidroxílicos funciona como hidrofílico enquanto a parte hidrofóbica corresponde ao lado oposto.⁹

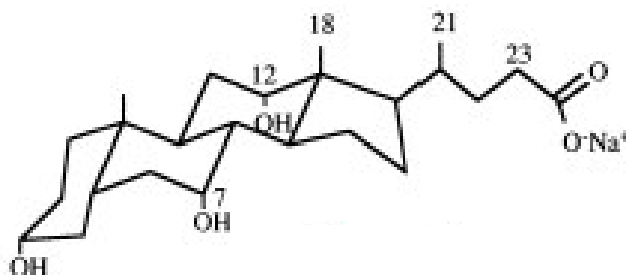


Figura 01: Estrutura do sal biliar colato de sódio (NaC).

Estudos do processo de micelização dos sais biliares contribuem para um melhor entendimento de seus processos fisiológicos como interação com membrana biológica, secreção biliar, hidrólise enzimática e solubilização do colesterol. A simulação e o entendimento dos processos de micelização dos sais de biles em misturas com polímeros e anfifílicos são relevantes sob o ponto de vista da estabilização e propriedades físico-químicas dos agregados micelares, considerando que, na ausência deles, a micelização ocorre somente em altas concentrações do sal e em etapas que ainda são contravertidas em termos de caracterização estrutural.⁷

1.2. Micelas

Uma das características comum a todos os surfactantes é a capacidade de formar agregados em solução aquosa a partir de uma determinada concentração.¹ Em uma concentração mais elevada de surfactante, começa a surgir em solução agregados estruturalmente organizados chamados micelas.^{2,3,10} Estas são estruturas onde a parte hidrofóbica das moléculas de surfactantes, associa-se formando regiões nas quais o solvente, a água, é excluído.³

Micelas são agregados coloidais formados por moléculas de surfactantes em equilíbrio com seus monômeros. Esses monômeros rearranjam-se espontaneamente de forma a adquirirem uma conformação termodinâmica estável.¹⁰ O número de moléculas de surfactante (monômeros) agregados na formação de micelas é chamado de *número de agregação (n)*.

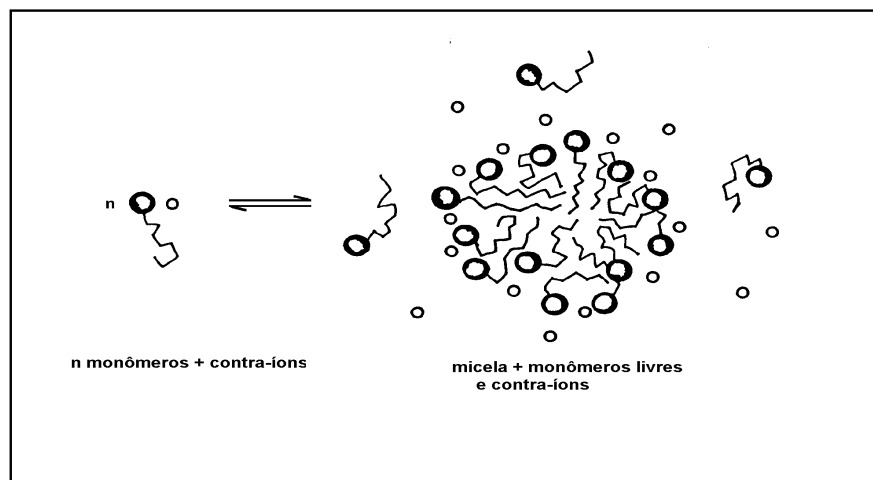


Figura 02: Formação de micelas em solução.³

O início do agregado é definido através da brusca variação da propriedade analisada, quando se varia a concentração de surfactante.^{10,11} Esta concentração é denominada *concentração micelar crítica (cmc)*. Esta pode ser definida como sendo a menor concentração de surfactante na qual as micelas se formam. Os valores de *cmc* dependem da hidrofobicidade da cadeia hidrocarbônica, da carga do surfactante, da natureza da cabeça polar e do contra-íon, do tipo de concentração

do eletrólito adicionado. Estes valores dependem também da temperatura, pressão e da concentração de aditivos iônicos e moleculares.^{12,13} É importante salientar que a mudança da propriedade física analisada ocorre numa faixa de concentração de surfactante e, portanto a *cmc* é definida neste intervalo.

A Figura 03 mostra a representação de uma micela iônica, quando em solução aquosa diluída (modelo de Gruen).¹⁴ A camada de Stern contém os grupos hidrofílicos e os contra-íons.

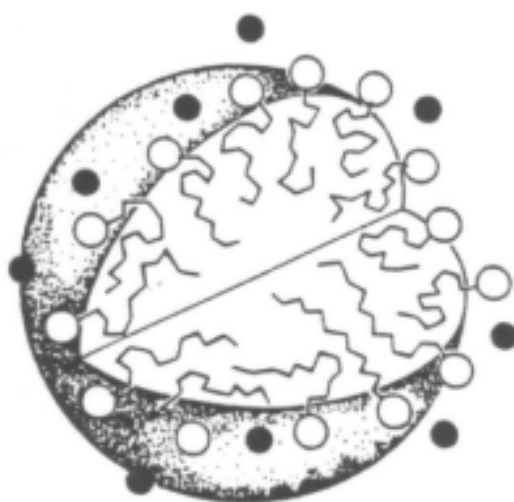


Figura 03: Corte de uma micela esférica. Modelo de Gruen.¹⁴

1.3. Interação Polímero-Surfactante

A presença de polímero em uma solução de surfactante faz com que, em geral, o surfactante se associe fortemente entre si em concentrações menores do que na ausência do polímero. A associação é vista como sendo um fenômeno induzido pelo polímero.^{15,16,17}

A associação entre polímero e surfactante, em solução aquosa, forma complexos estáveis com propriedades físico-químicas diferentes das observadas em agregados micelares.¹⁷

A investigação das propriedades de misturas entre polímeros e surfactantes é de grande importância. As aplicações industriais são muitas, desde a elaboração de cosméticos, tintas, vernizes, estabilização de pigmentos, controle reológico e solubilização, até o preparo de fármacos, displays de cristais líquidos entre outros. Na área da pesquisa acadêmica, o estudo da formação de complexos polímero-surfactante encontra particular interesse, uma vez que é um modelo mimético das associações e interações que acontecem *in vivo* entre proteínas e membranas celulares.

Os resultados da combinação entre polímero e surfactante conferem aprimoramento de propriedades para uso comercial. Por exemplo, a mistura promove a diminuição da concentração micelar crítica se comparada ao valor para o surfactante puro. Com isso é possível preparar formulações em concentrações menores resultando na redução da quantidade de surfactante mínima necessária para a sua operacionalidade e com melhoramento prático de formulações.¹⁸

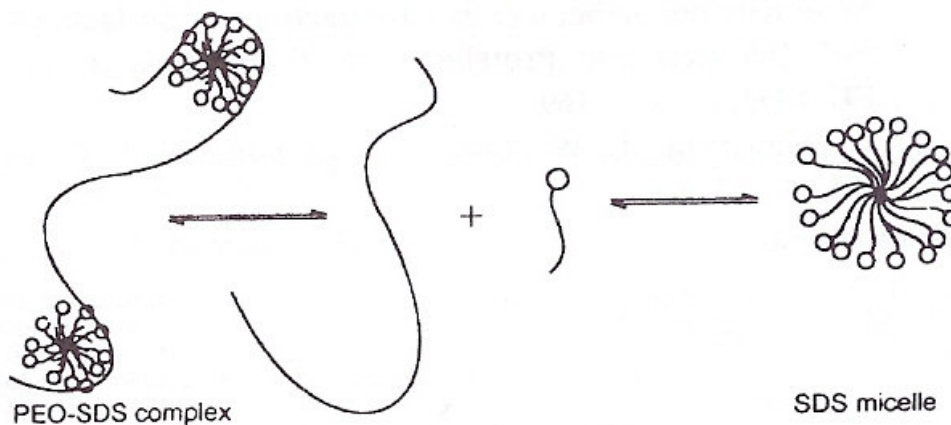


Figura 04: Representação esquemática da interação poli(oxietileno) e dodecilsulfato de sódio (PEO-SDS).¹⁹

1.4. Tensão Superficial

As forças de atração van der Waals de curto alcance, existentes entre as moléculas são responsáveis pela existência do estado líquido. Os fenômenos de tensão superficial e interfacial são explicados em termos dessas forças. As moléculas que estão no interior de um líquido estão sujeitas a forças de atração iguais em todas as direções. Porém, as moléculas que estão situadas numa superfície de separação líquido-ar, por exemplo, estão submetidas a forças de atração não balanceadas, resultando numa força em direção ao interior do líquido. Com isso o maior número de moléculas desloca-se da superfície para o interior do líquido numa tentativa de minimizar sua área de superfície para manter as moléculas com um maior número possível de vizinhos semelhantes. Isso explica também porque as gotículas de um líquido ou bolhas de um gás tendem a adquirir uma forma esférica. Porém a existência de outras forças no sistema como, por exemplo, a força gravitacional, compete contra a formação de superfícies ideais, podendo achatar as esferas em formas mais planas.²

A medida de tensão superficial, apesar de ser uma técnica indireta, pode ser usada para obter informações quantitativas no estudo de interações entre surfactantes e polímeros e também entre surfactantes e proteínas.¹²

Quando um surfactante é adicionado à água, suas moléculas tentam se arranjar de modo a minimizar a repulsão entre seus grupos hidrofóbicos e a água. Os grupos hidrofílicos do surfactante ficam na solução, próximos à superfície. Já os grupos apolares ficam na interface ar-água, minimizando o contato com a água e gerando, assim uma diminuição na tensão superficial da água. Esta diminuição da tensão é provocada pela desorganização das moléculas de água em sua superfície.

Medidas de tensão superficial permitem determinar a *cmc*. O método consiste, basicamente, em medir as propriedades da solução aquosa antes e depois da formação do agregado. Observa-se então, uma mudança brusca no valor da propriedade física da solução, a partir do ponto de início de formação de agregados micelares.¹²

Acima da *cmc*, as micelas, ao contrário dos monômeros de surfactantes, ficam dispersas em toda a solução, não apresentando efeito sobre a tensão superficial da solução.² A Figura 05 mostra um perfil de tensão superficial versus concentração de um surfactante.

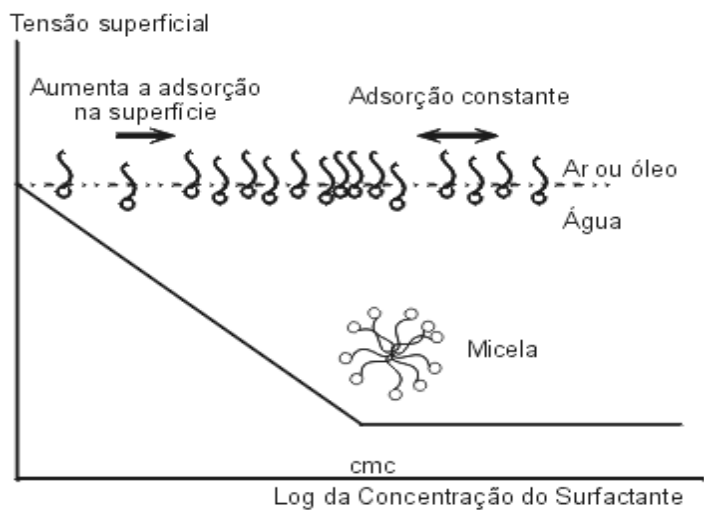


Figura 05: Gráfico de tensão superficial versus [surfactante] mostrando a definição da cmc de um surfactante puro.

1.5. Tensão Superficial Dinâmica

A tensão superficial dinâmica, de soluções aquosas contendo surfactantes de baixo peso molecular, tem sido estudada por diferentes técnicas experimentais. Na ausência de surfactantes, as moléculas de polímeros adsorvidas na interface ar/água parecem como “trains” e “loops”. *Trains*, transmite a idéia de um trem com vagões, é a definição de uma seqüência de segmentos de polímeros em contato com a superfície, enquanto que os *loops* representam as seqüências de segmentos de polímeros, em forma de laços, orientados para a fase aquosa.²⁰

A dependência do tempo de redução da tensão superficial induzida por uma molécula de polímero, é função do crescimento do número de segmentos adsorvidos por unidade de área com tempo, ou seja, as propriedades da superfície de uma solução contendo polímero, dependem do comprimento e da distribuição desses segmentos nesta superfície.²⁰

A Figura 06 mostra diferentes modelos de conformações das moléculas de polímeros na interface ar/líquido quando não há interação entre polímeros e surfactantes.²¹

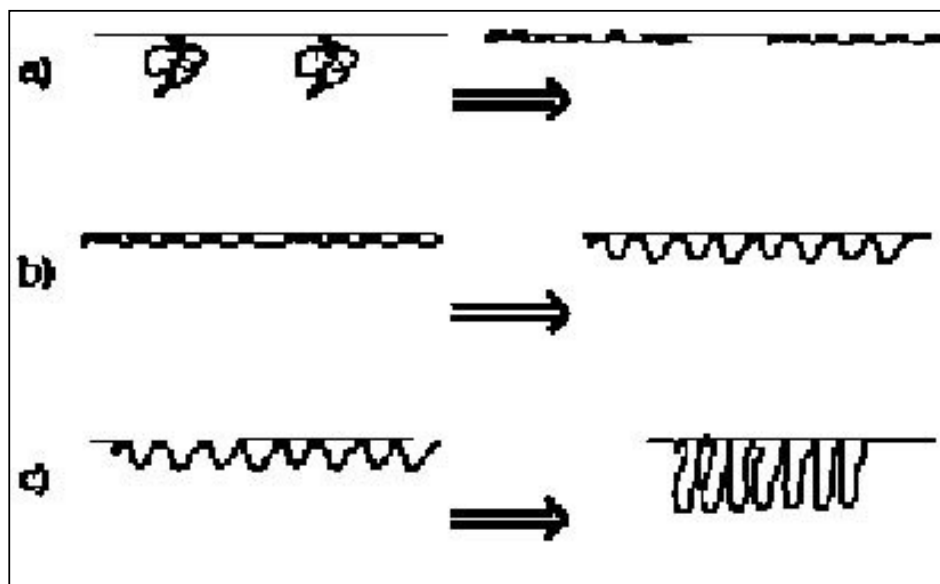


Figura 06: Possíveis conformações de polímeros na interface ar/líquido na ausência de surfactantes.²¹

Poucos estudos têm tentado examinar a interação entre polímero e surfactante nas interfaces ar/líquido e líquido/líquido ou também o procedimento de adsorção dinâmica de polímeros e misturas de surfactantes. O tempo na escala de adsorção pode variar. Assim, surfactantes e polímeros com atividades na superfície, bem como as misturas deles, influenciam no tempo de equilíbrio da tensão superficial ou no equilíbrio de adsorção de concentração, em milissegundos ou em até algumas horas.²¹

RELEVÂNCIA E OBJETIVOS

A interação entre polímeros e surfactantes tem atraído muito interesse, tanto para fins acadêmicos quanto para aplicações industriais. O uso de sistemas formados por misturas de polímeros e surfactantes tem a finalidade de melhorar ou inibir algumas propriedades dos surfactantes. Porém ainda há controvérsias a respeito do mecanismo e da força motriz que governa a interação entre eles. O estudo da interface ar/líquido, líquido/líquido, por tensão superficial dinâmica, mostra que a mistura dessas espécies ou polímeros e surfactantes livres podem fazer com que o tempo de equilíbrio leve horas para acontecer.

As misturas de surfactantes são muito estudadas, uma vez que esses sistemas, sob o ponto de vista prático, são freqüentemente superiores àquelas dos sistemas formados por um único surfactante. Nas aplicações práticas, usa-se sempre uma mistura por causa da dificuldade e custo de sintetizá-los isomericamente puros.

Sais biliares são moléculas anfifílicas de ocorrência natural. Suas funções fisiológicas são solubilização e o transporte de gorduras e lipídeos. A estrutura dos sais biliares na água tem sido extensivamente investigada. Apesar deles serem comparáveis a surfactantes comuns, a conclusão geral é de que os biosurfactantes associam-se entre si, formando agregados atípicos, diferente dos surfactantes comuns. Estudos envolvendo misturas de surfactantes com sais de biles tem sido alvo de muito interesse, pois simulam processos biológicos.^{22,23} Alguns estudos existem, também sobre a influência de macromoléculas, tais como polímeros não iônicos hidrossolúveis, polieletrólitos e biopolímeros como proteínas.

O objetivo deste trabalho é o de investigar a estabilização de soluções aquosas do polímero poli(oxietileno) (PEO) na ausência e na presença dos surfactantes dodecilsulfato de sódio (SDS) e colato de sódio (NaC). A proposta principal é de monitorar e interpretar a variação da tensão superficial em função do tempo e estabilização de soluções contendo PEO e colato de sódio. As condições experimentais serão aquelas que usualmente são utilizadas neste laboratório em estudos de propriedades interfaciais, medidas de cmc e determinação de parâmetros termodinâmicos. Na verdade, esta proposta tem o objetivo de determinar, para diferentes condições experimentais, o tempo necessário de envelhecimento das

soluções contendo colato de sódio, sistema freqüentemente utilizado neste grupo de trabalho em estudos com polímeros hidrossolúveis e proteínas.

CAPÍTULO II

PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiais

Os surfactantes dodecilsulfato de sódio (SDS) e colato de sódio (NaC), ambos com 99% de pureza, têm procedência da Sigma, assim como o polímero poli(oxietileno) (PEO).

2.2. Preparo de Soluções de PEO.

As soluções de PEO foram preparadas nas seguintes condições:

- Variando a concentração de PEO entre 0,1 e 100,0 mM, na ausência de surfactante, em água destilada e em solução tampão TRIS/HCl 20,0 mM;
- PEO 20,0 mM na presença de SDS em solução tampão TRIS/HCl 20,0 mM;
- PEO 20,0 mM na presença de NaC em solução tampão TRIS/HCl 20,0 mM;
- PEO 20,0 mM na presença de misturas de SDS e NaC, em solução tampão TRIS/HCl 20,0 mM.

As soluções tampão foram preparadas com água destilada e tris(hidroximetil)aminometano (TRIS), ajustando-se o pH da solução para 9,0 com a utilização de uma solução de HCl diluída. As medidas de pH foram realizadas utilizando um pHmetro Beckman modelo ϕ 71, equipado com um eletrodo de vidro combinado. As soluções do polímero eram mantidas em agitação suave por, no mínimo, 12 horas.

2.3. Equipamento Utilizado

2.3.1. Método Tensiométrico

A variação de tensão superficial foi monitorada num tensiômetro da Krüss GMBH, modelo K8, com escala de divisão de 0,1mN/m, equipado com um anel de Pt-Ir-20 e frasco termostaticado para conter a amostra. Foram utilizados volumes de 10,00 mL de solução para cada medida. Os valores apresentados são de uma média de três medidas. A temperatura foi mantida a $25,0 \pm 0,1$ °C.

2.4. Medidas Tensiométricas

Primeiramente, o anel e o frasco foram incorporados ao tensiômetro para que logo, que a solução de 10 mL fosse adicionada, o anel fosse inserido na mesma e a medida fosse realizada imediatamente, minimizando, assim, o erro no tempo inicial de leitura da tensão superficial. As soluções foram diluídas para suas devidas concentrações e imediatamente adicionadas no frasco termostaticado. O tempo zero para o início da contagem cinética, foi definido a partir do momento em que a solução foi adicionada no frasco com o anel de platina. Em função da metodologia usada, em todas as cinéticas existe um erro referente à dificuldade na definição do tempo zero.

CAPÍTULO III

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. PEO na Ausência de Surfactantes, em Água Destilada

A Figura 07 mostra um perfil de tensão superficial versus tempo onde a concentração do polímero varia entre 0,1 e 100,0 mM de PEO. Observa-se que, à medida que a concentração aumenta, o tempo necessário para estabilizar a interface ar/água também aumenta. As diferenças, observadas no tempo necessário para estabilizar, são uma forte indicação de que os monômeros do polímero demoram mais tempo para se arranjam na interface solução/ar quando se aumenta a concentração do mesmo.

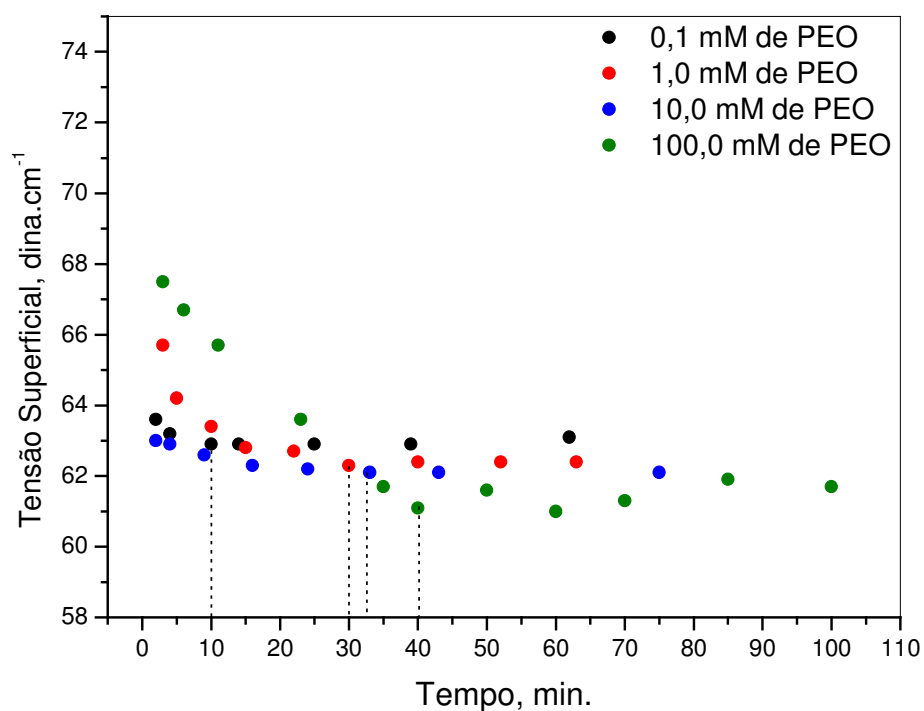


Figura 07: Perfis de tensão superficial versus tempo obtidos em diferentes [PEO]

Na Tabela 03 estão relacionados os tempos necessários para estabilização da interface ar/água e os valores de tensão superficial em cada concentração de PEO.

Tabela 03: Parâmetros obtidos por tensão superficial em diferentes [PEO].

[PEO], mM	Tensão Superficial (dina.cm ⁻¹)	Tempo de Estabilização das Soluções (minutos)
0,1	62,9	10
1,0	62,4	30
10,0	62,1	33
100,0	61,1	40

Traçando-se um gráfico com os dados de tensão superficial no tempo de estabilização e concentração do polímero descritos na Tabela 03, tem-se a Figura 08. Nesta figura observa-se que, como já era de se esperar, com o aumento da concentração de PEO, a tensão superficial diminuiu. Este fato indica que houve um aumento na quantidade de segmentos do polímero na superfície da solução, diminuindo assim a tensão superficial.

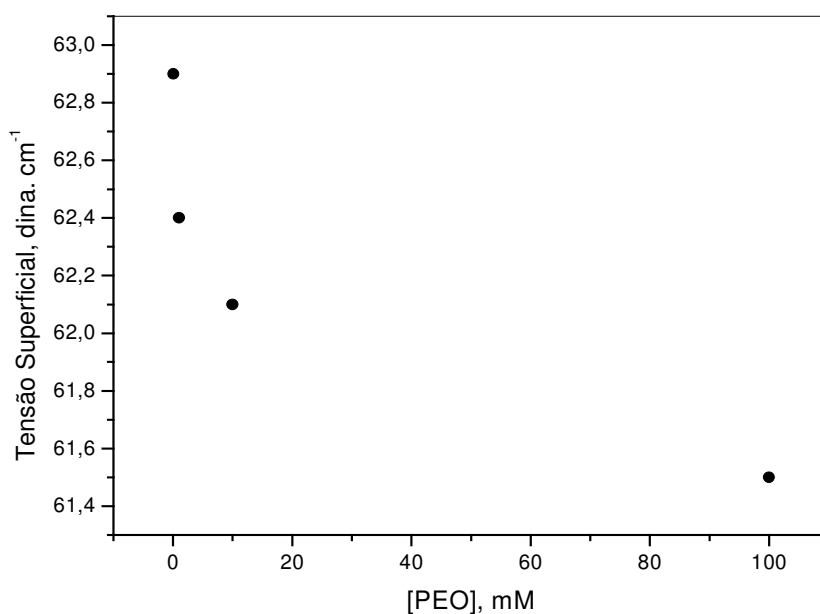


Figura 08: Variação da tensão superficial em função [PEO].

3.2. PEO na Ausência de Surfactantes, em Solução Tampão TRIS/HCl

Executando-se a mesma experiência da Figura 07, porém em solução tampão TRIS/HCl 20,0 mM, a Figura 09 mostra o perfil de tensão superficial versus tempo, de uma solução com 100,0 mM de PEO. Observa-se que, na presença da solução tampão o tempo de estabilização do sistema estudado não alterou, pois para 100,0 mM de PEO em água destilada, o tempo de estabilização foi praticamente o mesmo (~ 40 minutos).

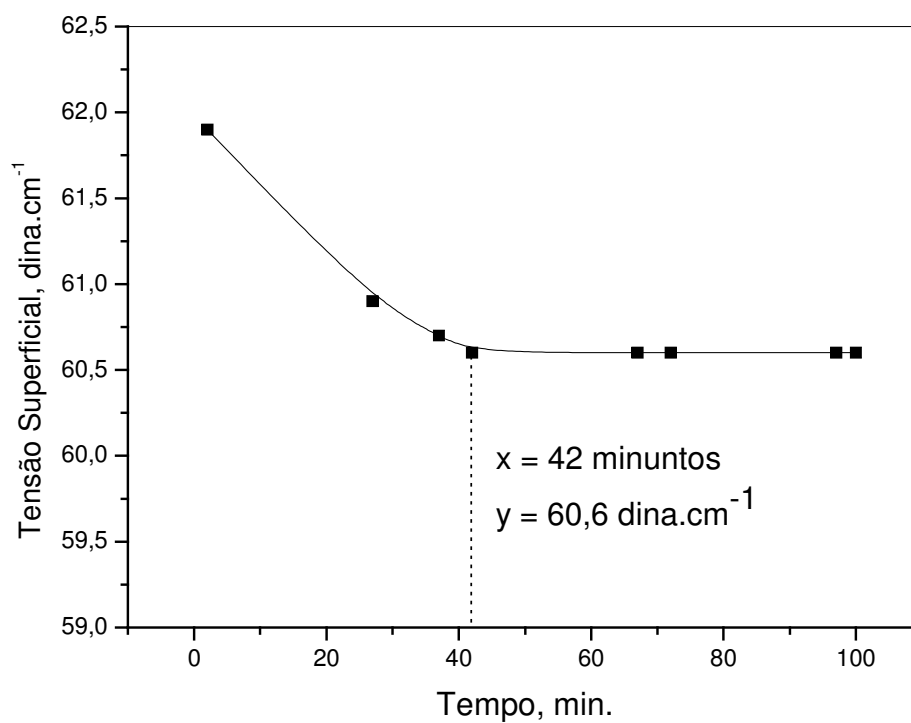


Figura 09: Gráfico de tensão superficial versus tempo para 100 mM de PEO em tampão TRIS/HCl.

A Tabela 04 traz os valores de tensão superficial, obtidos graficamente no tempo de estabilização, para cada concentração de polímero estudada. Comparando-a com a Tabela 03, observa-se que, em solução tampão, os valores de tensão superficial são muito semelhantes, pois estão dentro do erro experimental. Este fato indica que o TRIS, por causa da alta solubilidade em água, assim as moléculas estão fortemente solvatadas no interior da solução, não exibem tendência em localizar-se na interface ar/água. Desta forma, o tampão não compete com as moléculas de polímero na interface. Este resultado é significativo porque indica o uso do tampão TRIS como uma melhor solução para aqueles casos nos quais os estudos de propriedades da interface são desenvolvidos em tampão, sem contribuição nos resultados de tensão superficial. Outros tampões, que modificam a força iônica da solução, interferem porque íons solvatados afetam a estrutura da água na interface.

Tabela 04: Parâmetros obtidos por tensão superficial em diferentes [PEO] em tampão.

[PEO], mM	Tensão Superficial, dina.cm ⁻¹
0,1	62,0
1,0	59,7
10,0	60,1
100,0	60,6

Um resultado adicional, que concorda com a conclusão acima, refere-se ao do perfil de tensão superficial obtido para o colato de sódio em tampão TRIS, mostrado na Figura 10. Observa-se o detalhe do perfil tensão superficial em baixas concentrações de NaC. Assim, na ausência de NaC, o valor de γ é 70,6 dina.cm⁻¹, portanto, semelhante ao valor em água ($\gamma = 72,0$ dina.cm⁻¹ a 25 °C).²⁴

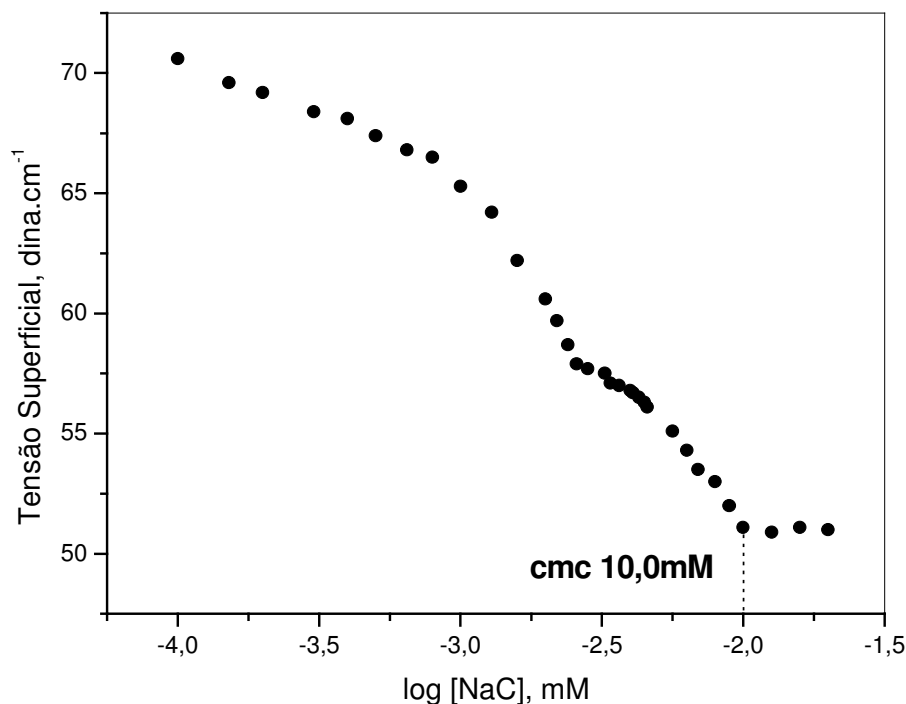


Figura 10: Gráfico de tensão superficial versus Log [NaC] em tampão TRIS/HCl.

3.3. Tensão Superficial em Mistura de PEO e SDS em Tampão TRIS/HCl

A adição de um surfactante em solução contendo PEO induz, em solução, à relevantes modificações do comportamento do polímero em água: (i) O surfactante associa-se às cadeias poliméricas modificando a solubilidade do polímero na interface e na água e (ii) as moléculas de surfactante competem com as cadeias do polímero na interface ocupando a área interfacial do polímero; (iii) Os efeitos (i) e (ii) dependem fortemente da concentração do surfactante.

A Figura 11 apresenta um gráfico de tensão superficial versus tempo com 1,0 mM de SDS em presença de 20 mM de PEO. O perfil indica que nessas condições também é necessário tempo para estabilizar, cerca de 60 minutos. O fato de o tempo de estabilização necessário ser maior que aquele quando somente em PEO (Tabela 03), implica que as moléculas do surfactante SDS competem com os monômeros do polímero PEO na interface da solução.

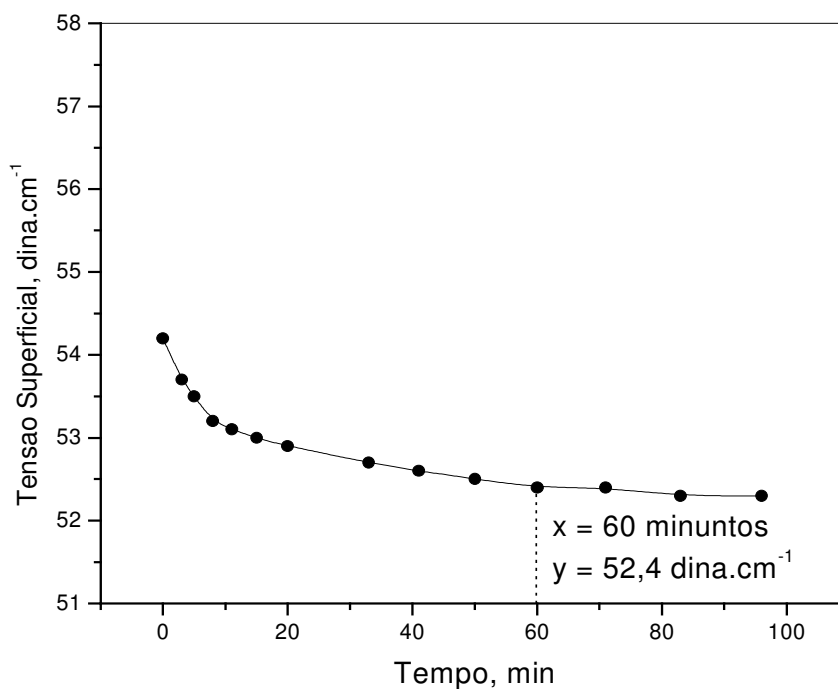


Figura 11: Gráfico de tensão superficial versus tempo para 1,0 mM de SDS em presença de PEO, em tampão TRIS/HCl.

Tabela 05: Parâmetros obtidos por tensão superficial em diferentes [SDS].

[SDS], mM	Tensão Superficial (dina.cm ⁻¹)	Tempo de Estabilização das Soluções (minutos)
0,5	54,2	13
1,0	52,4	60
5,0	41,7	65
10,0	40,5	0
50,0	38,5	0
100,0	37,2	0

Na Tabela 05, observa-se que com o aumento da concentração de SDS aumenta-se também o tempo de estabilização, porém até certa concentração.

Através dos valores de tensão superficial obtidos nos tempos de estabilização, para diferentes concentrações do surfactante (Tabela 05), Traçou-se o gráfico da variação da tensão superficial em função [SDS] (Figura 12). Observa-se que a tensão superficial varia até 5,0 mM de SDS. A partir de 10,0 mM de SDS não ocorre mais variação na propriedade estudada. Isto pode ser explicado pelo fato de que, a partir desta concentração já ocorreu a cmc do SDS, a qual é em torno de 8,0 mM (Figura 13). Uma vez alcançado a cmc, (menor concentração de surfactante na qual as micelas se formam) a formação de micelas é instantânea, não tendo um tempo de estabilização, pois este é imediato, permanecendo então constante, a tensão superficial.

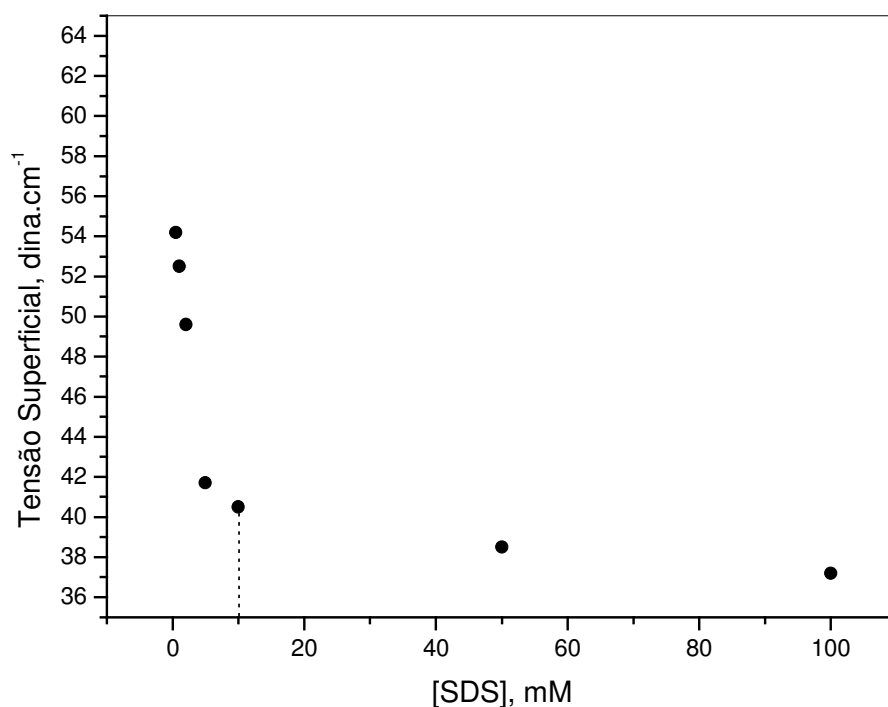


Figura 12: Variação da tensão superficial em função da [SDS].

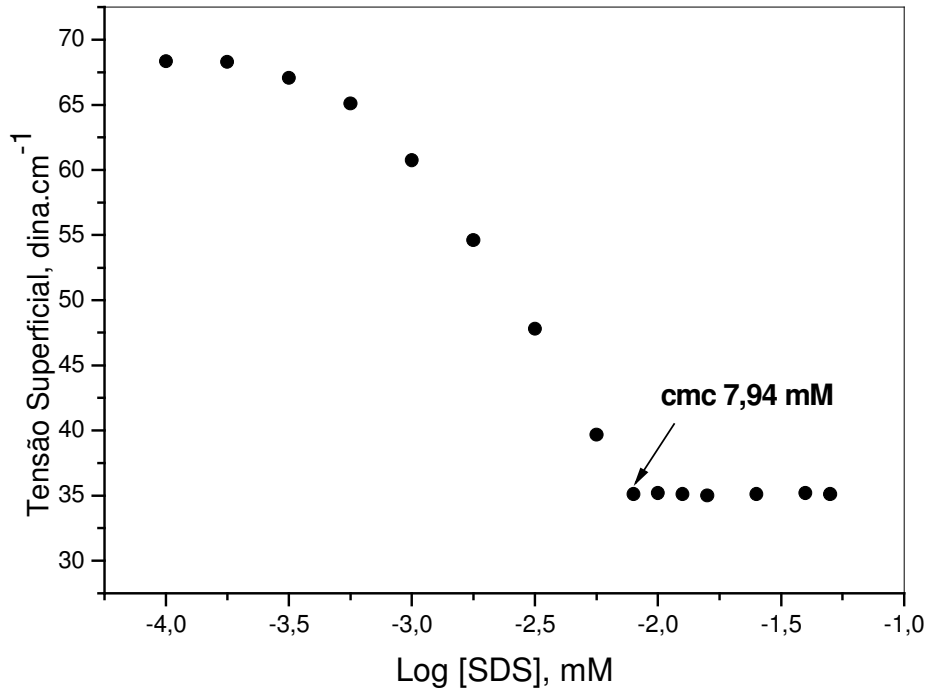


Figura 13: Gráfico de tensão superficial do SDS em água destilada.

3.4. Tensão Superficial em Mistura de PEO e NaC em Tampão TRIS/HCl

A Figura 14 mostra um perfil de tensão superficial versus tempo para uma solução 2,0 mM de NaC na presença de 20,0 mM de PEO. Como nos demais casos, observa-se que, para estabilizar a interface, é necessário também certo tempo. O tempo de estabilização também é maior do que quando se tem somente PEO em solução (~ 62 minutos). O colato de sódio também compete com o polímero para “ganhar um lugar” na superfície da solução.

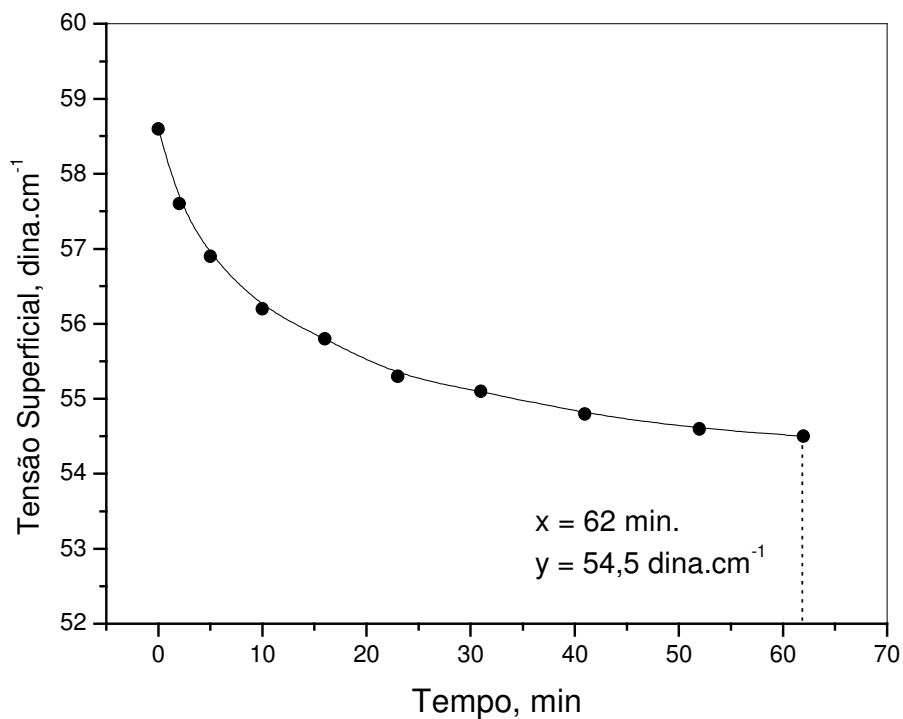


Figura 14: Gráfico de tensão superficial versus tempo para 2,0 mM de NaC em presença de PEO, em tampão TRIS/HCl.

Tabela 06: Parâmetros obtidos por tensão superficial em diferentes [NaC].

[NaC], mM	Tensão Superficial (dina.cm ⁻¹)	Tempo de Estabilização das Soluções (minutos)
0,5	60,8	25
1,0	59,2	35
2,0	54,6	62
5,0	52,8	72
10,0	47,9	0
50,0	49,9	0
100,0	48,9	0

De acordo com a Tabela 06, observa-se que, com o aumento da concentração de NaC o tempo de estabilização também aumenta, até certa concentração.

Igualmente ao caso com SDS, traçou-se um gráfico da variação de tensão superficial, no tempo de estabilização (Tabela 06), Figura 15, em diferentes concentrações de NaC. De acordo com o gráfico, inicialmente obtém-se uma variação significativa da tensão até 5,0 mM de colato. A partir de 10,0 mM a tensão superficial se torna constante. Isto acontece porque a partir desta concentração a cmc do NaC já foi atingida (cmc do colato de sódio é em torno de 10,0 mM, Figura 10) não alterando mais a tensão superficial. O tempo de estabilização, acima da cmc é também imediato.

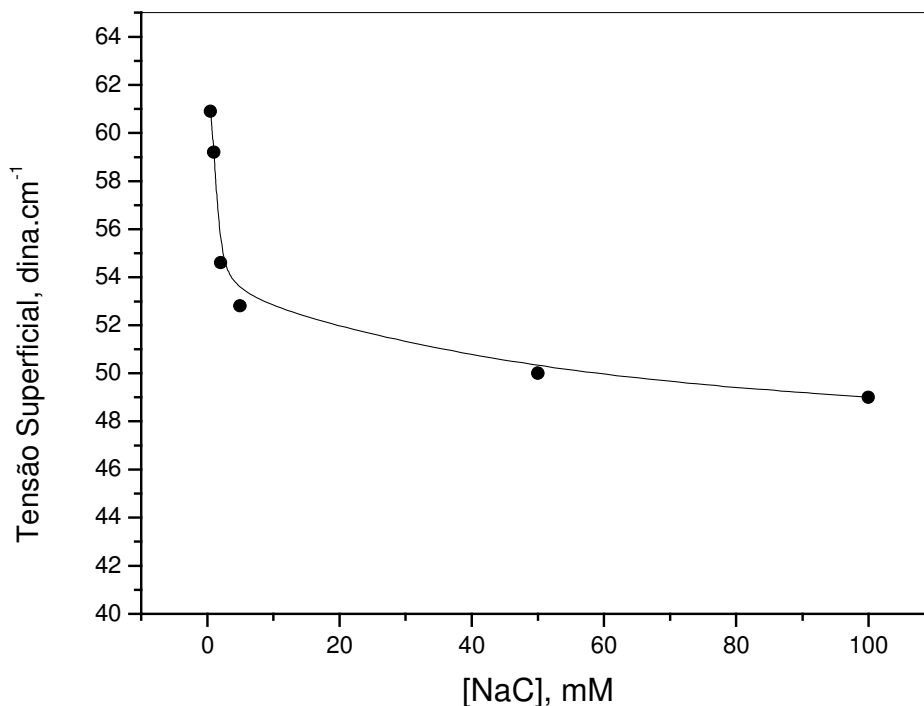


Figura 15: Variação da tensão superficial em função da [NaC].

3.5. Tensão Superficial em Misturas de PEO, NaC e SDS em Tampão TRIS/HCl

A Figura 16 mostra perfis de tensão superficial versus tempo para diferentes frações de colato de sódio (NaC). Observa-se que, inicialmente, para todas as frações SDS/NaC há variação na tensão superficial. Observa-se ainda que em frações até 0,2 de NaC praticamente os valores de tensão superficial são idênticos mas que, aumenta substancialmente para frações maiores de NaC. Este resultado é consistente com o fato de que o colato de sódio é um agente tenso-ativo de atividade superficial inferior ao SDS. Tanto assim que, a Figura 13 indica que na cmc do SDS, $\gamma = 35 \text{ dina.cm}^{-1}$ enquanto para o NaC a cmc $\gamma = 51 \text{ dina.cm}^{-1}$ (Figura 10).

Percebe-se, ainda, que os tempos de estabilização das soluções foram praticamente os mesmos. Logo, a presença de uma quantidade maior de NaC ou de SDS não altera o tempo de equilíbrio da solução, mas somente a tensão superficial.

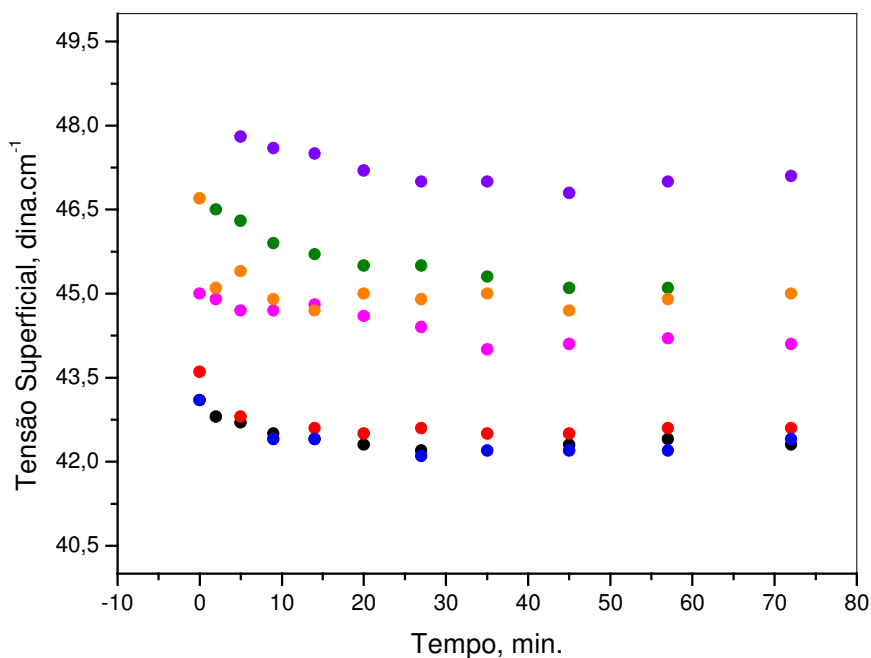


Figura 16: Perfil de tensão superficial versus tempo, variando a fração em (●) 5, (●) 10, (●) 20, (●) 50, (●) 75, (●) 80 e (●) 90 % de NaC na presença de PEO e SDS.

CAPÍTULO IV

CONCLUSÃO

Através do monitoramento feito por tensão superficial, conclui-se que as soluções de PEO em água destilada precisam de um determinado tempo para estabilizar-se e, o tempo depende da concentração do polímero. Quanto mais concentrada a solução, maior é o tempo de estabilização e menor é o valor da tensão superficial nesse tempo. Esse fato é igualmente observado para as soluções de PEO em tampão TRIS/HCl, pois o TRIS não influencia na variação da tensão superficial e nem no tempo de estabilização das soluções.

Para as soluções com misturas de PEO e SDS em tampão, observa-se que o tempo de estabilização aumenta devido às moléculas do surfactante competirem com os monômeros do polímero. A tensão superficial variou até uma certa concentração (5,0 mM). Acima de 10,0 mM a micelização é rápida, pois as medidas foram executadas acima da cmc do surfactante. Da mesma maneira, as soluções do polímero, em presença de NaC, tiveram o mesmo comportamento, tendo também acima da cmc, um tempo imediato de estabilização.

No caso das soluções que continham o polímero e misturas de SDS e NaC, os tempos de estabilização foram muito próximos. O aumento da tensão superficial é observado somente em altas concentrações de colato de sódio (a partir de 50%).

Finalmente, os resultados deste projeto de TCC serviram de referência para que, todo o trabalho executado neste laboratório, contendo polímeros e surfactantes, seja em tampão ou não, pudessem conhecer o tempo mínimo de envelhecimento das soluções antes de executar qualquer medida de tensão superficial. Assim, as conseqüências imediatas desse monitoramento da tensão superficial dinâmica, implicaram em resultados de perfis de tensão superficial com maior exatidão sem, por exemplo, perfis com aqueles pontos, de γ versus $\log[\text{Surf}]$, bastante conhecidos como “perfis de estilo flutuante” .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. **MINATTI**, Edson. *Um Novo Modelo para a Interação entre Polímeros Neutros Hidrossolúveis (PVP e PEO) e Surfactantes (SDS)*, Tese de Doutorado, UFSC, Florianópolis, 1999.
2. **SHAW**, D. J. *Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies*, Tradução: Maar, J. H. São Paulo: Edgard Blücher. 1975.
3. **LIMA**, F. Cláudio. *Investigação de Complexos Mistos Polímeros-Surfactantes em Misturas de Dodecilsulfato de Sódio e Decilfosfato de Sódio com Poli(oxietileno)*, Tese de Doutorado, UFSC, Florianópolis, 1998.
4. **NITSCHKE**, Márcia e Pastore, Gláucia M^a. *Biosurfactantes Propriedades e Aplicações*, Química Nova, Vol. 25, nº 5, 772-776, 2002.
5. **GOUVEIA**, Éster R. et all. *Bactérias Produtoras de Biosurfactantes*, Revista Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento. Edição nº 30, 2003.
6. **OAKENFULL**, D. G. and Fischer, L. R. *The Role of Hydrogen Bonding in the Formation of Bile Salt Micelles*, CSIRO, Australia, 1976.
7. **GOUIN S.**, X. X. Zhu. *Langmuir*, 1998, 14, 4025 – 4029.
8. **YUNOMYA**, Yuji. et all. *Micellization of Mixed System of Bile Salt and Nonionic Surfactant: Sodium Deoxycholate and Ecanoyl-N-methylglucamide*, Journal of Colloid and Interface Science, 208, 1-5, 1998.
9. **UENO**, M. et all. *Study on the Aggregation Number of Mixed Micelles in Aqueous Binary Mixtures of the Bile Salts and Nonionic Surfactant*, Journal of Colloid and Interface Science, 117, 1987.

10. **SANTOS**, S. F. *Interação entre Hialuronato e Surfactante Catiônico: Propriedades Catalíticas e Físico-químicas*, Dissertação de Mestrado em Química, UFSC, Florianópolis, 1993.
11. **RABOCAI**, T. *Físico-Química de Superfície*, Washington: Organização dos Estados Americanos, 1979.
12. **MARCONI**, D. M. O. *Efeitos de Micelas Aniônicas Funcionais e Inertes e de Pré-Agregados Micelares sobre as Reações de Hidrólise de Anidrido Benzóico e de Alcanoatos de 2,4-dinitrofenilina*, Tese de Doutorado, UFSC, Florianópolis, 1995.
13. **HÜTTL**, P. C. *Efeito da Adição de Aditivos em Complexos Formados por Macromolécula e Anfifílicos*, Relatório de Iniciação Científica, UFSC, Florianópolis, 1998.
14. **GRUEN**, D. W. R. *The Standard Picture of Ionic Micelles*, Prog. Colloid Polym. Sci, 70:6, 1985.
15. **GODDARD**, E. D.; Ananthapadmanabhan, K. P. *In Interactions of Surfactants with Polymers and Proteins*, Eds. CRC Press: Boca Raton, Vol. 01, pp 319 – 365, 1993.
16. **KARLSTRON**, G.; Lindman, B. *In Organized Solutions: Surfactants in Science and Technology*, Friberg, S. E., Lindman, B. Eds. Marcel Dekker: New York, Vol. 44, pp 49 – 66, 1992.
17. **ZANETTE**, D., Frescura, V. *Ideal Mixing of Polymer-Surfactant Complexes of Polyethylene Oxide and Sodium Dodecyl Sulfate plus Sodium Dodecanoate*, Colloids and Surfaces, 213, 379 – 385, 1999.
18. **FELIPPE**, A. C. *Auto-Associação do Colato de Sódio (NaC) em Misturas com Dodecilsulfato de Sódio (SDS) e Poli(oxietileno) (PEO)*, Trabalho de Conclusão de Curso, UFSC, Florianópolis, 2003.

19. **ZANETTE**, D., Minatti, E. *Salt Effects on the Interaction of Poly(ethylene oxide) and Sodium Dodecyl Sulfate Measured by Conductivity*, Colloids and Surfaces A, 113, 237-246, 1996.
20. **NAHRINGBAUER**, I. *Dynamic Surface Tension of Aqueous Polymer Solutions I: Ethyl(hydroxyethyl)cellulose (BERMOCOLL cst-103)*, Journal of Colloid and Interface Science, 176, 318-328, 1995.
21. **NAHRINGBAUER**, I. *Polymer-Surfactant Interaction as Revealed by the Time Dependence of Surface Tension. The EHEC/SDS/Water System*, Langmuir, 13, 2242-2249, 1997.
22. **ARAKI**, Y. I., Lee G., Sugihara G., Furuichi, Yamashita S. and Ohseto F., Journal Colloids Interface Science, 208, 81, 1996.
23. **UENO**, M., Asano H., Gotoh N., Uchida S. and Sasamoto H., *Micellar Properties and Solubilization of Cholesterol in Aqueous Binary Mixed Solutions Consisting of Sodium Cholate and Non-Ionic Surfactant*, Colloids and Surfaces, 67, 257-264, 1992.
24. **ATKINS**, P. W., *Físico-Química*, 6ª Edição, Volume 1, Tradução: Macedo, H., LTC S.A, Rio de Janeiro, 1999.