



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

**COMPLEXOS SUPRAMOLECULARES FORMADOS POR UM POLIELETRÓLITO  
E SURFACTANTES**

ISMAEL CASAGRANDE BELLETTINI

ORIENTADOR  
PROF. Dr. EDSON MINATTI

Florianópolis, fevereiro de 2009.

Ismael Casagrande Bellettini

**COMPLEXOS SUPRAMOLECULARES FORMADOS POR UM POLIELETRÓLITO  
E SURFACTANTES**

Esta dissertação foi julgada e aprovada para a obtenção do título de **Mestre em  
Química no Programa de Pós-Graduação em Química** da Universidade Federal de  
Santa Catarina

Florianópolis, 18 de fevereiro de 2009.

---

*Prof. Dr. Ademir Neves*  
Coordenador do Programa

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Valdir Soldi

---

Prof. Dr. Edson Minatti  
Orientador

---

Prof. Dr. Betina G. Zanetti Ramos

---

Prof. Dr. Vera A. Frescura

## **AGRADECIMENTOS**

Ao orientador professor Dr. Edson Minatti, pelos conhecimentos transmitidos e pela amizade adquirida ao longo do tempo.

Aos professores Valdir Soldi, Vera A. Frescura e a Betina G. Zanetti Ramos que participaram da banca examinadora.

A minha família, pelo o amor, força e confiança ao longo do curso.

A Fabiana.

Ao Jadir e a Grace pela amizade e serviços prestados.

Aos colegas e amigos dos laboratórios 205 e 305.

A todos os professores que de alguma forma contribuíram para meu aprendizado.

Ao professor Dr. Dino Zanette.

A Professora Nadya P. Silveira.

A CAPES pelo suporte financeiro.

A Deus.

ÍNDICE DE FIGURAS .....	VI
ABREVIATURAS .....	XI
RESUMO .....	XIV
ABSTRACT .....	XV
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Surfactantes.....	1
1.2. Micelas e Concentração Micelar Crítica.....	2
1.3. Misturas de Surfactantes .....	5
1.4. Polímeros .....	7
1.5. Poli(etilenoimina) (PEI).....	8
1.6. Interação Polímero-Surfactante .....	9
1.7. Definições das Técnicas.....	11
1.7.1. Viscosidade.....	11
1.7.3. Fluorescência do Estado Estacionário do Pireno.....	17
1.7.4. Espalhamento de Luz.....	20
2. RELEVÂNCIA E OBJETIVO .....	25
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	26
3.1. Materiais e Reagentes .....	26
3.2. Equipamentos e Métodos Utilizados .....	26
3.2.1. Viscosimetria .....	26
3.2.2. Medidas de pH.....	26
3.2.3. Tensiometria .....	27
3.2.4. Fluorescência .....	27
3.2.5. Espalhamento de Luz: DLS e SLS .....	28
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	29

4.1. Caracterização do Poli(etilenoimina) (PEI).....	29
4.1.1. Viscosidade.....	29
4.1.2. Espalhamento de Luz Estático (SLS) .....	30
4.1.3. Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS).....	33
4.2. Resultados para o SDS e SB3-14 Puros e Misturas.....	34
4.2.1. Tensão Superficial .....	35
4.2.2. Fluorescência do Estado Estacionário do Pireno.....	38
4.3. Resultados para os Agregados de SDS-PEI, SB3-14-PEI e SDS-SB3-14-PEI .....	47
4.3.1. Tensão Superficial .....	47
4.3.2. Fluorescência do Estado Estacionário do Pireno.....	52
4.3.3. Medidas de pH.....	58
4.3.4. Espalhamento de Luz Estático (SLS) e Dinâmico (DLS) .....	60
5. CONCLUSÕES .....	64
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	66

**ÍNDICE DE FIGURAS**

Figura 1. Esquema do equilíbrio de monômeros com o agregado micelar.....	3
Figura 2. Principais técnicas utilizadas para a determinação da <i>cmc</i> .....	3
Figura 3. Representação da secção transversal de uma micela iônica com estrutura esférica.....	4
Figura 4. Modelos de agregados micelares em fase polar e fase apolar.....	4
Figura 5. Esquema ilustrativo de formação de uma micela em um sistema binário.....	7
Figura 6. Representação esquemática de algumas estruturas de polímeros.....	8
Figura 7. Representação estrutural do poli(etilenoimina) (PEI) em sua forma ramificada.....	9
Figura 8. Etapas das associações polímero-surfactante.....	11
Figura 9. Viscosidade reduzida vs. a concentração de polímero.....	12
Figura 10. Representação do volume ocupado do polímero linear em solução.....	13
Figura 11. Regimes de concentrações para soluções de polímeros: solução diluída ( $c \ll c^*$ ); solução na concentração de overlap ( $c \cong c^*$ ); solução semi diluída ( $c \gg c^*$ ).....	14
Figura 12. Gráfico típico de tensão superficial à medida que a [surfactante] aumenta.....	15
Figura 13. Gráfico típico de tensão superficial vs. [surfactante] na ausência e na presença de polímero.....	16
Figura 14. Espectros de fluorescência do pireno com o aumento da [surfactante].....	18

- Figura 15. Gráfico mostrando o perfil da curva  $I_1/I_3$  versus [surfactante].....19
- Figura 16. Um típico diagrama de Zimm. As linhas vermelhas são as extrapolações a ângulo zero e concentração zero.....23
- Figura 17. Gráfico da viscosidade reduzida vs. concentração de PEI a  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ .....30
- Figura 18. Gráfico de Zimm obtido por medidas de SLS de soluções aquosas de PEI a  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ .....31
- Figura 19. Valores de  $Kc/I$  versus [PEI], na ausência ( $\circ$ ) e na presença ( $\bullet$ ) de 100,0 mM de NaCl, para o ângulo de  $90^\circ$ .....32
- Figura 20. Valores do raio hidrodinâmico para o PEI na ausência de sal e com 10,0, 50,0 e 100,0 mM de NaCl.....33
- Figura 21. Perfis de tensão superficial vs.  $\ln$  [surfactante] para o SDS ( $\blacksquare$ ) e para o SB3-14 ( $\bullet$ ) em solução aquosa, a  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ .....35
- Figura 22. Perfis de tensão superficial versus concentração total de surfactante, em algumas frações molares de SDS: ( $\blacksquare$ ) 0,2; ( $\square$ ) 0,4; ( $\bullet$ ) 0,6 e ( $\circ$ ) 0,8.....36
- Figura 23. Parâmetros obtidos por tensão superficial das misturas de SDS-SB3-14.....38
- Figura 24. Dependência da razão  $I_1/I_3$  das bandas de emissão do pireno em função da [surfactante] nas seguintes condições: ( $\blacktriangle$ ) SDS; ( $\blacksquare$ ) SB3-14; e frações molares de SDS ( $\bullet$ ) 0,2; ( $\square$ ) 0,5 e ( $\circ$ ) 0,9.....39
- Figura 25. Variação da  $cmc$  experimental ( $\bullet$ ), da  $cmc$  segundo a teoria da solução ideal (linha pontilhada) e segundo a teoria da solução regular (linha contínua), em função da fração molar de SDS em misturas com SB3-14.....42

- Figura 26. Variação na composição da micela mista pela fração molar de SDS segundo a teoria da solução ideal (linha pontilhada) e segundo a teoria da solução regular (linha contínua).....43
- Figura 27. Perfis da razão  $I_1/I_3$  do espectro de fluorescência do pireno em função da fração molar de SDS. A concentração total de surfactante é de (■) 0,10; (□) 0,30; (●) 0,50; (○) 1,00; (▲) 10,0 e (Δ) 20,0 mM.....44
- Figura 28. Razão entre a intensidade de fluorescência na ausência e presença de supressão em função da concentração do supressor em soluções aquosas de SDS (■) ou SB3-14 (●), 25,0 mM.....45
- Figura 29. Números de agregação para micelas de SDS-SB3-14 em função da fração molar de SDS.....46
- Figura 30. Diagrama esquemático de micela de um surfactante aniônico (A), de um zwitteriônico (B) e de micela mista (C).....46
- Figura 31. Tensão superficial de soluções aquosas de SDS na ausência (□) e na presença de  $2,0 \text{ mg.mL}^{-1}$  de PEI (■).....47
- Figura 32. Tensão superficial vs. [SB3-14] na ausência (□) e na presença de  $2,0 \text{ mg.mL}^{-1}$  de PEI (■).....49
- Figura 33. Titulação tensiométrica em solução aquosa de  $2,0 \text{ mg.mL}^{-1}$  de PEI. A mistura de surfactantes SDS-SB3-14 com (■)  $\chi_{\text{SDS}} = 0,2$  e (□)  $\chi_{\text{SDS}} = 0,9$ .....51
- Figura 34. Razão  $I_1/I_3$  vs. [SDS] na ausência (□) e na presença de  $2,0 \text{ mg.mL}^{-1}$  de PEI (■).....53
- Figura 35. Razão  $I_1/I_3$  vs. [SB3-14] na ausência (□) e na presença de  $2,0 \text{ mg.mL}^{-1}$  de PEI (■).....54

- Figura 36. Razão  $I_1/I_3$  vs. [surfactante] na presença de  $2,0 \text{ mg.mL}^{-1}$  de PEI para duas misturas de surfactantes com frações de SDS: (■) 0,1 e (□) 0,9.....56
- Figura 37. Perfis da razão  $I_1/I_3$  do espectro de fluorescência do pireno em função da fração molar de SDS em misturas de SDS-SB3-14, na presença de  $2,0 \text{ mg.mL}^{-1}$  de PEI. A concentração total de surfactante é de (■) 0,10; (□) 0,30; (●) 0,50; (○) 1,00; (▲) 10,0 e (Δ) 20,0 mM.....58
- Figura 38. Valores de pH para os sistemas SDS-PEI (A) e SB3-14-PEI (B) na presença de  $2,0 \text{ mg.mL}^{-1}$  de PEI.....59
- Figura 39. Esquema ilustrativo das várias etapas de associação entre o PEI e SDS.....59
- Figura 40. Raio hidrodinâmico medidos por DLS para o sistema SDS-PEI na presença de  $2,0 \text{ mg.mL}^{-1}$  de PEI em função da [surfactante]. Como comparação, os valores são plotados com a tensão superficial. A *cac* é a determinada por tensiometria.....61
- Figura 41. Raio hidrodinâmico medidos por DLS para o sistema SB3-14-PEI na presença de  $2,0 \text{ mg.mL}^{-1}$  de PEI. Como comparação, os valores são plotados com a tensão superficial.....62
- Figura 42. Intensidade de luz espalhada para os sistemas SDS-PEI (A) e SB3-14-PEI (B) na presença de  $2,0 \text{ mg.mL}^{-1}$  de PEI. Os valores de *cac* e *psp* indicados são os determinados por tensiometria.....63

**ÍNDICE DE TABELAS**

Tabela 1. Exemplos de surfactantes.....	2
Tabela 2. Valores de viscosidades obtidos para as diferentes soluções de PEI a $25,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ .....	29
Tabela 3. Parâmetros físico-químicos obtidos para o PEI.....	34
Tabela 4. Valores de parâmetros obtidos por tensiometria das misturas de SDS-SB3-14.....	37
Tabela 5. Valores dos parâmetros obtidos pelas teorias da solução ideal e da aproximação da solução regular e <i>cmc</i> experimental.....	41
Tabela 6. Parâmetros determinados por tensão superficial para SDS-PEI.....	48
Tabela 7. Parâmetros obtidos por tensão superficial para o SB3-14-PEI.....	50
Tabela 8. Parâmetros obtidos por tensão superficial em diferentes frações molares de SDS para o sistema SDS-SB3-14-PEI.....	52
Tabela 9. Valores de <i>cac</i> obtidos por fluorescência para o SDS-PEI em diferentes [PEI].....	54
Tabela 10. Valores de <i>cac</i> obtidos por fluorescência para o SB3-14-PEI em diferentes [PEI].....	55
Tabela 11. Valores de <i>cmc</i> e <i>cac</i> em diferentes frações de SDS para as misturas SDS-SB3-14 e SDS-SB3-14-PEI $2,0 \text{ mg.mL}^{-1}$ respectivamente, obtidos por fluorescência.....	57

## ABREVIATURAS

PEI	Poli(etilenoimina)
SB3-14	Sulfobetaína
SDS	Dodecil Sulfato de Sódio
HDPyCl	Cloreto de Hexadecil Piridinium
$cmc$	Concentração Micelar Crítica
$cmc_{Exp}$	Concentração Micelar Crítica Experimental
$cmc_A$	Concentração Micelar Crítica do Surfactante A
$cmc_B$	Concentração Micelar Crítica do Surfactante B
$cmc_{Ideal}$	Concentração Micelar Crítica Segundo a Teoria da Solução Ideal
$cmc_{Regular}$	Concentração Micelar Crítica Segundo a Teoria da Solução Regular
$cac$	Concentração de Agregação Crítica
$psp$	Ponto de Saturação do Polímero
$\chi$	Fração Molar
$\chi_A$	Fração Molar do Surfactante A na Solução
$\chi_B$	Fração Molar do Surfactante B na Solução
$x_A$	Fração de Moléculas do Surfactante A na Micela
$x_B$	Fração de Moléculas do Surfactante B na Micela
$f_A$	Coefficiente de Atividade do Surfactante A
$f_B$	Coefficiente de Atividade do Surfactante B
$I_1$	Intensidade de Fluorescência do Pireno obtido em 372,8 nm
$I_3$	Intensidade de Fluorescência do Pireno obtido em 384,0 nm
Py	Pireno
$\beta$	Parâmetro Empírico de Interação Micelar
$N$	Número de Agregação Micelar
$I$	Intensidade de Fluorescência na Presença de Supressor obtido em 372,8 nm
$I_0$	Intensidade de Fluorescência na Ausência de Supressor obtido em 372,8 nm
[Q]	Concentração de Supressor
$\Gamma_{max}$	Concentração em Excesso na Superfície
$A_{min}$	Área Mínima por Molécula de Surfactante
$\Pi_{cmc}$	Pressão Superficial na $cmc$
$\gamma$	Tensão Superficial

$\gamma_{cmc}$	Tensão Superficial na <i>cmc</i>
$\gamma_0$	Tensão Superficial do Solvente
mM	Milimolar
M	Molar
$c^*$	Concentração de <i>overlap</i>
$c$	Concentração
[ ]	Concentração em mol.L <sup>-1</sup>
[ $\eta$ ]	Viscosidade Intrínseca
$\eta_{rel}$	Viscosidade Relativa
$\eta_{esp}$	Viscosidade Específica
$\eta_{red}$	Viscosidade Reduzida
$\eta$	Viscosidade do Solutu
$\eta_0$	Viscosidade do Solvente
t	Tempo de escoamento do Solutu
$t_0$	Tempo de escoamento do Solvente
s	Segundos
R	Constante dos Gases Ideais
$N_A$	Número de Avogadro
SLS	Espalhamento de Luz Estático
DLS	Espalhamento de Luz Dinâmico
$R_\theta$	Razão de Rayleigh
$I_\theta$	Intensidade de Luz Espalhada
$I_0$	Intensidade de Luz Incidente
r	Distância entre a Partícula e o Detector
$\theta$	Ângulo de Espalhamento
$n$	Índice de Refração do Solvente
$dn/dc$	Taxa de Incremento do Índice de Refração com a concentração do soluto
$\lambda$	Comprimento de Onda da Radiação
$k_B$	Constante de Boltzmann
K	Constante Óptica
$A_2$	Segundo Coeficiente Virial
q	Vetor de Onda
D	Coeficiente de Difusão

$\Gamma$	Constante de Correlação ou de Relaxação
$R_g$	Raio de Giro ou de Giração
$R_H$	Raio Hidrodinâmico
$M_w$	Massa Molar Média Ponderal
Eq.	Equação
Fig.	Figura
Tab.	Tabela
vs.	<i>versus</i>

## RESUMO

As formações de complexos supramoleculares em soluções aquosas de misturas de poli(etilenoimina) (PEI) com os surfactantes aniônicos dodecil sulfato de sódio (SDS) e/ou N-tetradecil-N,N-dimetil-3-amônio-1-propano sulfonato (SB3-14) foram investigadas por tensiometria, espectroscopia de fluorescência e espalhamento de luz.

Primeiramente, caracterizou-se o regime de solução do polímero em água: através de viscosimetria, determinou-se a concentração de *overlap* que foi igual a 75,8 mg.mL<sup>-1</sup>. Por espalhamento de luz estático e dinâmico, determinou-se a massa molar média ( $M_w$ ) igual a 15.420 ± 200 g.mol<sup>-1</sup>, o raio de giração ( $R_g$ ) igual 17,80 nm, o segundo coeficiente virial ( $A_2$ ) igual a 3,652x10<sup>-4</sup> cm<sup>3</sup>mol.g<sup>-2</sup>, o incremento do índice de refração (dn/dc) igual a 0,2009 mL.g<sup>-1</sup> e o raio hidrodinâmico ( $R_H$ ) igual a 6,5 nm do PEI em água.

A formação de micelas mistas em soluções de misturas de surfactantes SDS e SB3-14 também foi investigada, usando técnicas de tensão superficial e fluorescência do estado estacionário do pireno. O sistema mostrou um sinergismo na formação de micela mista. Usando a teoria da solução regular foi determinado um valor para o parâmetro empírico de interação das micelas mistas de  $\beta = - 3,59$ .

A associação destes surfactantes com PEI em solução foi investigada, onde parâmetros de associação como concentração de agregação crítica (*cac*), ponto de saturação do polímero (*psp*) e ainda o efeito da concentração do polímero. A influência da associação de surfactantes no equilíbrio ácido-base do polieletrólito em água foi acompanhada através da medida do pH das misturas SDS-PEI e SB3-14-PEI.

A análise do espalhamento de luz dinâmico (DLS) e estático (SLS) para os sistemas SDS-PEI e SB3-14-PEI, evidenciou a existência da associação entre os surfactantes e o polímero e as mudanças conformacionais das cadeias poliméricas durante a associação.

Todos os resultados levam à convicção de que as moléculas de SDS primeiramente ligam-se especificamente em sítios das cadeias de PEI, por interação iônica, seguida de associação cooperativa pela interação hidrofóbica. No entanto, moléculas de SB3-14 são incapazes de fazer ligações específicas a cadeia do PEI e a associação é somente cooperativa, a partir de interações hidrofóbicas.

## ABSTRACT

The supramolecular complexes of poly(ethyleneimine) (PEI) with anionic surfactants sodium dodecyl sulfate (SDS) and/or N-tetradecyl-N,N-dimethyl-3-ammonio-1-propanesulfonate (SB3-14) in aqueous solutions were investigated by means of tensiometry, fluorescence spectroscopy and light scattering.

The polymer solution regime in water was characterized by viscosimetry, resulting in a overlap concentration equal to  $75.8 \text{ mg.mL}^{-1}$  in water. Using static and dynamic light scattering we measured the average molar mass ( $M_w$ ) of the polymer as  $15,420 \pm 200 \text{ g.mol}^{-1}$ , the polymer chains radius of gyration ( $R_g$ ) equal to 17.80 nm and hydrodynamic radius ( $R_H$ ) equal to 6.5 nm, the light scattering second virial coefficient ( $A_2$ ) equal to  $3,652 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol.g}^{-2}$  and using a differential refractometer we measured the refraction increase index ( $dn/dc$ ) of PEI in water equal to  $0.2009 \text{ mL.g}^{-1}$ .

The formation of mixed micelles in solutions of mixtures of the surfactants SDS and SB3-14 was also investigated. The system showed a synergic mechanism upon micellization. Using the regular solution theory the empirical parameter of interaction within mixed micelles formation was calculated as  $\beta = -3,59$ .

The association of these surfactants with PEI in aqueous solution was investigated and parameters as critical micellar concentration (cmc), critical aggregation concentration (cac), polymer saturation point (psp) and also the effect of polymer concentration were measured. The influence of the surfactant binding in the acid-base equilibrium of the weak-base PEI in water was followed by monitoring the pH of all the mixtures.

The analysis of the dynamic and static light scattering the systems SDS-PEI and SB3-14-PEI evidenced the existence of association between the surfactants and the polymer and also the conformational changes of the polymeric chains promoted by surfactant binding.

All the results lead to the belief that SDS molecules first binds specifically to sites on PEI chains, by ionic interaction, followed by regular cooperative association by hydrophobic interactions. However, SB3-14 molecules are incapable of specific bind to the PEI chain and the only association is cooperative, from hydrophobic interactions.

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. Surfactantes

Surfactantes são agentes ativos em superfícies (tenso-ativos), conhecidos popularmente por sabões e detergentes. Soluções aquosas de substâncias tenso-ativas mostram propriedades físicas incomuns. Em concentrações razoavelmente definidas ocorrem variações bruscas em diversas propriedades físicas, como pressão osmótica, condutância, turbidez e tensão superficial. A velocidade com que a pressão osmótica cresce com o aumento de concentração se torna anormalmente baixa, sugerindo a ocorrência de considerável associação entre partículas; mas a condutância de soluções de substâncias tenso-ativas iônicas continua relativamente elevada, mostrando que ainda existe dissociação iônica. <sup>[1]</sup>

Os surfactantes estão entre os produtos mais versáteis da indústria química, aparecendo em produtos diversos como os óleos para automóveis, nos fármacos, xampus, amaciantes, condicionadores, detergentes, cosméticos, são usados nas perfurações de lamelas na prospecção de petróleo, e nos agentes de flotação usados no beneficiamento dos minérios, etc. <sup>[2, 3]</sup>

Os surfactantes têm uma estrutura molecular característica: consiste em um grupo hidrofílico e um grupo hidrofóbico. Isto é conhecido como uma estrutura anfifílica. <sup>[3]</sup>

O grupo hidrofóbico é geralmente a cadeia longa de um hidrocarboneto, e menos frequentemente um halogeneto, hidrocarboneto oxigenado ou cadeia de siloxano. O grupo hidrofílico é um grupo iônico ou altamente polar.

Os surfactantes podem ser classificados em acordo com a natureza do grupo hidrofílico:

- Aniônicos: apresentam na parte hidrofílica da molécula um átomo ou um grupo carregado negativamente.
- Catiônicos: apresentam na parte hidrofílica da molécula um átomo ou um grupo carregado positivamente.
- Não-iônicos: a parte hidrofílica da molécula é formada por um grupo polar sem carga residual, que interagem fortemente com a água através de ligações de hidrogênio.

- Zwitteriônicos ou Anfóteros: são bi-iônicos, ou seja, apresenta na porção hidrofílica da molécula um grupo aniônico e um grupo catiônico, mudando sua ionicidade de acordo com o pH do meio em que se encontram. [3]

Alguns exemplos de surfactantes, de acordo com o grupo polar, estão representados na Tab. 1.

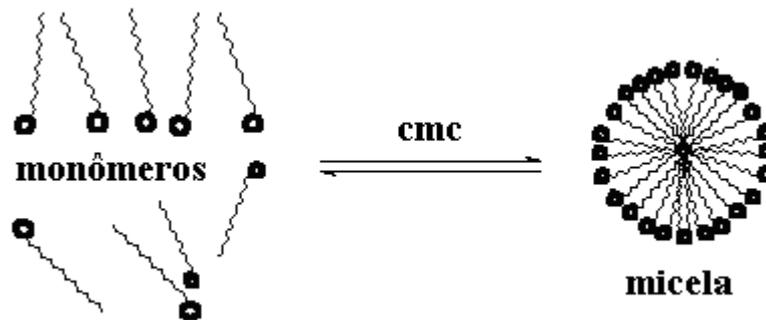
**Tabela 1.** Exemplos de surfactantes.

Surfactantes	Fórmula	Classificação
Dodecil sulfato de sódio (SDS)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4\text{Na}^+$	Aniônico
Brometo de Dodeciltrimetil amônio (DTAB)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$	Catiônico
Alquil Etoxilato	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Não-Iônico
Propionato de N-aquil-N,N-dimetil-β-amônio	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$	Zwitteriônico

## 1.2. Micelas e Concentração Micelar Crítica

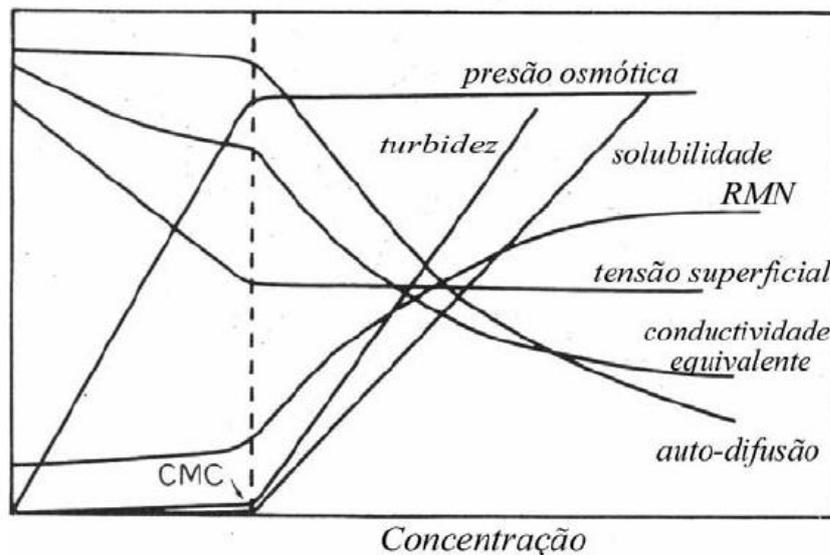
Micelas são agregados moleculares, formadas por moléculas anfifílicas que se associam espontaneamente em solução aquosa a partir de certa concentração crítica (*cmc*), formando grandes agregados moleculares de dimensões coloidais, chamados micelas. [2]

As micelas são um agregado dinâmico, existindo dentro de uma dinâmica de equilíbrio com as moléculas de surfactante em solução, são termodinamicamente estáveis e facilmente reprodutíveis, são destruídas pela diluição com água quando a concentração do tenso-ativo ficar abaixo da *cmc*, onde o tenso-ativo está predominantemente na forma de monômeros. Quando a concentração alcança a *cmc*, existe um equilíbrio termodinâmico, uma rápida troca entre a fase da solução (os monômeros) e os agregados (as micelas), podendo ser vista na Fig. 1. Os agregados micelares podem conter de 30 a 200 moléculas, com um raio aproximadamente igual ao comprimento da cadeia hidrocarbônica do surfactante. [2, 4]



**Figura 1.** Esquema do equilíbrio de monômeros com o agregado micelar.

O processo de formação dos agregados ocorre em um intervalo pequeno de concentrações, e não em um ponto exato, e pode ser detectada pela mudança repentina nas propriedades físico-químicas da solução em função da concentração do surfactante, como na tensão superficial, condutividade molar, pressão osmótica, turbidez, mostrado na Fig. 2. [2, 4]



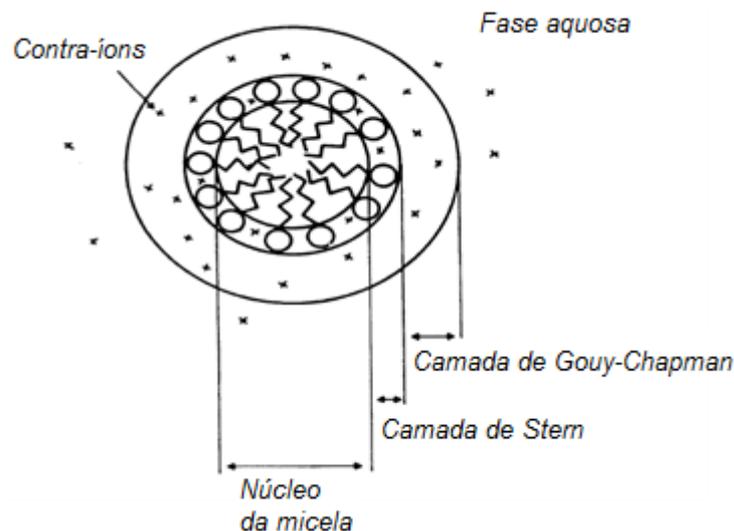
**Figura 2.** Principais técnicas utilizadas para a determinação da cmc.

A micela é o resultado de uma segregação de fase em escala nanométrica: as cabeças polares predominantemente na fase aquosa e seus grupos hidrofóbicos longe desta fase.

A presença de carga na superfície da micela provoca o surgimento de um potencial elétrico. A dissipação deste potencial pode ser dado pelo modelo da dupla camada elétrica. Este modelo para uma micela aniônica prevê a distribuição dos íons em solução, inicialmente a atração da micela faz com que os íons formem uma camada firmemente fixada em volta da superfície. Esta camada é conhecida como "*Camada de Stern*", Figura 3. Íons são ainda

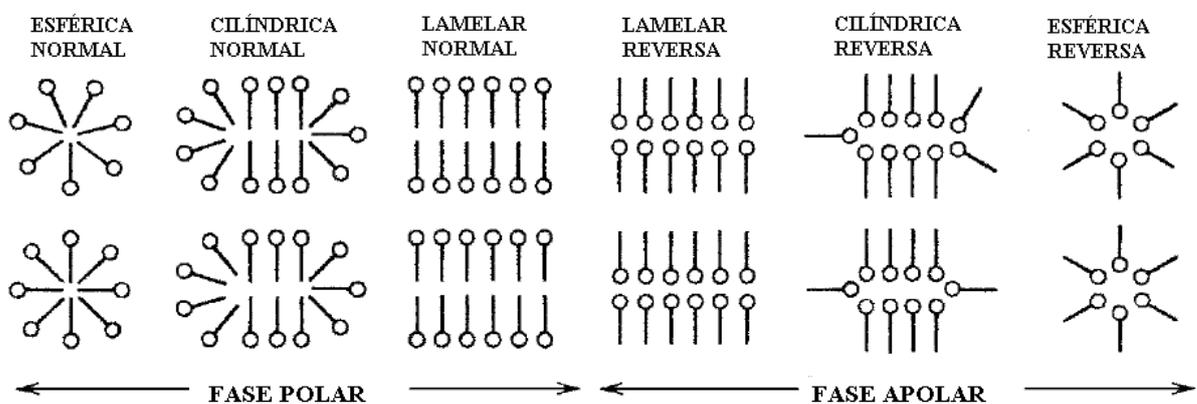
atraídos pela micela, formando um equilíbrio dinâmico que resulta na formação de uma "camada difusa" de contra-íons, chamada de *Camada de Gouy-Chapman*. Esta apresenta uma alta concentração de contra-íons nas proximidades da superfície que diminui gradualmente com a distância, até que alcança o equilíbrio com a concentração de contra-íons na solução. [3, 5]

Os contra-íons fixados na Camada de Stern e na Gouy-Chapman são o que podemos chamar de "dupla camada". A espessura desta camada depende do tipo e concentração de íons na solução. [3]



**Figura 3.** Representação da secção transversal de uma micela iônica com estrutura esférica. [2]

Cada micela é composta por certo número de moléculas de tenso-ativo, denominado como número de agregação, que rege geralmente o tamanho e a geometria do sistema micelar. Normalmente o termo "micela" é utilizado para se referir aos agregados de tenso-ativos em meio aquoso (solvente polar), e "micela reversa" em meio orgânico (solvente apolar). [2, 4]



**Figura 4.** Modelos de agregados micelares em fase polar e fase apolar. [3]

### 1.3. Misturas de Surfactantes

Uma mistura de surfactantes pode exibir propriedades significativamente diferentes comparados com surfactantes puros. <sup>[6, 7]</sup> Em muitos produtos ou processos, dois surfactantes são utilizados juntos para melhorar a propriedades do sistema. Como resultado, micelas mistas são comumente utilizada em medicamentos e formulações farmacêuticas, em preparações industriais, processos de recuperação terciária do petróleo, em muitas formulações de produtos de limpeza, detergência, emulsificação e dispersão. <sup>[6, 7]</sup>

A termodinâmica do processo de micelização para um mistura binária de surfactante A e B obedece à teoria da solução ideal. De acordo com o *modelo da pseudofase* a micelização é análoga a um processo de transição de fases, sendo as micelas a “fase condensada”, e os monômeros a “fase gasosa”; estas fases estão em equilíbrio e a *cmc* é considerada análoga a pressão de vapor do sistema. A *cmc* está para o equilíbrio monômero-micela assim como a pressão de vapor está para o equilíbrio líquido-vapor. Então os valores da *cmc* podem ser determinados pela fração molar de um dos componentes da mistura e a *cmc* dos surfactantes individuais, conforme mostra a Equação 1.

$$cmc_{ideal} = \frac{cmc_A cmc_B}{\chi_A cmc_B + \chi_B cmc_A} \quad (1)$$

onde,  $cmc_{ideal}$  é a concentração micelar crítica segundo a teoria da solução ideal,  $cmc_A$  e  $cmc_B$  é a concentração micelar crítica dos surfactantes A e B respectivamente, e  $\chi_A$  e  $\chi_B$  é a fração molar do surfactante A e B respectivamente na solução. <sup>[6, 8, 9]</sup>

Para estimar a composição das micelas mistas que seguem a teoria da solução ideal na forma de fração molar dos monômeros em qualquer mistura pode-se usar a Equação 2:

$$x_A = \chi_A \frac{cmc_{ideal}}{cmc_A} \quad (2)$$

onde  $x_A$  é a fração de monômeros do surfactante A na micela. <sup>[8]</sup>

Em alguns casos, os dois surfactantes interagem de forma que o *cmc* da mistura ( $cmc_{AB}$ ) é sempre um valor intermediário entre as *cmc*s dos dois componentes. Em outros casos, eles interagem de forma que a  $cmc_{AB}$  é inferior a qualquer das *cmc* dos surfactantes puros, neste caso o sistema exibe um sinergismo na mistura de formação.

Nas misturas não ideais de surfactantes, o modelo da pseudofase também pode ser aplicado, usando as equações da teoria das soluções regulares, levando em consideração a interação entre os dois surfactantes e os coeficientes de atividade. As seguintes relações (Equações 3, 4, 5, 6 e 7) são decorrentes do modelo de aproximação regular da solução descritas por Rubingh <sup>[10, 11]</sup>, pode ser utilizados para determinação do parâmetro empírico de interação  $\beta$  na formação de micelas mistas em meio aquoso. Estes valores demonstram o grau de não idealidade das interações nas micelas mistas.

A partir da Equação 3, pode-se prever a fração molar de cada surfactante na micela,

$$x_A^2 \ln \left( \frac{cmc_{exp} \cdot \chi_A}{cmc_A \cdot x_A} \right) = (1 - x_A)^2 \ln \left[ \frac{cmc_{exp} (1 - \chi_A)}{cmc_B (1 - x_A)} \right] \quad (3)$$

onde  $cmc_{exp}$  é a concentração micelar crítica experimental para uma mistura de surfactante.

Conhecendo o valor de  $\chi_A$ , o parâmetro  $\beta$  pode ser calculado usando a seguinte equação:

$$\beta = \frac{\ln \left( \frac{cmc_{exp} \cdot \chi_A}{cmc_A \cdot x_A} \right)}{(1 - x_A)^2} \quad (4)$$

Se os valores de  $\beta$  forem positivos indicam interações repulsivas (antagonismo), enquanto valores negativos indicam interações atrativas (sinergismo). Com os valores de  $\beta$  determinados podemos calcular os coeficientes de atividade  $f_A$  e  $f_B$  para os surfactantes A e B respectivamente, a partir das equações 5 e 6: <sup>[11]</sup>

$$f_A = \exp[\beta(1 - x_A)^2] \quad (5)$$

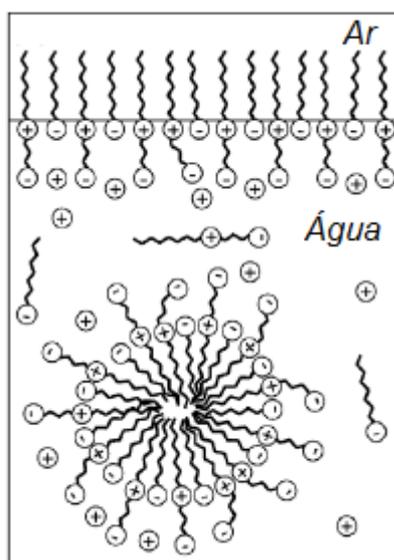
$$f_B = \exp(\beta \cdot x_A^2) \quad (6)$$

Então para determinar o valor da  $cmc_{regular}$ , que é a concentração micelar crítica para qualquer fração molar da mistura, utiliza-se a Equação 7.

$$\frac{1}{cmc_{regular}} = \frac{\chi_A}{f_A cmc_A} + \frac{\chi_B}{f_B cmc_B} \quad (7)$$

A existência de sinergismo em misturas com dois surfactantes depende não apenas da força de interação entre eles (medido pelos valores de  $\beta$ ), mas também sobre as propriedades relevantes de cada surfactante, como a estrutura, que compõem a mistura. Assim as condições para existir sinergismo na formação de micelas mistas são: os valores de  $\beta$  devem ser negativos; e devem seguir a seguinte condição  $|\beta| > |\ln(\text{cmc}_A/\text{cmc}_B)|$ .<sup>[9]</sup>

A Figura 5 ilustra um sistema binário entre um surfactante aniônico e um zwitteriônico, onde ocorre a formação de uma micela mista entre ambos os surfactantes.



**Figura 5.** Esquema ilustrativo de formação de uma micela em um sistema binário.<sup>[12]</sup>

#### 1.4. Polímeros

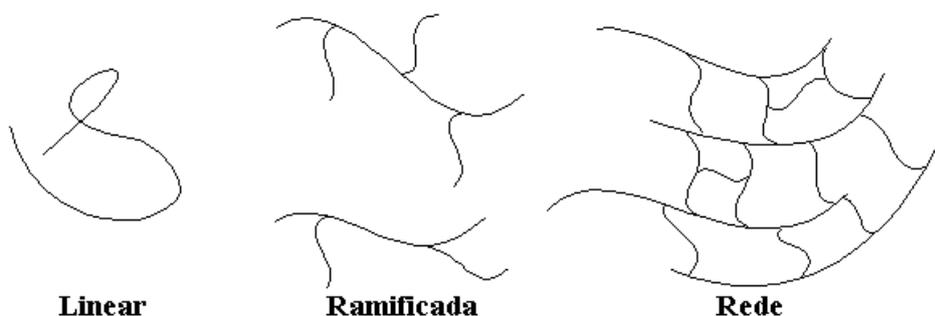
O primeiro contato do homem com materiais poliméricos se deu na Antiguidade, com os egípcios e os romanos, que usavam resinas e graxas extraídas e refinadas para carimbar, colar documentos e vedar vasilhames. No século XVI, com o advento dos descobrimentos, espanhóis e portugueses tiveram o primeiro contato com o produto extraído de uma árvore natural das Américas (*Havea brasiliensis*). Esse extrato, produto da coagulação e secagem do látex, apresentava alta elasticidade e flexibilidade desconhecida até então. Ao ser levada a Europa, adquiriu o nome de borracha pela sua capacidade de apagar borrões ou marcas de lápis. Sua utilização foi bem restrita até a descoberta da vulcanização por *Charles Goodyer*, em 1839, que tornou o biopolímero mais duro e resistente a oxidação. Em 1846 o químico alemão *Christian Schönbien*, deu origem a nitrocelulose, sendo o primeiro polímero semi-

sintético. Em 1912 foi produzido o primeiro polímero sintético por *Leo Baekeland*, obtido pela reação entre fenol e formaldeído, resultando em um produto sólido conhecido hoje por “*bakelite*”. Desde então, a indústria e o uso de polímeros não pára de crescer e hoje em dia fazem parte do nosso cotidiano. <sup>[13, 14]</sup>

Os polímeros fazem parte de uma classe importante de materiais, que possuem larga escala de aplicações; os polímeros estão presentes na maioria dos objetos e produtos de nosso cotidiano. <sup>[15]</sup>

A palavra polímero origina-se do grego *poli* (muitos) e *mero* (unidade de repetição). Assim os polímeros são macromoléculas formadas pela repetição de unidades moleculares (os monômeros) que são unidas por ligações covalentes. Estas macromoléculas podem ser caracterizadas por seu tamanho, sua estrutura química e interações intra e intermoleculares. Podem ser naturais, como seda, proteínas, celulose, fibras de algodão, entre outros, ou sintéticos, como polipropileno (PP), poli(tereftalato de etileno) (PET), polietileno (PE), poli(cloreto de vinila) (PVC), entre outros. <sup>[14-17]</sup>

A cadeia polimérica, entretanto, nem sempre é linear, existem polímeros de cadeia ramificada e, ainda, com estrutura em forma de redes interpenetrantes tridimensionais (Fig.6) entre outras.



**Figura 6.** Representação esquemática de algumas estruturas de polímeros.

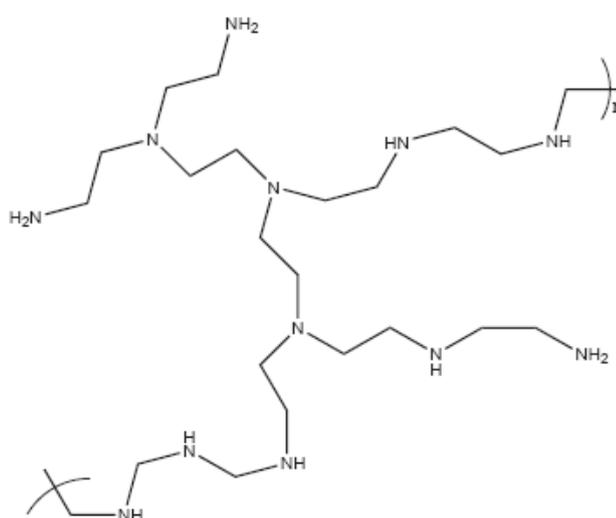
### 1.5. Poli(etilenoimina) (PEI)

O Poli(etilenoimina) (PEI) é um polieletrólito fraco, quando em solução aquosa. Sua forma ramificada é usada extensivamente na formulação de espessantes, agentes floculantes, adesivos, especialmente na indústria de papel. É utilizado também para finalidades biológicas. A fim de purificar proteínas solúveis, podem ser aplicados para flocular contaminantes celulares como ácidos nucleicos e lipídios. Além disso, o PEI tem se mostrado uma valiosa

ferramenta na biotecnologia, em formulações para a transfecção e expressão de genes *in vitro* e *in vivo*. [18, 19]

Estudos com os sistemas compostos por polieletrólitos e surfactantes foram extensamente investigados para polímeros lineares, no entanto menos atenção foi dada aos ramificados. O PEI em sua forma ramificada despertou interesse especial devido ao seu uso intenso na formulação de fármacos, produtos de cuidados pessoais, alimentícios, detergentes domésticos e industriais. [20, 21]

O PEI apresenta em sua forma linear somente grupos aminos secundários e em sua forma ramificada grupos aminos primários, secundários e terciários como mostra a Fig. 7. O PEI é um polímero neutro, devido a basicidade dos grupos aminos torna-se um polieletrólito catiônico em água.



**Figura 7.** Representação estrutural do poli(etilenoimina) (PEI) em sua forma ramificada.

### 1.6. Interação Polímero-Surfactante

Sistemas aquosos formados por polímero-surfactante têm sido estudados intensamente nas últimas décadas tendo como interesse suas aplicações técnicas. As misturas aquosas de polímero-surfactante estão na formulação de tintas, fármacos, gêneros alimentícios, detergentes, cosméticos, recuperação terciária do petróleo e de outras aplicações industriais. [22, 23]

A presença de polímero altera o equilíbrio micelar do surfactante e o caráter anfifílico dos surfactantes causa interessantes mudanças nas soluções do polímero. [24]

Polímeros e surfactantes em solução aquosa podem associar-se formando complexos termodinamicamente estáveis, com propriedades físico-químicas diferentes daquelas observadas em soluções micelares.

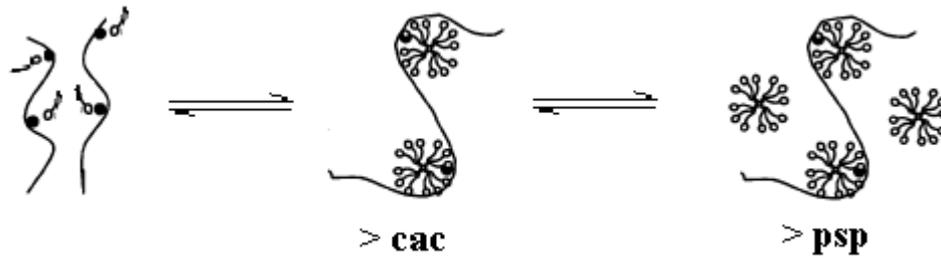
As forças que controla as interações de surfactantes com polímeros são idênticas àquelas envolvidas em outras soluções ou propriedades interfaciais, isto é, as forças atrativas de *van der Waals*, o efeito hidrofóbico, interações ácido-base e interações eletrostáticas. A importância relativa de cada tipo de interação varia com a natureza do polímero e do surfactante, de modo que a forma dos complexos possa ser quase tão variada quanto os tipos de materiais disponíveis para o estudo. <sup>[4]</sup>

A associação de um polieletrólito com um surfactante de carga oposta é aceita geralmente por ser um processo de troca de íons, em que a atração eletrostática é reforçada pela agregação cooperativa das moléculas de surfactante. Uma vez que todos os grupos ligados na cadeia do polímero são neutralizados, a interação hidrofóbica começa a controlar as ligações, que induz um reestruturamento da cadeia do polímero devido à formação de agregados ligados a esta. <sup>[20]</sup>

Os estudos de complexos formados por polímero-surfactante mostram que os surfactantes interagem cooperativamente com o polímero a partir da concentração de *agregação crítica*, *cac*, formando agregados micelares ao longo do polímero mostrado na Fig. 8. Isto é a base para quase todos os sistemas que consistem em polímeros e surfactantes iônicos. Os valores da *cac* são menores do que a concentração micelar crítica (*cmc*) do surfactante. Nestes vários sistemas polímero-surfactante, a posição de *cac* depende de forças eletrostáticas, das características estruturais dos grupos carregados e outros fatores como a flexibilidade da cadeia do polímero e dos tipos de contra-íons. <sup>[23, 25]</sup>

A interação cooperativa polímero-surfactante é normalmente interpretada em termos de um modelo onde o surfactante e o polímero contribuem para formar micelas mistas. <sup>[26]</sup>

A interação polímero-surfactante finaliza ao chegar numa determinada concentração denominada *ponto de saturação do polímero* (*psp*), sendo tal concentração diretamente proporcional à concentração do polímero. Acima do *psp*, forma-se micelas regulares do surfactante em equilíbrio com os complexos polímero-surfactante como mostra a Figura abaixo. <sup>[24]</sup>



**Figura 8.** Etapas das associações polímero-surfactante.

## 1.7. Definições das Técnicas

### 1.7.1. Viscosidade

O estudo da viscosidade de soluções poliméricas tem grande importância prática pelo uso de polímeros em diversos produtos justamente como controlador da viscosidade. Além disto, do ponto de vista molecular, o estudo viscosimétrico de soluções de polímeros permite avaliar informações importantes sobre o polímero: sua massa molar média, dimensões da cadeia polimérica em solução e, como consequência, da qualidade deste solvente para este polímero (medida pela intensidade de solvatação do polímero).<sup>[27]</sup>

Uma característica de soluções poliméricas diluídas é que a viscosidade é consideravelmente maior que a do solvente puro, ou de soluções diluídas de pequenas moléculas. Isto se deve a grande diferença em tamanho entre as moléculas de polímero e as de solvente. A viscosidade aumenta com o aumento das dimensões das moléculas poliméricas em solução.

A viscosidade de soluções de macromoléculas pode ser expressa em diferentes formas. Costuma-se definir:

Viscosidade relativa

$$\eta_{rel} = \frac{\eta_{solu\ ç\tilde{a}o}}{\eta_{solvente}} = \frac{t_{solu\ ç\tilde{a}o}}{t_{solvente}} \quad (8)$$

Viscosidade específica

$$\eta_{esp} = \left( \frac{\eta_{solu\ ç\tilde{a}o}}{\eta_{solvente}} \right) - 1 \quad (9)$$

Viscosidade reduzida

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{esp}}{c} \quad (10)$$

onde “c” é a concentração, em g/mL ou g/100mL.

Viscosidade intrínseca:

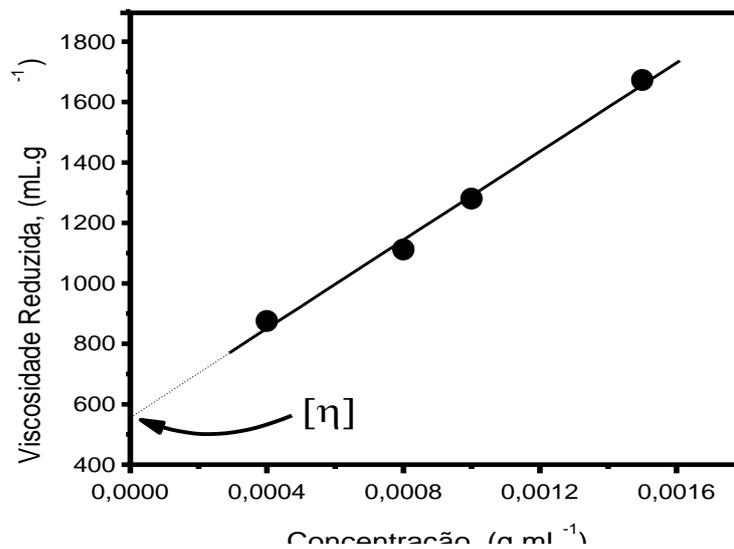
Na prática, a viscosidade de soluções diluídas aumenta com a concentração, a dependência pode ser expressa pela **Equação de Huggins**:

$$\frac{\eta_{esp}}{c} = [\eta] + k_H [\eta]^2 c + \dots \quad (11)$$

onde o primeiro termo equivale a viscosidade reduzida ( $\eta_{específica}/c$ ) da solução. O limite da função para soluções infinitamente diluídas é a viscosidade intrínseca da solução, como visto abaixo:

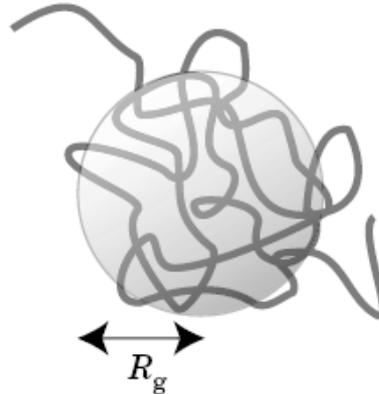
$$\lim_{c \rightarrow 0} \left( \frac{\eta_{esp}}{c} \right) = [\eta] \quad (12)$$

A viscosidade intrínseca é obtida pela extrapolação gráfica de relação de viscosidade reduzida vs. a concentração, como mostra a Fig. 9. [27-29]



**Figura 9.** Viscosidade reduzida vs. a concentração de polímero.

Em solução a cadeia linear do polímero ocupa um espaço hipotético de uma esfera ou um cubo de dimensão linear de  $R_g$ , como ilustrado na Fig. 10.



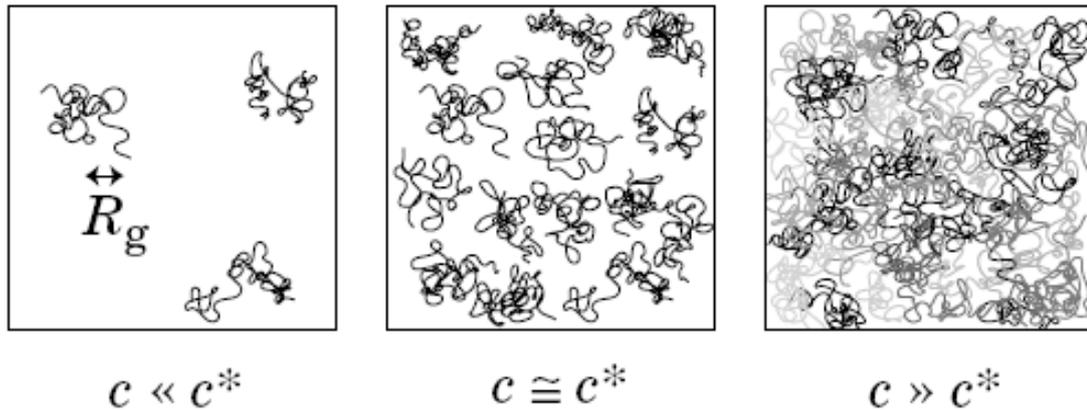
**Figura 10.** Representação do volume ocupado do polímero linear em solução.

Em concentrações baixas, estas esferas ou cubos estão separados um do outro. Com o aumento da concentração  $c$ , tornam-se congestionados e eventualmente tocam-se, onde começa a sobreposição das cadeias de polímero. Esta concentração é chamada de **concentração de *overlap*** ( $c^*$ ), que é dependente da massa molar do polímero. Definição quantitativa de  $c^*$  que é geralmente usada:

$$c^* = \frac{1}{[\eta]} \quad (13)$$

onde  $M/N_A$  é a massa de cada cadeia, com  $N_A$  sendo o número de *Avogadro*. A Eq. (13) mostra que  $c^*$  também pode ser determinada pela viscosidade intrínseca do polímero. <sup>[27, 28]</sup>

A Figura 11 descreve três escalas de concentração  $c$ :  $c \ll c^*$ ,  $c \cong c^*$ , e  $c \gg c^*$ . Quando a concentração ( $c$ ) está abaixo da concentração de *overlap* ( $c^*$ ), a solução é chamada diluída. Em  $c \ll c^*$ , as cadeias de polímero são separadas e comportam-se mais ou menos independentemente. A cadeia do polímero interage primeiramente com as moléculas dos solventes. A solução tem um comportamento próximo de uma solução ideal. A situação é diferente em concentrações acima da  $c^*$ . A solução neste regime é chamada semi diluída. Em  $c \gg c^*$ , as cadeias são sobrepostas e se entrelaçam. Sua mobilidade é extremamente reduzida se comparada com as soluções diluídas. <sup>[27]</sup>



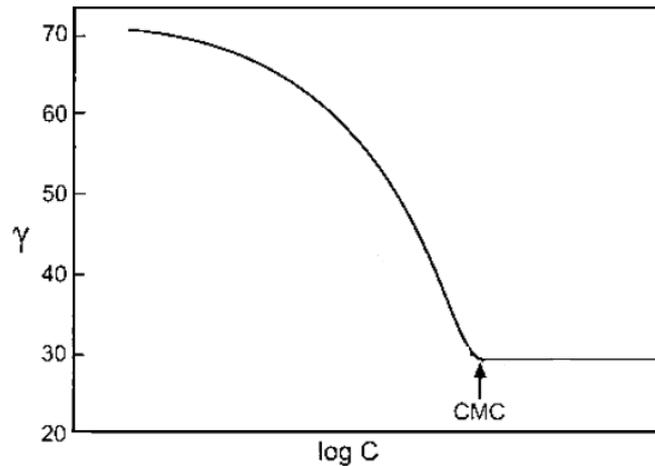
**Figura 11.** Regimes de concentrações para soluções de polímeros: solução diluída ( $c \ll c^*$ ); solução na concentração de *overlap* ( $c \cong c^*$ ); solução semi diluída ( $c \gg c^*$ ).<sup>[27]</sup>

### 1.7.2. Tensão Superficial

A tensão superficial ( $\gamma$ ) surge nos líquidos, como resultado do desequilíbrio entre as forças agindo sobre as moléculas da superfície em relação às que se encontram no interior da solução. As moléculas de qualquer líquido localizadas na interfase líquido-ar realizam um número menor de interações inter-moleculares comparadas com as moléculas que se encontram no interior do líquido. A força resultante que atrai as moléculas da superfície de um líquido para o seu interior torna-se o principal obstáculo para a formação de bolhas, gotas e a nucleação de cristais em líquidos. Como estas forças de coesão tendem a diminuir a área superficial ocupada pelo líquido, observamos frequentemente gotas adotarem a forma esférica. Pela mesma razão ocorre à formação dos meniscos, e a conseqüente diferença de pressões através de superfícies curvas ocasiona o efeito denominado capilaridade. A esta força que atua na superfície dos líquidos dá-se o nome de tensão superficial e, geralmente, quantifica-se a mesma determinando-se o trabalho necessário para aumentar a área superficial.<sup>[30]</sup>

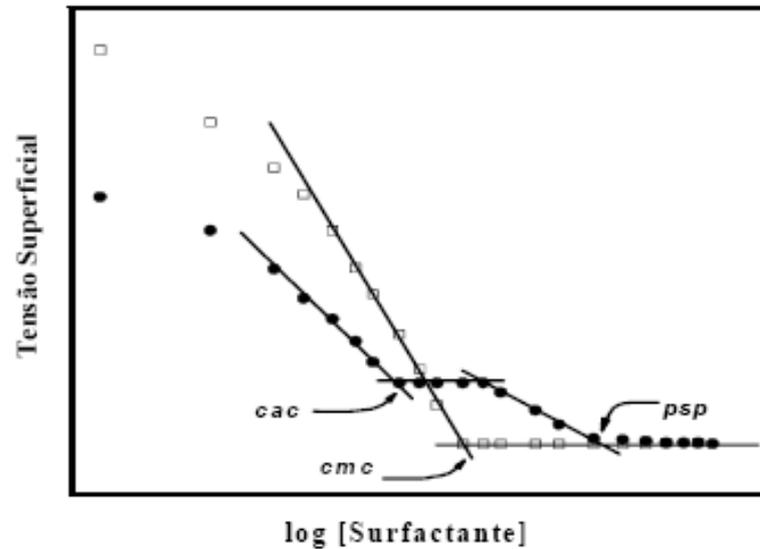
Pela baixa solubilidade dos surfactantes em água, suas moléculas tendem a minimizar a repulsão entre grupos hidrofóbicos e a água, se arranjando na superfície, de tal forma que os grupos polares ficam na solução aquosa, bem próximo da superfície, e os grupos apolares do surfactante ficam na interface água-ar.

Com a adição de surfactante em água, a tensão superficial diminui gradualmente, até a concentração micelar crítica (*cmc*), onde apresenta-se uma inflexão na curva de tensão superficial *versus* [surfactante] como pode ser visto na Fig. 12. Nesta parte, a superfície da solução esta saturada e começa a formar micelas. Acima da *cmc*, as micelas, ao contrario dos monômeros, ficam dispersas em toda solução, sem efeito adicional sobre a tensão superficial da solução. <sup>[1, 31]</sup>



**Figura 12.** Gráfico típico de tensão superficial à medida que a [surfactante] aumenta.

A representação da tensão superficial *versus* [surfactante] na ausência e na presença de polímero é ilustrado na Figura 13. O comportamento da tensão superficial em um sistema polímero-surfactante pode ser dividido em três regiões conforme o aumento na concentração do surfactante; a região dos monômeros, a região do complexo polímero-surfactante e a região de micelização. No sistema polímero-surfactante a tensão superficial decresce com o aumento da concentração de surfactante até um primeiro ponto de inflexão chamado de concentração de agregação crítica, *cac*, com a adição de mais surfactante encontra-se o segundo ponto de inflexão chamado de ponto de saturação do polímero, *psp*. <sup>[32, 33]</sup>



**Figura 13.** Gráfico típico de tensão superficial vs. [surfactante] na ausência e na presença de polímero.

A determinação das tensões superficiais em função da concentração de surfactante permite determinar além da *cmc* a concentração em excesso na superfície,  $\Gamma_{max}$ , e a área mínima por molécula de surfactante,  $A_{min}$ , na interface ar/solvente pelas Equações 14 e 15, respectivamente, <sup>[34]</sup>

$$\gamma = -\Gamma_{max} RT \ln C \quad (14)$$

$$A_{min} = \frac{\Gamma_{max}}{N_A} \quad (15)$$

onde,  $R$  é a constante dos gases,  $N_A$  é o Número de Avogadro,  $\gamma$  é o valor da tensão superficial e  $C$  é a concentração de surfactante na solução. O valor da pressão superficial na *cmc*,  $\Pi_{cmc}$ , também pode ser calculado pela Equação 16, onde  $\gamma_o$  é a tensão superficial do solvente e  $\gamma_{cmc}$  é a tensão superficial na *cmc*. <sup>[34]</sup>

$$\Pi_{cmc} = \gamma_o - \gamma_{cmc} \quad (16)$$

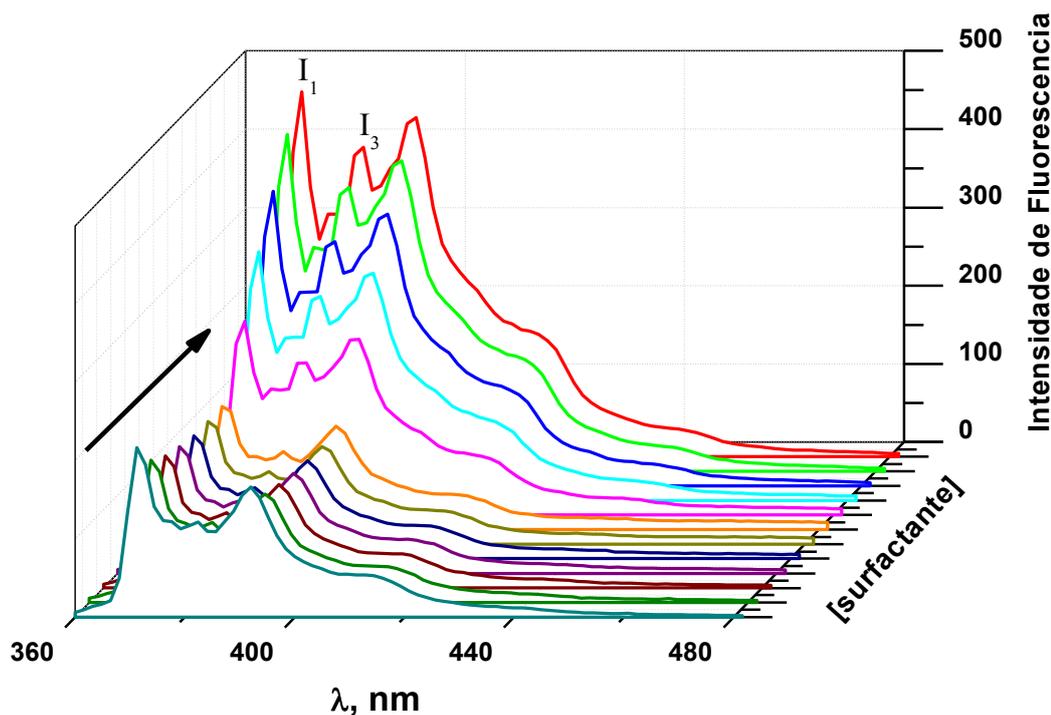
### 1.7.3. Fluorescência do Estado Estacionário do Pireno

A fluorescência é um processo de fotoluminescência no qual os átomos ou moléculas são excitados por absorção de radiação eletromagnética, é um dos muitos mecanismos pelos quais a molécula retorna ao seu estado fundamental original após ter sido excitada. A fluorescência é medida excitando a amostra em um comprimento de onda de excitação, e medindo-se a emissão a um comprimento de onda mais alto, esta medida é feita em um ângulo reto em relação ao feixe incidente para evitar a interferência do mesmo. A emissão tem uma curta duração. [35]

Estudos fotoquímicos sobre interações entre surfactantes, polímeros e polímero-surfactante requerem a presença de uma molécula luminescente, isto é, uma molécula fluorescente ou fosforescente. Isto pode ser feito, adicionando um grupo fluorescente, uma sonda, a solução. As sondas fluorescentes podem ser usadas para determinar a *cmc*, de surfactantes, a *cac* de complexos de polímero-surfactante, o número de agregação *N* de micelas de surfactantes e de complexos de polímero-surfactante e o microambiente (micropolaridade e microviscosidade) dentro dos complexos, como vêm sendo utilizado por vários autores. [36-41]

O método fluorimétrico é talvez um dos mais sensíveis e o pireno a sonda mais usada. O método de fluorescência do estado estacionário de pireno tem o espectro de emissão que exhibe bandas de vibração finas cujas intensidades relativas são sensíveis à polaridade do meio. [40, 42] Enumerando as bandas de vibração de 1 a 5, que são observadas na temperatura ambiente, o modo vibrônico  $I_3$  em 384 nm, correspondente à transição  $S_1^{v=0} \rightarrow S_0^{v=1}$ , e o modo vibrônico  $I_1$  em 372,8 nm, correspondente à transição  $S_1^{v=0} \rightarrow S_0^{v=0}$ . [40]

A Figura 14 apresenta os espectros de fluorescência do pireno obtidos com o aumento da concentração de surfactante, notem que a intensidade de fluorescência da banda  $I_3$  em relação à banda  $I_1$  tem um aumento relativo, mostrando que o pireno está mudando de ambiente químico, ou seja, está migrando para um meio mais hidrofóbico no interior da micela. Dependendo do número de soluto dissolvido, pode-se ter mais de uma molécula de pireno dissolvida por agregado. Neste caso, as moléculas associam-se e formam dímeros chamados de excímeros. [37] Então a emissão de fluorescência ocorre em comprimentos de onda maiores do que quando para o monômero. Para evitar que isso aconteça, a concentração de pireno na solução deve ser da ordem de  $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

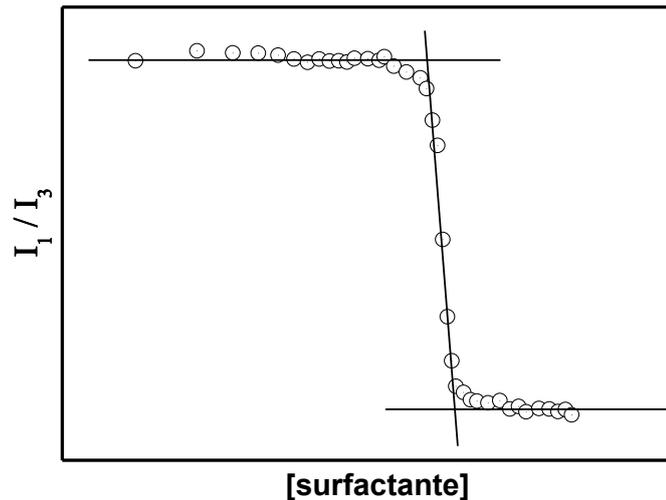


**Figura 14.** Espectros de fluorescência do pireno com o aumento da [surfactante].

A dependência da polaridade do solvente na emissão do pireno é expressa em termos da razão  $I_1/I_3$  que permite o estabelecimento de uma escala de polaridade (designada de escala de polaridade do pireno), tendo valores bastante diferentes em meios polares, como a água, e apolares, como no interior de uma micela. Os valores desta razão para solventes polares ficam em torno de 1,9 e 0,6 para hidrocarbonetos. <sup>[40]</sup>

Usualmente, os valores de *cmc* obtidos por esta técnica são ligeiramente menores do que dos valores determinados através de outros métodos. Essa diferença é normalmente esperada considerando que o pireno, por causa de sua baixa solubilidade em água, induz a formação de pré-agregados micelares. <sup>[43]</sup>

A *cmc* e *cac* podem ser obtidas pela mudança de  $I_1/I_3$  em função da concentração de surfactante, a razão  $I_1/I_3$  diminui acentuadamente no início da formação da micela, o que reflete na solubilização do pireno em um ambiente hidrofóbico. Esta técnica não existe um critério geral para definir a *cmc* no perfil obtido assim como existe para os perfis obtidos por técnicas como condutividade elétrica e tensão superficial. Em princípio, seria razoável tomar a *cmc* como o início da associação do pireno quando  $I_1/I_3$  começa variar bruscamente. Em muitos casos o perfil  $I_1/I_3$  vs. [surfactante] necessita de maiores evidências para interpretar a *cmc*. A Figura 15 mostra o perfil clássico para um surfactante.



**Figura 15.** Gráfico mostrando o perfil da curva  $I_1/I_3$  versus [surfactante].

Métodos de supressão de sondas fluorescentes estão entre as mais utilizadas para as medições de número de agregação, oferecendo muitas vantagens sobre técnicas clássicas, como espalhamento luz e de raios-X ou cromatografia permeação em gel. Eles são baseados na supressão da sonda fluorescente por um supressor adicionado em quantidades crescentes na solução contendo uma concentração conhecida de surfactante e de sonda. <sup>[40]</sup>

O número de agregação micelar ( $N$ ) é obtido a partir de medidas de supressão de luminescência, assume-se que ambos a molécula da sonda fluorescente e a do supressor ( $Q$ ) são dissolvidas no interior das micelas e obedece a distribuição de Poisson entre micelas e que a sonda é fluorescente somente em micelas livres do supressor. Então a razão das intensidades de fluorescência ( $I/I_0$ ) na presença e na ausência do supressor é dada pelo Método de Turro <sup>[44]</sup> pela Equação 17:

$$\left(\frac{I}{I_0}\right) = \exp\left(\frac{-[Q]}{[M]}\right) \quad (17)$$

onde  $[Q]$  é a concentração do supressor e  $[M]$  é uma concentração desconhecida da micela que possa ser relacionada ao número de agregação,  $N$ , usando uma concentração mensurável do surfactante, [surfactante], então  $[M] = ([\text{surfactante}] - [\text{monômero livre}] / N)$ . Desde que a concentração livre do monômero é aproximadamente igual a  $cmc$ , então reescrevendo a Eq.(18) temos a seguinte equação:

$$\ln \left( \frac{I_0}{I} \right) = \frac{[Q] \cdot N}{[\text{surfactante}] - cmc} \quad (18)$$

De acordo com esta equação, e pelo coeficiente angular de um gráfico de  $\ln(I_0/I)$  vs.  $[Q]$ , pode-se obter o número de agregação ( $N$ ) para cada concentração de surfactante. <sup>[41, 44]</sup>

#### 1.7.4. Espalhamento de Luz

As técnicas de espalhamento de luz dinâmicas e estáticas têm sido usadas extensivamente para investigar propriedades de sistemas coloidais e macromoleculares, acompanhando a mudança de conformação, crescimento, agregação entre outros. <sup>[45-51]</sup> Quando a luz (radiação eletromagnética) for direcionada para uma solução, os fótons são absorvidos, transmitidos (não interagem com a solução), re-emitidos como luz de baixa frequência (fluorescência, fosforescência) ou espalhados. A intensidade da luz espalhada depende do comprimento de onda da luz incidente, do tamanho e da forma das partículas assim como suas propriedades óticas, e o ângulo da observação. <sup>[17, 49, 52]</sup> A dispersão de luz das soluções é originada pelas flutuações espaciais e temporais do índice de refração no espalhamento do meio.

O espalhamento de luz é um dos métodos mais utilizados na caracterização de polímeros, esta técnica fornece informações a respeito de massa molecular ponderal média, da magnitude das interações polímero-solvente e do tamanho médio das cadeias. <sup>[17]</sup>

##### 1.7.4.1. Espalhamento de Luz Estático (SLS)

No espalhamento de luz estático (SLS, do inglês *Static Light Scattering*), considera-se apenas a intensidade média da luz espalhada em uma dada direção, sem levar em conta as flutuações ou distribuições de frequência da luz. Nos experimentos de espalhamento de luz estático a intensidade da luz espalhada ( $I_\theta$ ) é medida em diferentes ângulos  $\theta$ . Se os centros de espalhamento são pequenos, como moléculas gasosas, comparados com o comprimento de onda da radiação (dimensões menores que  $\lambda/20$ ), a razão entre a luz incidente e a luz espalhada é conhecida como a razão de Rayleigh segundo a equação: <sup>[17, 53]</sup>

$$R_{\theta} = \frac{I_{\theta}}{I_0} \cdot r^2 \quad (19)$$

onde  $R_{\theta}$  é a razão de Rayleigh,  $I_{\theta}$  é a luz espalhada,  $I_0$  é a luz incidente,  $r$  é a distancia entre a partícula e o detector e  $\theta$  é o ângulo entre a direção da luz incidente e da luz espalhada.

Para sistemas diluídos a razão de Rayleigh pode ser relacionada com a massa molar ( $M_w$ ) e a concentração ( $c$ ) pela relação:

$$\frac{Kc}{\Delta R_{\theta}} = \frac{1}{M_w} \quad (20)$$

onde  $\Delta R_{\theta}$  é a diferença entre as razões de Rayleigh da solução e do solvente puro e  $K$  é a constante ótica e é expressa por:

$$K = \frac{4\pi^2 n^2 (dn/dc)^2}{N_A \lambda^4} \quad (21)$$

onde  $n$  é o índice de refração do solvente,  $dn/dc$  é o incremento do índice de refração com a concentração do soluto,  $N_A$  é o número de Avogadro e  $\lambda$  é o comprimento de onda. [17, 49, 53, 54]

A razão de Rayleigh depende da polarizabilidade da macromolécula, que por sua vez é função do incremento do índice de refração,  $(dn/dc)$ . Para determinar este parâmetro é utilizado um refratômetro diferencial, que tem um feixe de luz monocromática que atravessa uma célula que possui dois compartimentos, um dos compartimentos contém o solvente (referencia) e o outro contém o soluto. A variação do índice de refração em função da concentração é dada pela Equação 22:

$$\frac{\Delta n}{c} = \left( \frac{dn}{dc} \right) + \alpha_1 c + \dots \quad (22)$$

onde,  $\alpha$  é a constante de proporcionalidade ou polarizabilidade, colocando-se em gráfico os valores de  $\Delta n/c$  versus  $c$  e extrapolando-se á concentração zero, obtém-se o incremento do índice de refração.<sup>[17]</sup>

A Equação 20 só é valida para soluções com concentrações bem diluídas, onde não existam interações intermoleculares, em concentrações finitas, existem interações

intermoleculares que devem ser levadas em consideração, o qual considera-se que as flutuações na polarizabilidade das moléculas dependem do potencial químico, e portanto podem ser relacionadas à pressão osmótica. Desta forma a Eq. 20 pode ser expressa pela expansão virial:

$$\frac{Kc}{\Delta R_{\theta}} = \frac{1}{M_w} + 2A_2c + 3A_3c^2 + \dots \quad (23)$$

onde,  $A_2$  e  $A_3$  são o segundo e o terceiro coeficiente virial, respectivamente, eles descrevem as propriedades das interações intermoleculares a concentrações finitas. Valores de  $A_2$  positivos indicam boa interação polímero-solvente e valores negativos indicam que as interações polímero-polímero são maiores do que as interações polímero-solvente. O terceiro coeficiente virial na maioria dos casos tem valores muito pequenos e são desprezados. <sup>[17, 53]</sup>

Para macromoléculas as quais o tamanho do novelo é maior do que  $\lambda/20$ , a luz espalhada varia com o ângulo de observação, isto porque o espalhamento poderá ocorrer a partir de vários centros da mesma partícula. Considerando estas diferenças de espalhamento é necessário introduzir um fator de espalhamento ou fator de forma,  $P(\theta)$ , aos cálculos, assim a Eq. 23 fica: <sup>[55, 56]</sup>

$$\frac{Kc}{\Delta R_{\theta}} = \frac{1}{P(\theta)} \left( \frac{1}{M_w} + 2A_2c + 3A_3c^2 + \dots \right) \quad (24)$$

Sendo que a equação para o fator de forma é:

$$P(\theta) = 1 - \frac{1}{3} \left( \frac{4\pi n}{\lambda} \right)^2 R_g \text{sen}^2 \left( \frac{\theta}{2} \right) \quad (25)$$

onde,  $R_g$  é o raio de giração da partícula, o fator de forma pode ser escrito em função do vetor de onda do espalhamento  $q$ :

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \text{sen} \left( \frac{\theta}{2} \right) \quad (26)$$

Reescrevendo a Eq. 25,

$$\frac{1}{P(\theta)} = 1 + \frac{1}{3} R_g^2 q^2 \quad (27)$$

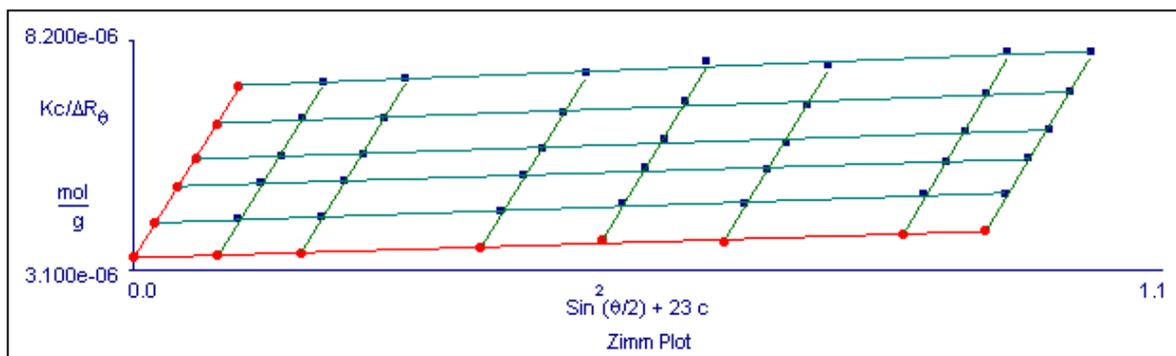
Nesta dedução, a expressão fator de forma é independente da forma da partícula, e pode ser aplicado contanto que  $R_g^2 q^2 < 1$ , isto é, para um pequeno  $q$ , ou equivalentemente, um pequeno  $\theta$ . [17, 53]

Incorporando as correlações impostas pelo fator de espalhamento na Equação 23, chega-se á equação conhecida como Equação de Zimm: [55, 56]

$$\frac{Kc}{\Delta R_\theta} = \left( 1 + \frac{1}{3} R_g^2 q^2 \right) \cdot \left( \frac{1}{M_w} + 2A_2 c + \dots \right) \quad (28)$$

Para determinar a massa molecular, o raio de giração e o segundo coeficiente virial, a razão  $Kc/\Delta R_\theta$  versus  $[\sin^2(\theta/2) + c]$ , a constante  $c$  é escolhida arbitrariamente. A Figura 16 mostra um diagrama de espalhamento de Zimm, neste, duas extrapolações devem ser feitas:

- Considerando o ângulo constante e extrapolando a concentração zero, o coeficiente angular fornece o segundo coeficiente virial;
- Considerando a concentração constante e extrapolando ao ângulo zero, obtém-se o coeficiente angular e a partir deste o raio de giração. [17]



**Figura 16.** Um típico diagrama de Zimm. As linhas vermelhas são as extrapolações a ângulo zero e concentração zero.

### 1.7.4.2. Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS)

O espalhamento de luz dinâmico é descrito pela sigla DLS, a qual tem origem das iniciais do nome em inglês “*Dinamic Light Scattering*”. Medidas de DLS permitem a rápida obtenção do coeficiente de difusão de macromoléculas em solução, considerando as flutuações na intensidade de luz espalhada em função do tempo, em uma dada direção, isto é, detecção da intensidade de luz espalhada a um ângulo fixo. Estas flutuações se originam das variações no índice de refração dentro do volume de espalhamento, devido ao movimento Browniano das partículas. <sup>[17, 53]</sup>

As flutuações de espalhamento estão relacionadas com o coeficiente de difusão aparente e o vetor de onda do espalhamento, segundo a Equação:

$$\Gamma = D \cdot q^2 \quad (29)$$

onde,  $\Gamma$  é a constante de correlação ou de relaxação,  $D$  é o coeficiente de difusão aparente e  $q$  é o vetor de onda do espalhamento. <sup>[17, 51]</sup>

Dentro do regime diluído,  $D$  varia linearmente com a concentração da amostra ( $c$ ), ou seja,

$$D = D_0(1 + k_D c + \dots) \quad (30)$$

onde  $D_0$  é o coeficiente de difusão à diluição infinita,  $k_D$  é o coeficiente “virial” hidrodinâmico relacionado com as interações soluto-soluto e de soluto-solvente. A Equação de Stokes-Einstein (Eq.31) relaciona o coeficiente de difusão à diluição infinita e o raio hidrodinâmico ( $R_H$ ): <sup>[51]</sup>

$$R_H = \frac{k_B T}{6\pi\eta D_0} \quad (31)$$

onde,  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura absoluta e  $\eta$  é a viscosidade do solvente. <sup>[17, 51]</sup>

## 2. RELEVÂNCIA E OBJETIVO

Com o crescente estudo pelo melhoramento das propriedades dos surfactantes nas últimas décadas, têm sido usados sistemas formados por misturas de surfactantes assim como de polímeros com surfactantes. Estes têm gerado grande interesse na área acadêmica, tanto como para aplicações industriais, na formulação de fármacos, tintas, entre outros. Ainda, a crescente demanda por “materiais inteligentes”, capazes de sofrer auto-associação espontânea em solução, justifica o estudo cada vez mais freqüente destes sistemas.

Este trabalho tem como objetivo:

- Caracterização do poli(etilenoimina) (PEI), em solução aquosa por meio de viscosidade e espalhamento de luz estático (SLS) e dinâmico (DLS), para determinação de parâmetros como concentração de *overlap* ( $c^*$ ), massa molar média ( $M_w$ ), raio de giro ( $R_g$ ), segundo coeficiente virial ( $A_2$ ) e raio hidrodinâmico ( $R_H$ ) e o efeito salino na conformação das cadeias do PEI em solução.
- Estudo da formação de micelas mistas dos surfactantes dodecil sulfato de sódio (SDS) e N-tetradecil-N,N-dimetil-3-amônio-1-propano sulfonato (SB3-14), através da fluorescência do estado estacionário do pireno e tensão superficial.
- Investigação da atividade interfacial destas misturas de surfactantes, com a determinação da concentração em excesso na superfície ( $\Gamma_{max}$ ), a área mínima ocupada por molécula de surfactante ( $A_{min}$ ) e a pressão superficial na *cmc* ( $\Pi_{cmc}$ ).
- Investigação da interação de ambos (sozinhos ou em misturas) os surfactantes com PEI em solução aquosa, através da determinação de parâmetros de associação como concentração de agregação crítica, *cac*, e ponto de saturação do polímero, *psp*, medindo a tensão superficial, fluorescência do estado estacionário do pireno de soluções em função da concentração de surfactante na presença de PEI.
- Acompanhar o efeito da adição de surfactante no equilíbrio ácido-base do PEI em água, através de titulações potenciométricas.
- Investigar as mudanças conformacionais das cadeias poliméricas promovidas pela adição de surfactantes, através de espalhamento de luz.
- Comparar os resultados obtidos com os dois surfactantes e suas misturas.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1. Materiais e Reagentes

O polímero poli(etilenoimina) (PEI), de massa molar média igual a  $25000 \text{ g.mol}^{-1}$ , foi obtido da Aldrich. As soluções estoques foram preparadas dissolvendo-o em água, sob agitação magnética suave durante 12 horas. A unidade de concentração de PEI foi expressa em  $\text{mg.mL}^{-1}$ . Esta solução foi usada para preparar as soluções titulantes contendo SDS, SB3-14 e as suas misturas, permitindo assim manter a concentração de PEI constante durante as medidas de tensão superficial, fluorescência e espalhamento de luz dinâmico e estático.

O dodecil sulfato de sódio (SDS), o N-tetradecil-N,N-dimetil-3-amônio-1-propano sulfonato (SB3-14), o pireno e o cloreto de hexadecil piridinium (HDPyCl) tem procedência da Sigma, com pureza de 99%. Ambos foram utilizados sem purificação prévia.

Os resultados foram obtidos em água deionizada tipo Mili Q a  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ .

#### 3.2. Equipamentos e Métodos Utilizados

##### 3.2.1. Viscosimetria

As medidas de viscosidade foram feitas em um viscosímetro SCHOTT AVS 350. Foi utilizado um viscosímetro capilar de *Cannon-Fenske*, de número 75, diâmetro de 0,54 mm. Foram utilizados 10,0 mL de solução para cada uma das diferentes concentrações de PEI, a temperatura era termostatizada a  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ .

##### 3.2.2. Medidas de pH

As medidas de pH foram realizadas a  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$  usando um pHmetro Beckman modelo  $\phi$  71, com um eletrodo de vidro combinado. O pHmetro foi calibrado previamente com soluções padrões com  $\text{pH} = 7,0$  e  $\text{pH} = 10$ .

### 3.2.3. Tensiometria

As medidas de tensão superficial foram feitas utilizando um tensiômetro da KRUSS GMBH, modelo K 8, com escala de divisão de 0,1 mN/m equipado com um anel de Pt-Ir-20 e frasco termostatzado para conter a amostra. Foram usados volumes de 10,0 mL de solução do correspondente surfactante ou misturas, previamente preparada para cada medida. A temperatura era mantida a  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$  através de um termostato.

### 3.2.4. Fluorescência

As medidas de fluorescência do estado estacionário do pireno foram executadas em água destilada a  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ . Uma solução de pireno  $\approx 10^{-6}$  mol.L<sup>-1</sup> era preparada a partir de uma solução estoque  $10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> de pireno (Aldrich 99%) em etanol. As soluções de SDS, SB3-14 e suas misturas foram preparadas a partir da solução contendo pireno, assim como as soluções de PEI. Para certificar-se de que os dados experimentais eram determinados em uma situação de equilíbrio do sistema, todas as soluções estoques de PEI foram preparadas rotineiramente com agitação magnética suave por 12 horas. Então, as soluções estoques de SDS, SB3-14 e misturas SDS-SB3-14 foram preparadas na solução contendo pireno e PEI e deixadas atingir o equilíbrio pelo menos por 4 horas antes de registrar o espectro de emissão.

Os espectros de fluorescência do estado estacionário do pireno foram determinados em um espectrofluorímetro Hitachi F-4500 equipado com uma cela de quartzo de 1,0 centímetro termostatzada a  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$  sob agitação magnética. As fendas de excitação e emissão do monocromador foram ajustadas para 2,5 nm. As amostras foram excitadas em 336 nm e os espectros de emissão foram corridos de 360,0 a 500,0 nm. Tipicamente, os espectros de fluorescência foram realizados após a adição de volumes conhecidos da solução estoque de surfactante. Para cada leitura, a concentração era corrigida devido a diluição ocorrida na cela que previamente continha 2,0 mL de solução contendo igual concentração de pireno. A razão  $I_1/I_3$  foi estimada analisando a relação da intensidade máxima do pico em 372,8 nm ( $I_1$ ) e 384,0 nm ( $I_3$ ).

A supressão de fluorescência do pireno pelo cloreto de hexadecil piridinium (HDPyCl) foi utilizado para determinar os valores aproximados dos número de agregação (N) para SDS, SB3-14 e da mistura SDS-SB3-14. Era determinada a razão de intensidade total de

fluorescência do pireno sem o supressor e com o supressor nas concentrações do supressor que variaram de 0,05 a 0,40 mM.

### 3.2.5. Espalhamento de Luz: DLS e SLS

As medidas de espalhamento de luz dinâmico foram feitas em Porto Alegre no Laboratório de Instrumentação e Dinâmica Molecular (LINDIM), foram analisadas em um ângulo fixo de 90°, no espectrômetro de espalhamento de luz Brookhaven Instruments Corporation (goniômetro BI-200, correlator digital AT BI-9000), com laser de He-Ne (comprimento de onda de 632,8 nm) como fonte de radiação.

As medidas de espalhamento de luz estático foram analisadas no espectrômetro de espalhamento de luz BI-MwA da Brookhaven Instruments Corporation, com laser de 620,0 nm. Foram analisados nos ângulos 35, 50, 75, 90, 105, 135 e 145°.

As soluções contendo os sistemas SDS-PEI e SB3-14-PEI foram feitas a partir de uma solução aquosa contendo 2,0 mg.mL<sup>-1</sup> de PEI, para manter a concentração de PEI constante, aumentando a concentração de surfactante e foram feitas a uma temperatura de 25,0 ± 0,1°C.

O incremento do índice de refração (dn/dc), foi determinado em um refratômetro diferencial BI-DNDC da Brookhaven Instruments Corporation, com um *software* DNDCW Windows<sup>TM</sup>, com laser de 620,0 nm, as concentrações das soluções aquosas de PEI variaram de 1,011 a 10,11 mg.mL<sup>-1</sup>.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Caracterização do Poli(etilenoimina) (PEI)

Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados obtidos na caracterização físico-química do PEI em soluções aquosas. Os parâmetros obtidos foram a determinação da concentração de *overlap*, por viscosidade; determinação do incremento do índice de refração ( $dn/dc$ ); o raio hidrodinâmico ( $R_H$ ) por DLS, a determinação da massa molar média ( $M_w$ ), raio de giro ( $R_g$ ) e o segundo coeficiente virial ( $A_2$ ) por SLS; e o efeito salino na conformação das cadeias do polieletrólito em solução.

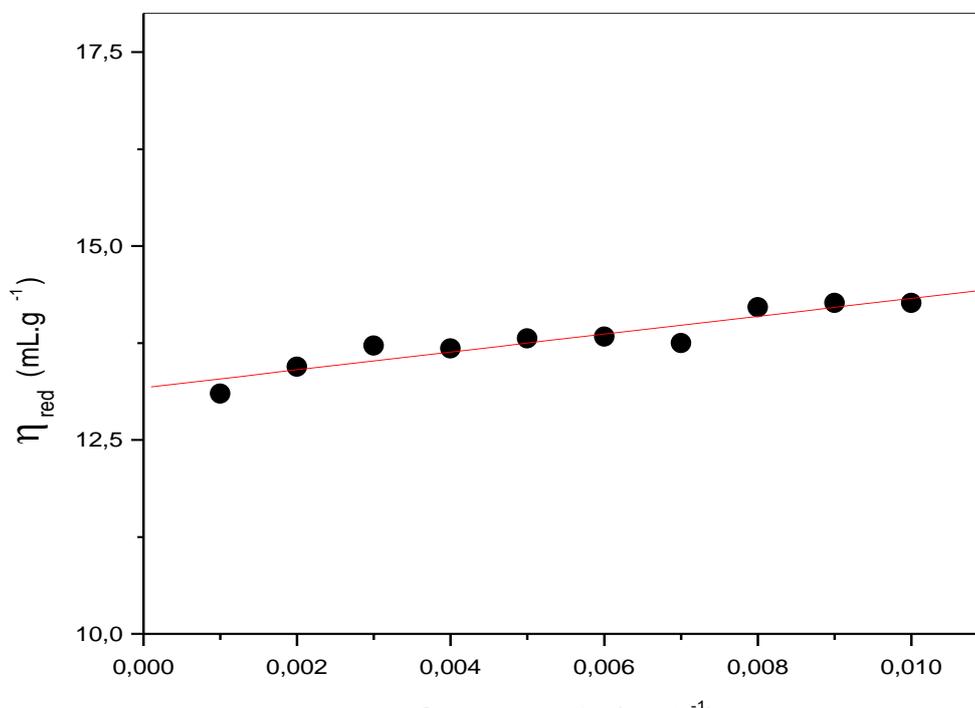
#### 4.1.1. Viscosidade

Foram feitas medidas de viscosidade para o poli(etilenoimina), para determinar a concentração de *overlap* ( $c^*$ ) das cadeias do polímero em solução aquosa. Mediu-se o tempo de escoamento de soluções aquosas de diferentes concentrações de PEI, num viscosímetro de *Cannon-Fenske*, a  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ . Utilizando as Eq. 8, 9 e 10 (citadas no item 1.7.1.), obtém-se os resultados mostrados na Tab. 2.

**Tabela 2.** Valores de viscosidades obtidos para as diferentes soluções de PEI a  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ .

[PEI] / mg.mL <sup>-1</sup>	Tempo médio de escoamento /s	Viscosidade relativa ( $\eta_{rel}$ )	Viscosidade específica ( $\eta_{esp}$ )	Viscosidade reduzida ( $\eta_{red}$ ) /mL.g <sup>-1</sup>
Água	129,05	-	-	-
1,0	130,74	1,01	0,01	13,10
2,0	132,52	1,03	0,03	13,44
3,0	134,36	1,04	0,04	13,72
4,0	136,11	1,05	0,05	13,68
5,0	137,96	1,07	0,07	13,81
6,0	139,76	1,08	0,08	13,83
7,0	141,47	1,10	0,10	13,75
8,0	143,72	1,11	0,11	14,21
9,0	145,62	1,13	0,13	14,27
10,0	147,46	1,14	0,14	14,27

Com os dados da Tab. 2 foi construído um gráfico de viscosidade reduzida *versus* concentração do polímero; Usando o formalismo de Huggins, obteve-se a viscosidade intrínseca do PEI, como mostrado na Fig. 17.



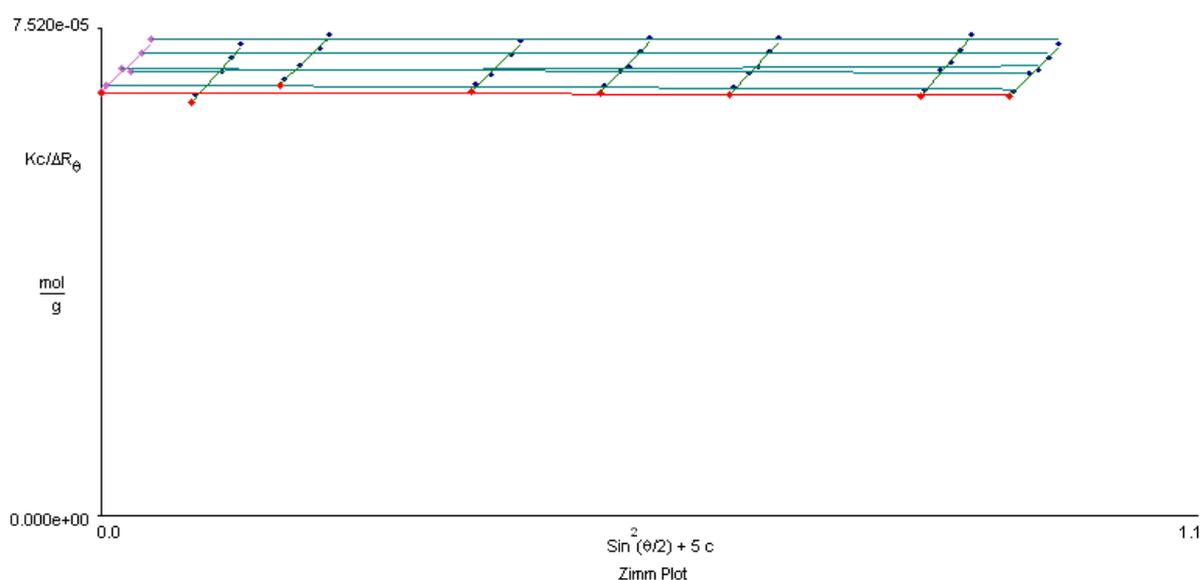
**Figura 17.** Gráfico da viscosidade reduzida vs. concentração de PEI a  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ .

A partir do gráfico obteve-se a viscosidade intrínseca como  $13,20 \text{ mL.g}^{-1}$ , correspondente ao coeficiente linear da curva. A partir da Eq. 13, determinou-se a concentração de *overlap* ( $c^*$ ) que foi igual a  $75,8 \text{ mg.mL}^{-1}$  de PEI. Com este resultado fica evidente que os estudos de interação polímero-surfactante devem ser realizados em uma concentração de PEI abaixo desta, sendo que uma solução diluída tem comportamento semelhante a uma solução ideal. Maiores detalhes foram descritos na *Introdução* (item 1.7.1.).

#### 4.1.2. Espalhamento de Luz Estático (SLS)

Foram feitas medidas para determinar o valor do  $dn/dc$  para o PEI, soluções do polímero com concentrações de 1,01 a  $10,11 \text{ mg.mL}^{-1}$  foram analisadas e obteve-se o  $dn/dc = 0,2009 \text{ mL.g}^{-1}$ .

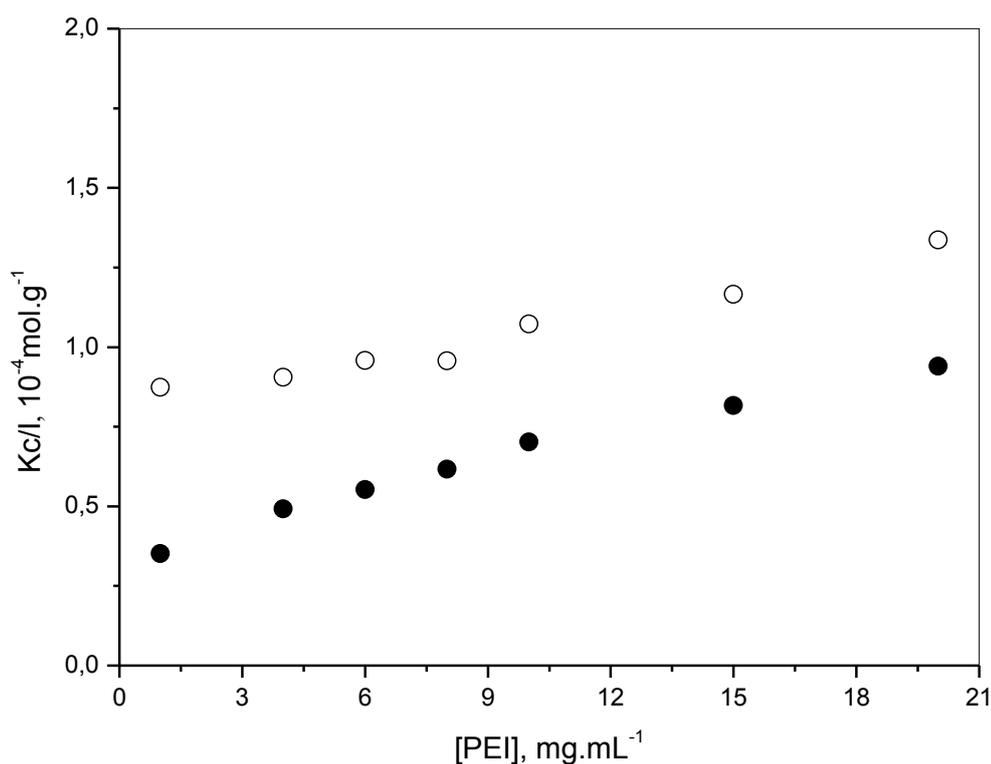
Com o valor de  $dn/dc$  determinado foram feitas medidas de SLS com as mesmas soluções de PEI em um equipamento de espalhamento de luz do tipo MALLS (*multi-angle laser light scattering*), com o feixe de luz no mesmo comprimento de onda usado para determinar o  $dn/dc$ . O instrumento possui detectores em 7 ângulos diferentes e fixos. A medida da dependência angular da intensidade do espalhamento em função da concentração de polímero nas soluções permitiu, com o auxílio do *software* do instrumento, a construção de gráfico de Zimm, como exibido na Figura 18. A partir deste gráfico, pode-se obter, nas extrapolações na concentração e no ângulo a zero, o coeficiente linear  $1/M_w$ ; em ambas as extrapolações o valor da massa molar média foi de  $15.420 \pm 200 \text{ g.mol}^{-1}$ . Este valor difere do indicado pelo fabricante ( $25.000 \text{ g.mol}^{-1}$ ), que não informa a técnica utilizada para determinação. Nosso experimento foi conduzido em baixa força iônica, que leva a um maior volume de exclusão das cadeias poliméricas e uma menor polarizabilidade das moléculas espalhadoras. Este efeito, em polieletrólitos ramificados, normalmente leva a valores ligeiramente menores na determinação de massa molar por espalhamento de luz, o que justifica a discrepância com o valor apresentado pelo fabricante. Pelo mesmo diagrama pôde-se ainda obter o valor do raio de giro,  $R_g$ , para o PEI que é 17,8 nm e o segundo coeficiente virial,  $A_2$ , igual a  $3,652 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol} \cdot \text{g}^{-2}$ . O valor de  $A_2$  determina o regime de solução do polímero. Neste caso, infere-se que a água é um bom solvente para o PEI, pois o valor de  $A_2$  é positivo.



**Figura 18.** Gráfico de Zimm obtido por medidas de SLS de soluções aquosas de PEI a  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ .

O efeito salino também foi investigado por SLS, medindo-se a intensidade de luz espalhada em um ângulo fixo de  $90^\circ$  de soluções aquosas de polímero na ausência e na presença de 100 mM de NaCl.

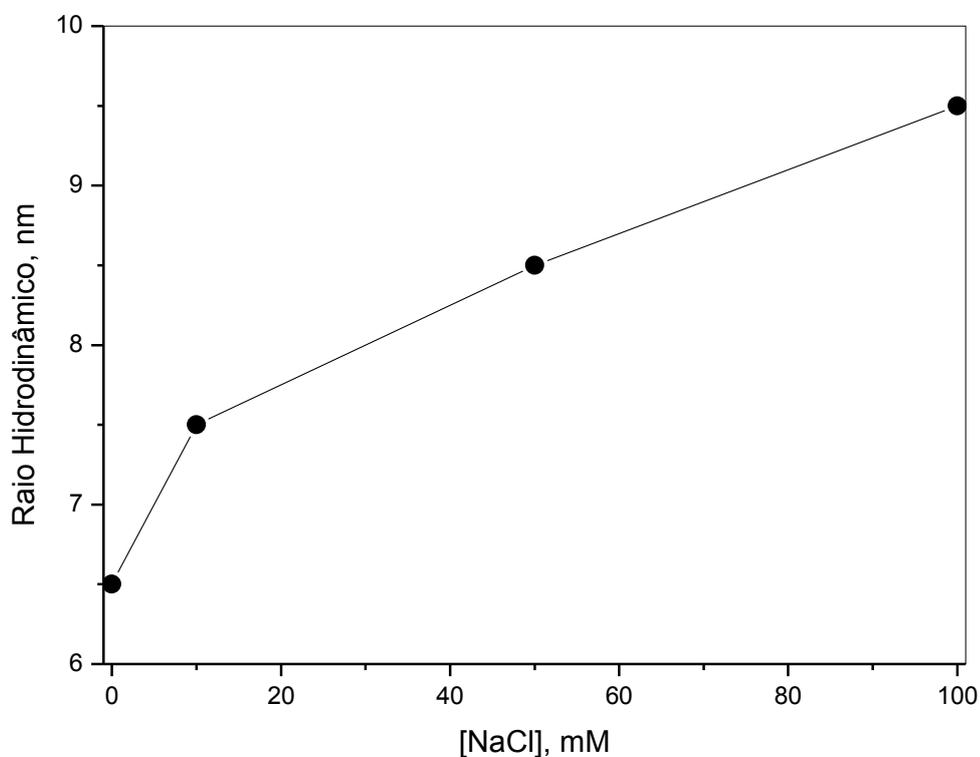
A Figura 19 mostra o gráfico de  $Kc/I$  versus [PEI], na ausência e na presença de sal. Esta figura mostra que a intensidade de espalhamento aumenta com a concentração do polímero, em ambas as situações. Entretanto, na presença de 100,0 mM de NaCl, o valor da intensidade de espalhamento é maior em qualquer concentração de polímero – indicando um aumento da polarizabilidade e/ou tamanho dos espalhadores. Isto se deve ao efeito de blindagem dado pelo aumento da força iônica, o que leva um relaxamento da cadeia polimérica da constrição eletrostática imposta pelas cargas do polieletrólito. Com a blindagem, as cadeias podem assumir maior número de conformações e tornam-se mais susceptíveis a variações do campo eletro-magnético, o que é refletido em um aumento da intensidade de espalhamento.



**Figura 19.** Valores de  $Kc/I$  versus [PEI], na ausência ( $\circ$ ) e na presença ( $\bullet$ ) de 100,0 mM de NaCl, para o ângulo de  $90^\circ$ .

#### 4.1.3. Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS)

A Figura 20 mostra os valores dos raios hidrodinâmicos do PEI na ausência e na presença de 10,0, 50,0 e 100,0 mM de NaCl para soluções aquosas de  $2,0 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  de polímero determinados por medidas de DLS. O  $R_H$  do PEI na ausência de NaCl obtido foi de 6,5 nm, muito próximo do encontrado por M. M. Andesson<sup>[51]</sup> que foi de 6,6 nm para o mesma massa molar do PEI. Os valores de  $R_H$  aumentaram com o aumento da [NaCl]; a blindagem das cargas do polieletrólito dado pelo aumento da força iônica permite diferentes conformações das cadeias do polímero em solução, com o predomínio de estruturas parcialmente enoveladas.



**Figura 20.** Valores do raio hidrodinâmico para o PEI na ausência de sal e com 10,0, 50,0 e 100,0 mM de NaCl.

A Tabela 3 apresenta os valores dos parâmetros físico-químicos obtidos por viscosimetria, espalhamento de luz estático e dinâmico.

**Tabela 3.** Parâmetros físico-químicos obtidos para o PEI.

Parâmetro	Valor
Viscosidade Intrínseca, $[\eta]$	13,20 mL.g <sup>-1</sup>
Concentração de <i>overlap</i> , $c^*$	75,8 mg.mL <sup>-1</sup>
Incremento no Índice de Refração, $dn/dc$	0,2009 mL.g <sup>-1</sup>
Massa Molar Média, $M_w$	15.420 g.mol <sup>-1</sup>
Segundo Coeficiente Virial, $A_2$	3,652x10 <sup>-4</sup> cm <sup>3</sup> mol g <sup>-2</sup>
Raio de Giro, $R_g$	17,80 nm
Raio Hidrodinâmico, $R_H$	6,50 nm

#### 4.2. Resultados para o SDS e SB3-14 Puros e Misturas

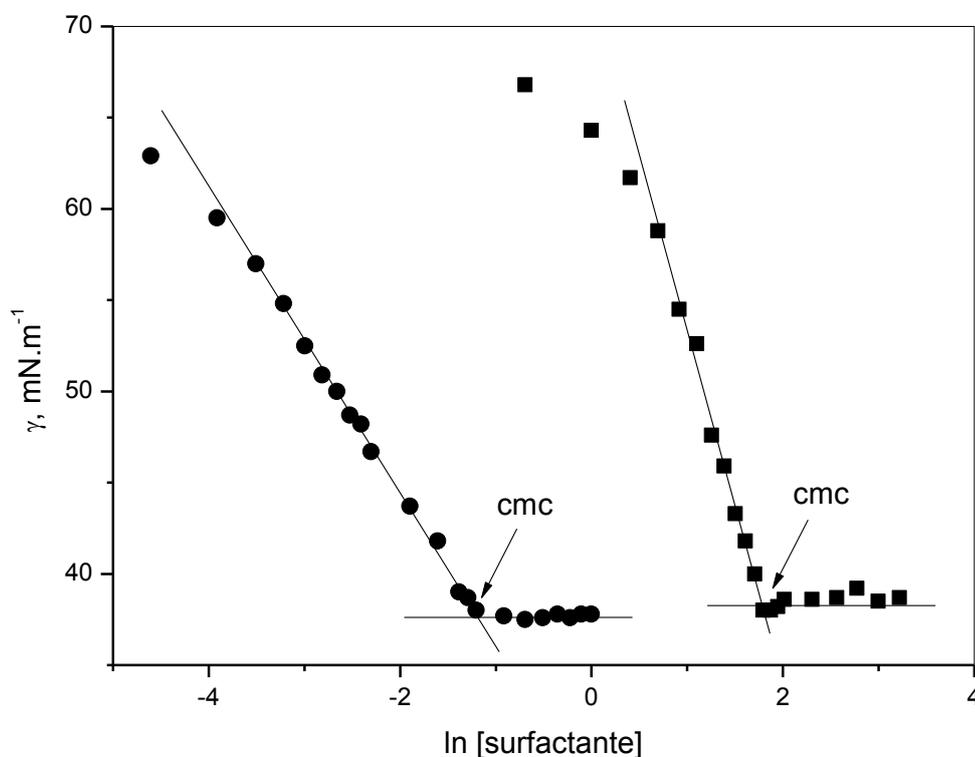
Nesta seção são apresentados os resultados obtidos pelas técnicas de tensão superficial e fluorescência do estado estacionário do pireno, onde foram determinados os valores de *cmc* dos surfactantes puros (SDS e SB3-14) e de suas misturas, em solução aquosa. Os resultados experimentais foram então comparados com os valores calculados através de aproximações da teoria da solução ideal. Por esta comparação, determinou-se o valor do parâmetro empírico de interação  $\beta$  e a partir deste foram obtidos os valores das *cmc<sub>regular</sub>* segundo a teoria da solução regular, tal como descrito na *Introdução* (item 1.3.).

Pela técnica da supressão da fluorescência do pireno, pelo HDPyCl, determinou-se o Número de Agregação,  $N$ , para micelas de SDS e SB3-14 puros e micelas mistas destes surfactantes. Também por fluorescência utilizou-se o pireno para monitorar as mudanças de polaridade em agregados micelares formados em misturas de surfactantes.

Pela técnica de tensão superficial determinou-se, além dos valores de *cmc*, a concentração em excesso na superfície,  $\Gamma_{max}$ , a área mínima por molécula de surfactante,  $A_{min}$ , e a pressão superficial na *cmc*,  $\Pi_{cmc}$ .

### 4.2.1. Tensão Superficial

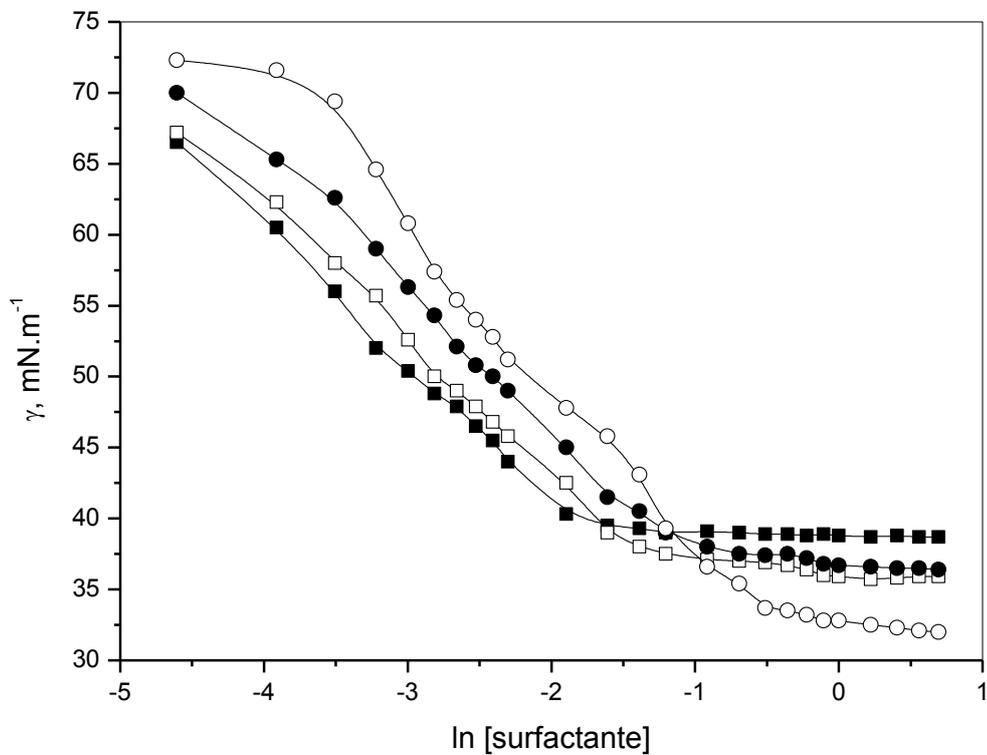
Medidas de tensão superficial podem revelar propriedades da superfície das soluções, na interface líquido/ar, como descrito na *Introdução* (item 1.7.2.). A Figura 21 mostra o perfil da tensão superficial *versus*  $\ln[\text{surfactante}]$ , em soluções aquosas de SDS e SB3-14. Observe-se que na curva referente a titulação com SDS há uma descontinuidade em  $38,0 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ; esta quebra caracteriza a *cmc* em torno de  $6,0 \text{ mM}$ . Também por meio deste gráfico, através do coeficiente angular da reta e com as Equações 14, 15 e 16, os seguintes parâmetros puderam ser obtidos:  $\gamma_0 = 72,5 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ , e a  $\Gamma_{\text{max}} = 7,66 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}$ ,  $A_{\text{min}} = 21,7 \text{ \AA}^2\cdot\text{molécula}^{-1}$  e a pressão superficial na *cmc* igual a  $34,5 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ .



**Figura 21.** Perfis de tensão superficial *vs.*  $\ln$  [surfactante] para o SDS (■) e para o SB3-14 (●) em solução aquosa, a  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ .

Ainda na Figura 21 é mostrado a titulação tensiométrica de SB3-14 em água. Como mostra a figura, este surfactante tem uma atividade maior na superfície da solução que o SDS: e também uma menor *cmc* igual a  $0,32 \text{ mM}$ . Da mesma forma, determinou-se os parâmetros de adsorção interfacial deste surfactante:  $\Gamma_{\text{max}} = 3,34 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}$ , a área mínima de  $49,7 \text{ \AA}^2\cdot\text{molécula}^{-1}$  e uma tensão superficial na *cmc* igual a  $35,0 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ . Estes resultados são semelhantes aos encontrados por M. D. Graciani e colaboradores. <sup>[34]</sup>

As misturas dos surfactantes também foram estudadas por tensão superficial, através de soluções de diferentes frações molares de SDS. A Figura 22 mostra algumas titulações tensiométricas com misturas de SDS-SB3-14 em água. Tanto a tensão superficial quanto os valores de *cmc* variam com a composição das misturas. Como pode ser observado, os valores de *cmc* são mais baixos do que para o SB3-14 puro em misturas com frações molares baixas de SDS. O fato de que os valores da tensão superficial na *cmc* para as misturas são mais baixos do que aqueles para surfactantes puros em solução aquosa o que sugere um efeito sinérgico na atividade superficial entre estes dois surfactantes. Resultados semelhantes a estes para um sistema entre uma sulfobetaina e o SDS foi obtido por P. Wydro. <sup>[12]</sup>



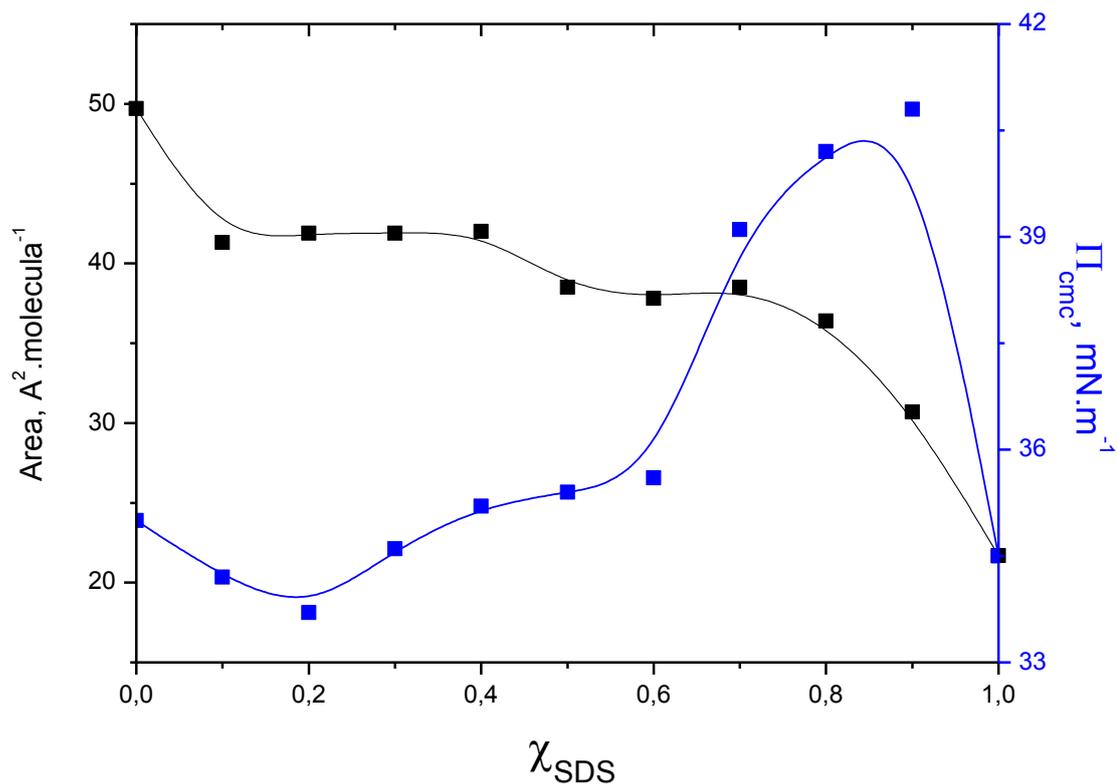
**Figura 22.** Perfis de tensão superficial *versus* concentração total de surfactante, em algumas frações molares de SDS: (■) 0,2; (□) 0,4; (●) 0,6 e (○) 0,8.

A partir de titulações tensiométricas com misturas de surfactantes de diferentes frações molares de SDS, determinou-se os parâmetros que estão apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4.** Valores de parâmetros obtidos por tensiometria das misturas de SDS-SB3-14.

$\chi_{SDS}$	$cmc /$ $mM$	$10^6 \times \Gamma_{max} /$ $mol.m^{-2}$	$A_{mim} /$ $\text{Å}^2.mol\acute{e}cula^{-1}$	$\Pi_{cmc} /$ $mN.m^{-1}$
0,0	0,32	3,34	49,7	35,0
0,1	0,18	4,03	41,3	34,2
0,2	0,19	3,97	41,9	33,7
0,3	0,21	3,97	41,9	34,6
0,4	0,27	3,95	42,0	35,2
0,5	0,29	4,31	38,5	35,4
0,6	0,34	4,39	37,8	35,6
0,7	0,40	4,31	38,5	39,1
0,8	0,59	4,56	36,4	40,2
0,9	0,71	5,40	30,7	40,8
1,0	6,00	7,66	21,7	34,5

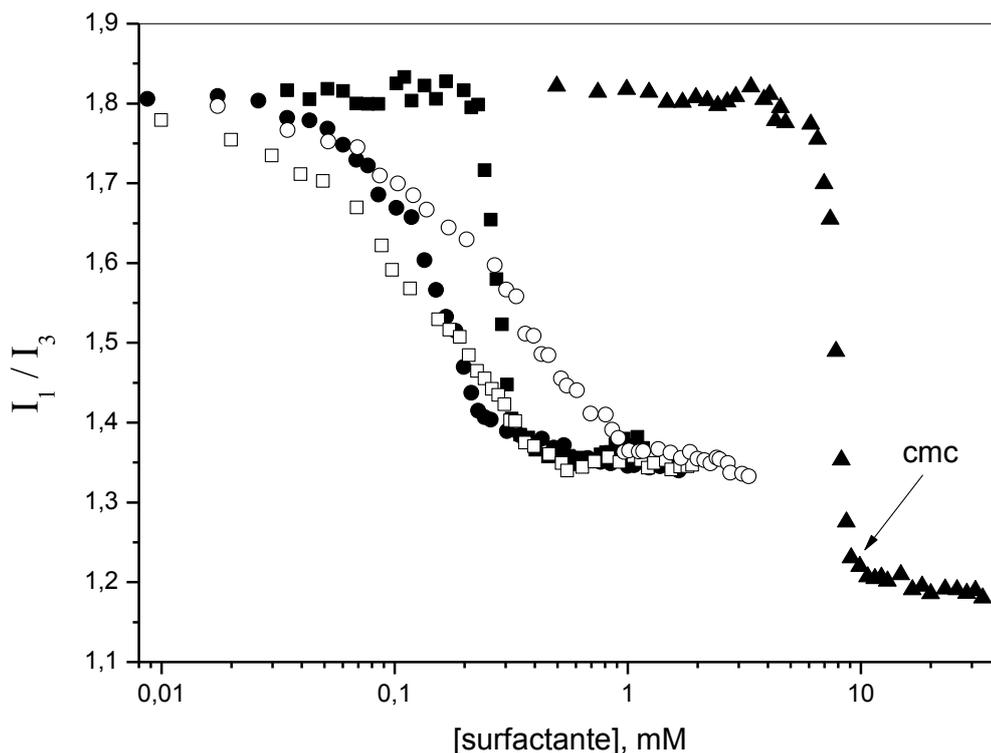
Na Figura 23 observa-se que com o aumento da fração molar de SDS na mistura a área ocupada por molécula de surfactante diminui e a pressão na  $cmc$  aumenta; isto é uma evidência de que há um melhor empacotamento de moléculas na superfície quando a sulfobetaina é substituída pelo SDS, o que pode ser facilmente interpretado em razão de suas respectivas estruturas moleculares. O maior empacotamento produz uma concentração maior de moléculas na interface e, conseqüentemente, uma maior pressão superficial.



**Figura 23.** Parâmetros obtidos por tensão superficial das misturas de SDS-SB3-14.

#### 4.2.2. Fluorescência do Estado Estacionário do Pireno

Diferente da técnica de tensão superficial a fluorescência do estado estacionário do pireno estuda as propriedades no interior da solução. Na Figura 24 mostra os perfis de  $I_1/I_3$  *versus* [surfactante] para o SDS, o SB3-14 e algumas misturas de ambos.



**Figura 24.** Dependência da razão  $I_1/I_3$  das bandas de emissão do pireno em função da [surfactante] nas seguintes condições: ( $\blacktriangle$ ) SDS; ( $\blacksquare$ ) SB3-14; e frações molares de SDS ( $\bullet$ ) 0,2; ( $\square$ ) 0,5 e ( $\circ$ ) 0,9.

A curva apresentada na Fig. 24 referente a titulação com SDS é semelhante a curva obtida por F. M. Winnik <sup>[40]</sup>. Neste caso, os valores das *cmc* foram obtidos no início do segundo platô; este mesmo método foi utilizado também por M. S. Bakshi <sup>[57]</sup>.

O método baseia-se na razão das intensidades dos picos  $I_1$  e  $I_3$  do espectro de emissão fluorescente do pireno. Quando a titulação é feita somente com SDS, observa-se que a razão  $I_1/I_3$  a baixas concentrações de surfactante, antes da *cmc*, é cerca de 1,8; assim que as micelas de SDS são formadas esta razão decresce a 1,2, indicando uma mudança no microambiente onde o pireno se encontra. Devido a baixa solubilidade na fase aquosa, as moléculas de pireno migram para a fase micelar. Pela figura, obtém uma *cmc* de 8,3 mM para o SDS – valor coerente com os valores encontrados na literatura <sup>[58, 59]</sup>.

O valor de *cmc* para o SB3-14 encontrado foi de 0,31 mM, muito próximo ao encontrado por tensão superficial (0,32 mM). A razão  $I_1/I_3$  a baixas concentrações de surfactante é de cerca de 1,8 e após a *cmc* a razão é 1,35, valor consideravelmente maior do que o observado em soluções de SDS. Este valor se repete nas misturas de surfactantes, para todas as frações molares estudadas. Desta forma, infere-se que tanto as micelas mistas como

as da sulfobetaína pura tem ambientes mais polares do que as micelas feitas exclusivamente pelo SDS.

O tratamento teórico para a *cmc* das micelas mistas entre o SDS e o SB3-14 foi interpretado pela aplicação da teoria da solução ideal e a da aproximação da solução regular, como descrito na *Introdução* (item 1.3.).

Através da teoria da solução ideal pode-se calcular a *cmc* para cada fração molar da mistura utilizando a Eq. (1) e com a Eq. (2) pode-se determinar a fração molar de SDS na micela, determinando-se a composição da micela mista. Os valores encontrados sugerem que a mistura não tem comportamento ideal; a discrepância com a idealidade fica notória nas curvas apresentadas na Fig. 25.

$$cmc_{ideal} = \frac{cmc_A cmc_B}{\chi_A cmc_B + \chi_B cmc_A} \quad (1)$$

$$x_A = \chi_A \frac{cmc_{ideal}}{cmc_A} \quad (2)$$

Então, utilizando a teoria da solução regular determinou-se a fração molar de SDS na micela, através da Eq. (3), e em seguida utilizando a Eq. (4) pode-se calcular o parâmetro empírico de interação ( $\beta$ ) para cada fração molar e, conseqüentemente, seu valor médio. Os coeficientes de atividade ( $f$ ) para o SDS e o SB3-14 foram calculados usando as Equações (5) e (6), respectivamente, usando o valor médio de  $\beta$ .

$$x_A^2 \ln \left( \frac{cmc_{exp} \cdot \chi_A}{cmc_A \cdot x_A} \right) = (1 - x_A)^2 \ln \left[ \frac{cmc_{exp} (1 - \chi_A)}{cmc_B (1 - x_A)} \right] \quad (3)$$

$$\beta = \frac{\ln \left( \frac{cmc_{exp} \cdot \chi_A}{cmc_A \cdot x_A} \right)}{(1 - x_A)^2} \quad (4)$$

$$f_A = \exp[\beta(1 - x_A)^2] \quad (5)$$

$$f_B = \exp(\beta \cdot x_A^2) \quad (6)$$

A *cmc* para diferentes frações molares do sistema SDS-SB3-14, pode ser calculada pela aplicação da teoria da solução regular a esta mistura, através da a Eq. (7) e os valores estimados dos coeficientes de atividade. A Tabela 5 apresenta os valores de *cmc* calculados tanto para misturas ideais como regulares, além dos valores das *cmc* experimentais, obtidas pela técnica de fluorescência do estado estacionário do pireno.

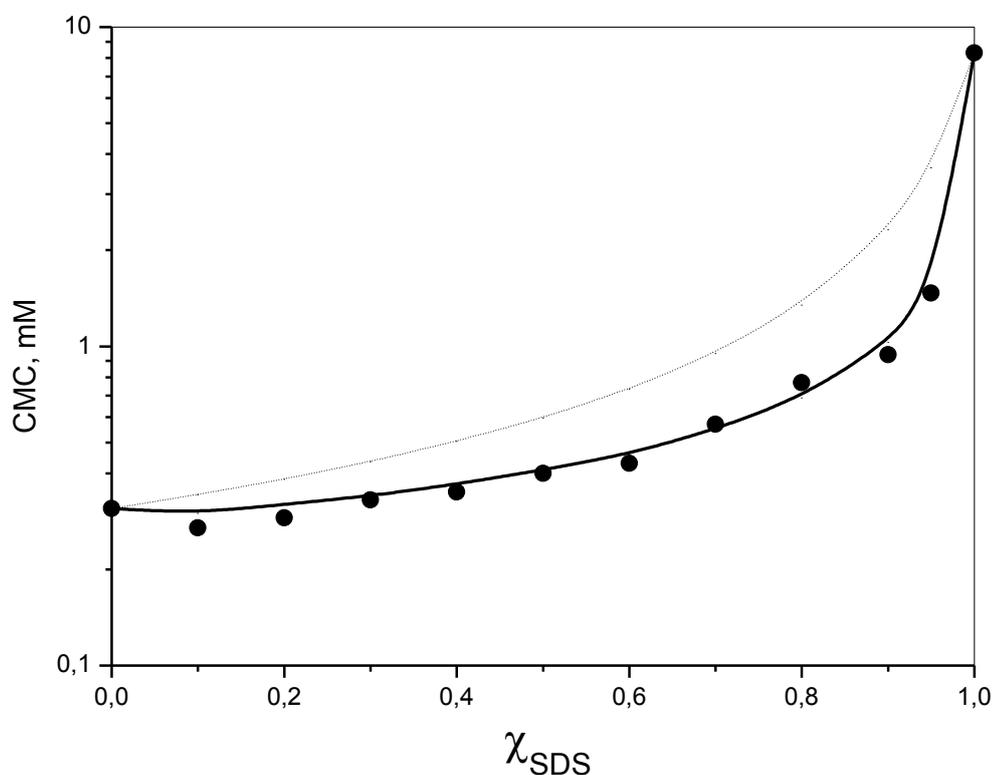
$$\frac{1}{cmc_{regular}} = \frac{\chi_A}{f_A cmc_A} + \frac{\chi_B}{f_B cmc_B} \quad (7)$$

**Tabela 5.** Valores dos parâmetros obtidos pelas teorias da solução ideal e da aproximação da solução regular e *cmc* experimental.

$\chi_{SDS}$	Parâmetro							
	<i>cmc</i> Ideal (mM)	<i>cmc</i> Experimental (mM)	$x_{SDS}$ na micela (ideal)	$x_{SDS}$ na micela (regular)	empírico de interação ( $\beta$ )	<i>f</i> SDS	<i>f</i> SB3-14	<i>cmc</i> Regular (mM)
0,0	0,31	0,31	0,000	0,000	-	0,027	1,000	0,31
0,1	0,34	0,27	0,004	0,134	- 4,86	0,068	0,938	0,31
0,2	0,38	0,29	0,009	0,156	- 4,27	0,077	0,916	0,32
0,3	0,44	0,33	0,016	0,166	- 3,68	0,082	0,907	0,34
0,4	0,50	0,35	0,024	0,208	- 3,78	0,100	0,866	0,37
0,5	0,60	0,40	0,036	0,222	- 3,61	0,113	0,839	0,41
0,6	0,73	0,43	0,053	0,264	- 3,78	0,143	0,778	0,46
0,7	0,95	0,57	0,080	0,277	- 3,37	0,154	0,757	0,55
0,8	1,35	0,77	0,130	0,317	- 2,54	0,186	0,698	0,69
0,9	2,32	0,94	0,252	0,408	- 2,46	0,284	0,550	1,03
1,0	8,30	8,30	1,000	1,000	-	1,000	0,027	8,30

Como pode ser observado na tabela acima, todos os valores de  $\beta$  são negativos, tendo um  $\beta_{m\u00e9dio} = - 3,59$ . O sinal no valor do par\u00e2metro emp\u00edrico de intera\u00e7\u00e3o demonstra um desvio negativo na idealidade (se ideal,  $\beta = 0$ ). Valores negativos de  $\beta$  indicam predomin\u00e2ncia de for\u00e7as atrativas entre as mol\u00e9culas dos surfactantes.

Na Figura 25 este desvio da idealidade é facilmente observado; o valor negativo de  $\beta$  faz com que os valores das *cmc* obtidas experimentalmente sejam sempre menores do que aqueles previstos para misturas ideais.

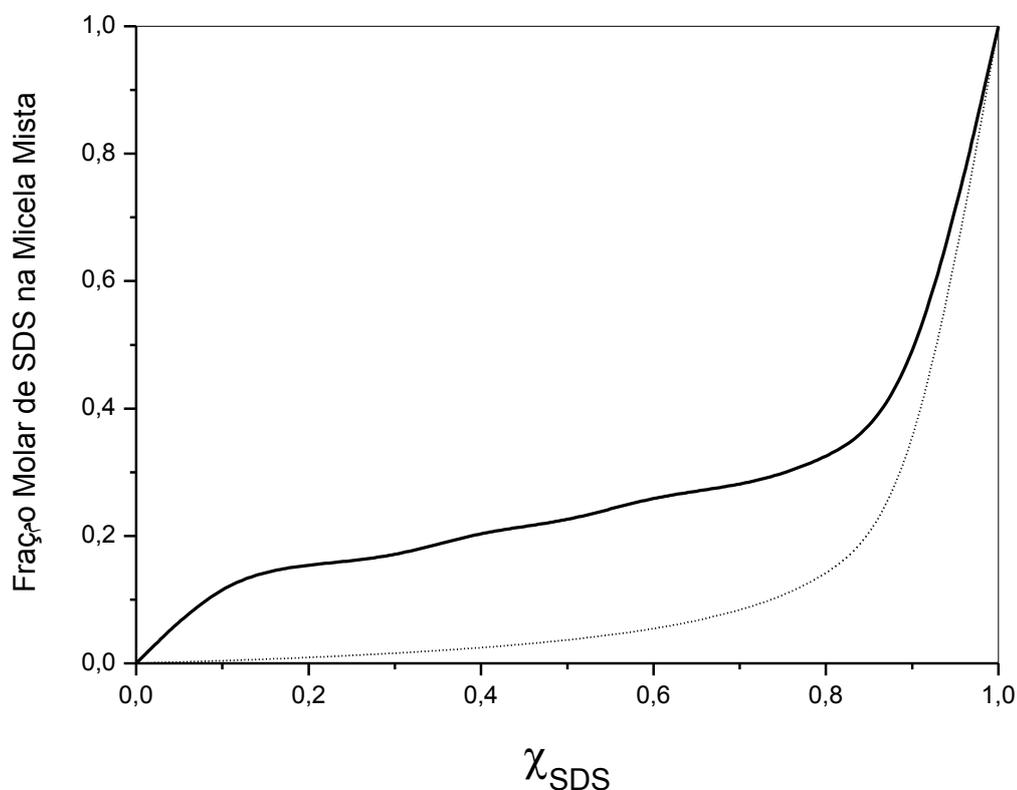


**Figura 25.** Variação da *cmc* experimental (●), da *cmc* segundo a teoria da solução ideal (linha pontilhada) e segundo a teoria da solução regular (linha contínua), em função da fração molar de SDS em misturas com SB3-14.

A Figura 26 mostra a variação da composição das micelas mistas para diferentes misturas de SDS-SB3-14, tanto para misturas ideais como regulares. Os valores encontrados estão também explícitos na Tabela 5.

De acordo com a figura, micelas ideais são formadas predominantemente por moléculas de SB3-14; a micela mista só passa a conter uma fração de SDS igual a 0,5 quando a fração molar de SDS na solução é bastante alta (0,93). Já a micela regular parece conter um pouco mais moléculas de SDS em todas as composições; a da micela mista que apresenta uma fração monomérica de 0,5 ocorre em valor similar de fração de SDS na solução (0,90). A predominância da sulfobetaina nas micelas mistas é devido provavelmente à grande diferença

das *cmc* do SDS e do SB3-14 (8,3 mM e 0,31 mM, respectivamente). Isto é, as moléculas de sulfobetaina têm menor solubilidade na fase aquosa.

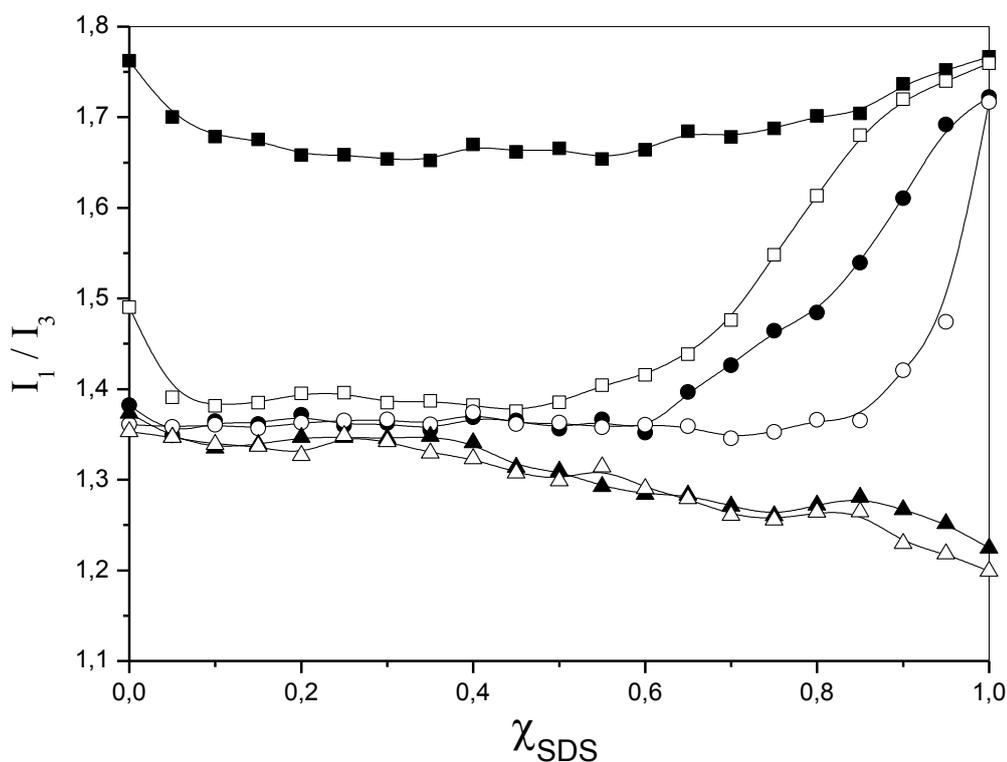


**Figura 26.** Variação na composição da micela mista pela fração molar de SDS segundo a teoria da solução ideal (linha pontilhada) e segundo a teoria da solução regular (linha contínua).

Os resultados obtidos por fluorescência indicaram uma diferença na polaridade dos domínios hidrofóbicos nas micelas de SDS e de SB3-14. Para monitorar as mudanças de polaridade em agregados micelares, novos experimentos de fluorescência do pireno foram conduzidos, tal como trabalhos prévios do nosso grupo de pesquisa no Polissol (Laboratório de Polímeros e Surfactantes em Solução).<sup>[58, 60]</sup>

A Figura 27 mostra os valores da razão  $I_1/I_3$  na fluorescência do pireno para soluções com diferentes concentrações totais de surfactante em função da composição das misturas. Para auxiliar na interpretação dos resultados da Figura 27 deve-se considerar os valores de *cmc* experimentais das misturas apresentado na Figura 25. Observa-se que em concentração de 0,10 mM da mistura, abaixo da *cmc* de ambos os surfactantes, os valores são semelhantes aos valores em água ( $I_1/I_3 \approx 1,7$ ). O pireno indica uma polaridade típica da água, para todas as frações molares, indicando a ausência de agregados micelares. Nas soluções com

concentrações entre 0,30 a 1,00 mM, acima da *cmc* das misturas, observam-se platôs nas curvas. Os platôs apresentam valores na razão  $I_1/I_3 \approx 1,35$  semelhantes aos das micelas de SB3-14; isto provavelmente ocorre devido ao alto número de monômeros deste surfactante na micela mista, como evidenciado na Figura 26. Com o aumento da  $\chi_{\text{SDS}}$ , a razão  $I_1/I_3$  aumenta até atingir valores  $\approx 1,70$ , indicando que a micela ainda não esta formada. Por outro lado, para as soluções com concentração total de surfactante maior do que a *cmc* do SDS (10,0 e 20,0 mM) a razão  $I_1/I_3$  apresenta um platô até um  $\chi_{\text{SDS}} \approx 0,4$  e, acima desta fração a razão  $I_1/I_3$  diminui até atingir valores típicos de micelas de SDS ( $I_1/I_3 = 1,20$  em 20,0 mM).<sup>[42]</sup>

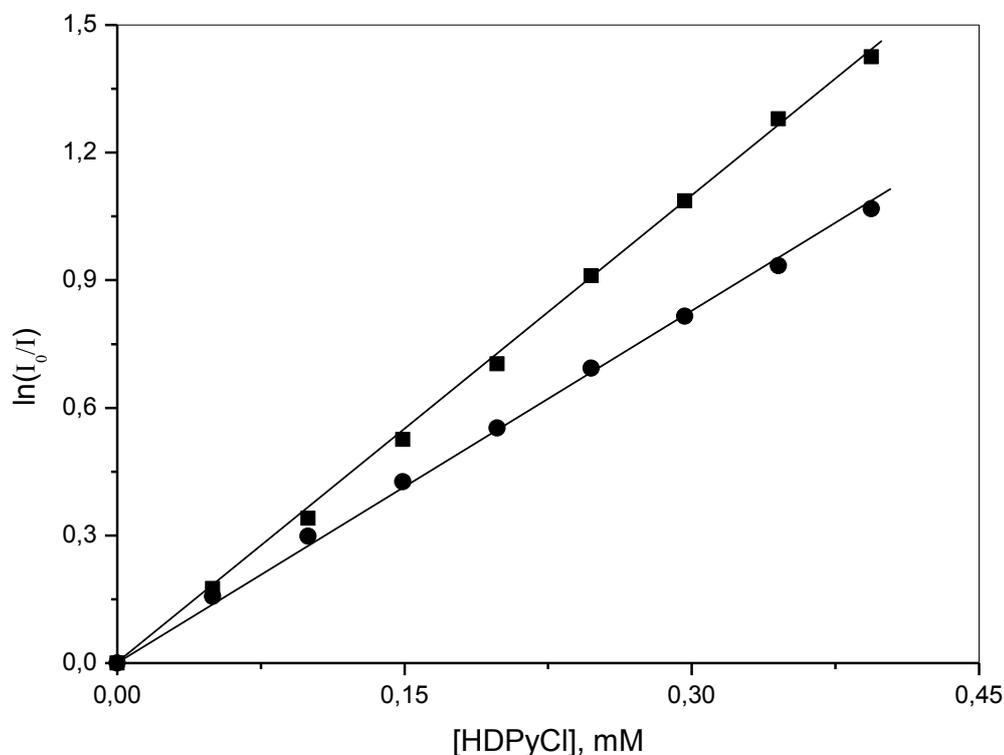


**Figura 27.** Perfis da razão  $I_1/I_3$  do espectro de fluorescência do pireno em função da fração molar de SDS. A concentração total de surfactante é de (■) 0,10; (□) 0,30; (●) 0,50; (○) 1,00; (▲) 10,0 e (Δ) 20,0 mM.

A supressão da fluorescência do pireno por um supressor (cloreto de hexadecil piridinium) foi utilizada para determinar o número de agregação micelar ( $N$ ). Este é um método usual na literatura científica.<sup>[34, 41, 44, 61, 62]</sup>

Através da Equação 18 determinou-se os valores de número de agregação micelares para o SDS, SB3-14 e as misturas em diferentes frações molares de SDS, para uma concentração total de surfactante de 25,0 mM. Os resultados estão expressos na Figura 28. De

acordo com a figura, as micelas de SDS são formadas por 62 moléculas, similar ao valor encontrado por H. P. M. de Oliveira,<sup>[63]</sup> que foi 65. Já para o SB3-14 o número de agregação encontrado foi 66, praticamente igual ao determinado por M. D. Graciani<sup>[34]</sup> e colaboradores, que foi 67.

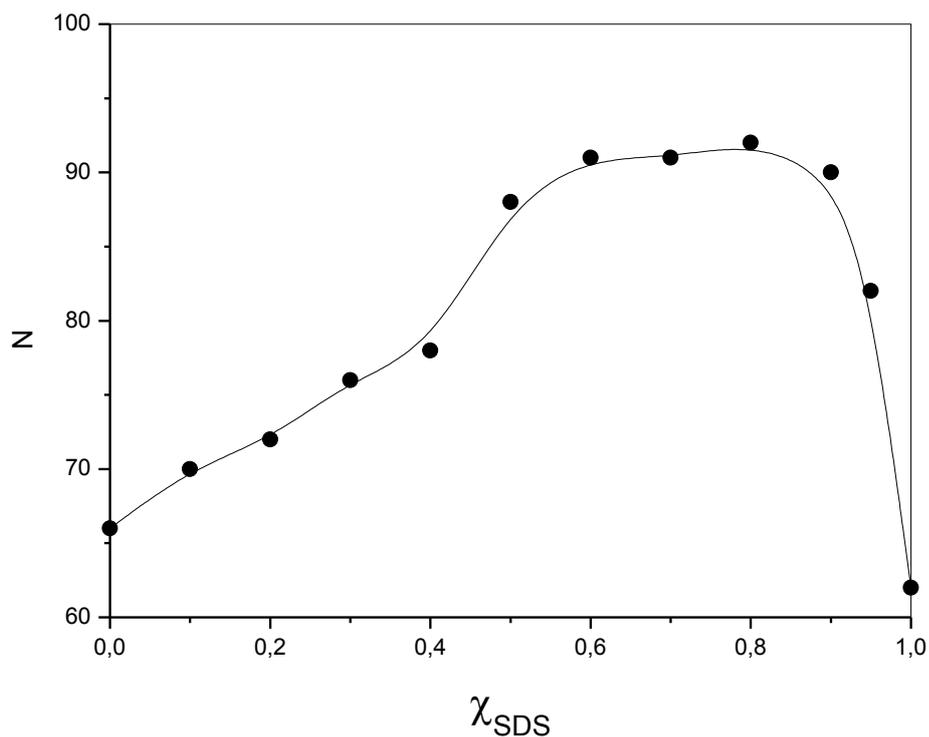


**Figura 28.** Razão entre a intensidade de fluorescência na ausência e presença de supressão em função da concentração do supressor em soluções aquosas de SDS (■) ou SB3-14 (●), 25,0 mM.

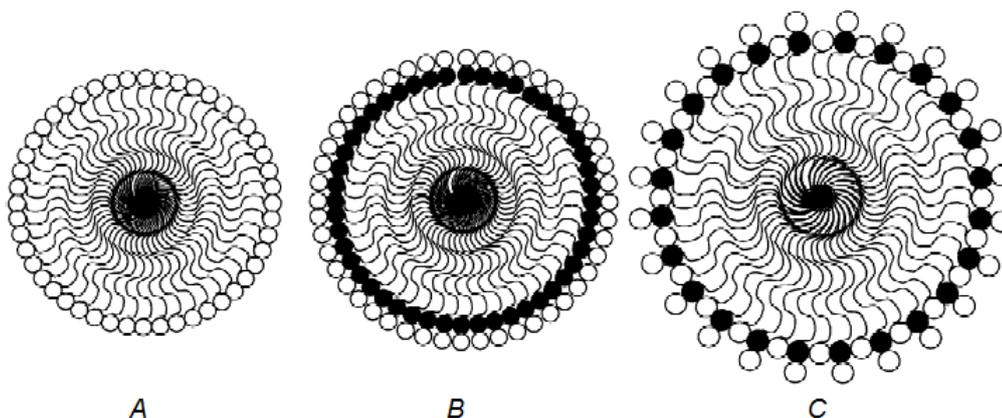
Os números de agregação das micelas formadas pelas misturas de SDS-SB3-14 também foram determinados por este método. Os valores estão apresentados na Figura 29. Como é observado, as micelas mistas são agregados maiores do que as respectivas micelas puras. Em todas as misturas SDS-SB3-14 o  $N$  é maior se comparado com os valores para estes surfactantes puros. O  $N$  aumenta até aproximadamente  $\chi_{\text{SDS}} \approx 0,5$ ; a partir desta fração  $N$  é constante até  $\chi_{\text{SDS}} \approx 0,9$ .

Este aumento no número de agregação pode ser explicado por dois fatores: forças intermoleculares e geometria. As forças atrativas são dominantes na mistura, tal como visto anteriormente. Então, existe um estímulo sinérgico a associação e, conseqüentemente, as micelas atraem mais moléculas de surfactante. O segundo fator é geométrico: as diferenças estruturais tanto na parte hidrofóbica como na porção hidrofílica das moléculas de surfactante tende a produzir micelas menos compactas (maior raio). Como o raio é maior, a área

superficial também é maior e mais moléculas de surfactante podem, então, fazer parte do agregado. Este comportamento pode ser comparado ao esquema ilustrativo apresentado na Figura 30, sugerido por M. R. N. Monton e colaboradores <sup>[64]</sup>. Neste esquema, os tamanhos das micelas mistas é maior que a dos surfactantes puros, devido ao grupo hidrofílico do surfactante zwitteriônico estar intercalando-se com o grupo hidrofílico do surfactante aniônico, diminuindo a repulsão eletrostática na micela, conseqüentemente aumentando o tamanho das micelas mistas.



**Figura 29.** Números de agregação para micelas de SDS-SB3-14 em função da fração molar de SDS.



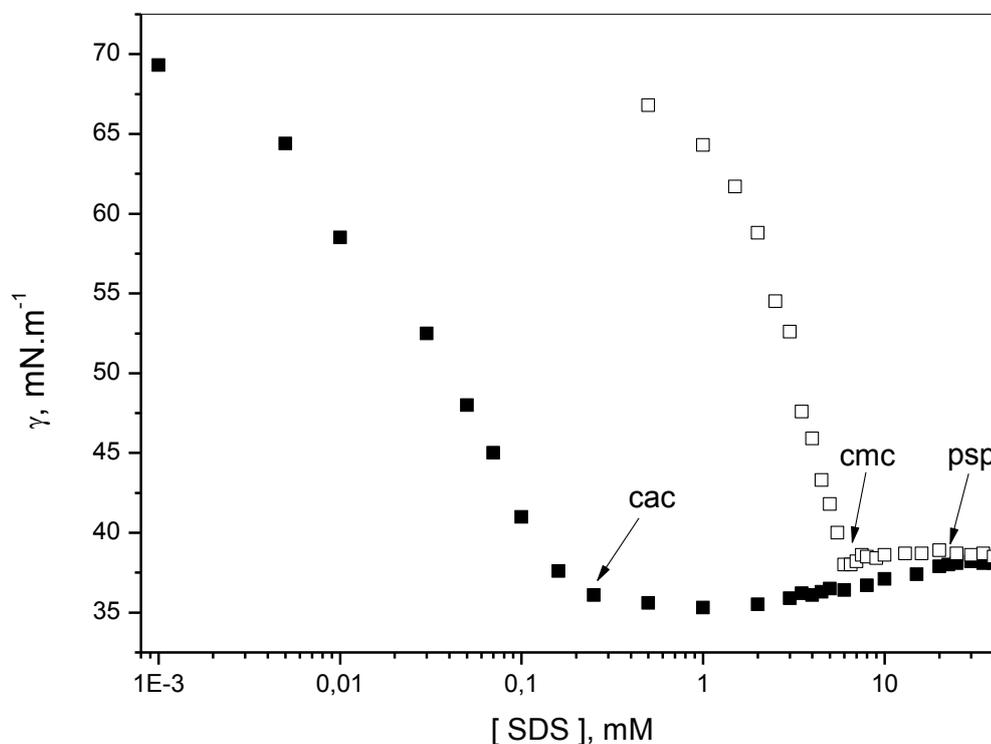
**Figura 30.** Diagrama esquemático de micela de um surfactante aniônico (A), de um zwitteriônico (B) e de micela mista (C). <sup>[64]</sup>

### 4.3. Resultados para os Agregados de SDS-PEI, SB3-14-PEI e SDS-SB3-14-PEI

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos na formação de agregados supramoleculares para três sistemas envolvendo o SDS-PEI, SB3-14-PEI e SDS-SB3-14-PEI. Estes sistemas foram investigados por tensão superficial, fluorescência do estado estacionário do pireno e por espalhamento de luz (estático e dinâmico).

#### 4.3.1. Tensão Superficial

A Figura 31 mostra o perfil de tensão superficial do SDS em solução aquosa, na ausência e em presença de PEI.



**Figura 31.** Tensão superficial de soluções aquosas de SDS na ausência ( $\square$ ) e na presença de  $2,0 \text{ mg.mL}^{-1}$  de PEI ( $\blacksquare$ ).

Um comportamento atípico é observado para as misturas SDS-PEI. Pode-se notar que em soluções contendo o polímero há uma atividade na superfície maior quando comparado com o perfil do surfactante puro, já em baixas concentrações de surfactante a tensão superficial na interface ar-líquido diminui bruscamente. Em  $35,9 \text{ mN.m}^{-1}$  encontra-se um

patamar onde esta a *cac* de 0,25 mM. A rápida elevação da pressão superficial correspondente indica um comportamento característico de uma interface com um filme condensado e de empacotamento denso. <sup>[65]</sup> A formação de filmes de moléculas de surfactantes pode ser induzida e estabilizada por polieletrólitos como o PEI. Mesmo antes da *cac*, o valor de tensão superficial torna-se mais baixo do que para uma solução sem PEI, indicando que mais moléculas de surfactantes migram para a superfície quando o polímero está presente. Todavia, quando a *cmc* do surfactante é atingida, a tensão superficial da mistura SDS-PEI aumenta atingindo valores semelhantes aos da solução micelar de SDS. Isto provavelmente ocorre devido à desorção de alguns íons do surfactante que estão presos ao PEI na interface ar-líquido. Estes íons se dirigem para o interior da solução durante a micelização. <sup>[65]</sup> Quando a tensão superficial atinge valores semelhantes à obtida para soluções de SDS puro, depois da *cmc*, o polímero está saturado e observa-se a *psp* em 37,9 mN.m<sup>-1</sup> a [SDS] = 21,5 mM. Na literatura <sup>[32, 66]</sup> existem muitos trabalhos que discutem as propriedades de adsorção de soluções colóides-polímeros e vários modelos teóricos foram propostos para o comportamento em interfaces de diferentes pares polímero-surfactante. O tipo de perfil obtido aqui é característico <sup>[32, 66, 67]</sup> de polieletrólitos fracamente carregados quando estão em alta concentração na solução.

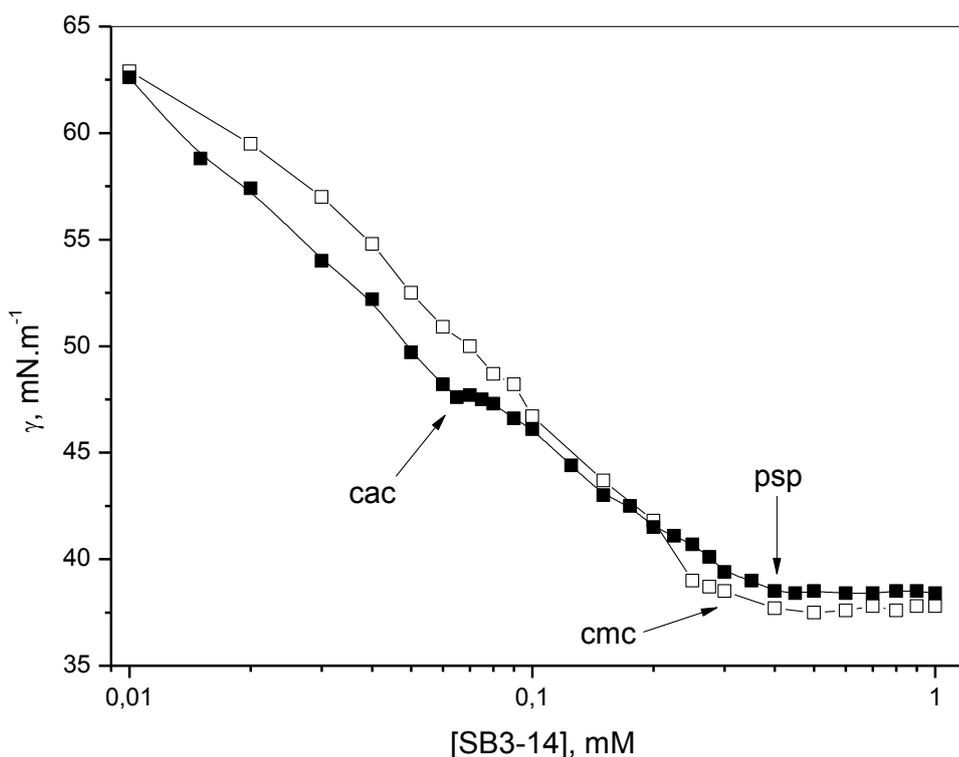
Neste mesmo sistema, investigou-se o efeito da concentração do polímero na solução. Os valores de *cac* encontrados são apresentados na Tabela 6. Nota-se que com o incremento da concentração do polieletrólito a *cac* também aumenta; isto é um indicativo da formação de ligações específicas de moléculas de SDS em sítios das cadeias de PEI. Com o aumento da concentração de PEI mais grupos aminas estão protonados, necessitando de mais moléculas de SDS que ligam-se a esses grupos. Conseqüentemente, o início da ligação cooperativa (*cac*) é retardado com o aumento da concentração inicial de PEI.

**Tabela 6.** Parâmetros determinados por tensão superficial para SDS-PEI.

	<i>cmc</i> (mM)	<i>cac</i> (mM)	<i>psp</i> (mM)
SDS	6,00	-	-
SDS + PEI 1,0 mg.mL <sup>-1</sup>	-	0,21	19,9
SDS + PEI 2,0 mg.mL <sup>-1</sup>	-	0,25	21,5
SDS + PEI 5,0 mg.mL <sup>-1</sup>	-	0,40	24,2
SDS + PEI 10,0 mg.mL <sup>-1</sup>	-	0,53	28,8

A Figura 32 apresenta os perfis de tensão superficial *versus* concentração de SB3-14 na ausência e na presença de  $2,0 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  de PEI. Nesta figura pode-se notar que o complexo polímero-surfactante não exibe propriedades superficiais tão acentuadas, como visto para complexos formados por SDS-PEI. A presença de polímero não promove uma mudança abrupta na diminuição da tensão superficial na interface ar-líquido produzida pela adição de surfactante.

A curva tensiométrica de SB3-14 obtida na presença de PEI (Fig. 32) representa um perfil clássico de interação polímero-surfactante <sup>[32, 66]</sup>. O início do ligeiro patamar na curva antes da *cmc*, observada em  $47,6 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  e em  $[\text{SB3-14}] = 0,06 \text{ mM}$ , caracteriza a *cac*. Com o aumento da concentração de SB3-14 a tensão volta a cair e estabiliza em  $38,4 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  e em  $0,39 \text{ mM}$  de surfactante, caracterizando o ponto de saturação do polímero, *psp*, valor próximo ao encontrado para a *cmc* do surfactante puro ( $0,32 \text{ mM}$ ). A partir desta concentração a superfície na interface água/ar esta saturada, e encontra-se na solução complexos SB3-14-PEI e micelas livres de surfactante.



**Figura 32.** Tensão superficial *vs.* [SB3-14] na ausência (□) e na presença de  $2,0 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  de PEI (■).

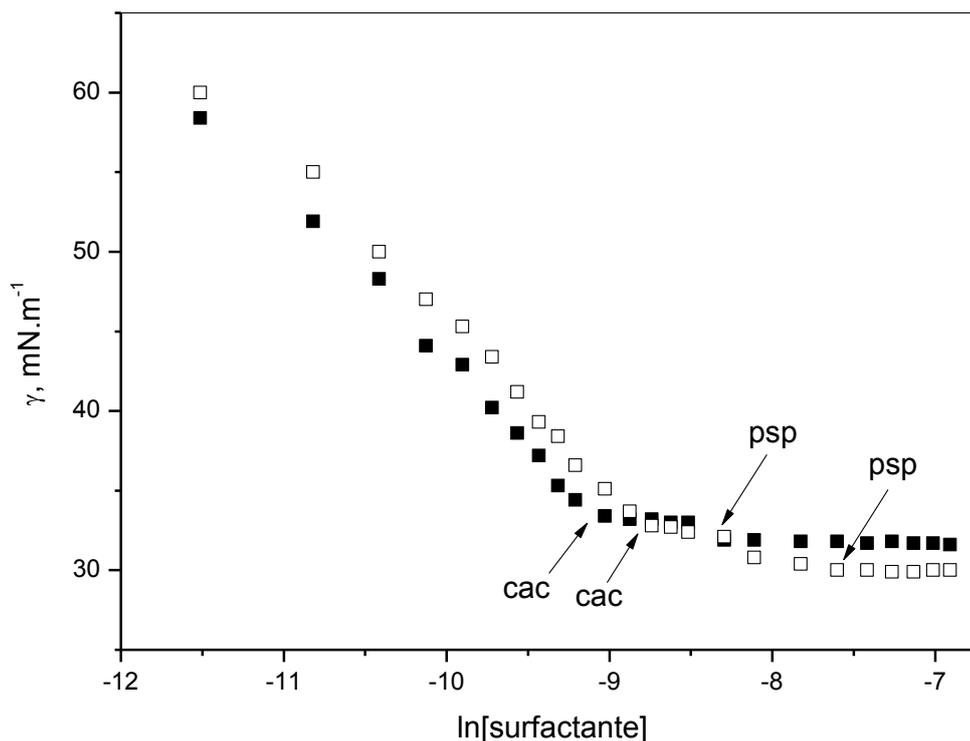
O sistema SB3-14-PEI foi estudado para diferentes concentrações de polieletrólito. Diferente do comportamento do sistema SDS-PEI, os valores encontrados para a *cac* não aumentaram com o incremento da concentração de PEI, ficaram praticamente constante. Já o *psp* aumentou com o aumento da concentração de polímero, como mostra a Tabela 7. Este comportamento é típico de sistemas de polímeros neutros com surfactantes aniônicos, onde somente associações cooperativas estão presentes. [24, 43, 68]

**Tabela 7.** Parâmetros obtidos por tensão superficial para o SB3-14-PEI.

	<i>cmc</i> (mM)	<i>cac</i> (mM)	<i>psp</i> (mM)
SB3-14	0,32	-	-
SB3-14 + PEI 1,0 mg.mL <sup>-1</sup>	-	0,06	0,30
SB3-14 + PEI 2,0 mg.mL <sup>-1</sup>	-	0,06	0,39
SB3-14 + PEI 5,0 mg.mL <sup>-1</sup>	-	0,05	0,72
SB3-14 + PEI 10,0 mg.mL <sup>-1</sup>	-	0,05	0,82

Neste trabalho investigou-se também as soluções formadas por misturas dos surfactantes em água com 2,0 mg.mL<sup>-1</sup> de PEI.

A Figura 33 mostra duas curvas tensiométricas do sistema SDS-SB3-14-PEI, para frações molares de 0,2 e 0,9 de SDS na mistura dos surfactantes.



**Figura 33.** Titulação tensiométrica em solução aquosa de  $2,0 \text{ mg.mL}^{-1}$  de PEI. A mistura de surfactantes SDS-SB3-14 com (■)  $\chi_{\text{SDS}} = 0,2$  e (□)  $\chi_{\text{SDS}} = 0,9$ .

Os parâmetros obtidos nas titulações tensiométricas do sistema SDS-SB3-14-PEI são apresentados na Tabela 8. Os valores de *cac* para a misturas dos surfactantes na presença de PEI são próximos aos encontrados para SB3-14-PEI. Nas frações molares de 0,1 a 0,8 de SDS os valores de *cac* são praticamente constantes, em torno de 0,10 mM, somente na  $\chi_{\text{SDS}}$  de 0,9 o valor tem um leve aumento (0,16 mM). Este comportamento pode ser explicado observando os resultados já discutidos da composição das micelas mistas, esta apresenta um maior número de moléculas de SB3-14 em praticamente todas as frações molares de SDS, isto explica os valores praticamente constantes da *cac* e parecidos com o sistema SB3-14-PEI. Os valores de *psp* têm uma variação muito pequena, de 0,22 mM para uma  $\chi_{\text{SDS}} = 0,1$  a 0,33 mM para uma  $\chi_{\text{SDS}} = 0,9$ . As frações molares 0,1 a 0,3 de SDS apresentam valores de *psp* ligeiramente acima dos valores de *cmc* das misturas, o que é esperado. Nas demais frações, o polímero satura antes de alcançar a *cmc* da micela mista.

**Tabela 8.** Parâmetros obtidos por tensão superficial em diferentes frações molares de SDS para o sistema SDS-SB3-14-PEI.

$\chi_{\text{SDS}}$	SDS-SB3-14	SDS-SB3-14-PEI	
	<i>cmc</i> (mM)	<i>cac</i> (mM)	<i>psp</i> (mM)
0,0	0,32	0,06	0,39
0,1	0,18	0,09	0,22
0,2	0,19	0,10	0,23
0,3	0,21	0,10	0,24
0,4	0,27	0,10	0,25
0,5	0,29	0,10	0,26
0,6	0,34	0,10	0,26
0,7	0,40	0,11	0,26
0,8	0,59	0,12	0,27
0,9	0,71	0,16	0,33
1,0	6,00	0,25	21,5

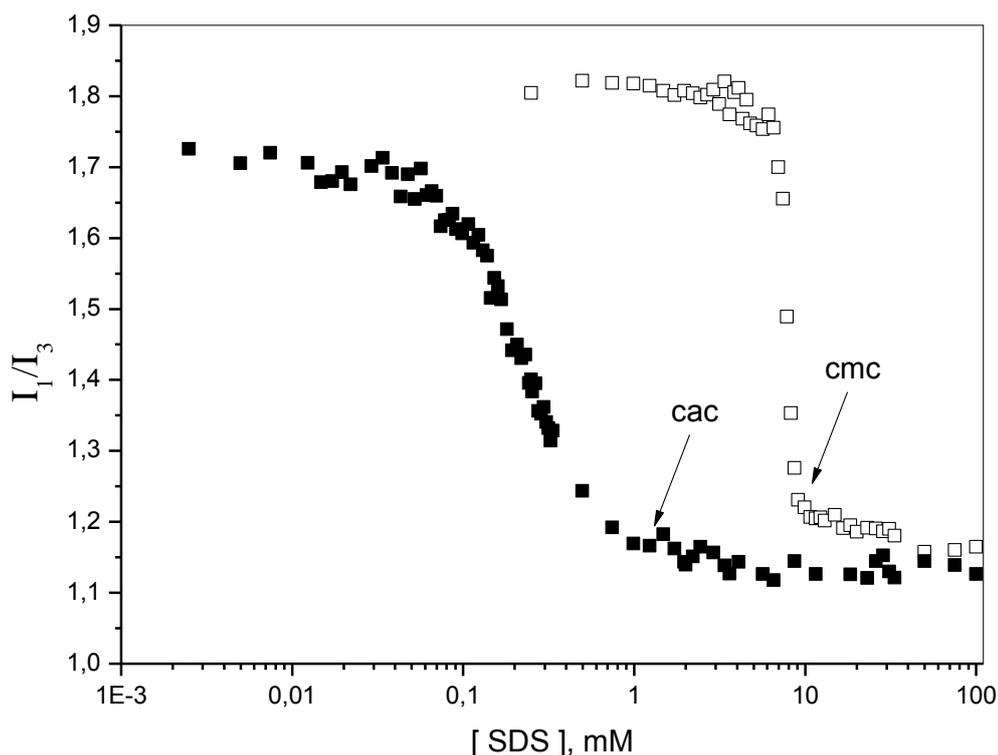
#### 4.3.2. Fluorescência do Estado Estacionário do Pireno

Complementando os resultados de tensão superficial, utilizamos a técnica de sonda fluorescente (pireno), para comprovar a existência de agregados surfactante-polímero. Essa técnica vem sendo utilizada com sucesso em nosso laboratório para monitorar a formação de agregados polímero-surfactante <sup>[58]</sup> que utiliza a razão das intensidades das bandas de fluorescência  $I_1$  e  $I_3$  do pireno para monitorar as mudanças de polaridade no meio. Mais detalhes da técnica estão descritos na *Introdução* (item 1.7.3.).

A Figura 34 mostra um perfil da razão  $I_1/I_3$  vs. [SDS] na ausência e em presença de PEI. As interpretações dos perfis seguem o mesmo critério que foi utilizado para determinar os valores de *cmc* dos surfactantes e as misturas anteriormente discutidos. O perfil na ausência de PEI apresenta um valor de *cmc* igual a 8,30 mM, como já discutido.

A Figura 34 mostra ainda um perfil de razão de intensidade das bandas  $I_1$  e  $I_3$  do espectro de fluorescência do pireno em função de [SDS] em presença de 2,0 mg.mL<sup>-1</sup> de PEI. Comparando-se os perfis na ausência e em presença do polímero, observa-se uma expressiva

mudança entre os perfis, causado pela associação do SDS com o PEI. As curvas indicam que o início da associação (*cac*) ocorre em 1,02 mM enquanto que a *cmc* do surfactante só aparece em 8,30 mM. Nota-se que a razão das intensidades no início, antes da *cmc* e da *cac*, é aproximadamente 1,8, consistente com o valor desta razão para o pireno em água<sup>[66]</sup>. Em altas concentrações de SDS, acima da *cmc* e *cac*, a razão entre as bandas  $I_1$  e  $I_3$  cai para aproximadamente 1,15 que é consistente com os valores encontrados para micelas de SDS<sup>[32]</sup>.



**Figura 34.** Razão  $I_1/I_3$  vs.  $[SDS]$  na ausência ( $\square$ ) e na presença de  $2,0 \text{ mg.mL}^{-1}$  de PEI ( $\blacksquare$ ).

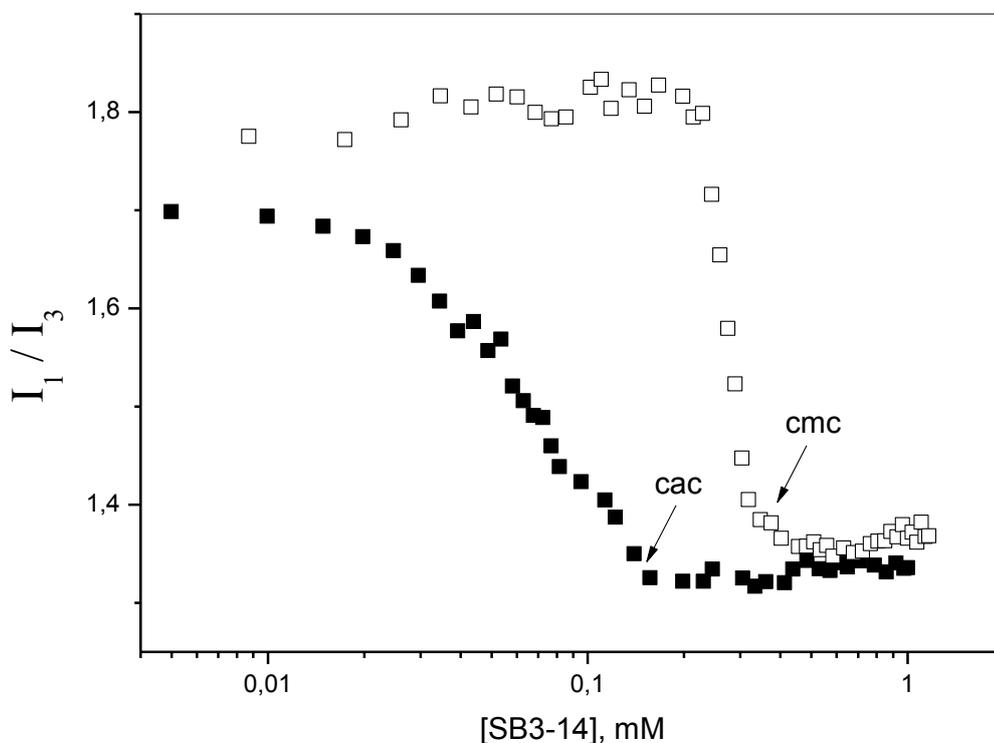
Por fluorescência, assim como por tensão superficial, estudou-se as interações de SDS com diferentes concentrações de PEI. Os valores obtidos por esta técnica estão apresentados na Tabela 9. Nota-se que os valores de *cac* aumentam com o incremento da concentração do polímero. Comparando os valores obtidos pelas duas técnicas observa-se que os valores encontrados por fluorescência são ligeiramente maiores. Um motivo seria o empacotamento denso na superfície que acontece com este sistema, promovendo alterações superficiais mais precoces em relação ao interior da solução.<sup>[65]</sup>

**Tabela 9.** Valores de *cac* obtidos por fluorescência para o SDS-PEI em diferentes [PEI].

	<i>cmc</i> (mM)	<i>cac</i> (mM)
SDS	8,30	-
SDS + PEI 1,0 mg.mL <sup>-1</sup>	-	1,02
SDS + PEI 2,0 mg.mL <sup>-1</sup>	-	1,34
SDS + PEI 5,0 mg.mL <sup>-1</sup>	-	1,53
SDS + PEI 10,0 mg.mL <sup>-1</sup>	-	1,83

A Fig. 35 apresenta os perfis de  $I_1/I_3$  na ausência e em presença de PEI para o SB3-14. Na ausência de PEI a *cmc* do SB3-14 ocorre em 0,31 mM, como discutido acima.

Em presença de PEI o perfil sofre alterações significativas. Na presença do polímero a razão  $I_1/I_3$  diminui abruptamente sem uma inflexão característica, e estabiliza em aproximadamente 0,14 mM de SB3-14, na *cac*. Isto é atribuído a polidispersidade do sistema e uma associação cooperativa menos intensa dos “domínios” hidrofóbicos <sup>[69, 70]</sup> comparado com outros sistemas. <sup>[43]</sup>

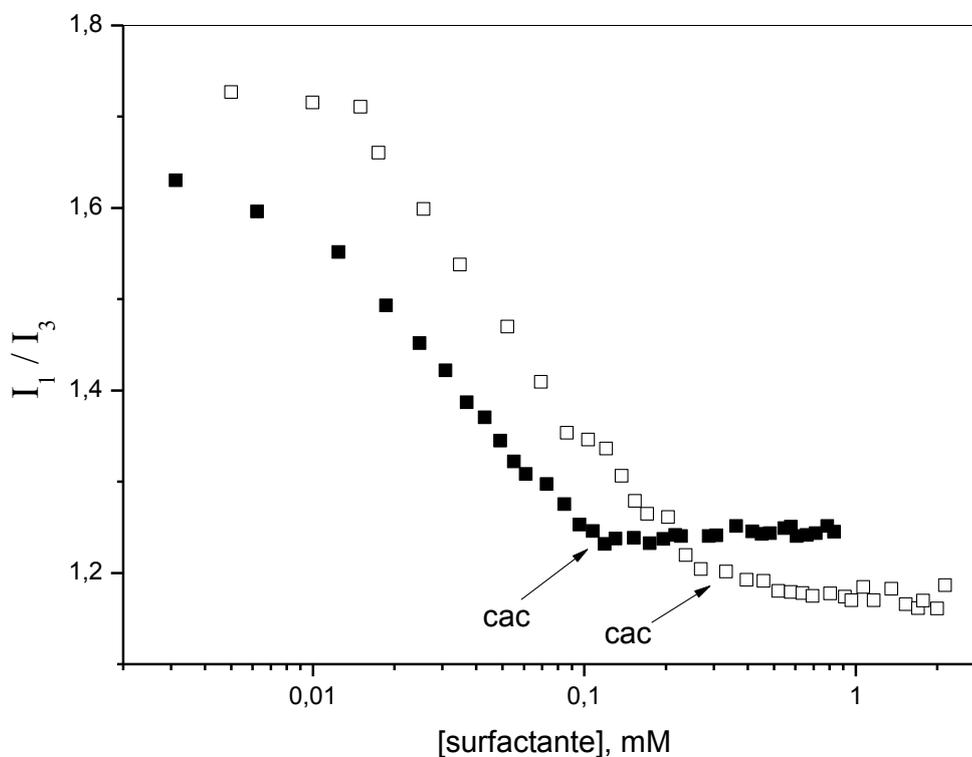
**Figura 35.** Razão  $I_1/I_3$  vs. [SB3-14] na ausência (□) e na presença de 2,0 mg.mL<sup>-1</sup> de PEI (■).

Na presença de diferentes concentrações de poli(etilenoimina) a concentração de agregação crítica apresenta valores praticamente iguais (Tabela 10); O mesmo comportamento foi evidenciado por tensão superficial, como já discutido. Isto ocorre provavelmente porque em solução há apenas uma associação cooperativa de moléculas de surfactante e cadeias poliméricas, não ocorrendo ligação específica como acontece no sistema SDS-PEI.

**Tabela 10.** Valores de *cac* obtidos por fluorescência para o SB3-14-PEI em diferentes [PEI].

	<i>cmc</i> (mM)	<i>cac</i> (mM)
SB3-14	0,31	-
SB3-14+PEI 1,0 mg.mL <sup>-1</sup>	-	0,13
SB3-14+PEI 2,0 mg.mL <sup>-1</sup>	-	0,14
SB3-14+PEI 5,0 mg.mL <sup>-1</sup>	-	0,13
SB3-14+PEI 10,0 mg.mL <sup>-1</sup>	-	0,14

Para os sistemas de misturas dos dois surfactantes com o polímero, SDS-SB3-14-PEI, manteve-se a concentração de PEI constante em 2,0 mg.mL<sup>-1</sup> e investigou-se a interação com misturas de diferentes frações molares de SDS. A Figura 36 mostra a razão  $I_1/I_3$  para duas frações molares de SDS em presença de 2,0 mg.mL<sup>-1</sup> de PEI. Um fato interessante ocorreu nas  $\chi_{SDS}$  de 0,2 e 0,3 onde formaram-se complexos insolúveis vistos a “olho nú” e impossibilitaram a medida de fluorescência nestas frações. Ainda não está claro o motivo da formação destes complexos insolúveis, mas há evidências de que o pireno, neste caso, tenha um papel importante: as mesmas misturas não apresentaram estes complexos insolúveis na ausência do pireno.



**Figura 36.** Razão  $I_1/I_3$  vs. [surfactante] na presença de  $2,0 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  de PEI para duas misturas de surfactantes com frações de SDS: (■) 0,1 e (□) 0,9.

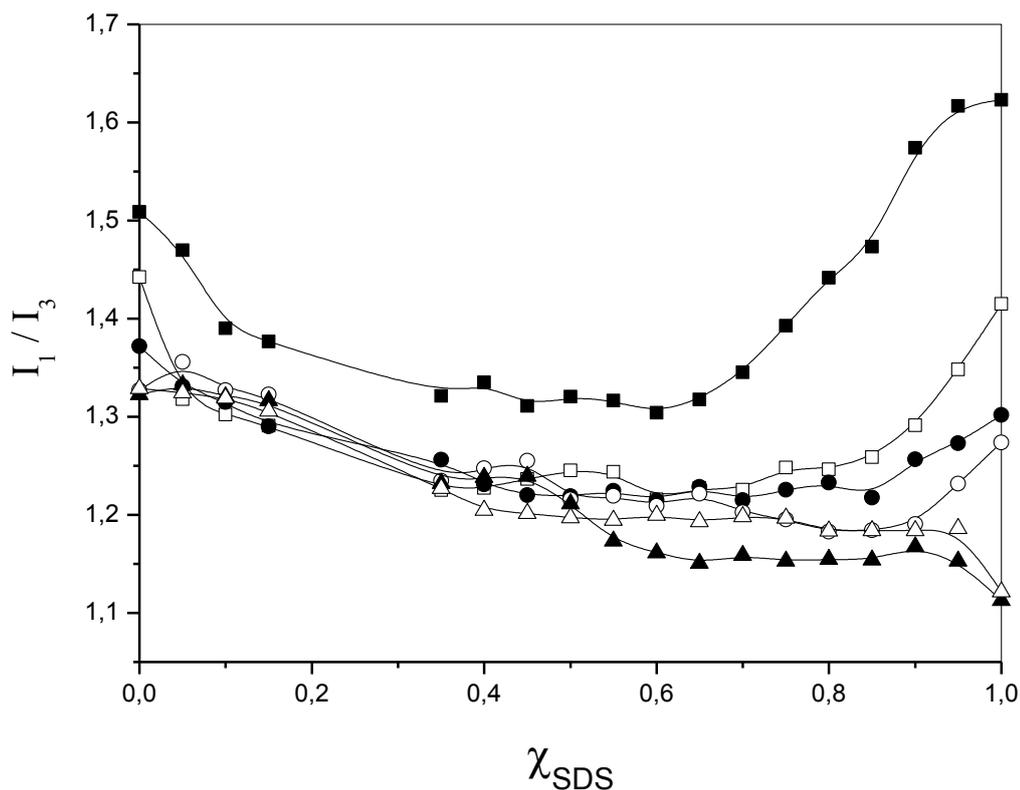
Através dos valores mostrados na Tabela 11, observou-se que com o aumento na fração molar de SDS a *cac* tem um pequeno aumento. Os valores encontrados de *cac*, por tensão superficial (Tab. 8) e fluorescência do pireno (Tab. 11) estão bem próximos. As duas técnicas comprovaram que existe a formação de agregados entre as misturas dos surfactantes e o polímero, apresentando um comportamento mais parecido com o sistema SB3-14-PEI, devido ao maior número de monômeros de SB3-14 na micela formada.

**Tabela 11.** Valores de *cmc* e *cac* em diferentes frações de SDS para as misturas SDS-SB3-14 e SDS-SB3-14-PEI 2,0 mg.mL<sup>-1</sup> respectivamente, obtidos por fluorescência.

	<i>SDS-SB3-14</i>	<i>SDS-SB3-14-PEI</i>
$\chi_{\text{SDS}}$	<i>cmc</i> (mM)	<i>cac</i> (mM)
0,0	0,31	0,06
0,1	0,27	0,13
0,2	0,29	-
0,3	0,33	-
0,4	0,35	0,15
0,5	0,40	0,15
0,6	0,43	0,15
0,7	0,57	0,16
0,8	0,77	0,21
0,9	0,94	0,33
1,0	8,30	1,34

O efeito do incremento da fração molar de SDS da misturas de surfactantes na associação com PEI pode ser melhor compreendido na Figura 37 que mostra a variação da razão  $I_1/I_3$  em presença de 2,0 mg.mL<sup>-1</sup> de PEI para misturas contendo diferentes concentrações de SDS-SB3-14. As concentrações dos surfactantes foram escolhidas para ter uma variação próxima a *cac* (Tab. 11) e bem acima da concentração de saturação do polímero (Tab. 8); acima do *psp* o pireno está distribuído entre complexos polímero-surfactante e micelas mistas.

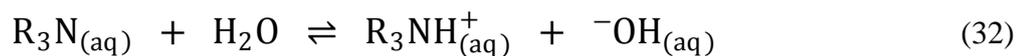
Quando a concentração de SDS-SB3-14 está no limite do início da formação dos complexos (0,10 mM) a razão  $I_1/I_3$  apresenta um valor de  $\approx 1,40$  até  $\chi_{\text{SDS}} = 0,7$ ; este valor ainda está acima do valor apresentado na ausência de PEI. Acima desta  $\chi_{\text{SDS}}$  a razão começa a aumentar e se aproxima de 1,70, próximo do valor para água ( $I_1/I_3 \approx 1,7$ ). Observa-se que com o aumento da concentração da mistura de surfactante o meio fica mais apolar, os complexos estão sendo formados, e em concentrações de 10,0 e 20,0 mM as razões de  $I_1/I_3$  apresentam valores de  $\approx 1,33$  em baixas frações molares de SDS e  $\approx 1,13$  em altas frações molares de SDS. Estes valores são típicos de micelas de SB3-14 e SDS, respectivamente.



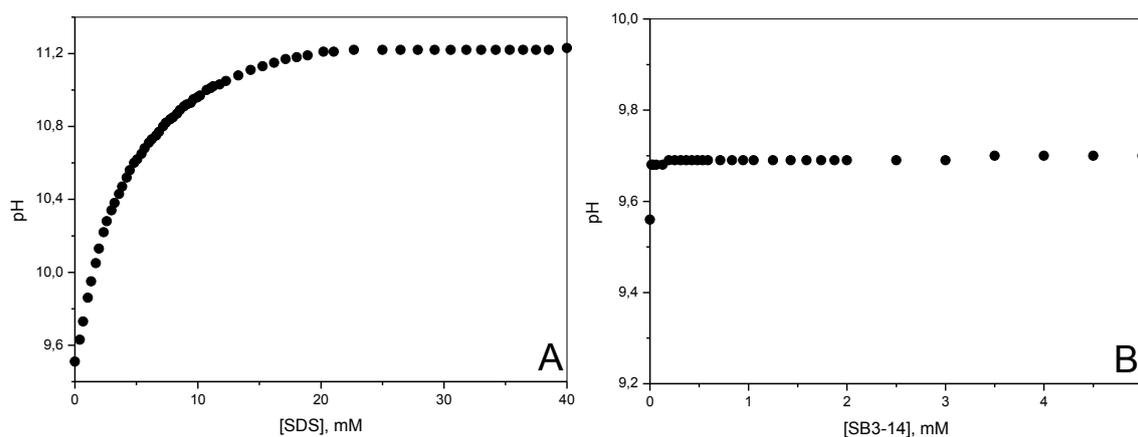
**Figura 37.** Perfis da razão  $I_1/I_3$  do espectro de fluorescência do pireno em função da fração molar de SDS em misturas de SDS-SB3-14, na presença de  $2,0 \text{ mg.mL}^{-1}$  de PEI. A concentração total de surfactante é de (■) 0,10; (□) 0,30; (●) 0,50; (○) 1,00; (▲) 10,0 e (△) 20,0 mM.

#### 4.3.3. Medidas de pH

O pH de uma solução aquosa contendo  $2,0 \text{ mg.mL}^{-1}$  de PEI é básico ( $\text{pH} \approx 9,5$ ), pois os grupos amina do polímero atuam como uma base fraca. A Eq. 32 mostra o equilíbrio ácido-base em uma solução aquosa de PEI para a amina terciária.

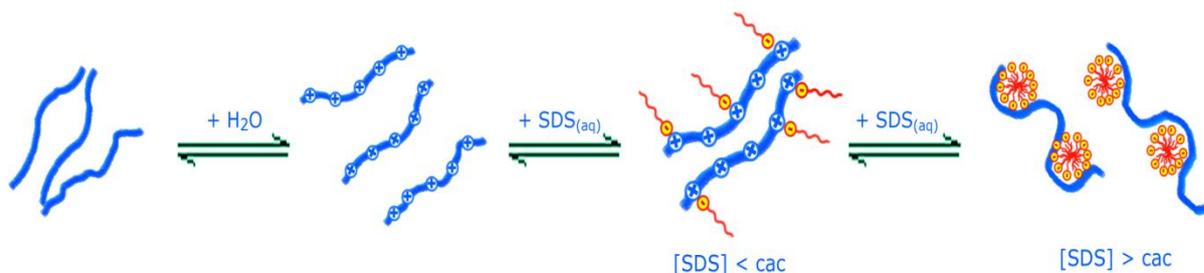


Medidas de pH foram feitas para os sistemas SDS-PEI e SB3-14-PEI para uma mesma concentração de polímero,  $2,0 \text{ mg.mL}^{-1}$ . A Figura 38 A e B mostram os perfis de pH para os dois sistemas.



**Figura 38.** Valores de pH para os sistemas SDS-PEI (A) e SB3-14-PEI (B) na presença de  $2,0 \text{ mg.mL}^{-1}$  de PEI.

Observa-se que a adição de SDS eleva o pH da solução até cerca de 11,2 onde permanece constante mesmo com adição de mais surfactante. Isto ocorre porque o SDS faz uma ligação específica com o PEI, pois este está protonado conforme a Eq. 32. Na ilustração da Figura 39, observa-se que a adição de moléculas do surfactante estabiliza o polímero pela ligação específica das cabeças aniônicas do surfactante aos íons amônio do polímero. Este comportamento é o responsável pelo aumento do pH da solução na adição de surfactante, tal como visto na Fig. 38 A, devido ao deslocamento do equilíbrio ácido-base do polímero em solução no sentido de formação de mais íons hidróxido. A subsequente adição de SDS promove a neutralização de todas as cargas do polímero, pela ligação específica das moléculas do surfactante. O mesmo comportamento não pode ser observado para o SB3-14-PEI como mostra a Fig. 38 B, o pH da solução fica constante, evidenciando que o SB3-14 não faz uma ligação específica com o polímero.

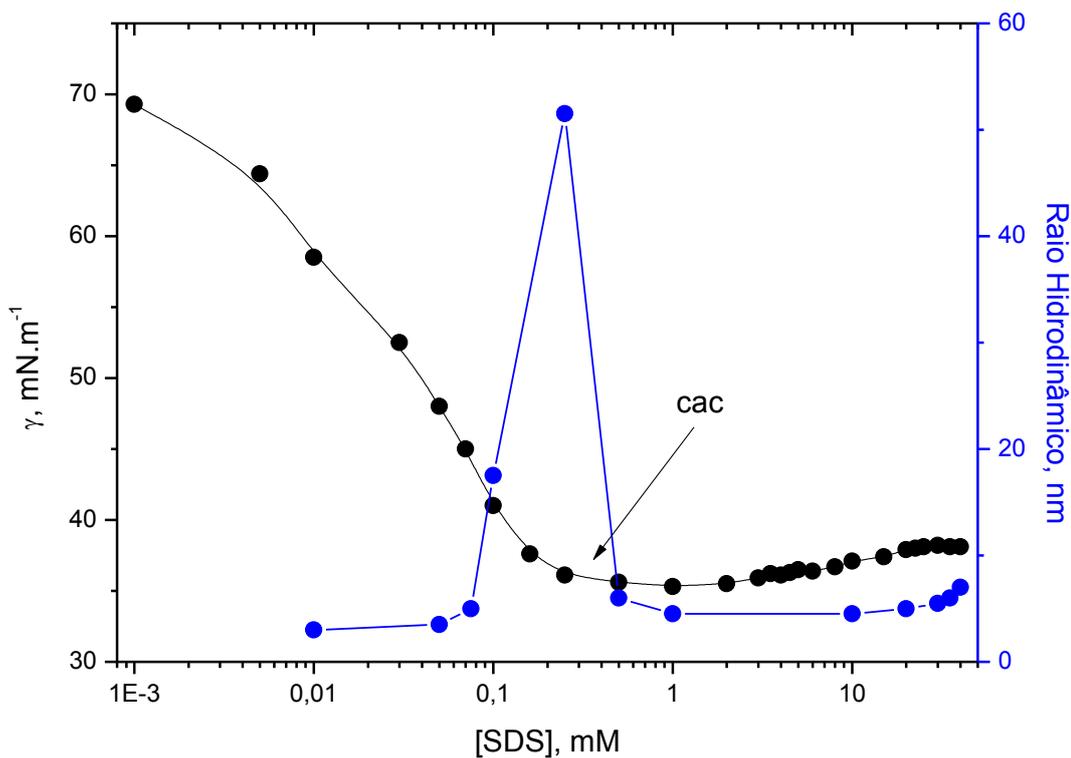


**Figura 39.** Esquema ilustrativo das várias etapas de associação entre o PEI e SDS. <sup>[71]</sup>

#### 4.3.4. Espalhamento de Luz Estático (SLS) e Dinâmico (DLS)

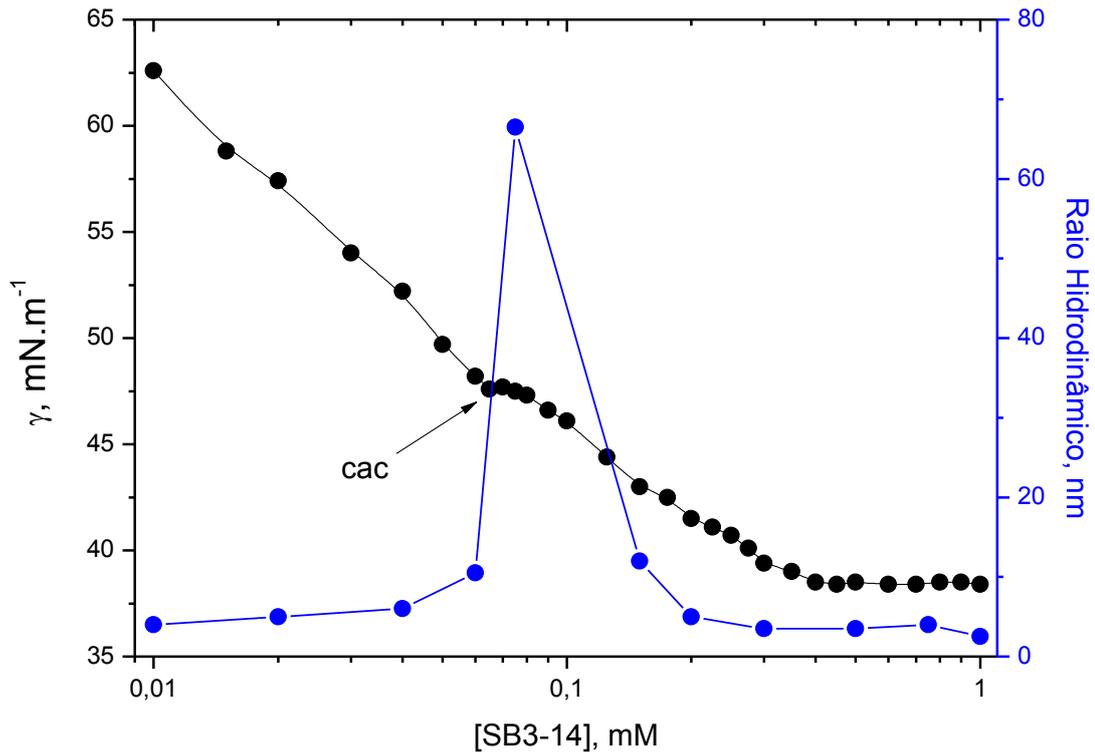
Para confirmar os parâmetros de associação dos sistemas obtidos pelas outras técnicas utilizadas, as técnicas de espalhamento de luz estático e dinâmico foram utilizadas. Através do espalhamento de luz dinâmico pode-se acompanhar o efeito da adição de surfactante na conformação das cadeias poliméricas em solução, através da medida do raio hidrodinâmico ( $R_H$ ), para os sistemas SDS-PEI e SB3-14-PEI.

A Figura 40 mostra os valores de raio hidrodinâmico para o sistema SDS-PEI obtidos por medidas de DLS incluindo, como comparação, a curva da titulação tensiométrica e os respectivos parâmetros de associação. Observa-se que justamente próximo da *cac* determinada por tensão superficial o raio hidrodinâmico tem um alto incremento, indicando que existe uma associação entre o SDS e o PEI, o qual promove uma mudança conformacional na cadeia polimérica. A ligação específica de moléculas de surfactante na cadeia polimérica aumenta o volume de exclusão do polímero em solução e, conseqüentemente, seu raio hidrodinâmico. Uma vez que todos os grupos ligados ao polímero são neutralizados, a interação hidrofóbica começa a controlar o entrelaçamento, conduzindo a uma relaxação das cadeias poliméricas, indo a conformações mais enoveladas, tal como já estudado por H.Wang. <sup>[20]</sup> Quando mais SDS é adicionado à solução submete-se a um raio menor, provavelmente devido à minimização das repulsões intercadeias (contração da dupla camada elétrica) promovido pelo aumento da força iônica (*self-salt effect*).



**Figura 40.** Raio hidrodinâmico medidos por DLS para o sistema SDS-PEI na presença de 2,0 mg.mL<sup>-1</sup> de PEI em função da [surfactante]. Como comparação, os valores são plotados com a tensão superficial. A *cac* é a determinada por tensiometria.

A Figura 41 mostra os valores de raio hidrodinâmico para o sistema SB3-14-PEI obtido por DLS. Assim como apresentado na Figura 40, plotou-se junto à tensão superficial para efeito de comparação. Neste sistema apresentou um perfil bem parecido com o SDS-PEI, bem próximo da *cac*, determinada por tensão superficial, o R<sub>H</sub> teve um incremento muito alto, evidenciando o início da formação dos agregados formados pelo SB3-14 e o PEI. Da mesma forma, a adição de mais surfactante conduz a um maior enovelamento das cadeias poliméricas.



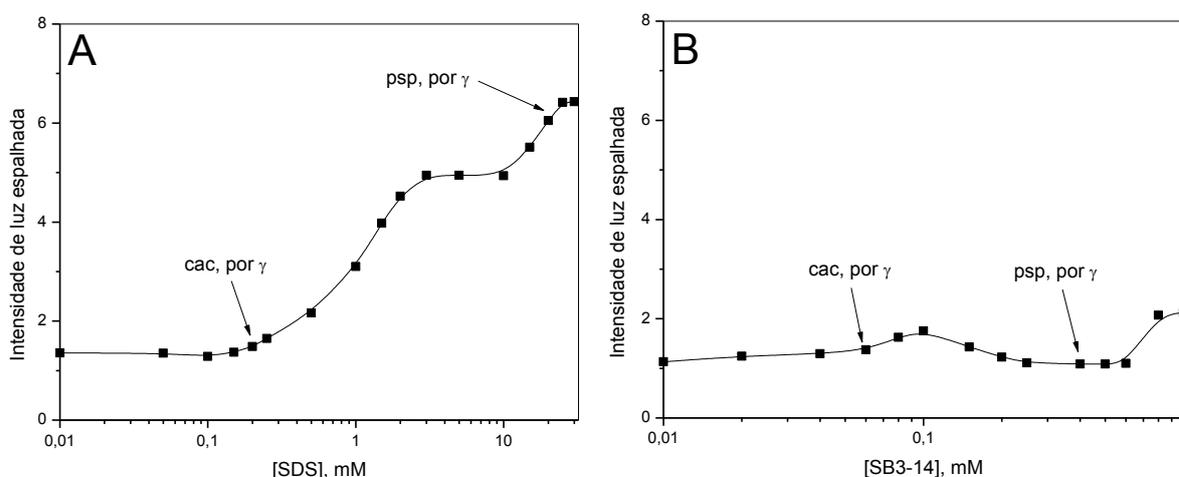
**Figura 41.** Raio hidrodinâmico medidos por DLS para o sistema SB3-14-PEI na presença de 2,0 mg.mL<sup>-1</sup> de PEI. Como comparação, os valores são plotados com a tensão superficial.

As medidas de espalhamento de luz estático (SLS) para ambos os sistemas estão representadas na Figura 42. Nestes experimentos, acompanhou-se a intensidade de luz espalhada no ângulo de 90° de soluções de PEI em função da concentração de surfactantes. As curvas (A) e (B) são extremamente diferentes: enquanto que a adição de SDS promove um aumento da intensidade, a partir da *cac*, a adição de SB3-14 parece não influenciar na intensidade de espalhamento.

$$I = I_0 \frac{8\pi^4 N \alpha^2}{\lambda^4 R^2} (1 + \cos^2 \theta) \quad (33)$$

Conforme visto na equação acima e na Equação 24, a intensidade do espalhamento de luz depende do número de espalhadores (N), da massa molar dos espalhadores e da polarizabilidade dos espalhadores ( $\alpha$ ). Os polieletrólitos são pouco polarizáveis, pois possuem cargas fixas. Diz-se que têm uma eletrosfera “dura”, ou “rígida”. A adição de SDS, como vimos anteriormente, é capaz de neutralizar as cargas do PEI. Neste caso, o polieletrólito

passa a ser mais polarizável ou, ainda, passa a ter uma eletrosfera mais “mole”. Como (vide equação) a dependência da intensidade com a polarizabilidade é quadrática, a intensidade aumenta abruptamente a partir da neutralização das cargas do polieletrólito. Este comportamento não ocorre quando o surfactante adicionado é a sulfobetáína, indicando mais uma vez a ausência de ligação específica. Neste caso, o leve aumento da intensidade que se observa deve-se ao aumento de número de espalhadores e ao aumento da massa molar dos espalhadores, devido à formação dos complexos supramoleculares.



**Figura 42.** Intensidade de luz espalhada para os sistemas SDS-PEI (A) e SB3-14-PEI (B) na presença de  $2,0 \text{ mg.mL}^{-1}$  de PEI. Os valores de  $cac$  e  $psp$  indicados são os determinados por tensiometria.

## 5. CONCLUSÕES

As conclusões deste trabalho foram:

- Os resultados de viscosidade mostraram que a concentração de *overlap* para o PEI em água a 25°C é 75,0 mg.mL<sup>-1</sup>. Por espalhamento de luz determinou-se uma massa molar média de 15.420 ± 200 g.mol<sup>-1</sup>, abaixo da informada pelo fabricante (25.000 g.mol<sup>-1</sup>), o raio de giração igual a 17,8 nm e um valor de 3,652 x 10<sup>-4</sup> cm<sup>3</sup>.mol.g<sup>-2</sup> para o segundo coeficiente virial. O R<sub>H</sub> do PEI aumentou na presença de sal devido a blindagem das cargas do polieletrólito, permitindo diferentes conformações da cadeia.
- A interpretação dos resultados obtidos através da teoria da solução regular na micelização de misturas SDS-SB3-14 sugere um sinergismo no processo, com  $\beta = -3,59$ . As micelas mistas em diferentes frações molares de SDS apresentaram mais moléculas de SB3-14 e números de agregação maiores do que as micelas dos surfactantes puros, devido à grande interação que existe na mistura e a menor solubilidade deste surfactante.
- O aumento da fração molar de SDS na mistura de surfactantes leva a uma diminuição da área mínima ocupada por moléculas de surfactantes na superfície e, conseqüentemente, a um aumento da pressão e concentração superficial na *cmc*. A adição de SDS, portanto, leva a um maior empacotamento do filme de monocamada na superfície.
- Os resultados indicam ligação específica das cabeças aniônicas do SDS aos íons amônio do polímero promovendo a neutralização das cargas do mesmo. Isto é seguido de um processo de associação cooperativa até ocorrer saturação do polímero. Este processo de ligação específica não ocorre com o SB3-14-PEI; devido a um processo interação iônica intramolecular, a carga deste surfactante está pouco disponíveis e este surfactante comporta-se como um surfactante neutro.

- Na formação do complexo SDS-PEI há a dessorção de alguns íons do surfactante que estão presos ao PEI na interface ar-líquido. Estes íons se dirigem para o interior da solução durante a micelização, como já estudado por L. Y. Zakharova e colaboradores. [65]
  
- Enquanto que na formação dos complexos SDS-PEI ambos os parâmetros de associação *cac* e *psp* aumentam com o incremento da concentração do polímero, a *cac* independente da concentração de polímero na formação dos complexos SB3-14-PEI.
  
- Medidas de espalhamento de luz confirmaram a associação dos surfactantes com o polímero. O raio hidrodinâmico do polímero nos sistemas SDS-PEI e SB3-14-PEI aumenta drasticamente quando a concentração de surfactante atinge a *cac*.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] D. J. Shaw, *Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies*, Edgard Blücher, São Paulo, **1975**.
- [2] N. Maniasso, *Química Nova* **2001**, 24, 87.
- [3] M. J. Rosen, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, 3rd ed., John Wiley & Sons, New Jersey, **2004**.
- [4] D. Myers, *Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., **1999**.
- [5] G. T. Barnes, I. R. Gentle, *Interfacial Science: An Introduction*, Oxford University Press, New York, **2005**.
- [6] A. A. McLachlan, D. G. Marangoni, *Journal Of Colloid And Interface Science* **2006**, 295, 243.
- [7] J. D. Hines, R. K. Thomas, P. R. Garrett, G. K. Rennie, J. Penfold, *Journal Of Physical Chemistry B* **1997**, 101, 9215.
- [8] J. F. Scamehorn, *Acs Symposium Series* **1986**, 311, 1.
- [9] F. Li, G. Z. Li, J. B. Chen, *Colloids And Surfaces A-Physicochemical And Engineering Aspects* **1998**, 145, 167.
- [10] P. M. Holland, D. N. Rubingh, *Mixed Surfactant Systems* **1992**, 501, 2.
- [11] P. M. Holland, D. N. Rubingh, *Journal Of Physical Chemistry* **1983**, 87, 1984.
- [12] P. Wydro, M. Paluch, *Journal Of Colloid And Interface Science* **2005**, 286, 387.
- [13] L. A. C. Mota, N. Silkunas, A. R. Júnior, *Durabilidade dos Polímeros*, USP, São Paulo, **2002**.
- [14] S. V. Canevarolo, *Ciência dos Polímeros*, Artliber, São Paulo, **2002**.
- [15] D. Avnir, *The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry, Surfaces, Colloids, Polymers.*, New York, **1992**.
- [16] M. A. S. Spinacé, M. A. De Paoli, *Química Nova* **2005**, 28, 65.
- [17] E. F. Lucas, B. G. Soares, E. E. C. Monteiro, *Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica*, E-papers serviços Editoriais Ltda., Rio de Janeiro, **2001**.
- [18] R. Mészáros, I. Varga, T. Gilányi, *Langmuir* **2004**, 20, 5026.
- [19] Y. S. Nama, H. S. Kanga, J. Y. Parka, T. G. Parkb, S.-H. Hana, I.-S. Chang, *Biomaterials* **2003**, 24, 2053.

- [20] H. Wang, Y. Wang, H. Yan, *Langmuir* **2006**, *22*, 1526.
- [21] R. Windsor, D. J. Neivandt, P. B. Davies, *Langmuir* **2001**, *17*, 7306.
- [22] R. Mészáros, L. Thompson, M. Bos, I. Varga, T. Gilányi, *Langmuir* **2003**, *19*, 609.
- [23] M. A. Winnik, S. M. Bystryak, C. Chassenieux, V. Strashko, P. M. Macdonald, J. Siddiqui, *Langmuir* **2000**, *16*, 4495.
- [24] A. Dal Bo, B. Schweitzer, A. C. Felipe, D. Zanette, B. Lindman, *Colloids And Surfaces A-Physicochemical And Engineering Aspects* **2005**, *256*, 171.
- [25] M. A. Winnik, S. M. Bystryak, J. Siddiqui, *Macromolecules* **1999**, *32*, 624.
- [26] C. Holmberg, S. Nilsson, L. O. Sundelof, *Langmuir* **1997**, *13*, 1392.
- [27] I. Teraoka, *Polymer Solutions: An Introduction to Physical Properties*, John Wiley & Sons, Inc., New York, **2002**.
- [28] K. Holmberg, B. Jönsson, B. Kronberg, B. Lindman, *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Ltd., England, **2002**.
- [29] F. Daniels, *Experimental Physical*, 6th ed., McGraw-Hill Book, **1962**.
- [30] J. L. Behring, *Química Nova* **2004**, *27*, 492.
- [31] J. J. Bikerman, *Physical Surfaces*, 1st ed., Academic Press, New York - London, **1970**.
- [32] Y. Touhami, D. Rana, G. H. Neale, V. Hornof, *Colloid And Polymer Science* **2001**, *279*, 297.
- [33] D. Zanette, A. A. Ruzza, S. J. Froehner, E. Minatti, *Colloids And Surfaces A-Physicochemical And Engineering Aspects* **1996**, *108*, 91.
- [34] M. D. Graciani, A. Rodriguez, M. Munoz, M. L. Moya, *Langmuir* **2005**, *21*, 7161.
- [35] D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, S. R. Crouch, *Fundamentos de Química Analítica*, 8th ed., Thomson, São Paulo, **2006**.
- [36] K. Kalyanasundaram, J. K. Thomas, *Journal Of Physical Chemistry* **1977**, *81*, 2176.
- [37] M. Costa, S. J. Froehner, A. A. Ruzza, S. D. F. Santos, D. Zanette, *Quimica Nova* **1998**, *21*, 272.
- [38] D. Zanette, V. L. A. Frescura, *Journal Of Colloid And Interface Science* **1999**, *213*, 379.
- [39] K. Kogej, J. Skerjanc, *Langmuir* **1999**, *15*, 4251.
- [40] F. M. Winnik, S. T. A. Regismond, *Colloids And Surfaces A-Physicochemical And Engineering Aspects* **1996**, *118*, 1.
- [41] R. G. Alargova, Kochijashky, II, M. L. Sierra, R. Zana, *Langmuir* **1998**, *14*, 5412.
- [42] N. J. Turro, B. H. Baretz, P. L. Kuo, *Macromolecules* **1984**, *17*, 1321.

- [43] D. Zanette, A. C. Felipe, B. Schweitzer, A. Dal Bo, A. Lopes, *Colloids And Surfaces A-Physicochemical And Engineering Aspects* **2006**, 279, 87.
- [44] N. J. Turro, A. Yekta, *Journal Of The American Chemical Society* **1978**, 100, 5951.
- [45] D. P. Norwood, E. Minatti, W. F. Reed, *Macromolecules* **1998**, 31, 2957.
- [46] E. Minatti, D. P. Norwood, W. F. Reed, *Macromolecules* **1998**, 31, 2966.
- [47] R. Borsali, E. Minatti, J. L. Putaux, M. Schappacher, A. Deffieux, P. Viville, R. Lazzaroni, T. Narayanan, *Langmuir* **2003**, 19, 6.
- [48] J. L. Putaux, E. Minatti, C. Lefebvre, R. Borsali, M. Schappacher, A. Deffieux, *Faraday Discussions* **2005**, 128, 163.
- [49] L. A. Bastardo, V. M. Garamus, M. Bergstrom, P. M. Claesson, *Journal Of Physical Chemistry B* **2005**, 109, 167.
- [50] M. Christoff, N. P. da Silveira, D. Samios, *Langmuir* **2001**, 17, 2885.
- [51] M. M. Andersson, R. Hatti-Kaul, W. Brown, *Journal Of Physical Chemistry B* **2000**, 104, 3660.
- [52] L. Bastardo, P. Claesson, W. Brown, *Langmuir* **2002**, 18, 3848.
- [53] M. A. Villetti, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC (Florianópolis), **2001**.
- [54] J. H. v. Zanten, *Journal Of Chemical Physics* **1995**, 102, 9121.
- [55] B. H. Zimm, *Journal Of Chemical Physics* **1948**, 16, 1093.
- [56] B. H. Zimm, *Journal Of Chemical Physics* **1948**, 16, 1099.
- [57] M. S. Bakshi, G. Kaur, *Journal Of Colloid And Interface Science* **2005**, 289, 551.
- [58] A. C. Felipe, B. Schweitzer, A. G. Dal Bo, R. Eising, E. Minatti, D. Zanette, *Colloids And Surfaces A-Physicochemical And Engineering Aspects* **2007**, 294, 247.
- [59] A. C. Felipe, Dissertação Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina-UFSC (Florianópolis), **2006**.
- [60] R. Eising, S. Morés, I. C. Bellettini, A. C. Felipe, A. G. Dal-Bó, D. Zanette, *Química Nova* **2008**, 31, 2065.
- [61] P. Hansson, B. Jonsson, C. Strom, O. Soderman, *Journal Of Physical Chemistry B* **2000**, 104, 3496.
- [62] M. M. Velazquez, S. M. B. Costa, *Journal Of The Chemical Society-Faraday Transactions* **1990**, 86, 4043.
- [63] H. P. M. de Oliveira, M. H. Gehlen, *Langmuir* **2002**, 18, 3792.
- [64] M. R. N. Monton, K. Otsuka, S. Terabe, *Journal Of Chromatography A* **2003**, 985, 435.

- [65] L. Y. Zakharova, F. G. Valeeva, D. B. Kudryavtsev, A. V. Bilalov, A. Y. Tret'yakova, L. A. Kudryavtseva, A. I. Konovalov, V. P. Barabanov, *Russian Chemical Bulletin* **2005**, *54*, 641.
- [66] E. D. Goddard, *Journal Of Colloid And Interface Science* **2002**, *256*, 228.
- [67] J. Penfold, I. Tucker, R. K. Thomas, D. J. F. Taylor, J. Zhang, C. Bell, *Langmuir* **2006**, *22*, 8840.
- [68] Z. Hou, Z. Li, H. Wang, *Colloid And Polymer Science* **1999**, *277*, 1011.
- [69] Y. Mylonas, Bokias, G., Iliopoulos, I., Staikos, G., *European Polymer Journal* **2006**, *42*, 842.
- [70] F. Pety-Agnely, Iliopoulos, I., Zana, R., *Langmuir* **2000**, *16*, 9921.
- [71] I. Campestrini, A. C. Felipe, E. Minatti. Livro de Resumo da XIV SBQSul 2006.