



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA - UFSC  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS - CFM  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**COACERVAÇÃO EM SISTEMAS AQUOSOS CONTENDO XANTANA,  
POLI(ETILENOIMINA) E DODECIL SULFATO DE SÓDIO**

JOÃO PAULO VAN TOL AMARAL GUERRA

ORIENTADOR  
PROF. DR. EDSON MINATTI

Florianópolis, novembro de 2008

**JOÃO PAULO VAN TOL AMARAL GUERRA**

**COACERVAÇÃO EM SISTEMAS AQUOSOS CONTENDO XANTANA,  
POLI(ETILENOIMINA) E DODECIL SULFATO DE SÓDIO**

Trabalho de Conclusão de Curso de Química Bacharelado, executado durante o semestre de 2008.2. Disciplina QMC 5512 – Estágio II, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Química.

Coordenador de Estágio: Prof<sup>o</sup>. Dra Inês Maria Costa Brighente

Orientador do Estágio: Prof.<sup>o</sup> Dr. Edson Minatti

Florianópolis / SC

Semestre 2008.2

## AGRADECIMENTOS

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

*Aos amigos Ismael e Renato pela dedicação e paciência durante a elaboração deste trabalho.*

*Aos meus amigos e colegas dos laboratórios 205 e 305, em especial Leandro, Samuel e Klaini, pelos momentos de descontração.*

*Aos professores do Departamento de Química, pela minha formação.*

*Ao professor Dr. Marcos Villetti pela doação de xantana e filtros necessários para a realização deste trabalho.*

*Ao professor Dr. Nito Debacher pela iniciação científica.*

*“Às vezes, você acorda.*

*Às vezes morre na queda.*

*E às vezes, quando cai, você voa.”*

*Neil Gaiman*

## ÍNDICE GERAL

Índice de Figuras	VI
Índice de Tabelas	IX
Abreviaturas	X
Resumo	XII
<b>Capítulo I</b> Introdução	1
1.1. Matéria Mole	1
1.2. Polímeros	2
1.2.1. Visão Geral	2
1.2.2. Polieletrólitos	3
1.2.3. Xantana	4
1.2.4. Poli(etilenoimina)	5
1.3. Coacervação	5
1.3.1. Definições	5
1.3.2. Estabilidade de Dispersões Coloidais	6
1.4. Surfactantes	8
1.4.1. Visão Geral	8
1.4.2. Micelização	10
1.4.3. Interação Polímero-Surfactante	11
1.5. Diagramas de Fases	13
1.5.1. Diagramas de Fases Líquidas de Sistemas Binários	14
1.5.2. Diagramas de Fases Líquidas de Sistemas Ternários	15
1.6. Técnicas	18
1.6.1. Viscosimetria	18
1.6.2. Turbidimetria	20

	V
<b>Capítulo II</b> Relevância e Objetivos	21
<b>Capítulo III</b> Parte Experimental	22
3.1. Materiais e Reagentes	22
3.2. Equipamentos e Métodos Utilizados	22
3.2.1. Método Viscosimétrico	22
3.2.2. Método Turbidimétrico	23
<b>Capítulo IV</b> Resultados e Discussão	24
4.1. Viscosimetria	24
4.2. Turbidimetria	26
4.2.1. Sistemas Pseudobinários	26
4.2.2. Sistemas Pseudoternários na Ausência de NaCl	30
4.2.3. Sistemas Pseudoternários na Presença de NaCl	32
<b>Capítulo V</b> Conclusões	34
Referências Bibliográficas	35

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Representação triangular dos componentes de sistemas de matéria mole	2
Figura 2. Representação esquemática de três tipos de cadeias poliméricas	2
Figura 3. Estrutura química da xantana	4
Figura 4. Estrutura química da poli(etilenoimina) em suas formas linear e ramificada	5
Figura 5. A energia potencial de interação como uma função da separação entre duas partículas	7
Figura 6. Representação esquemática de um surfactante	8
Figura 7. Representação esquemática da dependência da concentração de algumas propriedades físicas para soluções de surfactante	10
Figura 8. Representação esquemática de uma micela esférica	11
Figura 9. Tensão superficial de soluções de SDS como função de concentração de surfactante em presença de diferentes concentrações de poli(vinil pirrolidone) (PVP)	12
Figura 10. Etapas das associações polímero-surfactante	13
Figura 11. Diagrama de fases da temperatura contra a composição do sistema (A) hexano e nitrobenzeno, e (B) água e trimetilamina	14

Figura 12. Forma do diagrama de fases para sistemas com três componentes	15
Figura 13. Diagrama de fases para o sistema clorofórmio-água-ácido acético	16
Figura 14. Influência da temperatura sobre a miscibilidade parcial	17
Figura 15. Diagramas de fases para sistemas com dois pares parcialmente miscíveis	17
Figura 16. Regimes de concentrações para soluções de polímeros: solução diluída ( $c \ll c^*$ ); solução semidiluída ( $c \approx c^*$ ); solução concentrada ( $c \gg c^*$ )	19
Figura 17. Representação esquemática da radiação eletromagnética passando através de uma amostra	20
Figura 18. Gráfico da viscosidade reduzida em função da concentração de xantana a 25,0°C e 50,0°C	25
Figura 19. Espectro eletromagnético de 300 nm a 700 nm de misturas de 0,03 g.L <sup>-1</sup> de xantana e diferentes concentrações de poli(etilenoimina)	27
Figura 20. Gráficos de superfície com 100 - %T em função da composição do sistema para seis diferentes temperaturas	28
Figura 21. Diagrama pseudobinário da temperatura contra a concentração de poli(etilenoimina) para 0,08 g.L <sup>-1</sup> e 0,10 g.L <sup>-1</sup> de xantana	30
Figura 22. Diagrama de fases pseudoternário para misturas de xantana, poli(etilenoimina) e dodecil sulfato de sódio sob pressão atmosférica	31

Figura 23. Diagrama de fases pseudoternário para misturas de xantana, poli(etilenoimina) e dodecil sulfato de sódio na presença de 10 mM de cloreto de sódio sob pressão atmosférica 32

Figura 24. Diagrama de fases pseudoternário para misturas de xantana, poli(etilenoimina) e dodecil sulfato de sódio na presença de 100 mM de cloreto de sódio sob pressão atmosférica 33



## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Classificação e exemplos de surfactantes	9
Tabela 2. Definições de tipos de viscosidades e suas respectivas relações	19
Tabela 3. Valores de viscosidade obtidos para diferentes concentrações de xantana a $25 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$	24
Tabela 4. Valores de viscosidade obtidos para diferentes concentrações de xantana a $50 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$	25
Tabela 5. Concentração de overlap e máxima concentração utilizada para xantana e PEI	26

## ABREVIATURAS

XT	Xantana
PEI	Poli(etilenoimina)
SDS	Dodecil sulfato de sódio
<i>cmc</i>	Concentração micelar crítica
<i>cac</i>	Concentração de agregação crítica
<i>psp</i>	Ponto de saturação do polímero
$k_B$	Constante de Boltzmann
T	Temperatura
$T_{cs}$	Temperatura crítica superior de solução
$T_{ci}$	Temperatura crítica inferior de solução
e	Carga do elétron
$N_A$	Número de Avogadro
$\epsilon$	Permissividade do vácuo
I	Força iônica
$\kappa^{-1}$	Comprimento de Debye
F	Graus de liberdade
C	Número de componentes
P	Número de fases
$I_0$	Intensidade radiante do solvente
$I_E$	Intensidade radiante do solvente mais o soluto
%T	Porcentagem de transmitância
$\eta_{rel}$	Viscosidade relativa
$\eta_{esp}$	Viscosidade específica
$\eta_{red}$	Viscosidade reduzida
$[\eta]$	Viscosidade intrínseca
$c^*$	Concentração de overlap
c	Concentração
[ ]	Concentração molar
s	Segundo

g	Gramma
L	Litro
M	Molar
°C	Grau Celsius
$\lambda$	Comprimento de onda
nm	Nanômetro
Fig.	Figura
Tab.	Tabela

## RESUMO

Neste trabalho foi investigada a ocorrência de auto-associação entre o poliânion xantana (XT) e o polycation poli(etilenoimina) (PEI) em solução aquosa na ausência e na presença do surfactante aniônico dodecil sulfato de sódio (SDS). Os estudos foram feitos utilizando soluções dos polímeros no regime diluído, de acordo com a concentração de overlap determinada por viscosimetria. O método turbidimétrico foi utilizado para caracterizar o turvamento das misturas em consequência da segregação de fases e formação de coacervados.

O diagrama de fase para o sistema pseudobinário XT-PEI a pressão constante de 1 atm mostrou uma curva típica de sistemas com temperatura crítica inferior de solução. A interação eletrostática foi suficientemente forte para promover coacervação numa ampla faixa de concentrações.

Os diagramas de fase para os sistemas pseudoternários XT-PEI-SDS a pressão constante de 1 atm mostraram duas prováveis regiões de segregação de fases. A primeira região foi consistente com os sistemas XT-PEI. A segunda região é característica de segregação de fases de sistemas PEI-SDS. A interação eletrostática foi a força motriz da segregação de fases, não sendo observada auto-associação entre XT e SDS. Os sistemas com baixa concentração de SDS mostraram um comportamento contrário aos sistemas na ausência deste; o aumento de temperatura promoveu a dissolução dos coacervados. Os sistemas com alta concentração de SDS mostraram um comportamento semelhante aos sistemas pseudobinários.

Verificou-se ainda que o fenômeno de segregação de fases para o sistema XT-PEI-SDS é altamente influenciado pela força iônica da solução, sendo que o aumento desta favorece a coacervação.

## CAPÍTULO I

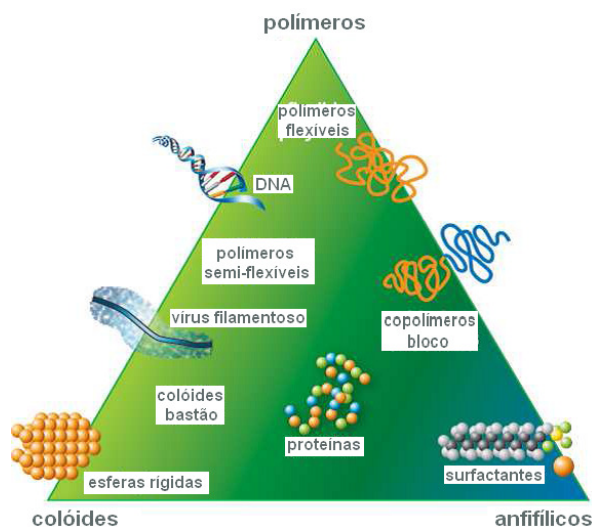
### INTRODUÇÃO

#### 1.1. Matéria Mole

A matéria mole é normalmente definida como os subtipos de estados físicos facilmente deformáveis por flutuações térmicas.<sup>1</sup> Do ponto de vista da energia cinética, a diferença entre matéria “mole” e matéria “dura” pode ser explicada pelo fato de que a energia cinética molecular da primeira é próxima de  $k_B T$ , enquanto que a da última é muito menor de  $k_B T$  (quando em temperatura ambiente).<sup>2</sup>

Vários processos físicos ocorrem com a matéria mole em energia próxima a  $k_B T$ , enquanto que na matéria dura o requerimento energético é muito maior. Esse tipo de matéria com ordenação fraca abrange uma ampla variedade de sistemas, de polímeros a colóides, de cristais líquidos a surfactantes.<sup>3</sup> Tais materiais têm recebido muita atenção nas últimas décadas resultando num notável aumento na sua importância e aplicabilidade industrial.

As propriedades da matéria mole são oriundas da combinação das propriedades de colóides, polímeros e surfactantes. Como é mostrado na Fig. 1 existe uma continuidade de moléculas e sistemas cobrindo os “espaços” entre estes três materiais básicos. O eixo horizontal do triângulo representa a anfifilicidade, enquanto o eixo vertical representa flexibilidade. O esquema deixa claro que a matéria mole pode ser flexível como os polímeros, se auto-associar como os surfactantes e formar dispersões regulares, como nos colóides. Os copolímeros dibloco, por exemplo, possuem características comuns aos polímeros clássicos, mas também propriedades anfifílicas como os surfactantes; já o DNA é um polinucleotídeo com propriedades comuns aos polímeros, mas também com capacidade de orientação, agregação, condensação e segregação, tal como os colóides.

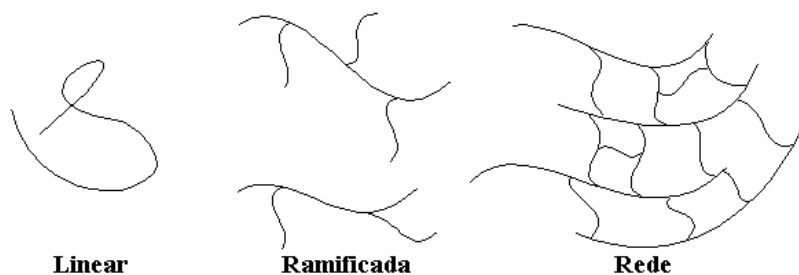


**Figura 1.** Representação triangular dos componentes de sistemas de matéria mole.<sup>4</sup>

## 1.2. Polímeros

### 1.2.1. Visão Geral

Um polímero é uma macromolécula feita a partir da repetição de uma unidade química simples, chamada de unidade monomérica. Em alguns casos esta repetição forma uma cadeia polimérica linear. Em outros casos a cadeia é ramificada ou interconectada podendo formar uma rede tridimensional.<sup>5,6</sup> A Fig. 2 ilustra estes três tipos de cadeias poliméricas.



**Figura 2.** Representação esquemática de três tipos de cadeias poliméricas.

Polímeros estão presentes em todos os lugares, de materiais naturais como madeira ou leite a materiais sintéticos como plásticos, fibras e géis. Com o avanço tecnológico os materiais poliméricos têm tido sua aplicabilidade demonstrada e ampliada nas mais diversas áreas, da simples manufatura de um telefone a construção de circuitos eletrônicos integrados ou formulação de novas drogas por engenharia genética.<sup>5</sup>

A classificação tradicional de estado da matéria – sólido, líquido ou gás – é imprópria para polímeros. É incomum que polímeros comportem-se como líquidos simples como água; normalmente são muito mais viscosos mesmo em solução. No estado sólido, algumas moléculas permanecem amorfas e o polímero nunca cristaliza completamente, pois isso resultaria numa maior ordenação da cadeia polimérica, que acarretaria uma perda entrópica considerável.<sup>2</sup>

### 1.2.2. Polieletrólitos

Polieletrólitos pertencem a uma classe de polímeros caracterizada pela presença de carga elétrica, derivada da ionização de determinados grupos nas unidades monoméricas. Se a carga produzida for negativa o polímero ionizado torna-se um poliânion, ao passo que se a carga produzida for positiva este torna-se um policátion. Há casos em que o polímero produz tanto carga positiva quanto negativa, resultando num polianfóteros. Proteínas naturais são bons exemplos de polianfóteros. Por causa da ionização a grande maioria dos polieletrólitos é solúvel em água.<sup>7,8</sup>

As propriedades de soluções de polieletrólitos apresentam notáveis diferenças em relação às soluções de polímeros neutros. A presença de cargas ao longo da cadeia leva a interações intra e intermoleculares que têm grandes conseqüências para as propriedades dinâmicas e estáticas do sistema. O estudo dessas interações envolvendo polieletrólitos, contra-íons, e co-íons, tem atraído muitos pesquisadores, que apresentaram diversos trabalhos teóricos e experimentais nessa área.<sup>9</sup>

### 1.2.3. Xantana

Xantana é um polissacarídeo aniônico de massa molar elevada produzida pela bactéria *Xanthomonas campestris*. A sua estrutura primária é composta por repetidas unidades pentassacarídicas, formada por duas unidades de glicose e uma ramificação trissacarídica. A cadeia principal é idêntica a da celulose e consiste em  $\beta$ -D-glicoses unidas por ligações glicosídicas (1 $\rightarrow$ 4) com substituintes trissacarídicos em resíduos alternados de glicose. A solubilidade da xantana em água deve-se às ramificações que contêm ácidos pirúvico e glucurônico.<sup>10,11</sup>

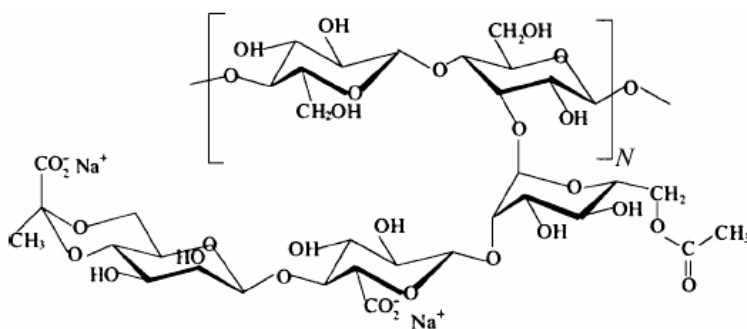


Figura 3. Estrutura química da xantana.

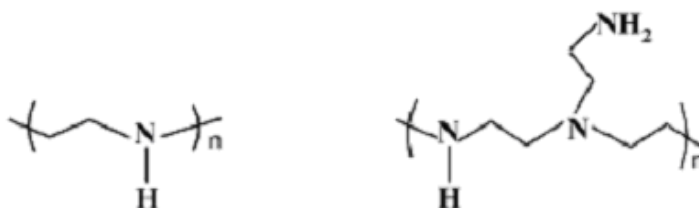
O polímero é recuperado da fermentação por extração líquida. O início de sua comercialização se deu em meados da década de 1960, principalmente devido a suas propriedades reológicas. A xantana é utilizada na indústria do petróleo com o objetivo de aumentar a viscosidade de fluidos de perfuração. Também é extensivamente aproveitada nas indústrias farmacêutica e de alimentos, estabilizando emulsões e melhorando texturas. Pesquisas recentes focam em engenharia genética envolvendo a produção de xantanas modificadas com propriedades reológicas diversas.<sup>11</sup>

Em soluções aquosas na ausência de sal ou com baixa força iônica, a xantana passa por uma mudança conformacional induzida pela temperatura. Estudos recentes indicam que uma estrutura helicoidal em baixas temperaturas altera-se para uma forma de espirais estendidas aleatórias em altas temperaturas.<sup>12,13</sup>



### 1.2.4. Poli(etilenoimina)

Poli(etilenoimina) é um polieletrólito fraco em solução aquosa que existe em duas formas diferentes: linear ou ramificada. A forma ramificada contém três tipos diferentes de grupos amino: aminas secundárias e terciárias na cadeia principal, e aminas primárias nas ramificações. A proporção de grupos primários, secundários e terciários é de 1:2:1.<sup>14,15</sup>



**Figura 4.** Estrutura química da poli(etilenoimina) em suas formas linear e ramificada.

Em pH 10, PEI é praticamente um polímero neutro (grau de dissociação  $\approx 0,01$ ). Em pH 6,6, PEI é um polieletrólito com aproximadamente 20-40% dos grupos aminos protonados. O grau de protonação para as soluções depende da concentração de PEI.<sup>15</sup>

O PEI, em sua forma ramificada, tem diversas aplicações industriais sendo utilizado na formulação de espessantes, agentes flocculantes e adesivos. Recentemente, pesquisas na área de biotecnologia têm utilizado o PEI em terapia genética para a transfecção e expressão de genes *in vitro* e *in vivo*.<sup>16,17</sup>

## 1.3. Coacervação

### 1.3.1. Definições

Quando dois polímeros são misturados em um solvente, a estabilidade do sistema resultante é caracterizada por um estado de equilíbrio de uma ou duas fases. Isto depende principalmente das forças de interação polímero-polímero e polímero-solvente (efeitos entálpicos) e do tamanho e estrutura dos polímeros (efeitos entrópicos).<sup>18</sup>

Coacervação é o processo em que uma solução homogênea de polímeros passa por uma separação em duas fases líquidas imiscíveis: uma fase com o coacervado (rica em

polímeros) e uma fase diluída. A fase diluída permanece em equilíbrio com a fase do coacervado.<sup>19,20</sup>

O processo de coacervação é classificado em simples ou complexo dependendo do número de macromoléculas envolvidas. Coacervação simples se baseia na adição de um soluto, normalmente sal ou álcool, enquanto que a coacervação complexa se baseia em interações associativas entre duas macromoléculas. Uma solução contendo dois polieletrólitos de carga oposta pode passar por coacervação simplesmente pela atração eletrostática entre as macromoléculas.<sup>21</sup>

Existem diversas aplicações de coacervados. Aplicações tecnológicas englobam os campos de purificação de água, adesivos, revestimentos e biotecnologia. Por exemplo, sensores de DNA estão sendo preparados baseados na complexação de moléculas alvo de DNA (aniônicas) com polieletrólitos catiônicos sintéticos. Outras potenciais aplicações na biotecnologia referem-se à liberação controlada de drogas e terapia genética.<sup>22</sup>

### 1.3.2. Estabilidade de Dispersões Coloidais

A fonte mais importante para a estabilidade de dispersões coloidais é a carga elétrica na superfície das partículas. Graças a esta carga, os íons com cargas de sinais opostos tendem a se agrupar em torno delas e forma-se uma atmosfera iônica. A dupla camada elétrica fornece, também, uma explicação para o efeito da adição de eletrólitos na estabilidade de colóides.<sup>23,24</sup>

Há duas regiões na atmosfera iônica que devem ser distinguidas. A primeira é uma camada de íons, quase imóvel, que adere firmemente à partícula coloidal e que pode incluir moléculas do solvente. O raio da esfera que captura essa camada rígida é chamado de raio de cisalhamento e é o fator principal na determinação da mobilidade das partículas. O potencial elétrico na região do raio de cisalhamento, medindo em relação a um ponto distante, no seio do meio contínuo, é chamado de potencial zeta,  $\zeta$ , ou potencial eletrocinético. A segunda região é uma atmosfera de íons móveis, atraídos pela unidade carregada e com sinal de carga oposto ao da partícula. A camada interna de carga e a atmosfera iônica externa constituem a dupla camada elétrica.<sup>23</sup>

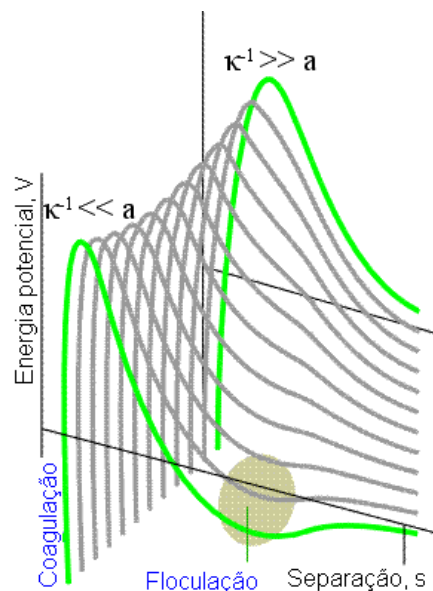
A quantidade  $\kappa^{-1}$  tem dimensões de comprimento e é chamada de comprimento de Debye. É uma medida da espessura dupla camada elétrica e é definido como:

$$\kappa^{-1} = (2e^2 N_A I / \epsilon k_B T)^{-1/2} \quad (1)$$

onde nota-se que o aumento da força iônica contrai a dupla camada elétrica.<sup>24</sup>

Um coacervado pode ser considerado uma dispersão coloidal liofóbica, de tal maneira que sua estabilidade pode ser explicada pela carga elétrica em sua superfície. Existiram muitas contribuições iniciais para a teoria moderna que descreve a estabilidade de dispersões coloidais liofóbicas. Hamaker (1937) desenvolveu uma expressão para o potencial de atração, e a teoria completa surgiu independentemente dos trabalhos de Derjaguin e Landau (1941) e Verwey e Overbeek (1948), e é conhecida como teoria DLVO.

A teoria DLVO admite que há um equilíbrio entre a interação repulsiva das cargas das duplas camadas elétricas sobre as partículas vizinhas e as interações atrativas das forças de van der Waals entre moléculas nas partículas. A Fig. 5 mostra a energia potencial de interação em função da separação entre duas partículas esféricas de raio  $a$  e dupla camada elétrica com espessura  $\kappa^{-1}$ . Nas regiões identificadas por coagulação e floculação existem mínimos nas curvas de energia potencial.<sup>23</sup>



**Figura 5.** A energia potencial de interação como uma função da separação entre duas partículas.

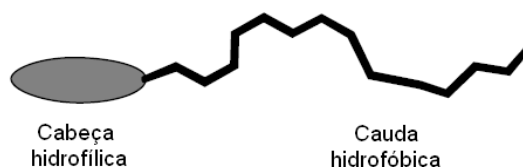
Quando a força iônica é elevada, a atmosfera iônica é densa e o potencial exibe um mínimo secundário em separações grandes. A agregação de partículas provocada pelo efeito estabilizador deste mínimo secundário é a floculação. O material floculado pode ser redispersado, muitas vezes por simples agitação, pois o poço de potencial é bastante raso. A coagulação é a agregação irreversível de partículas diferentes, constituindo partículas maiores. Ocorre quando a separação entre as partículas é tão pequena que o mínimo primário da curva de energia potencial é atingido e as forças de van der Waals passam a ser dominantes.<sup>23</sup>

## 1.4. Surfactantes

### 1.4.1. Visão Geral

O termo surfactante tem origem no inglês (*surface active*, traduzido como agente tensoativo) e implica em um composto que adsorve em uma superfície ar-água ou óleo-água.<sup>25,26</sup>

O termo anfifílico é comumente empregado como sinônimo de surfactante. A palavra é derivada do grego e refere-se ao fato de que toda molécula de surfactante consiste de pelo menos duas partes, uma solúvel em um fluido específico e a outra insolúvel.<sup>26</sup> Quando o fluido é a água essas partes são chamadas de hidrofílica e hidrofóbica respectivamente. A parte hidrofílica é referida como cabeça e a parte hidrofóbica como cauda (Fig. 6).

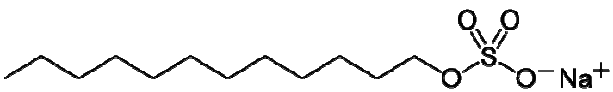

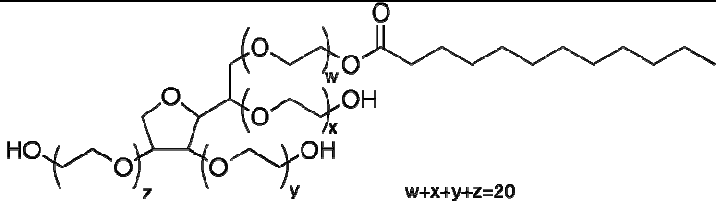
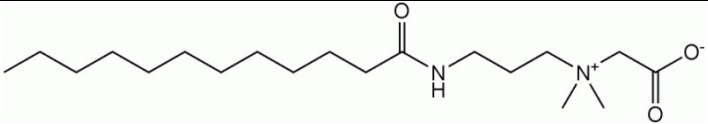


**Figura 6.** Representação esquemática de um surfactante.

A classificação usualmente usada para os surfactantes divide-os em grupos dependendo da natureza da cabeça. A região polar ou hidrofílica da molécula pode ser carregada positiva ou negativamente, de forma que o surfactante seja catiônico ou aniônico,

respectivamente, ou pode conter uma cadeia de polioxietileno, como na maioria dos surfactantes não-iônicos. Existem ainda surfactantes zwitteriônicos que contêm cargas positiva e negativa na parte hidrofílica.<sup>27</sup> A Tab. 1 mostra alguns exemplos dos quatro tipos citados de surfactantes.

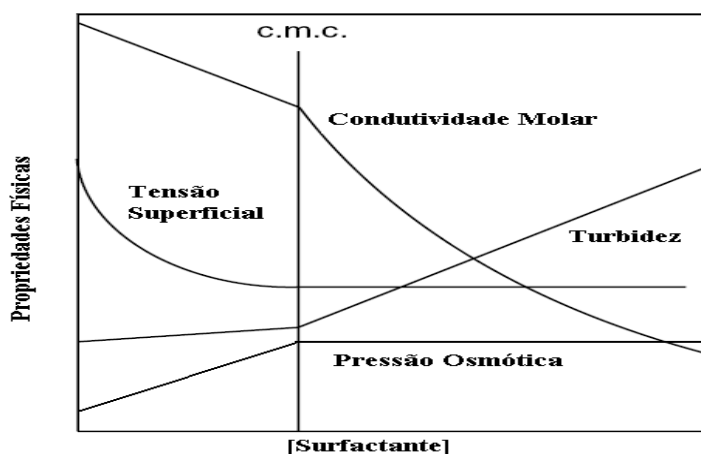
**Tabela 1.** Classificação e exemplos de surfactantes

Surfactante	Estrutura	Classe
Dodecil sulfato de sódio		Aniônico
Brometo de hexadecil trimetil amônio		Catiônico
Polisorbato 20		Não-iônico
Cocamidopropil betaína		Zwitteriônico

Os surfactantes têm exercido impacto em diversos aspectos do cotidiano das pessoas, seja diretamente em detergentes e cosméticos ou indiretamente na produção e processamento de materiais à nossa volta. A área de produtos domésticos é de longe a maior consumidora de surfactantes. Entretanto uma grande quantidade de surfactantes é empregada em inúmeras aplicações não-domésticas. Aplicações nas indústrias têxtil, do petróleo, de tintas, de plásticos, alimentícia e de papel ilustram a importância dos surfactantes.<sup>28</sup>

### 1.4.2. Micelização

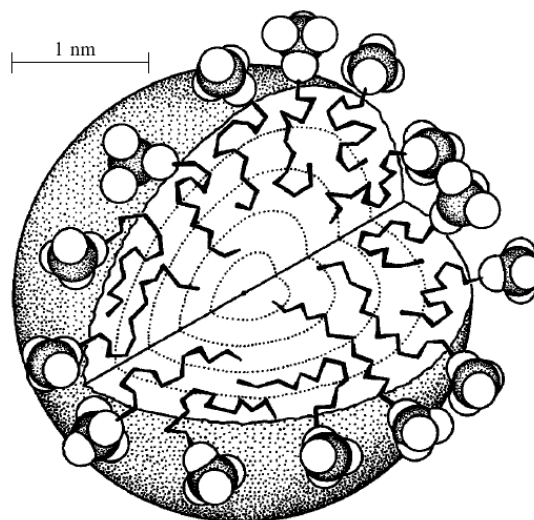
Ao se medir as diferentes propriedades físico-químicas de uma solução aquosa de surfactante, percebe-se algumas peculiaridades, como mostra a Fig. 7. Em concentrações baixas, a solução comporta-se de forma similar a de um eletrólito simples. Uma exceção notável é a tensão superficial que decresce rapidamente com o aumento da concentração de surfactante. A partir de uma determinada concentração, característica de cada surfactante, algumas mudanças tornam-se evidentes. Por exemplo, a tensão superficial, assim como a pressão osmótica, assumem um valor aproximadamente constante, enquanto que a condutividade molar começa a diminuir. Essas observações são consistentes com uma mudança na solução contendo moléculas simples de surfactantes para uma situação em que o surfactante encontra-se em um estado auto-associado.<sup>26</sup>



**Figura 7.** Representação esquemática da dependência da concentração de algumas propriedades físicas para soluções de surfactante.

A natureza hidrofílica-hidrofóbica dos surfactantes leva-os a se auto-associarem numa variedade de estruturas em solução aquosa. Micelas são um dos tipos principais de estrutura formada pela associação de anfífilos. Elas consistem de um núcleo de cadeias hidrofóbicas protegidas do contato com a água por um escudo de grupos-cabeça hidrofílicos, como mostra a Fig. 8. Micelas podem ser esféricas ou estendidas em forma de bastão ou

elipsóide.<sup>2</sup> A concentração em que ocorre o início da auto-associação é conhecida como CMC (do inglês *critical micelle concentration*).



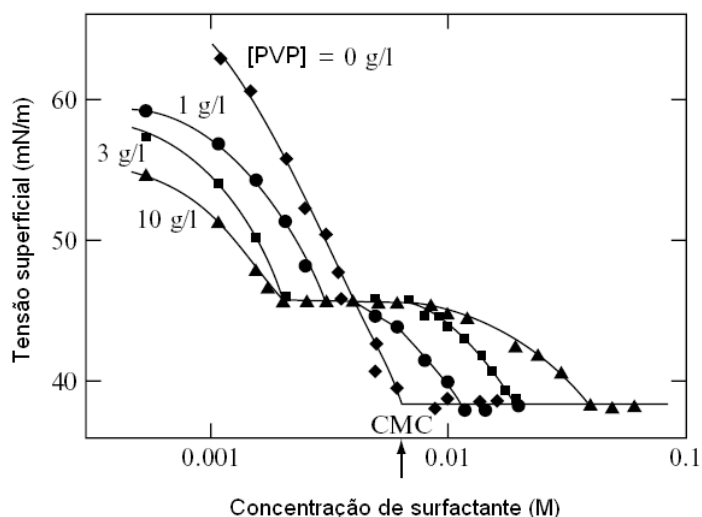
**Figura 8.** Representação esquemática de uma micela esférica.

### 1.4.3. Interação Polímero-Surfactante

Já foi discutido anteriormente que surfactantes e polímeros têm uma variedade muito ampla de aplicações. Ao analisar a composição química de alguns produtos comerciais nota-se que na maioria dos casos a formulação consiste de um ou mais polímeros, juntamente com um ou mais surfactantes. Normalmente, eles são empregados para se conseguir diversos efeitos - estabilidade coloidal, emulsificação, floculação, propriedades de estrutura e suspensão, controle reológico - mas em alguns casos um efeito sinérgico é desejado. A presença combinada de polímeros e surfactantes é encontrada em produtos diversos tais como cosméticos, tintas, detergentes, comidas, alimentos, drogas e pesticidas.<sup>26</sup>

Um dos aspectos mais importantes de um surfactante é sua habilidade de baixar a tensão superficial de uma solução aquosa. Em particular, para um surfactante iônico esse fato é modificado pela presença de um polímero na solução. Como mostra a Fig. 9, o efeito de um polímero na tensão superficial de uma solução aquosa é diferente para diferentes concentrações de surfactante. Em concentrações baixas, pode existir ou inexistir, dependendo do polímero, um abaixamento da tensão superficial. Entretanto, numa

determinada concentração ocorre uma descontinuidade na curva de tensão superficial e um valor aproximadamente constante é obtido. Surge, então, uma faixa de concentrações, proporcional à concentração do polímero, com a tensão superficial constante. Finalmente, aumentando a concentração do surfactante há um decréscimo até o valor obtido na ausência do polímero.<sup>26</sup>



**Figura 9.** Tensão superficial de soluções de SDS como função de concentração de surfactante em presença de diferentes concentrações de poli(vinil pirrolidone) (PVP).

A dependência de concentração da tensão superficial na presença de um polímero é interpretada pela introdução de dois termos: concentração de agregação crítica (*cac*) e ponto de saturação do polímero (*psp*). Numa determinada concentração de surfactante, *cac*, ocorre o início da associação cooperativa do surfactante com o polímero. Devido a isto não há aumento da atividade do surfactante na superfície e, portanto, não há diminuição da tensão superficial. Conforme se aumenta a concentração do surfactante, o polímero satura-se com o surfactante até o *psp*. Após o *psp* a atividade do surfactante volta a aumentar, abaixando a tensão superficial até um valor constante onde micelas começam a se formar.<sup>26</sup> A Fig. 10 ilustra as etapas das associações de um surfactante com um polímero.



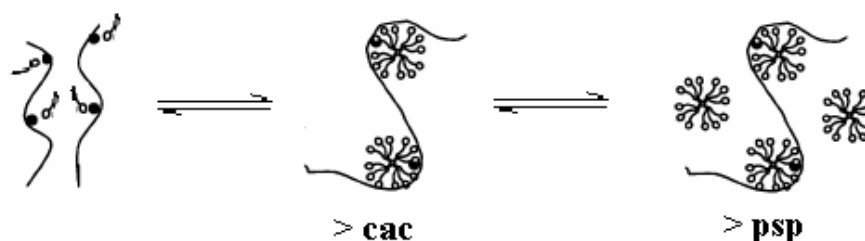


Figura 10. Etapas das associações polímero-surfactante.

### 1.5. Diagramas de Fases

Uma das formas mais compactas de se exibir as mudanças de estado físicas que uma substância pura ou uma solução pode ter é a do diagrama de fases. A regra de Gibbs mostra as diversas possibilidades de variação dos parâmetros termodinâmicos de um sistema, ao mesmo tempo em que o equilíbrio entre as fases é preservado. A regra das fases de Gibbs é uma relação geral entre variância,  $F$ , o número de componentes,  $C$ , e o número de fases em equilíbrio,  $P$ . Para um sistema de qualquer composição, a regra de Gibbs é representada pela equação 2:

$$F = C - P + 2 \quad (2)$$

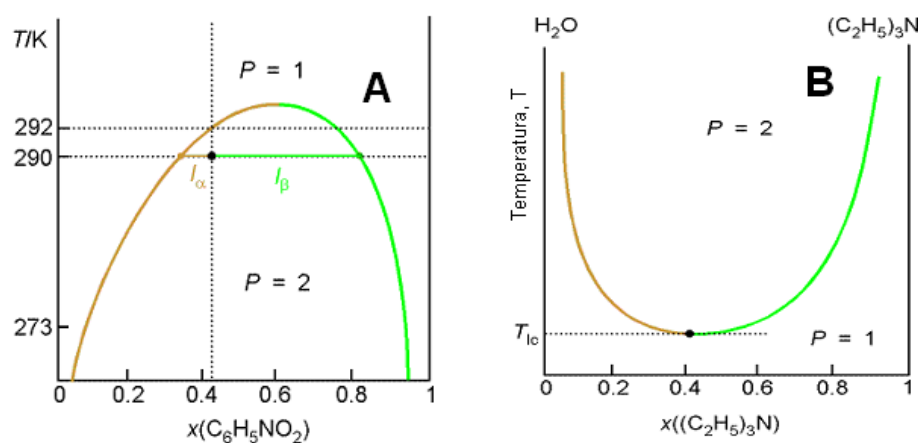
A variância,  $F$ , de um sistema é o número de variáveis intensivas que podem ser independentemente alteradas sem perturbar o número de fases em equilíbrio. Num sistema com um só componente e monofásico ( $C = 1$ ,  $P = 1$ ), a pressão e a temperatura podem ser alteradas, independentemente uma da outra, sem que se modifique o número de fases, e então  $F = 2$ . O sistema é tido como bivariante por ter dois graus de liberdade.<sup>23,29</sup>

Quando um componente do sistema é constante, pode-se denominar tal sistema como pseudobinário ou pseudoternário no caso de dois ou três componentes em estudo, respectivamente. Um exemplo claro é o de um sistema contendo dois polímeros hidrossolúveis em solução aquosa.

### 1.5.1. Diagramas de Fases Líquidas de Sistemas Binários

Quando o sistema tem dois componentes,  $C = 2$  e  $F = 4 - P$ . Se a pressão é constante, a variância remanescente é  $F' = 3 - P$ , que tem um valor máximo de 2. Um dos dois graus de liberdade remanescente é a temperatura, e o outro a composição do sistema. Então, uma forma do diagrama de fases é a de um gráfico das temperaturas e composições, a pressão constante, em que cada fase é estável.<sup>23</sup>

A Fig. 11 mostra dois exemplos de diagramas de fases para sistemas em que pares de líquidos são parcialmente solúveis, isto é, não se solubilizam mutuamente em todas as proporções, em todas as temperaturas.



**Figura 11.** Diagrama de fases da temperatura contra a composição do sistema (A) hexano e nitrobenzeno, e (B) água e trimetilamina.

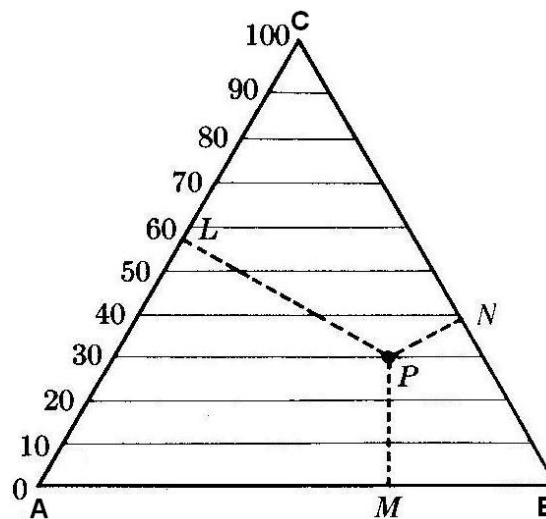
O diagrama do sistema (A) mostra a existência de uma temperatura crítica superior de solução,  $T_{cs}$ . Esta é a temperatura mais elevada em que pode haver separação entre as fases para o sistema (A), e existe porque a energia do movimento de agitação térmica supera qualquer ganho de energia potencial que tenham as moléculas em permanecerem reunidas.<sup>23</sup>

No caso do sistema (B), o diagrama mostra haver uma temperatura crítica inferior de solução,  $T_{ci}$ , abaixo da qual os líquidos são solúveis em quaisquer proporções e acima da qual formam duas fases. Aqui isto ocorre devido à formação de um complexo fraco entre os dois componentes a baixas temperaturas. Em temperaturas elevadas, o complexo se rompe e os dois componentes não mais se solubilizam completamente.<sup>23</sup>

### 1.5.2. Diagramas de Fases Líquidas de Sistemas Ternários

Quando o sistema tem três componentes,  $C = 3$  e  $F = 5 - P$ . Mantendo-se a pressão e a temperatura constante, a variância se torna  $F' = 3 - P$ , tendo um valor máximo de 2. Com a pressão e a temperatura fixadas, os dois graus de liberdade remanescente devem-se a composição do sistema: só é necessário determinar a composição de dois componentes para conhecer a composição do terceiro.<sup>29</sup>

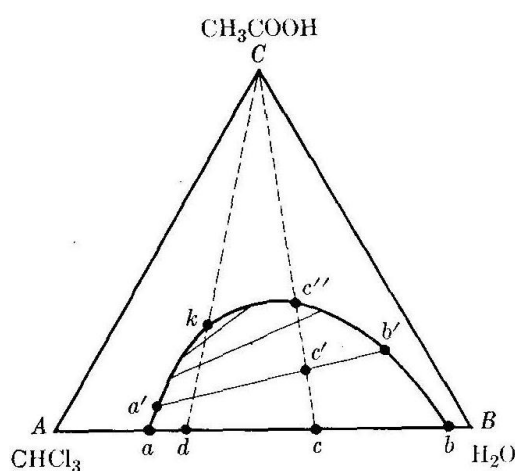
A representação gráfica mais comum para tais sistemas recorre a um triângulo equilátero. A Fig. 12 ilustra o princípio do método. Os pontos A, B, C, nos vértices do triângulo representam 100% de A, 100% de B e 100% de C respectivamente. As linhas paralelas a AB representam as várias porcentagens de C. O ponto P representa um sistema contendo 30% de C. A distância do ponto a um dos lados representa a porcentagem do componente indicado no vértice oposta a este lado. Assim PM representa a porcentagem de C, PN a de A, e PL a de B. A soma dos comprimentos das três perpendiculares é sempre igual à altura do triângulo. Devido a esta propriedade, quaisquer composições do sistema ternário poderão ser representadas por um ponto interno ao triângulo.<sup>29</sup>



**Figura 12.** Forma do diagrama de fases para sistemas com três componentes.

Um dos exemplos mais simples do comportamento de sistemas ternários é oferecido pelo sistema clorofórmio-água-ácido acético. Os pares clorofórmio-ácido acético e água-ácido acético são completamente miscíveis; o clorofórmio e a água não o são.<sup>29</sup>

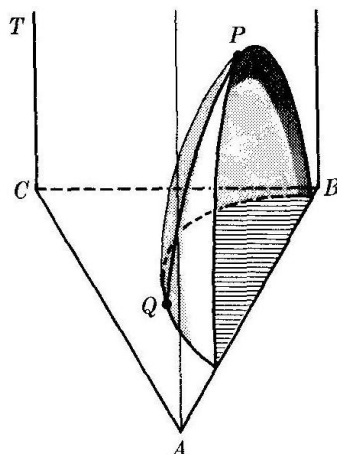
Na Fig. 13 vemos o esquema do equilíbrio líquido-líquido para este sistema. Nota-se pelas linhas de amarração entre as fases que ao adicionar-se ácido acético ao sistema em c, com as fases a e b em equilíbrio, este tem preferência para entrar na fase rica em água, de forma que a composição do sistema varia ao longo da linha interrompida cC.



**Figura 13.** Diagrama de fases para o sistema clorofórmio-água-ácido acético.

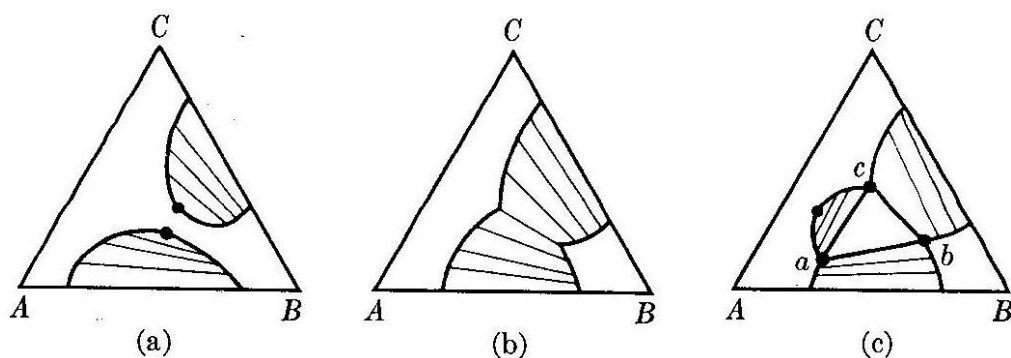
Como as linhas de amarração entre as fases não são paralelas, o *ponto crítico de solubilidade*, em que as duas fases conjugadas possuem a mesma composição, não se localiza no topo da curva binodal, mas sim no ponto k.<sup>29</sup>

Se aumentarmos a temperatura, a forma e o tamanho da região bifásica mudam. Um exemplo típico para a mistura em que o aumento de temperatura aumenta a solubilidade mútua é mostrado na Fig. 14, que mostra que se a temperatura fosse colocada como uma terceira coordenada, a região bifásica seria delimitada por uma superfície arredondada. Na figura, P é a temperatura crítica superior de solução,  $T_{cs}$ , para o sistema binário A-B. A linha PQ une os pontos críticos às várias temperaturas.



**Figura 14.** Influência da temperatura sobre a miscibilidade parcial.

Quando dois pares A-B e B-C são parcialmente miscíveis, a situação se torna mais complexa. As curvas binodais podem apresentar o aspecto da Fig. 15(a). A diferentes temperaturas, as duas curvas podem se sobrepor. Se isto acontece de modo que os dois pontos críticos se unam, a região bifásica adquire o aspecto da Fig. 15(b). Quando as duas curvas de solubilidade se sobrepõem fora do ponto crítico, os diagramas resultantes têm a forma esquematizada na Fig. 15(c). Os pontos interiores ao triângulo abc representam estados do sistema em que coexistem três fases líquidas de composição a, b e c. Tal sistema é isotermicamente invariante.<sup>29</sup>



**Figura 15.** Diagramas de fases para sistemas com dois pares parcialmente miscíveis.

## 1.6. Técnicas

### 1.6.1. Viscosimetria

A viscosidade é a medida da resistência interna de um fluido oferecida ao movimento relativo das diferentes partes desse fluido devido a uma tensão de cisalhamento. Quando uma molécula pequena é dissolvida em um solvente, a viscosidade do sistema varia pouco. No caso de macromoléculas, a cadeia possui um tamanho maior e assume conformações variadas. Cada segmento desta cadeia pode estar sob a ação de velocidades de fluxo diferentes. Isto acarreta um aumento significativo da viscosidade, mesmo em soluções diluídas.<sup>30</sup>

A viscosidade de um sistema polimérico depende de fatores como massa molar do polímero, tensão e taxa de cisalhamento, temperatura e natureza do solvente.<sup>30</sup>

No estudo de soluções diluídas de polímeros, é muito comum determinar a viscosidade da solução em relação ao solvente puro. A relação entre a viscosidade da solução e do solvente puro é denominada viscosidade relativa. Para determinar o valor desta viscosidade, o tempo de escoamento do solvente,  $t_0$ , e da solução,  $t$ , são medidos no mesmo viscosímetro. Considerando que a densidade de soluções diluídas é praticamente igual à do solvente puro, a viscosidade relativa pode ser definida como a razão entre o tempo de escoamento da solução e do solvente puro. A viscosidade específica é definida como a razão entre a diferença dos tempos de escoamento da solução e do solvente puro ( $t - t_0$ ) e o tempo de escoamento do solvente puro,  $t_0$ . Ambas são adimensionais. A relação entre a viscosidade específica e a concentração da solução é denominada viscosidade reduzida. Finalmente, a viscosidade intrínseca é obtida pela extrapolação da viscosidade reduzida à concentração nula.<sup>30</sup> A Tab. 2 resume estas definições de viscosidade.

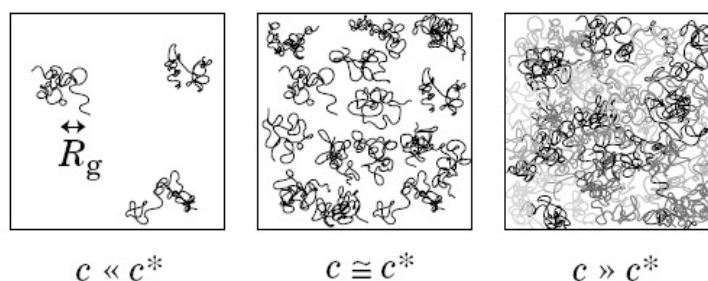
**Tabela 2.** Definições de tipos de viscosidade e suas respectivas relações

Nome	Equação
Viscosidade relativa	$\eta_{\text{rel}} = t/t_0$ (3)
Viscosidade específica	$\eta_{\text{esp}} = (t-t_0)/t_0 = \eta_{\text{rel}} - 1$ (4)
Viscosidade reduzida	$\eta_{\text{red}} = \eta_{\text{esp}}/c$ (5)
Viscosidade intrínseca	$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{\text{red}}$ (6)

Interações entre moléculas de polímero em solução dependem fortemente da concentração. Em solução diluída, as moléculas estão, em geral, bem separadas de forma que não interagem uma com as outras. Cada molécula pode, portanto, ser considerada como uma cadeia isolada. Entretanto, conforme aumenta-se a concentração chega-se a um ponto em que as cadeias começam a sobreporem-se umas às outras. Essa concentração é chamada de concentração de *overlap*,  $c^*$ , e pode ser determinada por viscosimetria através da relação:

$$c^* = 1/[\eta] \quad (7)$$

A Fig. 16 mostra as três faixas de concentração para soluções de polímeros de acordo com a concentração de *overlap*. Quando a concentração do polímero está abaixo da concentração de *overlap* a solução tem um comportamento próximo do ideal, uma vez que as cadeias poliméricas não encontram obstáculos para interagirem com o solvente. Em concentrações muito altas, acima da concentração de *overlap*, as cadeias se entrelaçam, tendo a mobilidade reduzida drasticamente em relação às soluções diluídas.<sup>31</sup>

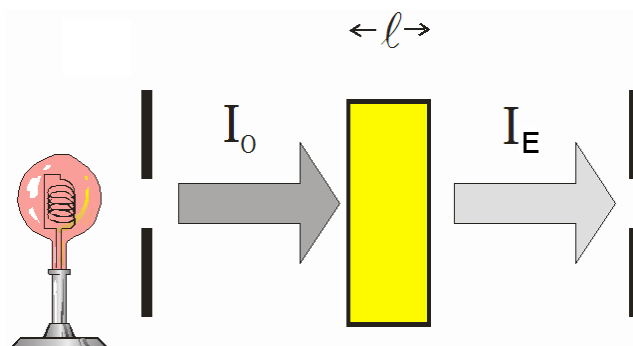


**Figura 16.** Regimes de concentrações para soluções de polímeros: solução diluída ( $c \ll c^*$ ); solução semidiluída ( $c \approx c^*$ ); solução concentrada ( $c \gg c^*$ ).

### 1.6.2. Turbidimetria

A turbidimetria é o processo de medir a transmitância de uma solução. A transmitância é a fração de luz incidente em um comprimento de onda específico, que passa por uma amostra de matéria. A medida é feita por um aparelho chamado espectrofotômetro. Passa-se a luz por um filtro que a separa em seus diferentes comprimentos de onda para, depois, passá-la através de uma cubeta contendo a solução. Uma célula fotoelétrica coleta a luz que passa através da cubeta. É obtido então a medida da quantidade de luz absorvida pela solução.

A transmitância baseia-se no princípio de que quando radiação eletromagnética passa por uma solução, em consequência das interações que há entre fótons e átomos ou moléculas absorventes, a intensidade do feixe de luz emergente,  $I_E$ , é menor do que a intensidade do feixe de luz incidente,  $I_0$ , num determinado comprimento de onda,<sup>32</sup> onde  $I_0$  é a intensidade radiante do solvente, e  $I_E$  é a intensidade radiante do solvente mais o soluto, como mostra a Fig. 17.



**Figura 17.** Representação esquemática da radiação eletromagnética passando através de uma amostra.

A transmitância é definida como a razão entre  $I_0$  e  $I_E$ , sendo que é freqüentemente expressa em porcentagem:

$$\%T = I_E/I_0 \times 100\% \quad (8)$$



## CAPÍTULO II

### RELEVÂNCIA E OBJETIVOS

O interesse que coacervados têm obtido nas últimas décadas é de grande notabilidade. Seja na teoria da origem da vida, ou em trabalhos teóricos que almejam descrever as interações que ocorrem entre proteínas, polissacarídeos, micelas ou outros tipos de macromoléculas, ou ainda em aplicações de interesse biológico para liberação controlada de fármacos, o fato é que ainda há muito a ser pesquisado.

Pode-se dizer que a tecnologia de liberação controlada de fármacos é uma das fronteiras da ciência a ser ultrapassada com o intuito de contribuir para o avanço da saúde humana. Esses sistemas de liberação, usualmente chamadas de “drug delivery systems”, envolvem diferentes aspectos multidisciplinares e oferecem uma plethora de vantagens quando comparados a sistemas convencionais de dosagem.

Sendo a xantana e a poli(etilenoimina) polímeros biocompatíveis, poderão caracterizar um sistema com futuras aplicações biológicas.

O objetivo deste trabalho é o de investigar a associação por coacervação entre a xantana, um poliânion, e a poli(etilenoimina), um polycation, em solução aquosa e em função da temperatura. Para tal, deve-se utilizar soluções aquosas diluídas dos polímeros, com concentração abaixo da concentração de *overlap*, que será determinada por viscosimetria. Pretende-se investigar, também, a influência de um surfactante aniônico e da força iônica no processo. A proposta principal é a de monitorar a segregação de fases líquidas em soluções aquosas de sistemas pseudobinários XT-PEI e pseudoternários XT-PEI-SDS através do método turbidimétrico no UV/Vis. Deste modo, os dados serão resumidos em diagramas de fase, que possibilitarão interpretar de quê forma os componentes interagem entre si e como a temperatura e a força iônica afetam esta interação.

## CAPÍTULO III

### PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1. Materiais e Reagentes

O biopolímero xantana é de procedência da Sigma e necessitava de purificação prévia para realizar as medidas viscosimétricas e turbidimétricas. Foi seguido o método usual para purificação de polieletrólitos.<sup>8</sup> Inicialmente foi preparada uma solução aquosa da xantana com concentração  $1 \text{ g.L}^{-1}$  e deixada sob agitação magnética suave por 12 horas. A seguir foi feita filtração para retirar sólidos em suspensão. Foram utilizados filtros de nylon com porosidade decrescente ( $8 \mu\text{m}$  e  $0,8 \mu\text{m}$ ). Ao filtrado foi adicionado excesso de NaCl ( $100 \text{ g L}^{-1}$ ) sob agitação magnética e, então, adicionou-se etanol na proporção volumétrica 1:1 para efetuar troca de contraíons divalentes ( $\text{Ca}^{2+}$ ) obtendo-se o polímero na forma de sal de sódio, totalmente insolúvel em água nestas condições. Em seguida o precipitado foi filtrado em funil de vidro sinterizado e solubilizou-se novamente a xantana para uma segunda precipitação como descrito anteriormente. Então lavou-se a xantana com misturas de etanol/ $\text{H}_2\text{O}$  e etanol puro (70:30, 80:20, 90:10 e 100:00 v/v). Por último o material é colocado num dessecador para evaporação do solvente.

O polímero poli(etilenoimina), na forma ramificada, é de procedência da Aldrich. O surfactante dodecil sulfato de sódio é de procedência da Sigma, com pureza de 99%. Ambos foram utilizados sem purificação prévia.

#### 3.2. Equipamentos e Métodos Utilizados

##### 3.2.1. Método Viscosimétrico

As medidas de viscosidade foram realizadas em um viscosímetro SCHOTT AVS 350. Foi utilizado um viscosímetro capilar de Cannon-Fenske, de número 75, para temperaturas de  $25,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $50,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$  e diferentes concentrações de xantana.

### 3.2.2. Método Turbidimétrico

As medidas de turbidimetria para sistemas XT-PEI foram realizadas em um espectrofotômetro UV/Visível de arranjo de diodos da Hewlett Packard, modelo 845A, acoplado a um banho de água termostatizado Micro Química MQBTC 99-29. Foram preparadas soluções estoque de xantana em concentrações na faixa de  $0,01 \text{ g.L}^{-1}$  a  $0,10 \text{ g.L}^{-1}$ . Estas soluções de xantana foram então utilizadas para solubilizar uma quantidade de PEI e, então, por diluição preparar misturas XT-PEI com concentração de PEI entre  $0,01 \text{ g.L}^{-1}$  e  $10 \text{ g.L}^{-1}$ . Para cada sistema PEI-XT mediu-se a transmitância da solução numa cubeta de quartzo como função do comprimento de onda, tendo como parâmetro uma transmitância de 65% em 360 nm para caracterizar coacervação. O procedimento foi realizado numa faixa de temperaturas de  $5^{\circ}\text{C}$  a  $95^{\circ}\text{C}$ .

As medidas de turbidimetria para sistemas XT-PEI-SDS foram realizadas em um espectrofotômetro UV/Visível da Molecular Devices, modelo Spectra Max Plus 384, com controle de temperatura. Foram preparadas soluções estoque de cada componente:  $0,15 \text{ g.L}^{-1}$  de xantana,  $5 \text{ g.L}^{-1}$  de poli(etilenoimina) e  $5,77 \text{ g.L}^{-1}$  de SDS. Estas soluções foram misturadas em diversas proporções, de forma a cobrir as diversas regiões do diagrama ternário, em uma microplaca com 96 poços de capacidade de 2 mL cada. Para os sistemas XT-PEI-SDS mediu-se a transmitância em 360 nm numa microplaca com 96 poços de capacidade de 300  $\mu\text{L}$  cada. No caso do estudo da força iônica, foi utilizada uma solução salina para preparar as soluções estoque. Para os sistemas pseudoternários foi utilizado o mesmo critério descrito anteriormente para caracterizar a coacervação dos sistemas. O procedimento foi realizado numa faixa de temperaturas de  $25^{\circ}\text{C}$  a  $45^{\circ}\text{C}$ .

## CAPÍTULO IV

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 4.1. Viscosimetria

O método viscosimétrico teve como intuito a determinação da concentração de *overlap* da xantana. Foram realizadas medidas num viscosímetro *Cannon-Fenske*, em duas temperaturas e com diferentes concentrações do poliânion. A partir do tempo de escoamento das soluções de xantana, foram obtidos os resultados mostrados na Tab. 3 e na Tab. 4.

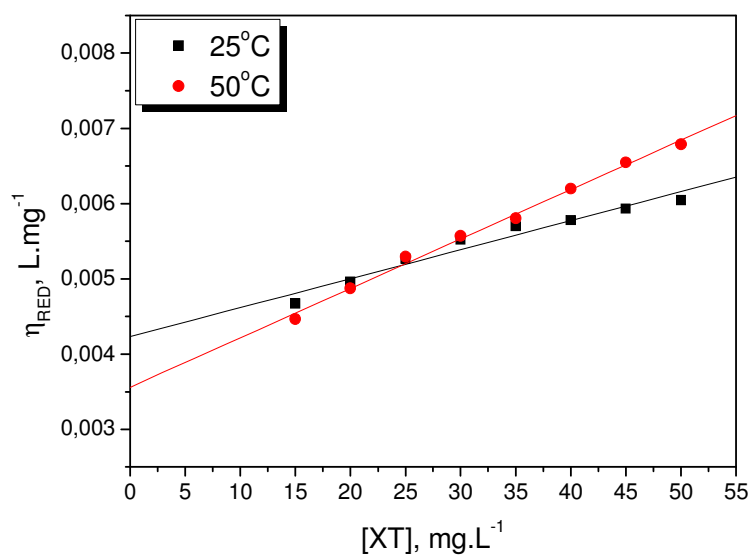
**Tabela 3.** Valores de viscosidade obtidos para diferentes concentrações de xantana a  $25,0 \pm 0,1$  °C

[XT] /mg.L <sup>-1</sup>	Tempo médio de escoamento /s	Viscosidade relativa ( $\eta_{rel}$ )	Viscosidade específica ( $\eta_{esp}$ )	Viscosidade reduzida ( $\eta_{red}$ ) / 10 <sup>-3</sup> L.mg <sup>-1</sup>
Água	245,08	-	-	-
15	262,25	1,07	0,07	4,67
20	269,40	1,10	0,10	4,96
25	277,34	1,13	0,13	5,26
30	285,68	1,17	0,17	5,52
35	293,98	1,20	0,20	5,70
40	301,74	1,23	0,23	5,78
45	310,50	1,27	0,27	5,93
50	319,24	1,30	0,30	6,04

**Tabela 4.** Valores de viscosidade obtidos para diferentes concentrações de xantana a  $50,0 \pm 0,1$  °C

[XT] /mg.L <sup>-1</sup>	Tempo médio de escoamento /s	Viscosidade relativa ( $\eta_{rel}$ )	Viscosidade específica ( $\eta_{esp}$ )	Viscosidade reduzida ( $\eta_{red}$ ) /10 <sup>-3</sup> L.mg <sup>-1</sup>
Água	149,72	-	-	-
15	159,75	1,07	0,07	4,47
20	164,32	1,10	0,10	4,88
25	169,54	1,13	0,13	5,30
30	174,73	1,17	0,17	5,57
35	180,12	1,20	0,20	5,80
40	186,85	1,25	0,25	6,20
45	193,84	1,29	0,29	6,55
50	200,55	1,34	0,34	6,79

Com os dados obtidos foi construído um gráfico de viscosidade reduzida em função da concentração de xantana, obtendo-se a viscosidade intrínseca a cada temperatura pelos coeficientes lineares das respectivas retas, conforme mostra a Fig. 18.

**Figura 18.** Gráfico da viscosidade reduzida em função da concentração de xantana a 25,0°C e 50,0°C.

Pela extrapolação de cada reta para a interceptação com o eixo das ordenadas obteve-se a viscosidade intrínseca de  $0,00423 \text{ L.mg}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$  e  $0,00356 \text{ L.mg}^{-1}$  a  $50^\circ\text{C}$ . O recíproco da viscosidade intrínseca forneceu uma concentração de *overlap* de  $236 \text{ mg.L}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$  e  $281 \text{ mg.L}^{-1}$  a  $50^\circ\text{C}$ . Este resultado mostra que a afinidade termodinâmica xantana-água diminui com o aumento da temperatura; o novelo polimérico contrai-se em  $50^\circ\text{C}$  e a viscosidade intrínseca diminui. Em outras palavras, a água torna-se um mau solvente.

O resultado mostra também que a xantana é extremamente viscosa, tornando-se necessário trabalhar com soluções bastante diluídas. Considerando a concentração de *overlap* da poli(etilenoimina) já determinada por Bellettini<sup>33</sup>, ficou estabelecido que para realizar os estudos deste trabalho as soluções de ambos os polieletrólitos deveriam ter concentração abaixo da  $c^*$ , caracterizando uma solução diluída com comportamento semelhante a uma solução ideal. A Tab. 5 resume as concentrações de *overlap* e máximas concentrações utilizadas neste trabalho.

**Tabela 5.** Concentração de *overlap* e máxima concentração utilizada para xantana e PEI

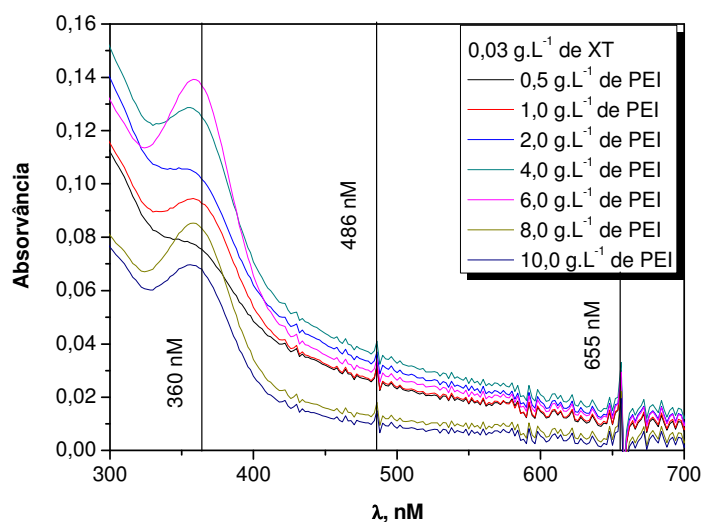
Xantana		PEI	
$c^*_{25^\circ\text{C}}$	$c_{\text{máxima}}$	$c^*_{25^\circ\text{C}}$	$c_{\text{máxima}}$
$236 \text{ mg.L}^{-1}$	$150 \text{ mg.L}^{-1}$	$75 \text{ g.L}^{-1}$	$10 \text{ g.L}^{-1}$

## 4.2. Turbidimetria

### 4.2.1. Sistemas pseudobinários

A Fig. 19 mostra uma faixa do espectro eletromagnético para misturas dos polímeros. Para acompanhar a auto-associação no sistema, três possíveis comprimentos de onda estão marcados. A banda em  $360 \text{ nm}$  foi escolhida para acompanhar o processo de coacervação, pois embora não esteja na faixa do visível, apresenta melhor definição das curvas. Além disso, as curvas apresentam maior absorvância na faixa do visível quando

próximas do ultravioleta, e cruzam-se em maiores comprimentos de onda, prejudicando a quantificação de um turvamento.

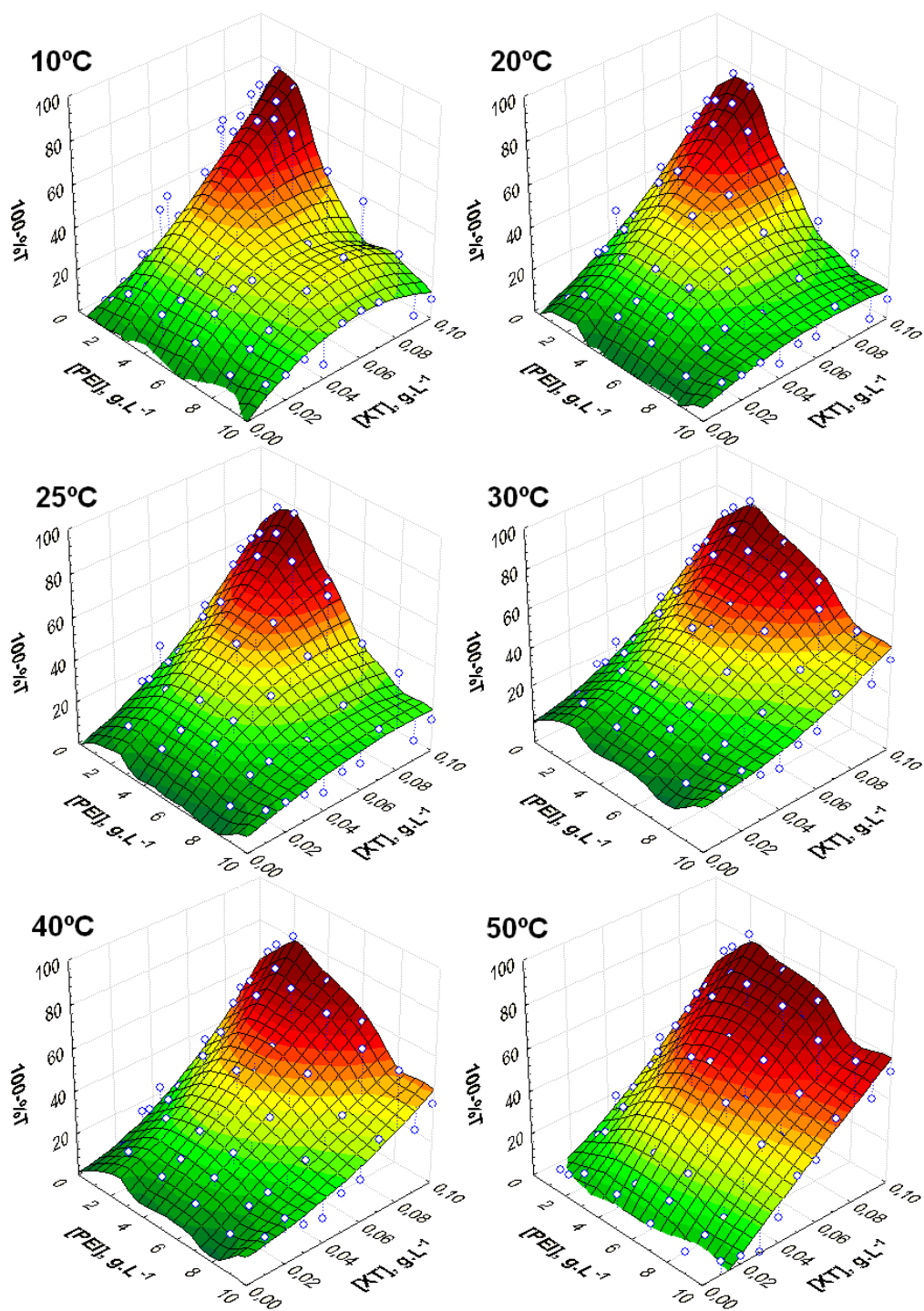


**Figura 19.** Espectro eletromagnético de 300 nm a 700 nm de misturas de  $0,03 \text{ g.L}^{-1}$  de xantana e diferentes concentrações de poli(etilenoimina) a  $10^\circ\text{C}$ .

Tendo em vista a inexistência de referências bibliográficas acerca da separação de fases em sistemas de xantana e PEI, inicialmente foi necessário estabelecer uma faixa de concentrações ideal para cada polímero. Para isso realizou-se o estudo turbidimétrico em sistemas contendo ambos os polímeros, com concentração de xantana entre  $0,01 \text{ g.L}^{-1}$  e  $0,10 \text{ g.L}^{-1}$  e concentração de PEI entre  $0,5 \text{ g.L}^{-1}$  e  $10 \text{ g.L}^{-1}$ .

A Fig. 20 mostra o perfil de turvamento para as misturas dos polieletrólitos, exibindo áreas vermelhas para composições turvas (em decorrência da segregação de fases) e áreas verdes para composições límpidas. Esta análise inicial do sistema possibilitou a indução de três informações:

1. O aumento da concentração de xantana tende a promover a segregação de fases;
2. O aumento da concentração de PEI tende a inibir a segregação de fases;
3. O aumento de temperatura tende a promover a segregação de fases.



**Figura 20.** Gráficos de superfície com 100 - %T em 360 nm em função da composição do sistema para seis diferentes temperaturas.

As duas primeiras informações decorrem da composição do sistema e do fato que o aumento da concentração de um polieletrólito, mantendo-se o regime diluído, deve aumentar



a interação entre eles. Uma vez que o PEI está em excesso em relação à xantana, as misturas com maior concentração de PEI mostraram uma ressolubilização do coacervado devido ao ganho de carga elétrica por este agregado molecular. A máxima concentração de xantana não mostrou aumento da transmitância, entretanto seria esperado que com um aumento da razão  $[XT]/[PEI]$  isto ocorresse.

A terceira informação obtida está em concordância com os resultados viscosimétricos e diz que as interações com o solvente são mais fracas que as interações entre os polímeros em altas temperaturas. Este tipo de comportamento é comum em sistemas aquosos de polímeros que apresentam interação do tipo ligação de hidrogênio com a água, como é o caso da xantana e do PEI. Os diagramas de fases de polímeros em água apresentam, normalmente, temperatura crítica inferior de solução,  $T_{ci}$ . O aumento da temperatura diminui a qualidade do solvente, pois o aumento do movimento térmico das moléculas enfraquece as interações polímero-solvente.<sup>2</sup> Há de se considerar, também, o fator cinético: o aumento da temperatura deve aumentar exponencialmente a frequência de colisões entre as cadeias dispersas na solução.

Além disso, a transição conformacional da xantana é outro fator a ser considerado. A ordenação em forma de estrutura helicoidal que o biopolímero exibe inicialmente é destruída pelo aumento da temperatura, de forma que sua estrutura passa a exibir espirais estendidas aleatórias.<sup>13</sup> Essa conformação desordenada, aparentemente torna os carboxilatos da xantana mais disponíveis para interagirem com as aminas do PEI, promovendo, assim, a interação entre os polieletrólitos e conseqüente segregação de fases.

A Fig. 21 mostra o diagrama de fase para o sistema XT-PEI, construído pelo critério de 65% de transmitância em 360 nm para caracterizar segregação de fases. Cada curva binodal denota as condições termodinâmicas para coacervar o sistema; na área sobre cada curva existem duas fases, ao passo que na área sob a curva a coacervação é termodinamicamente impedida. O sistema apresentou uma curva binodal típica de sistemas com temperatura crítica inferior de solução, como já era prevista pela Fig. 20, que também indica que o aumento de xantana aumenta a interação entre os polieletrólitos. Não foi possível determinar a temperatura crítica inferior de solução, pois a faixa de temperatura do solvente líquido a pressão atmosférica não foi suficientemente ampla para investigar a

dissolução do coacervado. Nota-se também que o processo de coacervação ocorre numa ampla faixa de concentração de PEI.



**Figura 21.** Diagrama pseudobinário da temperatura contra a concentração de poli(etilenoimina) para 0,08 g.L<sup>-1</sup> e 0,10 g.L<sup>-1</sup> de xantana.

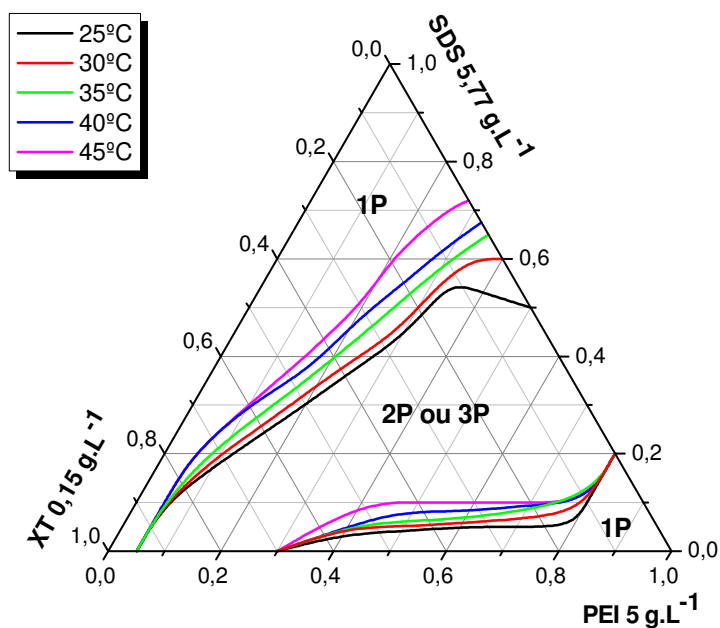
#### 4.2.2. Sistemas pseudoternários na ausência de NaCl

A Fig. 22 mostra um diagrama de fases triangular para misturas aquosas de xantana, PEI e SDS. A área entre as curvas denota as composições em que ocorre turvamento das soluções. Percebe-se que dois tipos de segregação de fases ocorrem: coacervação entre ambos os polieletrólitos e coacervação entre o polycation e o surfactante aniônico. A linha XT-SDS não indica nenhum tipo de associação que promova segregação de fases. Além disso, como as duas curvas binodais se fundiram em apenas uma região de segregação de fases é correto afirmar que há também a formação de um sistema invariante com três fases.

A linha PEI-SDS mostra que há segregação de fases em determinadas composições, formando coacervados do tipo polímero-micela. Pela comparação com os resultados de Bellettini<sup>33</sup>, esta associação começa antes mesmo da *cac*, e termina antes de atingir o *psp*.

Em sistemas contendo os três componentes não é possível delimitar a região característica de cada associação, porém percebe-se que a associação em baixas concentrações de SDS é comprometida em altas temperaturas, indo em direção contrária aos

dados obtidos para sistemas sem SDS. Uma possível explicação para este dado é a interação específica que ocorre entre o PEI e o SDS. O aumento da temperatura aumenta o valor da *cac*, de forma que a associação PEI-SDS ocorra em concentrações maiores de SDS.



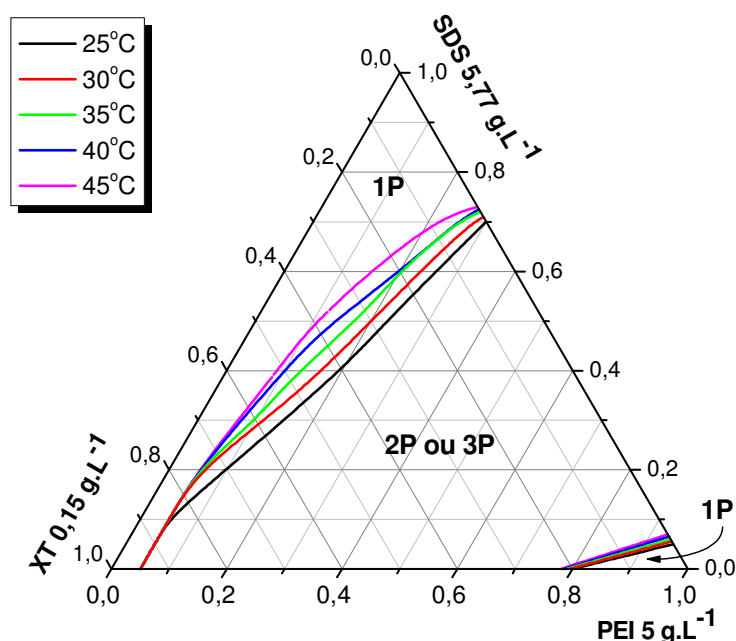
**Figura 22.** Diagrama de fases pseudoternário para misturas de xantana, poli(etilenoimina) e dodecil sulfato de sódio sob pressão atmosférica.

Além disso, a ocorrência de interação específica entre o PEI e o surfactante tem como consequência a neutralização parcial de cargas e possibilita a associação com a xantana em concentrações maiores de PEI.

A associação em sistemas com altas concentrações de SDS mostraram um comportamento semelhante aos sistemas na ausência de surfactante.

### 4.2.3. Sistemas pseudoternários na presença de NaCl

A Fig. 23 mostra um diagrama de fases triangular para misturas aquosas de xantana, PEI e SDS na presença de 10 mM de NaCl. Percebe-se que o aumento da força iônica aumenta efetivamente a coacervação das macromoléculas.

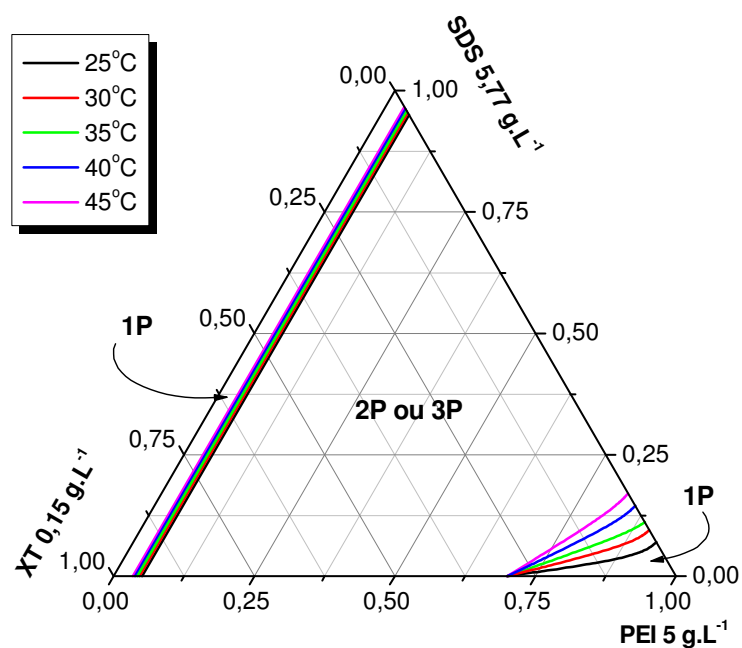


**Figura 23.** Diagrama de fases pseudoternário para misturas de xantana, poli(etilenoimina) e dodecil sulfato de sódio na presença de 10 mM de cloreto de sódio sob pressão atmosférica.

Este aumento se dá em função da redução do comprimento de Debye,  $\kappa^{-1}$ , da dupla camada elétrica dos coacervados. Sendo  $\kappa$  proporcional ao quadrado da força iônica,  $\kappa^{-1}$  diminui ao ser adicionado NaCl ao sistema XT-PEI-SDS. Os coacervados com carga residual têm menor repulsão eletrônica e tendem a coagular, pois as forças de van der Waals sobrepujam a repulsão eletrônica.

A Fig. 24 mostra um diagrama de fases triangular para misturas aquosas de xantana, PEI e SDS na presença de 100 mM de NaCl. Como pode ser observado a quantidade de sal é suficiente para coacervar praticamente todas as composições estudadas. Apenas a região

com excesso de PEI e área próxima à linha XT-SDS não mostraram turvamento. Esse resultado mostra que a xantana e SDS, por serem ambos aniônicos não se associam a ponto de formar coacervados.



**Figura 24.** Diagrama de fases pseudoternário para misturas de xantana, poli(etilenoimina) e dodecil sulfato de sódio na presença de 100 mM de cloreto de sódio sob pressão atmosférica.

## CAPÍTULO V

### CONCLUSÕES

Através da análise criteriosa de medidas turbidimétricas foi possível comprovar a auto-associação entre xantana e poli(etilenoimina) em solução aquosa. Os coacervados formados mostraram um comportamento característico de sistemas com temperatura crítica inferior de solução, corroborado pela viscosimetria. Observou-se que o excesso de PEI possibilita a redissolução dos coacervados pelo aparecimento de uma carga residual no agregado polimérico.

Introduzindo ao sistema o surfactante aniônico dodecil sulfato de sódio, a auto-associação deste com a poli(etilenoimina) é promovida. Estes coacervados mostraram uma solubilidade proporcional à temperatura quando em baixas concentrações de surfactante, evidenciando o início da interação específica PEI-SDS que induz à *cac*. Em altas concentrações de surfactante o aumento de temperatura promove a coacervação, mostrando que o coacervado PEI-SDS é fortemente influenciado por parâmetros do surfactante.

Observou-se, ainda, que a força iônica é outro parâmetro que pode ser manipulado para obter coacervados. O resultado mostrou que o aumento da força iônica forma coacervados estáveis na forma de coágulos, devido à contração da dupla camada elétrica.

Em suma, os resultados evidenciaram que a interação entre os polímeros é suficientemente forte para formar agregados macromoleculares. Estando aqui definidos alguns parâmetros para a formação destes agregados, e enfatizando a biocompatibilidade do material, as perspectivas para aplicações biológicas são promissoras.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Ubbink, J.; Burbidge, A.; Mezzenga, R. Food structure and functionality: a soft matter perspective. *Soft Matter*, 2008, 4, 1569-1581.
2. Hamley, I.W. *Introduction to soft matter: polymers, colloids, amphiphiles and liquid crystals*. Chichester: J. Wiley, 2000.
3. Kleman, M.; Lavrentovich, O.D. *Soft matter physics: an introduction*. New York: Springer, 2003.
4. Gompper, G.; Dhont, J.K.G.; Richter, D. A unified view of soft matter systems? *Eur. Phys. J.*, 2008, 26, 1-2.
5. Billmeyer, F.W. *Textbook of polymer science*. 3. ed. New York: J. Wiley, 1984.
6. Young, R.J. *Introduction to polymers*. London: Chapman and Hall, 1987.
7. Richards, E.G. *An introduction to physical properties of large molecules in solution*. Cambridge: Cambridge University Press, 1980.
8. Villetti, M.A. *Propriedades estáticas e dinâmicas dos polímeros naturais xantana, hialuronato de sódio e metilcelulose por espalhamento de luz e raio-x a baixos ângulos*. 2001. 132 f.. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
9. Borsali, R.; Nguyen, H.; Pecora, R. Small-angle neutron scattering and dynamic light scattering from a polyelectrolyte solution: DNA. *Macromolecules*, 1998, 31, 1548-1555.

10. Jansson, P.E.; Kenne, L.; Lindberg, B. Structure of the extracellular polysaccharide from *Xanthomonas campestris*. *Carbohydrate Research*, 1975, 45, 275-285.
11. Kaplan, D.L. *Biopolymers from renewable resources*. Berlin: Springer, 1998.
12. Bordi, F.; Cametti, C.; Paradossi, G. Conformational changes of xanthan in salt-free aqueous solutions: a low-frequency electrical conductivity study. *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, 7148-7154.
13. Jones, S.A., et al. Application of conductivity studies and polyelectrolyte theory to the conformation and order-disorder transition of xanthan polysaccharide. *Eur. Biophys. J.*, 1987, 15, 185-191.
14. Wang, H.; Wang, Y.; Yan, H. Binding of sodium dodecyl sulfate with linear and branched polyethyleneimines in aqueous solution at different pH values. *Langmuir*, 2006, 22, 1526-1533.
15. Winnik, M.; Bystryak, S.M. Interaction of pyrene-labeled poly(ethylene imine) with sodium dodecyl sulfate in aqueous solution. *Macromolecules*, 1999, 32, 624-632.
16. Mészáros, R., et al. Interaction of sodium dodecyl sulfate with polyethyleneimine: surfactant induced polymer solution colloid dispersion transition. *Langmuir*, 2003, 19, 609-615.
17. Nam, Y.S., et al. New micelle-like polymer aggregates made from PEI-PLGA diblock copolymers: micellar characteristics and cellular uptake. *Biomaterial*, 2003, 24, 2053-2059.
18. Schmitt, C., et al. Complex coacervation between  $\beta$ -lactoglobulin and acacia gum in aqueous medium. *Food hydrocolloids*, 1999, 13, 483-496.



19. Magnin, D., et al. Physicochemical and structural characterization of a polyionic matrix of interest in biotechnology, in the pharmaceutical and biomedical fields. *Carbohydrate polymers*, 2004, 55, 437-453.
20. Wang, Y.; Kimura, K.; Dubin, P.L. Polyelectrolyte-micelle coacervation: effects of micelle surface charge density, polymer molecular weight, and polymer/surfactant ratio. *Macromolecules*, 2000, 33, 3324-3331.
21. Singh, S.S., et al. Intermolecular complexation and phase separation in aqueous solutions of oppositely charged biopolymers. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2007, 41, 185-192.
22. Lee, J. Popov, Y.O.; Fredrickson, G.H. Complex coacervation: a field theoretic simulation study of polyelectrolyte complexation. *Condensed Matter*, 2008, 1-33.
23. Atkins, P. *Físico-química*. 7. Ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2003. 3v.
24. Barnes, G.T.; Gentle, I.R. *Interfacial science: an introduction*. New York: Oxford University Press, 2005.
25. Attwood, D; Florence. A.T. *Surfactant systems: their chemistry, pharmacy and biology*. London: Chapman and Hall, 1985.
26. Holmberg, K., et al. *Surfactants and polymers in aqueous solutions*. Chichester: J. Wiley, 2003.
27. Tadros, T.F. *Surfactants*. London: Academic Press, 1984.
28. Karsa, D.R. *Industrial applications of surfactants*. London: Royal Society of Chemistry, 1988.

29. Castellan, G.W. Físico-química. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1972. 1v.
30. Lucas, E.F.; Soares, B.G.; Monteiro, E. Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica. Rio de Janeiro: E-papers, 2001.
31. Teraoka, I. Polymer solutions: an introduction to physical properties. New York: J. Wiley, 2002.
32. Skoog, D.A.; Holler, F.J.; Nieman, T.A. Princípios de análise instrumental. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.
33. Bellettini, I.C. Caracterização de complexos supramoleculares entre um polímero e surfactantes em soluções aquosas diluídas. 2008. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal de Santa Catarina, Curso de Química, Florianópolis.