



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA - UFSC
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**ASSOCIAÇÃO DE MICELAS MISTAS DE SURFACTANTES
ANIÔNICOS COM O POLÍMERO HIDROFOBICAMENTE
MODIFICADO ETIL(HIDROXIETIL) CELULOSE (EHEC)**

ALEXANDRE GONÇALVES DAL-BÓ

ORIENTADOR

PROF. Dr. EDSON MINATTI

CO-ORIENTADOR

PROF. Dr. DINO ZANETTE

Florianópolis, 08 de fevereiro de 2007.

Alexandre Gonçalves Dal-Bó

**ASSOCIAÇÃO DE MICELAS MISTAS DE SURFACTANTES
ANIÔNICOS COM O POLÍMERO HIDROFOBICAMENTE
MODIFICADO ETIL(HIDROXIETIL)CELULOSE (EHEC)**

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, 08 de fevereiro de 2007.

Prof. Dr. Ademir Neves
Coordenador do Programa

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Edson Minatti
Orientador
(UFSC)

Prof. Dr. Nito Ângelo Debacher
(UFSC)

Prof. Dr. Dino Zanette
Co-orientador
(UFSC)

Prof. Dr. Sergio Duvoisin Jr.
(UNISUL)

Prof. Dr. José Carlos Gesser
(UFSC)

AGRADECIMENTOS

Ao orientador professor Dr. Edson Minatti e ao co-orientador professor Dr. Dino Zanette por toda dedicação, conhecimentos transmitidos e pela amizade adquirida ao longo do tempo.

Aos professores Nito A. Debacher, Sergio Duvoisin Jr. e José C. Gesser que participaram da Banca Examinadora.

Aos colegas e amigos dos laboratórios 205 e 305.

Aos colegas de Pós-Graduação.

Ao Jadir e a Graça pela amizade e serviços prestados.

A minha família por toda a confiança que foram em mim confinadas.

A minha querida namorada Emanuela Valério Mendes.

Aos meus amigos Ângelo Adolfo Ruzza “passarinho”, Arlindo Cristiano Felipe, Davi da Silva, Rogério Laus e Zé Luis.

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

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

A Deus.

Meu Muito Obrigado

LEMBRETES

(Carlos Drummond de Andrade)

*Se procurar bem, você acaba encontrando
não a explicação (duvidosa) da vida,
mas a poesia (inexplicável) da vida.*

Dedico esta Dissertação a três
pessoas muito especiais em
minha vida: minha namorada
Emanuela e meus pais Ari e
Neide; as maiores fontes de
felicidade nessa minha vida...

ÍNDICE GERAL

Índice de Figuras.....	VIII
Índice de Tabelas.....	XI
Abreviaturas.....	XII
Resumo.....	XV

Capítulo I

Introdução.....	1
1.1. Surfactantes.....	1
1.2. Micelas.....	4
1.3. Misturas de Surfactantes.....	7
1.4. Polímeros.....	9
1.5. Celulose.....	9
1.6. Soluções Diluídas e Semi-Diluídas de EHEC.....	13
1.7. Interação Polímero-Surfactante.....	14
1.8. Técnicas para Análise da Interação Polímero-Surfactante.....	19
1.8.1. Tensão superficial.....	19
1.8.2. Condutividade Elétrica e Concentração Micelar Crítica (<i>cmc</i>).....	21
1.8.3. Condutividade Elétrica de Complexos Polímero-Surfactante.....	22
1.8.4. Transmitância.....	23
1.8.5. Viscosidade.....	24
Relevâncias e Objetivos.....	26

Capítulo II

Parte Experimental.....	28
2.1. Materiais e Reagentes.....	28
2.2. Equipamentos e Métodos Utilizados.....	29

	VI
2.2.1. Método Turbidimétrico.....	29
2.2.2. Método Viscosimétrico.....	29
2.2.3. Método Tensiométrico.....	29
2.2.4. Método Condutivimétrico.....	30
2.2.5. Método Espectrofotométrico.....	30
Capítulo III	
Resultados e Discussões.....	31
3.1. Turbidimetria da EHEC.....	31
3.2. Determinação do Regime de Concentração da EHEC.....	32
3.3. Tensão Superficial.....	33
3.3.1. Tensão Superficial de Misturas de SDS e EHEC.....	33
3.3.2. Tensão Superficial de Misturas de SDoD e EHEC.....	35
3.3.3. Tensão Superficial de Misturas de SDS-SDoD e EHEC...	36
3.3.4. Adsorção na Interface.....	37
3.4. Condutividade Elétrica.....	38
3.4.1. Condutividade Elétrica de Misturas de SDS e SDoD na Ausência de EHEC.....	38
3.4.2. Grau de Ionização de Misturas de SDS e SDoD na Ausência de EHEC.....	42
3.4.3. Comportamento Ideal para Mistura SDS e SDoD na Ausência de EHEC.....	44
3.4.4. Condutividade Elétrica de Misturas de SDS e SDoD na Presença de EHEC.....	45
3.4.5. Comportamento Ideal para Mistura SDS e SDoD na Presença de EHEC.....	48

	VII
3.5. Medidas de <i>psp</i> Obtidas por Condutividade Elétrica e Tensão Superficial.....	50
3.6. Variação da Concentração do Polímero EHEC em Fração Molar Constante da Mistura SDS-SDoD.....	51
3.7. Transmitância.....	54
Capítulo IV	
Conclusões.....	59
Referências Bibliográficas.....	60

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Estrutura do surfactante (SDoD).	1
Figura 2.	Secção transversal de uma micela iônica esférica típica.	4
Figura 3.	Equilíbrio de formação de micelas em solução.	5
Figura 4.	Algumas técnicas utilizadas para determinação da <i>cmc</i> .	6
Figura 5.	Representação do modelo de Stigter para a estrutura micelar.	7
Figura 6.	Representação esquemática de uma solução contendo dois tipos de surfactantes.	8
Figura 7.	Estrutura da celulose in-natura e visualização das ligações de hidrogênio que mantêm as cadeias adjacentes juntas.	11
Figura 8.	Ilustração de reações típicas de obtenção de Éteres de celulose.	12
Figura 9.	Representações dos regimes de concentrações.	14
Figura 10.	Estrutura da etil(hidroxietil) celulose, EHEC.	16
Figura 11.	Viscosidade reduzida vs. [SDS] em presença de diferentes [EHEC].	17
Figura 12.	Modelo de associação EHEC-SDS proposto por interpretação de medidas de viscosidade.	17
Figura 13.	Curva de tensão superficial vs. [surf.] mostrando a <i>cmc</i> .	20
Figura 14.	Tensão superficial vs. Log da [surfactante] mostrando <i>cac</i> e <i>psp</i> na presença de polímero.	20
Figura 15.	Perfil de condutividade específica versus [surfactante] indicando a <i>cmc</i> e formação de micelas.	22
Figura 16.	Condutividade específica versus [surfactante] em presença de polímero.	23

Figura 17.	Perfil de viscosidade reduzida em função das concentrações diluídas de EHEC em 20 mM de tampão borato, pH 9.20.	32
Figura 18.	Tensão superficial do SDS na ausência e em presença de EHEC.	34
Figura 19.	Tensão superficial do SDoD na ausência e em presença de EHEC.	36
Figura 20.	Tensão superficial na presença de EHEC em função da [surf.] obtidos nas frações molares de SDS.	37
Figura 21.	Condutividade específica vs. [SDoD] na ausência de EHEC	40
Figura 22.	Condutividade específica vs. [SDS] na ausência de EHEC.	40
Figura 23.	Condutividade específica vs. [SDoD + SDS] na ausência de EHEC.	41
Figura 24.	Variação da <i>cmc</i> da mistura SDS-SDoD em função da fração molar de SDoD mostrando o comportamento ideal da mistura.	44
Figura 25.	Variação da composição monomérica das micelas mistas segundo a teoria da solução ideal em função da fração molar de SDoD.	45
Figura 26.	Condutividade específica em presença de 0,1% (m/v) de EHEC em 20 mM de tampão borato/NaOH, pH 9,2 a 25 ⁰ C em função da [surf.] obtidos para diferentes frações molares de SDS.	46
Figura 27.	Variação da <i>cac</i> da mistura SDS-SDoD em função da fração molar de SDoD em presença de 0,1% (m/v) de EHEC mostrando o comportamento ideal da mistura.	49
Figura 28.	Variação do <i>psp</i> da mistura SDS-SDoD, medidos por condutividade elétrica e por tensão superficial em função da fração molar de SDoD em 0,1 % (m/v) de EHEC.	50
Figura 29.	Variação do primeiro e segundo ponto de inflexão, <i>cac</i> e <i>psp</i> , em função da concentração de EHEC, obtidos para diferentes frações molares de SDoD medido por condutividade elétrica.	52
Figura 30.	Perfil de transmitância em presença de 0,1% (m/v) de EHEC em função da [surf.] obtido para fração molar fixa 0,50 de SDoD.	54

		X
Figura 31.	Medida de transmitância e condutividade elétrica em função da [SDS] em presença de 0,1% (m/v) de EHEC.	55
Figura 32.	Variação da <i>cac</i> da mistura SDS-SDoD com a fração molar de SDoD, em presença de 0,1% (m/v) de EHEC obtidos por transmitância.	56
Figura 33.	Medida de viscosidade reduzida e Transmitância <i>em função da</i> [SDS] na presença de 0,2% EHEC em ambos os perfis.	57
Figura 34.	Perfis de transmitância na ausência de EHEC em 20mM de tampão borato/NaOH, pH 9.20, a 25 °C em função da [surf.] obtidos para SDS e SDoD.	58

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.	Classificação e alguns exemplos de surfactantes.	3
Tabela 2.	Aplicações comerciais de éteres de celulose.	12
Tabela 3.	Grandeza e terminologia utilizadas na viscosimetria de soluções diluídas.	25
Tabela 4.	Parâmetros obtidos a partir dos perfis de tensão superficial para misturas SDS-SDoD em presença de 0,1% (m/v) de EHEC.	38
Tabela 5.	Parâmetros de micelização obtidos por condutividade elétrica para misturas de SDS e SDoD na ausência de EHEC.	43
Tabela 6.	Parâmetros de micelização obtidos por condutividade elétrica para misturas de SDS e SDoD em presença de EHEC.	48

ABREVIATURAS

EHEC	Etil(hidroxietyl) celulose
SDS	Dodecilsulfato de Sódio
SDoD	Dodecanoato de Sódio
SDeC	Decanoato de Sódio
Surf.	Surfactante
<i>cmc</i>	Concentração Micelar Crítica
<i>cac</i>	Concentração de Agregação Crítica
<i>psp</i>	Ponto de Saturação do Polímero
DoTAB	Brometo de Dodeciltrimetilamônio
CTAB	Brometo de Cetiltrimetilamônio
<i>cmc_A</i>	Concentração Micelar Crítica do Surfactante A
<i>cmc_B</i>	Concentração Micelar Crítica do Surfactante B
<i>cmc_{Exp}</i>	Concentração Micelar Crítica Experimental para uma Mistura de Surf.
<i>cmc_{Ideal}</i>	Concentração Micelar Crítica segundo a Teoria da Solução ideal
χ	Fração Molar
χ_A	Fração Molar do Surfactante A na Solução
χ_B	Fração Molar do Surfactante B na Solução
<i>x</i>	Fração de Monômeros do Surfactante na Micela
<i>x_A</i>	Fração de Monômeros do Surfactante A na Micela
<i>x_B</i>	Fração de Monômeros do Surfactante B na Micela
DS _{alquil}	Grau de substituição de grupos alquil
MS _{EO}	Grau de substituição molar de grupos óxido de etileno
vs.	Versus
MC	Metilcelulose
MHEC	Metil(hidroxietyl) celulose
MHPC	Metil(hidroxietyl) celulose
HEC	Hidroxietyl celulose
HPC	Hidroxietyl celulose
CMC	Carboximetil celulose

c^*	Concentração crítica (<i>overlap</i>)
$[\eta]$	Viscosidade intrínseca
\overline{M}_w	Massa molar ponderal média
N_A	Número de Avogadro
R_g	Raio de giro
R_h	Raio hidrodinâmico
A_2	Segundo coeficiente virial
γ	Tensão Superficial
PEO	Poli(óxido de etileno)
Γ	Excesso de surfactante na superfície
α	Grau de Ionização
Λ_m	Condutividade molar
SI	Sistema Internacional
Ω	Ohms
κ	Condutividade Específica
S_1	Coeficiente Angular do Perfil de Condutividade Específica vs. [surf] abaixo da <i>cmc</i> e/ou <i>cac</i> na presença de polímero
S_2	Coeficiente Angular do Perfil de Condutividade Específica vs. [surf] entre a <i>cac</i> e o <i>psp</i>
S_3	Coeficiente Angular do Perfil de Condutividade Específica vs. [surf] acima da <i>cmc</i> e/ou <i>psp</i> na presença de polímero
α_1	Grau de Ionização das Micelas (S_3/S_1)
α_2	Grau de Ionização dos Complexos Polímero-Surfactante (S_2/S_1)
P_0	Feixe de energia da Radiação Incidente
P	Feixe de energia da Radiação Emergente
T	Transmitância
η_{red}	Viscosidade Reduzida
[]	Concentração em mol.L ⁻¹
M	Molaridade
mM	Milimolar
BSA	Albumina do Soro Bovino

PVP	Poli(vinilpirrolidona)
λ	Condutância Equivalente
λ_{Na^+}	Condutância Equivalente do Íon Sódio
λ_{DS^-}	Condutância Equivalente do Íon Dodecilsulfato
λ_{DoD^-}	Condutância Equivalente do Íon Dodecanoato

RESUMO

As propriedades de misturas de etil(hidroxietil) celulose (EHEC) e dodecanoato de sódio (SDoD) em solução tampão borato/NaOH, pH 9,20, a 25,0⁰C, foram aqui investigadas por meio de medidas de tensão superficial, condutividade elétrica e transmitância. Experimentos paralelos com misturas de EHEC e dodecilsulfato de sódio (SDS) foram executados. Também foi investigada a formação de micelas mistas do SDoD com o SDS na ausência e em presença de EHEC e frações fixas da mistura de surfactantes variando a concentração de polímero.

Foram analisados parâmetros de associação obtidos a partir dos perfis de condutividade elétrica e tensão superficial como concentração micelar crítica (*cmc*), concentração de agregação crítica (*cac*), ponto de saturação do polímero (*psp*) e outras características como a inclinação nos perfis de condutividade específica *versus* [surfactante], o efeito da concentração do polímero nos parâmetros *cac* e *psp*. Em todas as frações, ambos os surfactantes interagem com o polímero, sendo a interação altamente influenciada pela composição dos agregados micelares, ou seja, pela fração de cada surfactante na mistura.

Foi estudado o efeito da concentração do polímero nos parâmetros *cac* e *psp* para reforçar que o processo de ligação dos surfactantes SDS e SDoD ao polímero é fortemente cooperativo e que a mistura formada pelos surfactantes SDS e SDoD define um sistema ideal. A transmitância, embora observe diferentes propriedades da solução, qualitativamente indica resultados idênticos àqueles que à técnica de viscosidade reduzida em função da [Surf.] tem apresentado, e também serviu como suporte para os valores de *cac* encontrados na condutividade elétrica e tensão superficial evidenciando que a mistura dos surfactantes SDS e SDoD comporta-se de forma ideal em presença de EHEC.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1.1. Surfactantes

Surfactantes é uma interessante classe de compostos amplamente estudada devido a grande aplicabilidade industrial e científica. Desempenha funções em muitos processos industriais, desde os mais simples, como lavagem de materiais até os mais sofisticados como em microeletrônica. Na área científica são muito utilizados como catalisadores de reações químicas (catálise micelar) entre várias outras aplicações. Tais desenvolvimentos deve-se à capacidade de modificações das propriedades físico-químicas que promovem quando em solução.

Os Surfactantes são agentes de superfície ativa (tensoativos), popularmente conhecidos como sabão e detergente. Eles são moléculas anfifílicas cujas estruturas moleculares caracterizam-se por apresentar, no mínimo, duas regiões distintas, uma parte hidrofílica (polar) que tem afinidade com a água e uma outra hidrofóbica (apolar) que tem afinidade com gorduras.¹⁻³ Como consequência destas características, algumas destas substâncias atuam como agentes emulsificantes, dispersantes e/ou solubilizantes.

O dodecanoato de sódio (SDoD) (Figura 1), exemplifica as características ambíguas da estrutura molecular típicas de compostos tensoativos. Apresenta uma longa cadeia alquílica, praticamente insolúvel em água, ligada covalentemente a o grupo iônico carboxilato.

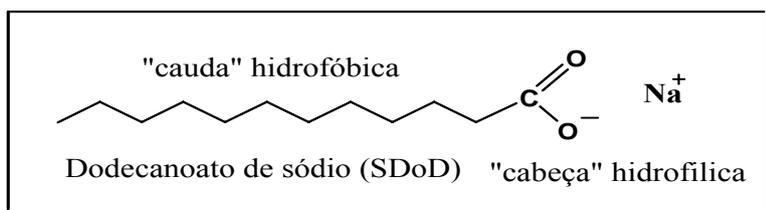


Figura 1. Estrutura do surfactante (SDoD).

Os surfactantes têm a capacidade e a tendência de adsorverem-se em interfaces ar-água, óleo-água, em polímeros produzindo estruturas ordenadas e em sólidos conferindo melhoramento de propriedades de materiais para fins práticos e industriais. Assim, em muitas formulações de produtos comerciais estão presentes diferentes tipos de interfaces. Exemplos familiares são as tintas a base de água, detergentes e materiais de limpeza. Sob o ponto de vista coloidal, eles formam sistemas estruturalmente complicados porque podem conter em equilíbrio ambas as interfaces, sólido-líquida (quando tem partículas de pigmento dispersas) e líquido-líquida (látex). De qualquer forma, a tendência em acumular-se em interfaces é a propriedade fundamental dos surfactantes.⁴

Nas últimas décadas, o uso de tensoativos teve um aumento significativo em praticamente todos os campos da Química Analítica, devido a suas características em modificar diferentes propriedades reacionais associadas aos crescentes emprego destes compostos nos mais variados produtos de forma natural ou sintética.⁵

Assim, agregados formados por surfactantes tais como micelas, vesículas, monocamadas e complexos polímero-surfactante são amplamente estudados porque possuem interfaces anisotrópicas que separam uma região aquosa, portanto hidrofílica, de uma região hidrofóbica cujas características são tipicamente de um óleo. O relevante aspecto destas interfaces é de que elas podem controlar propriedades físicas e induzir mudanças de reatividade química e biológica. Estes sistemas têm sido usados com frequência para mimetizar reações química-biológicas uma vez que, essencialmente *in vivo*, as reações ocorrem em interfaces, e eles constituem sistemas menos complexos do que membranas biológicas.⁶

Os surfactantes são classificados conforme a natureza do grupo hidrofílico em:

- a) **Catiônicos:** Possuem a parte hidrofílica da molécula constituída por um átomo ou grupo carregado positivamente.
- b) **Aniônicos:** Apresentam na parte hidrofílica da molécula um átomo ou grupo carregado negativamente.

- c) **Zwitteriônicos:** A classe mais conhecida possui grupamentos com características ácidas ou básicas e passam a ter o comportamento aniônico ou catiônico dependendo do pH do meio.
- d) **Não-iônicos:** Caracterizam-se por ter uma estrutura polar que interage fortemente com a água, principalmente por ligações de hidrogênio.

Alguns exemplos de surfactantes, classificados de acordo com o grupo polar, podem ser vistos na Tabela 1.

Tabela 1. Classificação e alguns exemplos de surfactantes.

Surfactante	Fórmula	Classificação
Brometo de dodeciltri-Metilamônio (DoTAB)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$	Catiônico
Brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$	Catiônico
Dodecilsulfato de sódio (SDS)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4\text{Na}^+$	Aniônico
Decanoato de sódio (SDeC)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COO}^-\text{Na}^+$	Aniônico
Propionato de N-alkil-N,N-dimetil-β-alkilamônio	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$	Zwitteriônico
N-dodecil-N,N-dimetil-betaína	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^-$	Zwitteriônico
Óxido de dodecil dimetilamina	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{N}\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{matrix} \rightarrow \text{O}$	Não-iônico
N-aquilfenol-m-polioxiétileno	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$	Não-iônico

1.2. Micelas

As moléculas de surfactante podem associarem-se formando uma variedade de possíveis nano-estruturas dependendo da estrutura molecular, da concentração e da composição do sistema.⁷ A Figura 2 mostra uma secção transversal de uma micela iônica esférica formada em meio aquoso.

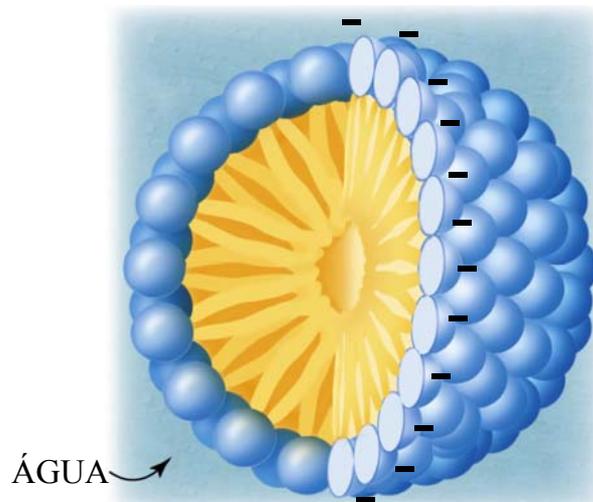


Figura 2. Secção transversal de uma micela iônica esférica típica.⁸

Micelas são agregados tipicamente coloidais nano-estruturadas. Em solução diluída, os surfactantes iônicos atuam como eletrólitos fortes, porém, com o aumento da concentração, observa-se bruscas mudanças de propriedades físicas da solução. Esta concentração é definida como *concentração micelar crítica (cmc)*.^{1,5} Assim, a *cmc* pode ser definida como a concentração máxima na qual o monômero é solúvel. A partir, desta concentração os monômeros rearranjam-se espontaneamente de tal forma que adquirem uma conformação termodinâmica estável e solúvel (Fig. 3).^{1,2,5,7,9} Este fenômeno deve-se à ação do efeito hidrofóbico, isto é, à alta organização das moléculas de água que promovem a auto-associação das caudas hidrofóbicas dos monômeros e, em consequência, a formação dos agregados.¹⁰ Assim, micelas são agregados coloidais formados por moléculas de surfactantes em equilíbrio com seus monômeros resultando em conformações termodinamicamente estáveis.⁹

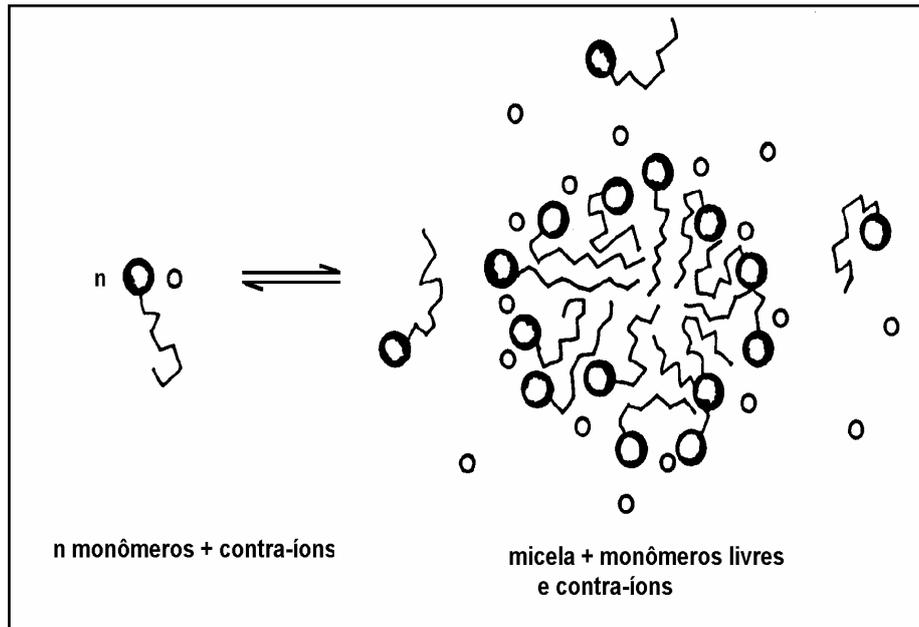


Figura 3. Equilíbrio de formação de micelas em solução.

A *cmc* é, portanto, a menor concentração de surfactante na qual as micelas se formam. Em contrapartida, a *cmc* é também vista como a solubilidade máxima em água do monômero. Os valores da *cmc* dependem da hidrofobicidade da cadeia hidrocarbônica, da carga do surfactante, da natureza da cabeça polar, do contra-íon, e do tipo de concentração do eletrólito adicionado. Depende ainda da temperatura, pressão e da concentração de aditivos iônicos e moleculares.^{11,12} O número de monômeros de surfactante que se agregam para formar as micelas é chamado de *número de agregação*.

As micelas iônicas são globulares ou esféricas, quando em baixas concentrações de sais e do surfactante, mas elas tornam-se semelhantes a bastões em altas concentrações de sal e do surfactante. A transição entre as formas é uma característica de micelas iônicas tanto de surfactantes aniônicos como catiônicos.⁷

A formação de micelas pode ser detectada através de medidas da variação de propriedades físicas em função da concentração do surfactante. As propriedades mais utilizadas são tensão superficial, condutividade elétrica, espalhamento de luz, pH, pressão osmótica e solubilidade. A Figura 4 mostra um conjunto de gráficos característicos de propriedades físicas usualmente utilizadas para determinar a *cmc*.

É importante salientar que a mudança de uma determinada grandeza física na *cmc*, ocorre em uma faixa de concentração, mas é definida por um ponto do gráfico, conforme a técnica aplicada para defini-lo (Figura 4).

Para surfactantes iônicos, a *cmc* decresce por um fator de dois por grupo metilênico enquanto que, a dos não-iônicos decresce por fator de três. Em geral, os não-iônicos têm valores de *cmc* proporcionalmente menores do que os iônicos porque são menos solúveis em água.

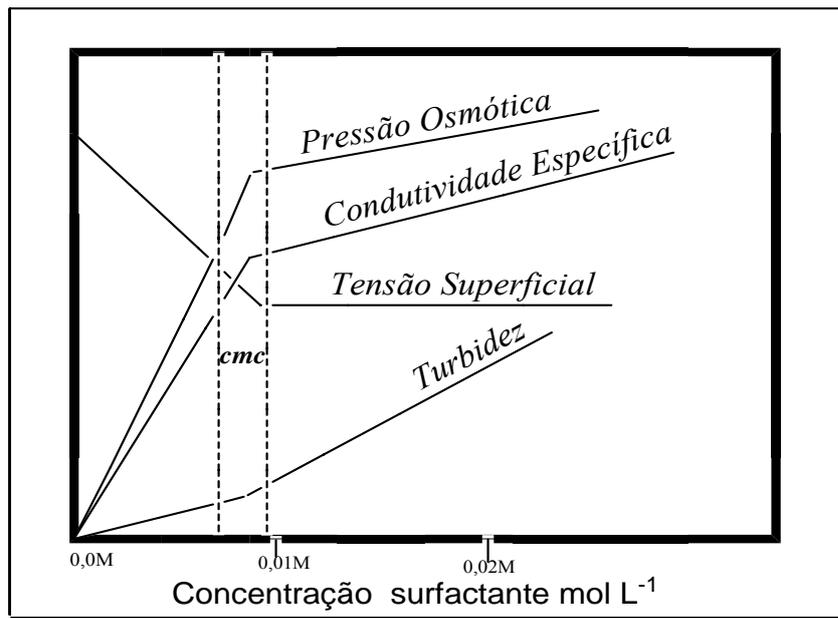


Figura 4. Algumas técnicas utilizadas para determinação da *cmc*.

Diversos são os modelos que descrevem a estrutura e o comportamento de micelas. Dentre os mais aceitos destaca-se o modelo de Stigter (Figura 5). No modelo, os monômeros organizam-se em forma esférica, onde todas as porções hidrofóbicas do surfactante estão voltadas para o centro, formando o núcleo, e os grupamentos hidrofílicos na superfície da esfera formando uma interface com a água. O diâmetro do núcleo micelar varia com o tamanho da cauda do surfactante. Para o SDS é cerca de 3,6 nm.^{1,5,13} A camada de Stern é formada pelas cabeças iônicas do surfactante e seus respectivos (1-a)n contra-íons não dissociados. A camada de Stern compreende a parte compacta da dupla camada elétrica que circunda a superfície externa da esfera micelar. A camada de Gouy-Chapman seria a camada mais difusa que contém os contra-íons remanescentes distribuídos, conforme o potencial iônico da superfície, até a água.¹³

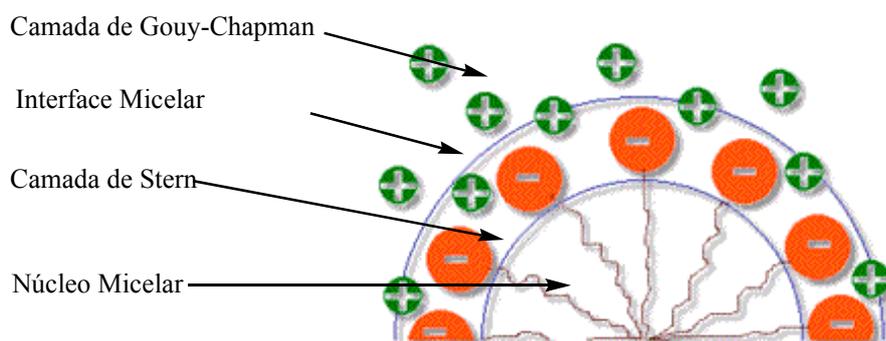


Figura 5. Representação do modelo de Stigter de estrutura micelar.¹³

1.3. Misturas de Surfactantes

Misturas de surfactantes são encontradas em diversas aplicações práticas. Dentre elas, destacam-se a área de cosméticos, a qual utiliza tal benefício da mistura em prol da qualidade do produto final. Essas misturas podem ter duas origens: primeiro, podem surgir durante o processo de fabricação do surfactante, uma vez que a obtenção destes compostos isomericamente puros encarece o processo de produção. Segundo esta mistura pode ser feita intencionalmente a fim de se obter um melhor resultado para um determinado fim, uma vez que uma mistura de uma determinada quantidade de surfactantes, que apresentam desempenho individual equivalente, pode ser tão efetiva do que seria se usasse o triplo da mesma quantidade dos surfactantes individuais. Tal efeito é denominado de sinergia.¹⁴⁻¹⁷

Uma solução contendo mistura de surfactante é esquematicamente ilustrada na Figura 6, onde os componentes são indicados por círculos de cores diferentes, representando o grupo polar. A Figura 6 mostra uma micela mista, uma monocamada na interface ar-solução e uma bicamada na interface sólido-solução. A distribuição de cada surfactante na fase micelar e na fase monomérica depende da estrutura dos surfactantes presentes, bem como, da composição total da solução. Uma vez que a composição da fase micelar e monomérica é crucial para o comportamento do sistema, a habilidade para se prever a composição do sistema, dada à composição total da solução, é de fundamental importância.⁷

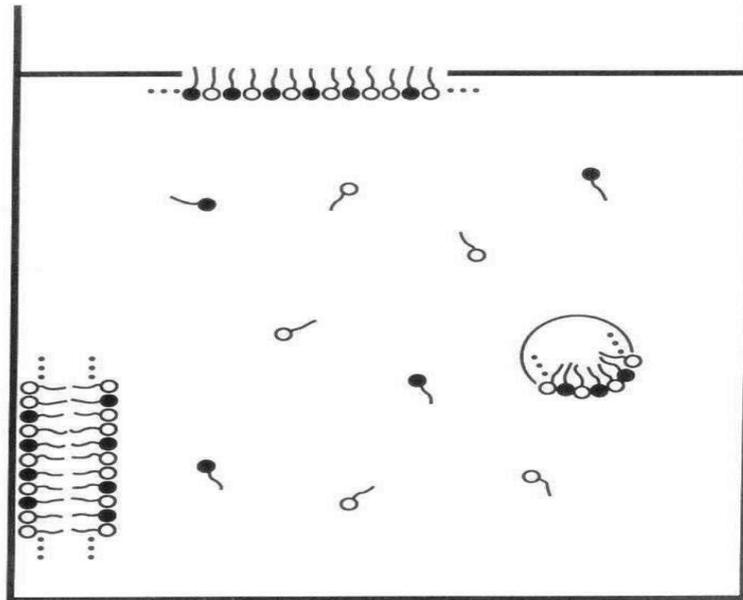


Figura 6. Representação esquemática de uma solução contendo dois tipos de surfactantes. As cores diferentes representam grupos polares diferentes.⁷

Misturas de surfactantes que pertencem à mesma classe *hidrofílica* e *hidrofóbica* possuem propriedades que podem ser previstas a partir de propriedades dos componentes individuais. Tal mistura é chamada de *sistema ideal*. Considerando a micela como uma “fase condensada” em equilíbrio com seu monômero dissociado, considerado a “fase gasosa”, a *cmc* é considerada a pressão de vapor do sistema, sendo este tratamento chamado de *modelo da pseudofase*.¹⁸

Numa mistura binária formada pelos surfactantes A e B, a *cmc* da mistura de um sistema ideal pode ser determinada pela fração molar de um dos componentes da mistura (χ) e a *cmc* dos surfactantes individuais, conforme mostra a Equação.1.

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

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 χ_A e χ_B é a fração molar do surfactante A e B respectivamente na solução.

A Equação 2 pode ser usada para estimar a composição das micelas mistas que seguem a teoria da solução ideal. O parâmetro x_A refere-se a fração de monômeros do surfactante A na micela.

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

1.4. Polímeros

O primeiro contato do homem com os polímeros deu-se através de materiais resinosos e graxas extraídas ou refinadas, durante a antigüidade, pelos os egípcios e romanos que usavam esses elementos para carimbar, colar documentos e vedar vasilhames. O termo polímero foi apresentado pela primeira vez em 1832 para designar compostos de pesos moleculares múltiplos.^{19, 20}

A palavra polímero origina-se do grego *poli* (muitos) e *mero* (unidade de repetição). Assim, um polímero é uma macromolécula composta por muitas (dezenas de milhares) unidades de repetição denominadas *meros*, ligados por ligação covalente. Se somente uma espécie de monômero está presente na estrutura do polímero, este é chamado de *homopolímero*. Se espécies diferentes de monômeros são empregadas, o polímero recebe a denominação de *copolímero*.¹³

Dependendo do tipo do monômero (estrutura química), do número médio de *meros* por cadeia e do tipo de ligação covalente, podemos dividir os polímeros em três grandes classes: Plásticos, Borracha e Fibras.^{19, 20}

1.5. Celulose

A celulose é o principal material estrutural das plantas, constitui o polímero mais abundante naturalmente. Tem-se estimado que por fotossíntese 10^{11} a 10^{12} toneladas sejam sintetizadas anualmente dentre muitas formas puras.²¹ A celulose é uma substância fibrosa, resistente e insolúvel na água, encontrada na parede celular protetiva das plantas, particularmente de hastes, caules, troncos, palhas, folhas de

milho e em todas as partes lenhosas dos tecidos vegetais.^{21, 22} A madeira é composta principalmente por celulose e outras substâncias poliméricas; o algodão puro é formado em 95,0% de celulose. Celulose é homopolissacarídeo linear não ramificado de 10.000 ou mais unidades de D-glicose unidas por ligações glicosídicas do tipo 1→4; isto a torna muito semelhante a amilose e às cadeias principais do glicogênio, fazendo da celulose uma molécula rígida e longa. Entretanto há uma diferença muito importante na celulose, às ligações 1→4 têm a configuração β , enquanto no glicogênio, na amilose e na amilopectina as ligações são do tipo α . Esta diferença aparentemente sem importância entre as estruturas de celulose e da amilose resulta em estruturas poliméricas com propriedades muito diferentes. Devido a geometria de suas ligações α (1→4) as cadeias principais de D-glicose no glicogênio e no amido tendem assumir uma conformação enrolada em hélice que favorece a formação de grânulos densos, como observado em muitas células vegetais e animais. Já para celulose que são unidas por ligações glicosídicas β (1→4) assumem conformação alongada e agregam-se lado a lado formando fibrilas insolúveis. As ligações α do glicogênio do amido são rapidamente hidrolisadas pela α -amilase intestinal dos vertebrados e a glicose assim formada é absorvida e utilizada como combustível rico em energia, por outro lado na celulose por apresentar ligações β não são hidrolisadas pela α -amilase.^{21, 22}

Atualmente, a celulose é um dos polímeros mais utilizados pela indústria em diversos processos, como na da fabricação de papel, de explosivos, de acetato de celulose (tecidos) e na fabricação de filmes fotográficos.²¹⁻²⁴

A razão prática e comercial do uso provém do fato de ser naturalmente abundante e de baixo custo. De outro lado, a celulose natural é insolúvel em água, devido às grandes regiões cristalinas formadas *via* ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxilas que estão em *cadeias poliméricas* diferentes, como pode ser observada na Figura 7. Por isso, a amplitude de seu uso fica limitada considerando que a maioria dos processos e materiais comerciais é formulada em meio aquoso.²¹⁻²³

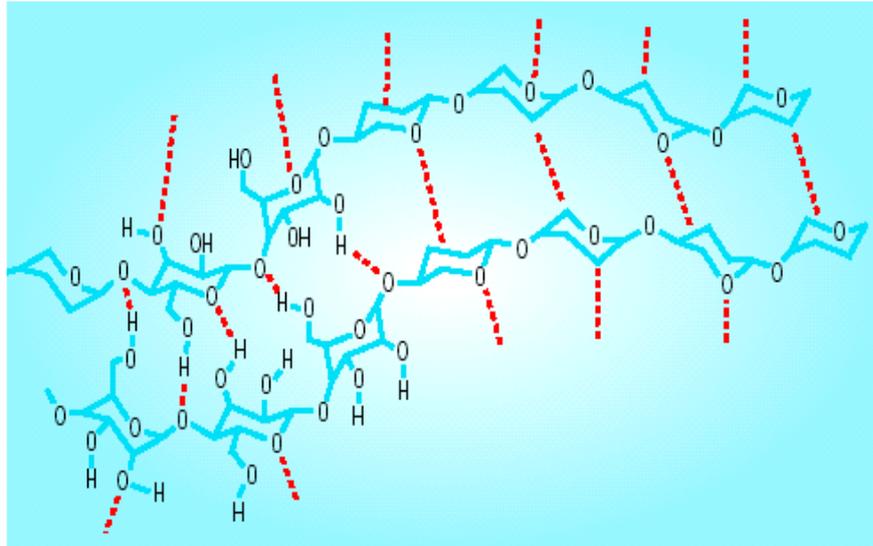


Figura 7. Estrutura da celulose in natura e visualização das ligações de hidrogênio que mantêm as cadeias adjacentes juntas.²⁵

Para adapta-lá às condições aquosas e melhora sua aplicabilidade comercial a solução é modificações químicas (Figura 8). Um caminho bastante utilizado é a introdução de substituintes *hidroxietil* e *etil* às cadeias da celulose. Este processo é utilizado pela Akzo Nobel Surface Chemistry AB, Suécia. Basicamente, consiste em atacar a celulose *in natura* com NaOH para formação de grupos alcóxidos e, com isso, as cadeias do polímero são forçadas a expandir-se ocorrendo, assim, a diminuição das regiões cristalinas. Em consequência desta modificação química, a celulose torna-se solúvel em água. Então, adiciona-se óxido de etileno e após, cloreto de etila sob alta pressão e temperatura, resultando numa celulose solúvel em água, resistente a ataques enzimáticos, químicos e com atividade superficial.

O grau de substituição, assim como o tipo e o tamanho dos substituintes, influenciam nas propriedades do éter de celulose em solução, tais como solubilidade, atividade na superfície e viscosidade.

DS_{alquil} e MS_{EO} definem o grau de substituição, onde DS_{alquil} é o número médio de substituintes alquil por a unidade de anidroglicose e MS_{EO} , por outro lado, é o número médio de substituintes do óxido do etileno por a unidade do anidroglicose.

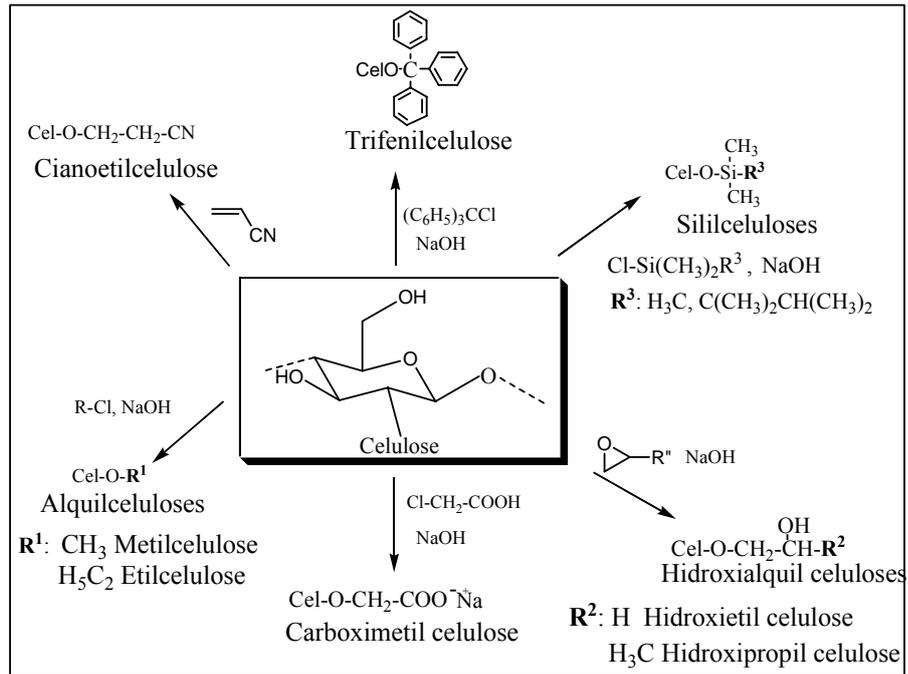


Figura 8. Ilustração de reações típicas de obtenção de Éteres de celulose.²¹

A abundância na disponibilidade, eficiência econômica, manipulação fácil, aplicação variada, baixa toxicidade, são algumas das razões de seu uso elevado. Uso de celuloses modificadas, mundialmente, espande-se, e as aplicações podem ser visualizadas na Tabela 2.²¹

Tabela 2. Aplicações comerciais de éteres de celulose.²¹

Aplicações	Tipos de Éteres de Celulose ^a						
	MC	MHEC	MHPC	EHEC	HEC	HPC	CMC
Adesivos, cola de papel		++	++	++			++
Tintas, Revestimentos		++	++	++	++		++
Compostos Cerâmicos			++				++
Perfuração, Mineração						++	
Filmes	++				++	++	++
Papel		++			++		
Agricultura	++				++		++
Indústria de Alimentos	++		++				++
Indústria de Tabaco	++		++	++	++		++
Indústria Farmacêutica	++		++	++		++	++
Detergentes		++	++		++		++
Cosméticos	++		++	++	++		++

^aMC, metilcelulose; MHEC, metil(hidroxietil) celulose; MHPC, metil(hidroxipropil) celulose; EHEC, etil(hidroxietil) celulose; HEC, hidroxietil celulose; HPC, hidroxipropil celulose; CMC, carboximetil celulose.

1.6. Soluções Diluídas e Semi-Diluídas de EHEC

De acordo com a literatura, existem três regimes dinâmicos de concentração para uma solução polimérica: diluído e semi-diluído, Figura 9. Basicamente, a diferença entre os regimes está relacionada às interações das macromoléculas em solução.²⁶

Pode-se definir o regime diluído como sendo a concentração na qual a probabilidade de existir interação entre as macromoléculas em solução é muito pequena. Por sua vez, na transição deste regime para soluções mais concentradas, nas quais ocorre interpenetração dos novos poliméricos, o sistema passa por uma concentração intermediária, denominada concentração crítica (c^*), dependente da massa molecular do polímero.²⁶

Não existe apenas uma definição para se obter c^* ; sendo assim, os valores calculados podem diferir até por um fator de 10, em função da fórmula empregada.²⁹

$$C_{[\eta]}^* = \frac{1}{[\eta]} \quad (3)$$

$$C_{R_g}^* = \frac{3\overline{M}_w}{4\pi N_A R_g^3} \quad (4)$$

$$C_{R_h}^* = \frac{3\overline{M}_w}{4\pi N_A R_h^3} \quad (5)$$

$$C_{A_2}^* = \frac{1}{A_2 \overline{M}_w} \quad (6)$$

A equação (3) relaciona-se à viscosidade intrínseca $[\eta]$. Nas duas equações posteriores (4) e (5), os novos poliméricos são considerados como sendo esferas equivalentes, sendo \overline{M}_w a massa molar ponderal média, N_A , o número de Avogadro, R_g , o raio de giro e R_h , o raio hidrodinâmico; já para a equação (6), a c^* pode ser determinada a partir do segundo coeficiente virial (A_2), conhecendo-se a massa molar ponderal média do polímero.²⁶

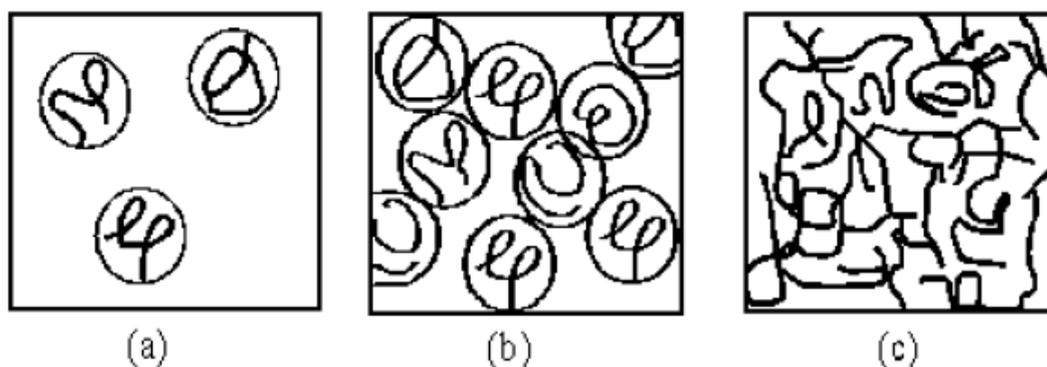


Figura 9. Representações dos regimes de concentrações: (a) regime diluído; (b) transição entre o regime diluído e semi-diluído; (c) regime semi-diluído.²⁶

1.7. Interação Polímero-Surfactante

Nas últimas décadas, a interação entre surfactantes iônicos e polímeros neutros hidrossolúveis tem sido tema de intensa investigação com finalidade de identificar em solução as propriedades físicas acompanhadas de possíveis mecanismos que interpretem a associação dos surfactantes ao polímero.²⁷⁻³⁴

Surfactantes aniônicos associam-se, fortemente, com polímeros e, geralmente, o fenômeno inicia em concentrações menores do que quando na ausência do polímero. A associação é vista como sendo um fenômeno induzido pelo polímero.^{30,35-38} Polímeros e surfactantes, em solução aquosa, associam-se para formar complexos termodinamicamente estáveis, com propriedades físico-químicas diferentes daquelas observadas em soluções micelares.³⁹

É de compreensão geral que a formação de micro-superfícies de agregados que contêm anfífilicos é induzida primeiramente por efeitos hidrofóbicos dos componentes. A organização de componentes no sítio ativo de enzimas, ligação e organização local em superfícies de membranas biológicas, por exemplo, dependem das interações específicas entre íons, moléculas e estas superfícies. O conhecimento da composição e das propriedades micro-interfaciais tem trazido, já no passado, entendimento e explicação de como surfactantes ou outro anfílico controlam a velocidade de reações químicas e a distribuição quantitativa de produtos.^{38, 40}

O estudo da formação de complexos entre polímeros e surfactantes encontra particular interesse na área da pesquisa acadêmica, uma vez que é um modelo

mimético das associações e interações que acontecem *in vivo* entre proteínas e membranas celulares.

À parte do interesse no uso como modelo de sistemas biológicos, a indústria tem uma ampla aplicação de produtos comerciais onde polímeros e surfactantes estão misturados para conferir propriedades adequadas de inúmeras formulações. Assim, recentemente, as pesquisas têm focado os aspectos moleculares da interação para entender diagramas de fase e as propriedades reológicas.^{37, 38} A mais ampla aplicação industrial é, sem dúvida, em emulsões de modo em geral, estendendo-se em importantes áreas como em alimentos, tintas, cosméticos, têxteis e em microemulsões como veículo para dissolver componentes com diferentes solubilidades e até para recuperação terciária de petróleo.^{37, 41}

Estes efeitos, resultados da combinação de polímero e surfactante, são sinérgicos, isto é, os dois componentes associados conferem aprimoramento de propriedades para uso comercial. Por exemplo, a mistura promove a diminuição da concentração micelar crítica quando comparada com o valor para o surfactante puro. Neste caso, é possível preparar formulações em concentrações menores resultando, por conseguinte, em redução da quantidade de surfactante mínima necessária para sua operacionalidade e com melhoramento prático de formulações. Como outro exemplo, em formulações com polímeros solúveis em água, corantes e/ou aditivos, no entanto insolúveis em água, podem ser usados quando em presença de surfactante porque o complexo formado por ambos tem propriedades semelhantes às micelas aquosas do surfactante, que são amplamente conhecidas que dissolvem substâncias insolúveis em água.

Em razão de vários fatores a interação entre surfactantes iônicos, e polímeros não-iônicos hidrossolúveis tem recebido especial atenção por causa das características reológicas e decorrentes aplicações em processos industriais. Questionamentos são feitos com relação à natureza da estabilidade da interação entre o surfactante e o polímero. A mais “popular” interpretação refere-se ao caráter hidrofóbico, tanto do surfactante como de seções da cadeia polimérica. Sabe-se, no entanto, que somente hidrofobicidade não abrange todos casos, embora a literatura tem, recentemente, relata diferentes modificações estruturais para deixar surfactantes e

polímeros com caráter cada vez mais hidrofóbico e, assim, explorar as conseqüências.²⁹

A partir de um grande número investigado entre aqueles polímeros não-iônicos derivados da celulose, sem dúvida, a celulose hidrofobicamente modificada, EHEC, é a mais relevante e estudada para o controle reológico em formulações de cosméticos e em tintas a base de água. A estrutura da etil(hidroxi)etil celulose é ilustrada na Figura 10. A interação da EHEC com surfactantes aniônicos como o SDS, tem sido extensivamente estudada; é governada por intrincadas forças entre as cadeias e segmentos, agregação entre as cadeias e por forças eletrostáticas.^{29,39-44}

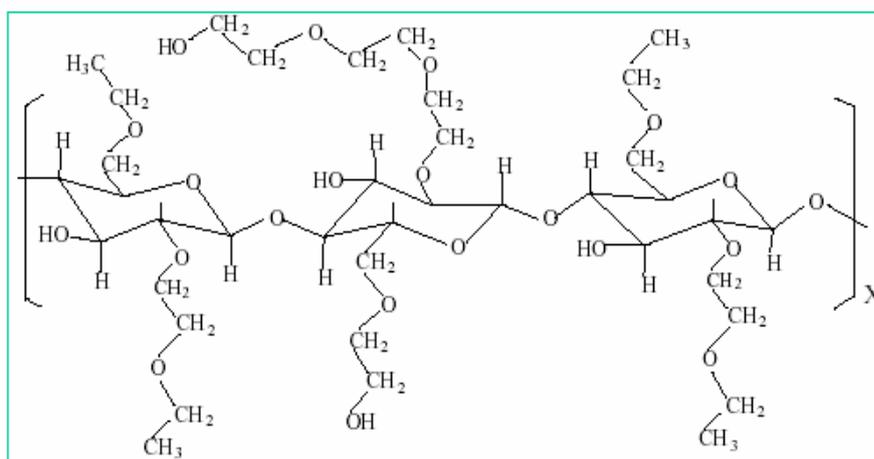


Figura 10. Estrutura da etil(hidroxi)etil celulose, EHEC, $\bar{M}_w \approx 330.000 \text{ g/mol}$, Bermocoll E 230 FQ da Akzo Nobel Surface Chemistry AB, Suécia.

A EHEC tem sido alvo de muitos estudos reológicos, principalmente, usando técnicas de viscosidade. A peculiaridade é a de apresentar efeito reológicos sinérgicos, quando complexado com surfactantes, ocorrendo em concentrações de surfactante relativamente baixas. Um exemplo é apresentado na Figura 11. Nota-se que entre 2-6 mM de SDS, a viscosidade aumentada drasticamente e, após, gradativamente diminui.⁴³

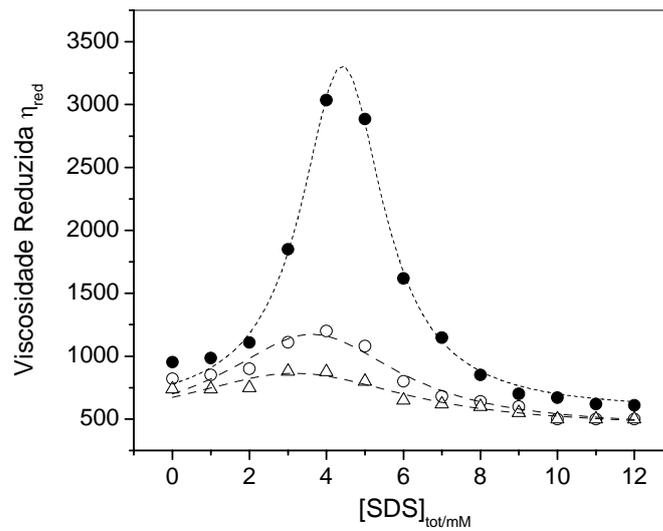


Figura 11. Viscosidade reduzida vs. $[SDS]$ em presença de \bullet 0,25%, \circ 0,20% e Δ 0,1% de EHEC.⁴³

O modelo estrutural dos complexos EHEC-SDS sugerido, está fundamentado em medidas de viscosidade e outras propriedades viscoelásticas de soluções. Viscosidade e outras propriedades, já foram medidas em função das concentrações do polímero e do SDS em várias temperaturas.^{43, 45}

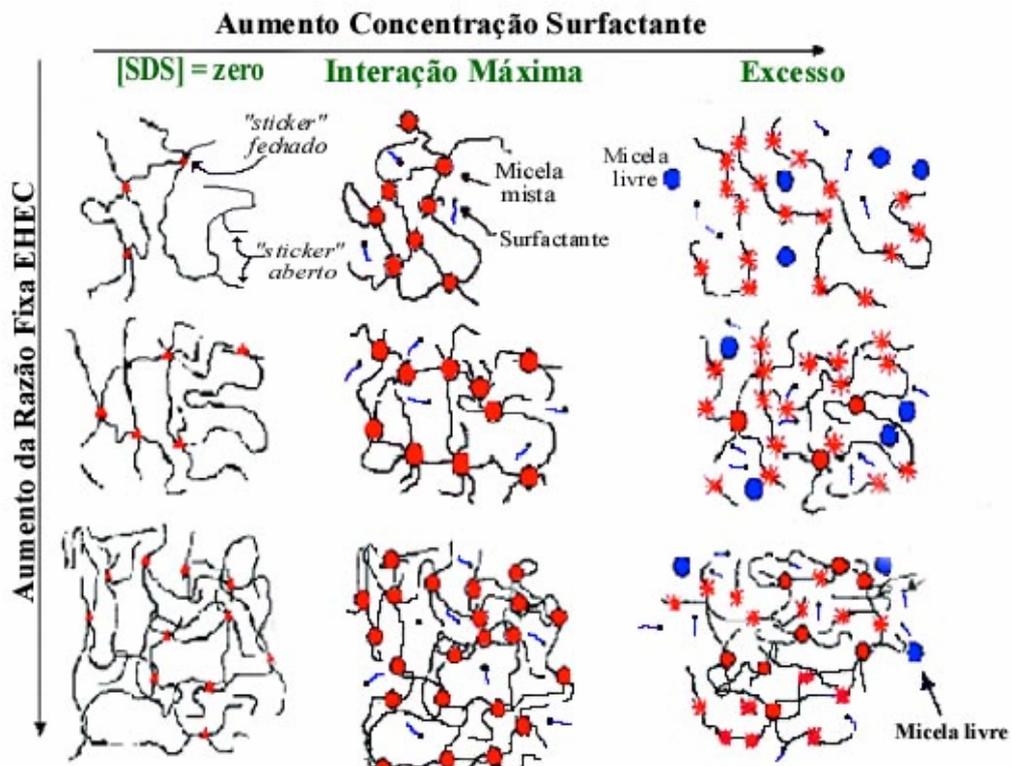


Figura 12. Modelo de associação EHEC-SDS interpretada por viscosidade.⁴⁵

A interpretação estrutural da formação e modificação dos complexos EHEC-SDS induzidas pelos efeitos das concentrações de polímero e do surfactante assim são descritas:

(i) Na ausência de surfactante. Os domínios hidrofóbicos da cadeia polimérica (Figura 12) são responsáveis por formar grupos associados entre as cadeias formando microdomínios hidrofóbicos. Na prática, são responsáveis na contribuição das propriedades dinâmicas e reológicas das soluções. Estas associações podem acontecer intramolecularmente e neste caso o efeito sobre as propriedades da solução é o da diminuição da viscosidade. Quando a associação ocorre entre moléculas forma, em solução, uma rede “mais rígida” que aumenta com o aumento da concentração de EHEC.⁴⁵ Este último fato justifica o aumento da viscosidade em baixas concentrações de SDS (Figura 11).⁴³

(ii) Adição de SDS. Acima da concentração de agregação crítica (*cac*), a estrutura predominante é aquela desenhada no centro na Figura 12.⁴⁵ A tendência é a dos agregados micelares no complexo estabelecerem-se nas regiões mais hidrofóbicas, portanto nos grupos associados, aumentar o número de ligações associadas por micelas com o aumento da concentração de EHEC.⁴⁵ A viscosidade aumenta e chega num máximo relacionado com o máximo de estabilidade das ligações cruzadas.

(iii) Concentrações altas de SDS. A viscosidade diminui porque as ligações cruzadas começam a romperem-se, principalmente por efeito de repulsão eletrostática originada pelo aumento dos agregados micelares na estrutura do complexo. Nesta etapa, aparecem micelas regulares de SDS e o complexo, saturado, estabiliza-se sem formação de ligações cruzadas.⁴⁵

1.8. Técnicas para Análise da Interação Polímero-Surfactante

1.8.1. Tensão superficial

Tensão superficial, ainda que uma técnica indireta é usada para obter informações quantitativas no estudo de interações entre surfactantes e polímeros, muitos fatores controlam a reatividade de tais sistemas como por exemplos a hidrofobicidade.^{10, 46}

Por causa da baixa solubilidade do surfactante em água, quando ele é adicionado à água, suas moléculas tentam arranjar-se de modo a minimizar a repulsão entre grupos hidrofóbicos e a água. Em consequência, os monômeros tendem a se orientar na superfície de tal forma que os grupos polares do surfactante ficam na solução aquosa, próxima da superfície, e os grupos apolares fiquem na interface ar-água minimizando o contato com a água. Esta primeira forma de arranjo é uma tentativa das cadeias alquílicas escaparem do efeito da repulsão da água, estabelecendo-se na fase gasosa por que são mais solúveis nesta fase. Este fenômeno, termodinamicamente espontâneo, gera diminuição na tensão superficial da água, pois provoca uma desorganização das moléculas de água na sua superfície. Nota-se que nesta propriedade dos anfílicos estão baseados a maioria das aplicações deles na indústria.⁴⁷

Acima da *cmc*, as micelas, ao contrário dos monômeros, ficam dispersas em toda a solução, sem efeito adicional sobre a tensão superficial da solução.¹ A Figura 13 ilustra o comportamento da tensão superficial à medida que a concentração de surfactante é aumentada.

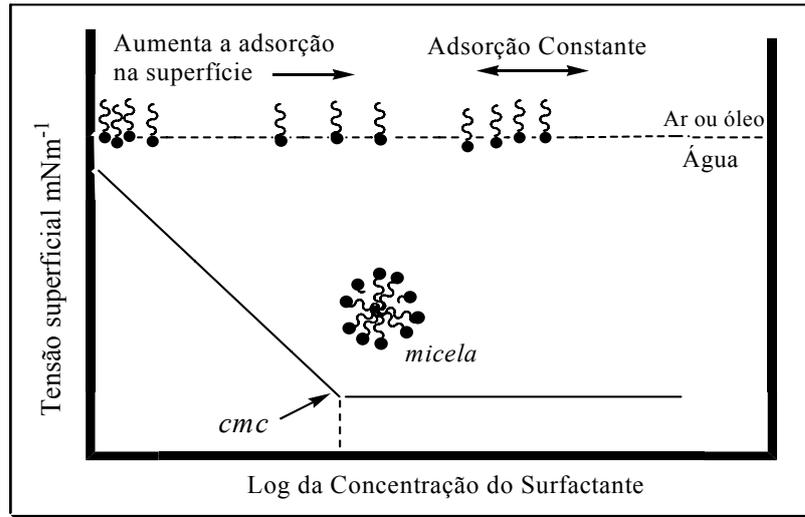


Figura 13. Tensão superficial versus [surfactante] mostrando a definição da *cmc* de um surfactante puro.

O método de tensão superficial demonstra um comportamento diferente para surfactantes na presença de polímero essas diferenças podem ser visualizadas na (Fig. 14).

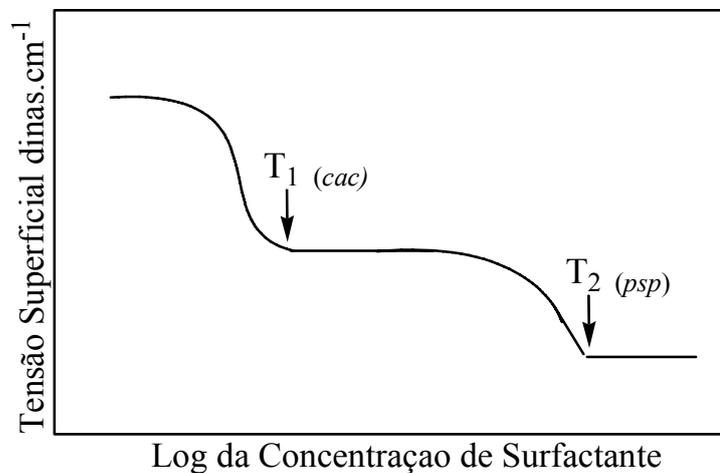


Figura 14. Tensão superficial vs. Log da [surfactante] mostrando *cac* e *psp* na presença de polímero.

Jones, em trabalho de grande impacto na área, estudou as propriedades do sistema formado por poli(óxido de etileno) (PEO) e SDS.⁴⁸ Ele escreve a existência de dois pontos de transição no gráfico da tensão superficial, em função da concentração de surfactante a uma concentração fixa de polímero, resultando em três regiões de comportamento distintos. O primeiro ponto de transição, T_1 , interpretada como sendo

o início da associação cooperativa entre o surfactante e o polímero, o segundo ponto, T_2 , representa a concentração, na qual ocorre a saturação do polímero.⁴⁸

O primeiro ponto de transição, T_1 , atualmente é conhecido como concentração de agregação crítica (*cac*) e o segundo, T_2 , como ponto de saturação do polímero (*psp*).

A medida de tensão superficial no equilíbrio $\gamma(m)$, em função da concentração de surfactante, pode ser usado para calcular a concentração máxima de excesso de surfactante na superfície (Γ), a área mínima disponível por molécula de surfactante na interface solução aquosa-ar (σ_{Tens}) e a *cmc* do surfactante.⁴⁹⁻⁵¹

Os parâmetros, isto é Γ e σ , podem ser obtidos utilizando a equação de adsorção de Gibbs, que na sua forma simplificada, pode ser escrita como:

$$dy = -\sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (7)$$

Sendo: dy = a mudança na tensão superficial ou interfacial do solvente;

Γ_i = a concentração de excesso na superfície de algum componente do sistema e

$d\mu_i$ = a mudança no potencial químico de algum componente do sistema.

1.8.2. Condutividade Elétrica e Concentração Micelar Crítica (*cmc*)

A condutividade é a medida da mobilidade das espécies iônicas em solução. A condutividade de uma solução depende do número de íons presente. Para eletrólitos fortes, a concentração de íons na solução é diretamente proporcional à concentração de eletrólito adicionado à solução, enquanto que para eletrólitos fracos, a concentração de íons na solução depende de seu equilíbrio de dissociação: a condutividade depende do número de íons presente e, portanto, do grau de ionização, (α), do eletrólito. A condutividade molar Λ_m (expressa em $S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$) medida na solução de um eletrólito fraco é, na verdade, a condutividade resultante da fração α da concentração total de eletrólito adicionado mais a contribuição do agregado micelar.⁵²

A Figura 15 mostra um gráfico típico da condutividade específica versus concentração molar de surfactante. Observa-se que a *cmc* é definida na concentração do surfactante corresponde à repentina mudança do perfil de condutividade elétrica. O aumento linear da condutividade abaixo da *cmc*, observado no perfil da Figura 15, é característico de eletrólitos fortes e a inclinação depende da condutividade molar das espécies em solução. Após a micelização, cada monômero adicionado contribui para a formação de micelas.

As micelas iônicas, necessariamente não são totalmente ionizadas, mas apenas uma fração α de íons fica livre na solução, comportamento esperado para um eletrólito fraco. A brusca quebra do perfil na *cmc* é devido ao fato de que, no agregado micelar formado, nem todos os monômeros estão ionizados e uma fração de contra-íons permanece ligada. Observa-se que, acima da *cmc*, o incremento da condutividade da solução para cada adição de surfactante é menor.

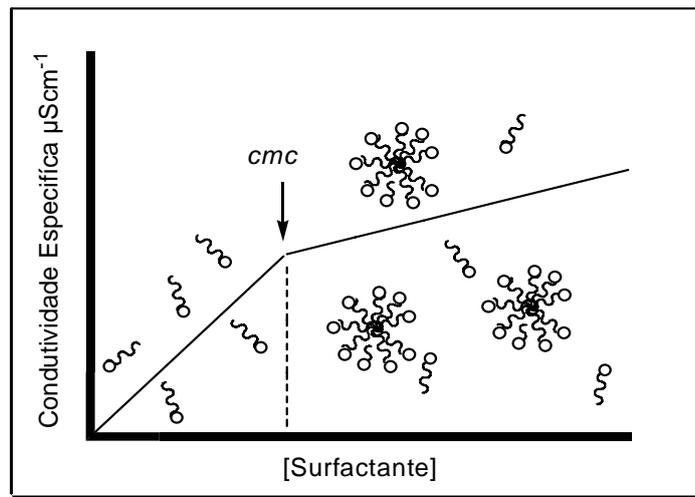


Figura 15. Perfil de condutividade específica versus $[\text{surfactante}]$ indicando a *cmc* a formação de micelas.

1.8.3. Condutividade Elétrica de Complexos Polímero-Surfactante

Uma das formas de analisar a interação polímero-surfactante é através de medidas de condutividade elétrica, através da qual é possível observar diferentes regiões, que indicam mudanças de conformação na solução, relacionadas com a interação do polímero com o surfactante. A Figura 16 ilustra um perfil clássico de uma

curva de condutividade elétrica *versus* concentração de surfactante na presença de polímero. Diferentes regiões lineares são indicadas. Os dois pontos de descontinuidade são conhecidos como *cac* e *psp*, respectivamente. A região localizada entre a *cac-psp* é geralmente aceita e definida como a etapa de formação de agregados que encerra no *psp*.

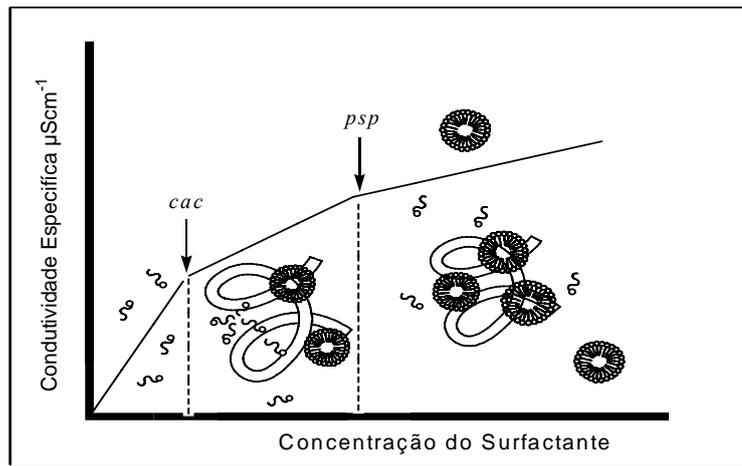


Figura 16. Condutividade específica versus [surfactante] em presença de polímero.

1.8.4. Transmitância

Para medidas de transmitância se utiliza um espectrofotômetro, que é um equipamento que mede a transmitância e refletância de uma superfície ou amostra em função do comprimento de onda.

A transmitância se utiliza do princípio de que quando radiação eletromagnética passa por uma solução, em consequência das interações que há entre fótons e átomos ou moléculas absorventes, faz com que a potência do feixe seja atenuada de P_0 para P , num determinado comprimento de onda, onde P_0 é a potência radiante do solvente, e P é a potência radiante do solvente mais o soluto.⁵³

$$T = \frac{P}{P_0} \quad (8)$$

A transmitância freqüentemente está expressa como porcentagem:

$$\%T = \frac{P}{P_0} \times 100\% \quad (9)$$

1.8.5. Viscosidade

Uma característica importante das soluções poliméricas é o aumento de viscosidade em relação ao solvente puro, ou de soluções diluídas de pequenas moléculas. Isto ocorre devido à grande diferença de tamanho entre as moléculas do polímero e as moléculas do solvente, e pode ser significativo mesmo em concentrações pequenas do polímero, especialmente para polieletrólitos e polímeros com alta massa molecular.⁵⁴

A viscosidade de um sistema polimérico depende de vários fatores, tais como peso molecular do polímero, tensão e velocidade de cisalhamento, temperatura e natureza do solvente, no caso de soluções de polímero.⁵⁵

Quando o soluto é polimérico, tais medidas permitem obter informações a respeito das dimensões da cadeia, do formato e tamanho da partícula de polímero (volume hidrodinâmico), e de sua massa molecular. O cálculo de massa molecular não é absoluto, uma vez que se faz necessário uma técnica secundária de caracterização de massas moleculares, como espalhamento de luz. Contudo, em comparação a outros métodos de caracterização de polímeros em solução (como osmometria e o próprio espalhamento de luz), a utilização da viscosidade apresenta suas vantagens, pois é um método simples, rápido, barato e aplicável a uma vasta faixa de massas moleculares.⁵⁶

Vários métodos para medir a viscosidade de sólidos e líquidos já foram propostos. A medida de viscosidade de líquidos, em geral, é bastante simples, e comumente a medida baseiam-se:

- (i) na resistência ao escoamento através de um capilar;
- (ii) na rotação de um cilindro concêntrico imerso no líquido;
- (iii) na retenção do tempo de queda de uma esfera através de um líquido viscoso.

As grandezas e terminologia utilizadas estão resumidas na Tabela 3.

Tabela 3. Grandeza e terminologia utilizadas na viscosimetria de soluções diluídas.

Termo Comum	Nome Proposto pela IUPAC^a	Símbolo e Definição	Unidade
Viscosidade Relativa	Razão Viscosimétrica	$\eta_{rel} = \frac{t}{t_o}$	adimensional
Viscosidade específica		$\eta_{esp} = \eta_{rel} - 1 = \frac{(t - t_o)}{t_o}$	adimensional
Viscosidade Reduzida	Número Viscosimétrico	$\eta_{red} = \frac{\eta_{esp}}{c}$	dL/g
Viscosidade inerente	Número Logaritmo Viscosimétrico	$\eta_{iner} = \frac{\ln(\eta_{rel})}{c}$	dL/g
Viscosidade Intrínseca:	Número Limite Viscosimétrico	$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0}(\eta_{iner}) = \lim_{c \rightarrow 0}(\eta_{esp}^*_{red})$	dL/g

^a International Union of Pure Applied Chemistry

RELEVÂNCIA E OBJETIVOS

Vários aspectos em soluções aquosas de EHEC na presença de um surfactante iônico foram descritos na literatura usando diferentes técnicas como condutividade, espalhamento de luz estático e dinâmico, equilíbrio de diálise, fluorescência, calorimetria, viscosidade e tensão superficial.³³ Porém, a maioria destas investigações foi conduzida em soluções moderadamente concentradas, nas quais a dinâmica do polímero são afetadas. Estudo em regime diluído utilizando misturas de surfactantes aniônicos SDS e SDoD, são inexistentes.

A proposta principal deste trabalho é a de investigar interação em regime diluído e verificar a idealidade da mistura dos surfactantes SDS e SDoD, monitorar e interpretar a variação dos parâmetros como *cac* e *psp*, indicados por perfis de condutividade elétrica, tensão superficial e transmitância UV-Vis em relação aos parâmetros de micelização de misturas de SDS e SDoD na ausência e na presença de EHEC em condição básica, em 20 mM de tampão borato/NaOH, pH 9,20, a 25,0°C.

A vantagem de utilizar as técnicas clássicas de tensão superficial e condutividade elétrica reside no fato que elas já foram largamente utilizadas para outros sistemas compostos de misturas de polímeros neutros e surfactantes aniônicos. Assim, as formas e características dos perfis serão utilizadas para visualizar a capacidade de interação dos surfactantes bem como complementar a discussão no processo completo de ligação e desadsorção. A técnica de condutividade elétrica é extremamente sensível às variações do conteúdo iônico da solução acompanhada de mudanças estruturais, enquanto a variação da tensão superficial, embora uma medida físico-química da interface ar-água, está diretamente em equilíbrio com o interior da solução. Desta forma, embora observem diferentes propriedades em distintas regiões da solução, elas complementam-se nas conclusões. Já a transmitância, embora observe diferentes propriedades da solução, serve como suporte na discussão dos valores encontrados por condutividade elétrica e tensão superficial.

Assim este trabalho pretende-se aplicar as técnicas acima relacionadas para:

- (i)** Verificar se o sistema formado pela mistura SDS e SDoD comporta-se de forma ideal em regime diluído;
- (ii)** Estudar sistemas formados por misturas de SDS e SDoD a fim de determinar se há formação de agregados mistos de polímero e os surfactantes;
- (iii)** Caracterizar o efeito da concentração do polímero nos parâmetros de ligação, concentração crítica de agregação e ponto de saturação do polímero;
- (iv)** Determinar o grau de ionização dos agregados micelares ligados no complexo, os efeitos da concentração do polímero e da variação da fração dos surfactantes.

CAPÍTULO II

PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiais e Reagentes

O dodecilsulfato de sódio (SDS), com pureza de 99%, têm procedência da Sigma e foi utilizado sem purificação prévia. O surfactante dodecanoato de sódio (SDoD), foi preparado a partir de seu respectivo ácido carboxílico com pureza de 99%, de procedência da Sigma, foi dissolvido em etanol absoluto, neutralizado com solução padrão de NaOH e utilizado após recristalização em acetona.

A EHEC é proveniente da Bermocoll E 230FQ, lot nº 14770, doada pela Akzo Nobel, Surface Chemistry AB, Suécia. A amostra apresenta um grau de substituição de grupos etil DS_{etil} de 0,9–1,0 por unidade de anidroglicose e, de uma substituição molar de grupos óxido de etileno, de MS_{EO} 1,9–2,2, por unidade de anidroglicose. A massa molar da EHEC, determinada por espalhamento de luz é de 330.000 g/mol. O polímero tem um grau de polidispersidade (M_w/M_n) abaixo de 2.

Os parâmetros de micelização das misturas de SDS e SDoD foram determinados na ausência e em presença de diferentes concentrações de EHEC, em condições de 20 mM de tampão borato/NaOH, pH 9,2, a 25,0°C.

As soluções estoques do tampão foram preparadas a partir de água deionizada Milli-Q e ácido bórico (Vetec). O pH das soluções eram ajustadas para 9,20 utilizando uma solução de NaOH padrão.

As soluções estoques de EHEC eram preparadas dissolvendo o polímero com solução tampão, sob agitação suave, durante 9-12 horas em (%m/v). Após as soluções prontas, eram centrifugadas a 4500 rpm durante 25-30 minutos e filtradas com filtros 0,45 µm (Sartorius). Esta solução era usada para preparar aquelas contendo SDS e SDoD. Esta técnica permitiu, durante as titulações condutivimétricas, manter a

concentração de EHEC constante e, nas medidas tensão superficial e transmitância, soluções livres de partículas em suspensão.

2.2. Equipamentos e Métodos Utilizados

2.2.1. Método Turbidimétrico

Os experimentos, de determinação da temperatura de turbidez da EHEC, foram realizados através de observação visual em frascos com tampa de teflon previamente lacrada. As amostras, contendo a celulose foram pré-aquecidas acima da temperatura de turbidez por cinco minutos e deixadas resfriar à temperatura ambiente, seguido de um tempo de espera para alcançar o equilíbrio térmico. Foi utilizado um banho de água da Schott CT 52 para controlar a temperatura.

2.2.2. Método Viscosimétrico

Nas medidas de viscosidade para determinação do c^* da EHEC, utilizou-se um viscosímetro com leitor automático de viscosidade da SHOTT AVS 350 acoplado a um capilar Cannon-Fenske n^075 (tempo de escoamento do solvente $\cong 129$ s), termostatizado a $25,0^\circ\text{C}$ por um banho de água da Schott CT 52. As viscosidades relativas foram obtidas a partir da Eq. $(\eta/\eta_0 = t/t_0)$ onde t corresponde ao tempo de escoamento da amostra e t_0 da solução 20 mM de tampão borato/NaOH, pH 9,20 ($t_0 = 129,0$ s a 25°C).

2.2.3. Método Tensiométrico

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 termostatizado que continha a amostra. Foram usados volumes de $10,00$ mL de solução do correspondente surfactante, previamente

preparados para cada medida. A temperatura foi mantida a 25,0°C através de um termostato.

2.2.4. Método Condutivimétrico

A aquisição de dados foi feita por meio de uma bureta semi-automática da Metrohm Herisau tipo Multi-Bürette, modelo E-485, com capacidade para 20 mL, e um um condutivímetro modelo 170 da ATI-ORION. A obtenção dos parâmetros de concentração micelar crítica dos surfactante SDS e SDoD, bem como a concentração de agregação crítica e o ponto de saturação do polímero, das soluções contendo EHEC e surfactante, foram determinados como sendo os pontos de inflexão no perfil de condutividade elétrica em função da concentração de surfactante.

2.2.5. Método Espectrofotométrico

As medidas de transmitância foram feitas utilizando um espectrômetro UV-Vísivel da Hp modelo 8452A *diode array* com cubeta de quartzo da Sigma C-9417 Lot 71H0911 termostatizada, sendo que para cada fração da mistura de SDS e SDoD em 0,1% (m/v) de EHEC, fez-se medidas de transmitância em função da concentração, num comprimento de onda fixo de 450 nm a 25,0°C, controlada a temperatura por intermédio de um banho termostatizado acoplado ao sistema.

CAPÍTULO III

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Turbidimetria da Etil(hidroxietil) Celulose

Com respeito à separação de fase provocada pelo aumento da temperatura, os derivados de celulose apresentam uma característica diferenciada. Enquanto para a maioria dos compostos a solubilidade aumenta com o aumento da temperatura, os derivados de celulose modificados tendem a separar fase em temperaturas mais elevadas. A água é o solvente mais comum, onde este efeito é observado.⁴³ Recentemente, estudos realizados em solventes orgânicos polares mostraram propriedades semelhantes. A temperatura, na qual ocorre separação de fase, é denominada de “*ponto de turvamento*” por causa do aumento drástico da turvação da solução.⁴³

As interações são responsáveis por efeitos na mudança soluto-soluto, soluto-solvente, como também solvente-solvente. Então, medidas de turbidimetria provêm uma ferramenta experimental útil, para estudar tais fenômenos.

A amostra Bermocoll E 230FQ, quando em 0.1 % (m/v) de EHEC em 20mM de borato pH 9,2, exibe um ponto de turvamento em 65,5°C. Este valor encontrado está de acordo com o que tem sido descrito na literatura.^{33, 43} A EHEC apresenta uma vasta faixa de temperatura de turbidez, compreendida entre 28 a 70°C. Esta faixa de temperatura está associada a muitos fatores tais como a hidrofobicidade, estrutura dos substituintes, massa molar do polímero, presença ou ausência de sal.^{33, 43} Na presença de surfactantes aniônicos, os valores de temperatura de turbidez, acima da *cac*, tendem a aumentar, melhorando a utilização da mistura para determinados processos e formulações.

3.2. Determinação do Regime de Concentração da Etil(hidroxietil) Celulose

O conhecimento do regime de concentração, adotado na investigação de uma solução polimérica, é tão importante quanto o conhecimento da concentração, tendo em vista que, na passagem de um regime para outro, ocorrem mudanças drásticas nas propriedades da solução.²⁹

A Figura 17 mostra um perfil de viscosidade reduzida em função da concentração de EHEC nas temperaturas de 20 e 25^oC. Os resultados mostram que a viscosidade varia linearmente em função da concentração. Maiores fundamentos e detalhes sobre viscosidade foram descritos na Introdução nos (Itens 1.7 e 1.8.5). Através da extrapolação dos perfis de viscosidade e utilizando a equação (3), obteve-se o parâmetro c^* cujos valores a 20^oC e 25^oC, foram de 0,21% e 0,31% (m/v), respectivamente. Estes resultados estão em acordo com aqueles já obtidos por Lindman e Holmberg.^{33,43}

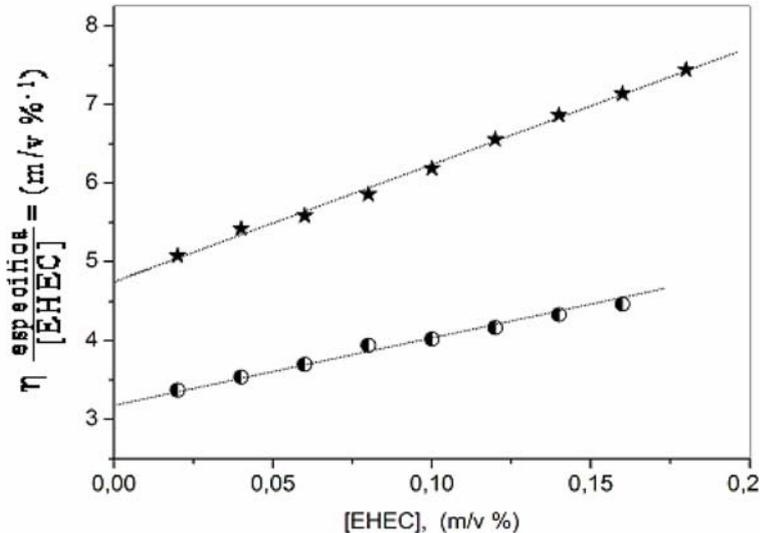


Figura 17. Perfil de viscosidade reduzida em função das concentrações diluídas de EHEC em 20 mM de tampão borato, pH 9,2, a (★) 20 °C e (●) 25 °C.

Para a EHEC, c^* varia dentro de uma faixa de 0,2 a 0,4 % (m/v). Estes valores podem ser alterados em função do aumento da temperatura, da técnica que está sendo utilizada e do grau de substituição na cadeia de celulose dos grupos etil e óxido de etileno.

3.3. Tensão Superficial

3.3.1. Tensão Superficial de Misturas de SDS e EHEC

Historicamente a tensão superficial é uma das técnicas mais populares para determinação da *cmc* de tensoativos.⁵⁷ Diferentemente da técnica de condutividade elétrica, que acompanha uma propriedade da solução, a tensão superficial avalia uma propriedade da superfície, na interface ar-água. Maiores detalhes sobre a técnica, estão descritos na Introdução (Item 1.8.1).

O polímero EHEC mostra uma forte dependência de adsorção na superfície ar-água em relação ao tempo. O tempo necessário para atingir o equilíbrio entre as formas monoméricas na superfície e na água, pode variar desde alguns minutos até horas. Este fato está associado à flexibilidade do polímero e aos grupos substituintes provenientes das modificações químicas que, dependendo da polaridade, apresentam diferentes tendências em adsorverem-se na interface, com mudanças na conformação de suas cadeias. Os grupos etilas têm propriedades hidrofóbicas, portando tendem a “escapar da água”, enquanto que os grupos oxietilênicos, mais hidrofílicos, por serem mais hidratados tendem ficar no interior da solução. Por medidas de tensão superficial dinâmica na interface ar-líquido recentemente Nahrungbauer estudou o tempo de dependência de adsorção do sistema EHEC-SDS, e identificou o início da associação cooperativa através da mudança de adsorção dinâmica em torno de 2,0 mM.³⁵ Por causa deste fato, neste trabalho, em todas as medidas de tensão superficial, as soluções contendo EHEC foram mantidas em repouso de, no mínimo, 60 minutos antes de serem usadas.

Assim, a Figura 18 mostra o perfil de tensão superficial do SDS em solução tampão, na ausência em presença de 0,1% de EHEC. Observa-se que em baixas [SDS], a celulose atua como um tensoativo em soluções aquosas reduzindo a tensão superficial da água-ar de 72 dinas cm⁻¹ para aproximadamente 50 dinas cm⁻¹ (veja as Figuras 18 e 19 em baixas concentrações de SDS e SDoD).

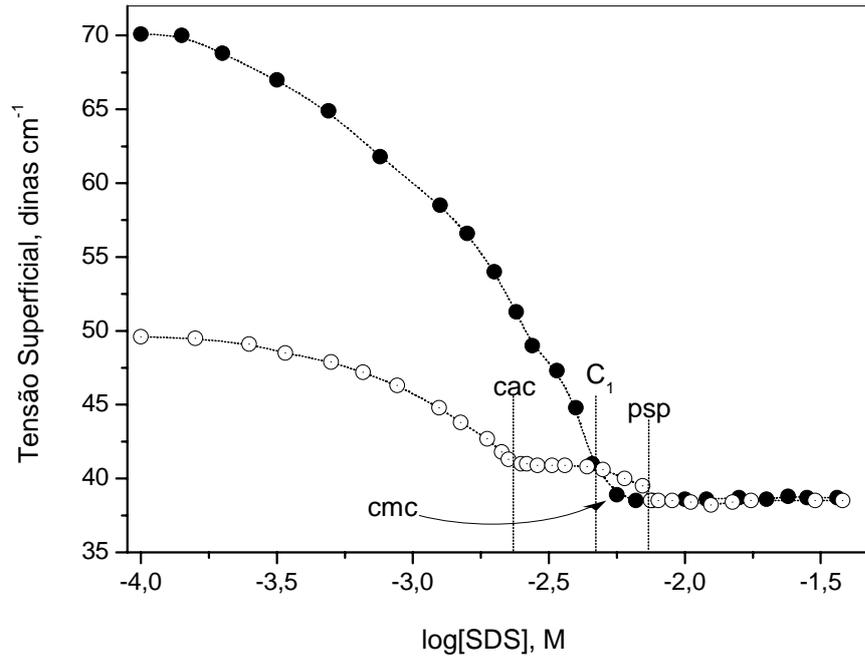


Figura 18. Perfis de tensão superficial do SDS (●) na ausência em presença de (○) 0,1% (m/v) EHEC, em 20 mM de tampão borato, pH 9,2.

Em relação a Figura 18, ressaltam-se as seguintes informações:

1. Em presença de polímero as diferentes regiões são interpretadas em termos de interações entre polímero e o surfactante. Inicialmente em baixas concentrações de surfactante, ocorre só atuação como monômeros na superfície ar-líquido os grupos polares do surfactante ficam na solução aquosa, próximo à superfície minimizando o contato com a água, o polímero atua minimizando a repulsão entre as cabeças dos surfactantes ocorrendo assim adsorção constante do tensoativo na superfície até ocorrer à saturação da superfície ar-líquido.⁵⁸⁻⁶²

2. O início da associação cooperativa do SDS é alcançado com saturação da superfície, formando complexos EHEC-SDS, é indicado pelo primeiro ponto de inflexão da curva, *cac*, que ocorre no início do platô em 2,5 mM de SDS.

3. O platô, que representa a região da *cac* a C_1 , ocorrendo em 44 dinas cm^{-1} , mostra uma etapa na qual a concentração do SDS na interface ar-água, é mantida constante, à medida que se adiciona SDS a solução, cuja a extensão do platô depende da concentração do polímero.⁶²⁻⁶⁶

4. No final do platô, $C_1 \approx 4,4$ mM, inicia-se uma nova etapa de concentração monomérica na superfície, a tensão superficial diminui, e o processo de associação termina no segundo ponto de descontinuidade, aqui chamado de *psp*.^{46, 48}

5. O *psp*, que na Figura 18 ocorre em 7,6 mM de SDS, representa a concentração na qual ocorre a saturação das cadeias do polímero EHEC por monômeros de SDS.^{46,54}

6. Em concentrações acima do *psp*, os valores de tensão superficial (γ_2) quando na ausência e em presença de EHEC, são idênticos e constantes (Tabela 4). Este fato é forte indicação de que, acima do *psp*, todo SDS adicionado forma micelas livres que estão em equilíbrio com o complexo EHEC-SDS.

7. Na ausência do polímero, a *cmc* ocorre em 5,7 mM de SDS com valor de tensão superficial de $38,5 \text{ dinas cm}^{-1}$, muito próximo aos valores quando em presença de EHEC (Tabela 4).

3.3.2. Tensão Superficial de Misturas de SDoD e EHEC

Observar-se que o primeiro ponto de transição, tanto na Figura 18 como na Figura 19, ocorre abaixo da *cmc*. Este fato é interpretado como sendo um efeito de estabilização dos agregados micelares ligados a EHEC. Enfatiza-se que, em presença de polímero, o fato do primeiro ponto de descontinuidade ocorrer abaixo da *cmc*, tem sido usado como critério de estabilização termodinâmica e critério e/ou evidência experimental da associação cooperativa de micelas ao polímero formando complexos polímero-surfactante.³⁰

A Figura 19 mostra o perfil de tensão superficial do SDoD, na ausência em presença de 0,1% (m/v) de EHEC. Para a solução de SDoD em $27,0 \text{ dinas cm}^{-1}$ ocorre a *cmc* em 22,0 mM. Com a adição de 0,1% de EHEC, a *cac* ocorre em 16,6 mM com um valor de tensão superficial de $31,0 \text{ dinas cm}^{-1}$ e o *psp* acontece em 28,0 mM numa tensão superficial de $27,8 \text{ dinas cm}^{-1}$. Observa-se que os valores obtidos por tensão superficial, com e sem EHEC, são idênticos aos obtidos por condutividade elétrica (Tabela 6).

Nota-se que, acima do *psp* a tensão superficial é constante e é próxima ao valor encontrado quando na ausência de polímero. Este resultado implica que acima do *psp* ocorre somente a formação de micelas regulares de SDoD em equilíbrio com o complexos EHEC-SDoD, comportamento idêntico ao do SDS.

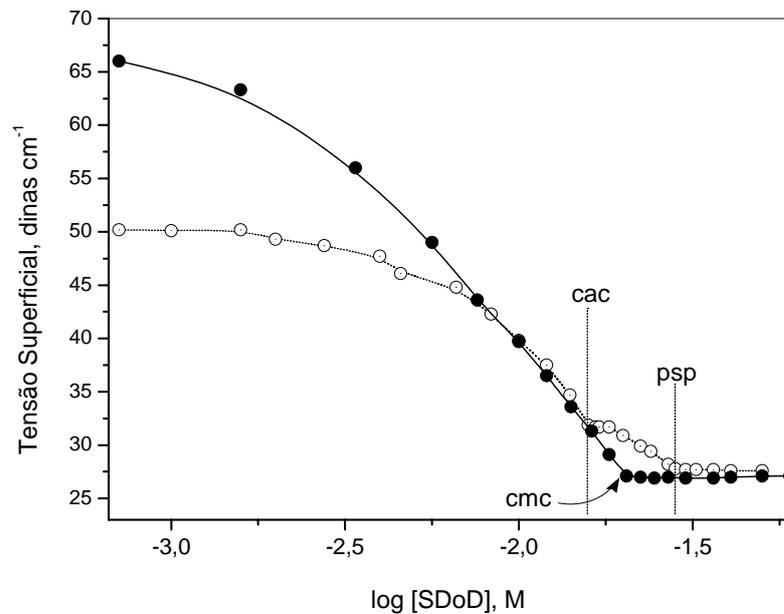


Figura 19. Perfis de tensão superficial do SDoD na ausência (●) e em presença de 0,1% (m/v) de EHEC (○) em 20 mM de tampão borato, pH 9,2.

3.3.3. Tensão Superficial de Misturas de SDS-SDoD e EHEC

A Figura 20 mostra o efeito da fração molar 0,5 da mistura de SDS e SDoD no perfil de tensão superficial. Observa-se que, no *psp* a tensão superficial, quando a solução tem somente SDS é de 38,5 dinas cm⁻¹. Já quando a mistura tem frações iguais dos surfactantes, a tensão superficial diminui para 33,7 dinas cm⁻¹ e o *psp* cai para 15,0 mM. Acima deste valor a tensão superficial é constante utilizando o mesmo argumento acima aplicado para soluções de SDS e SDoD, conclui-se que, acima do *psp*, ocorre formação de micelas livres e mistas de SDS-SDoD. O fato de que a tensão superficial, acima do *psp*, ser menor do que quando em SDS puro, indica que o SDoD

tem atividade na superfície ar-água maior que do SDS, portanto, em princípio, é um tensoativo mais eficiente.

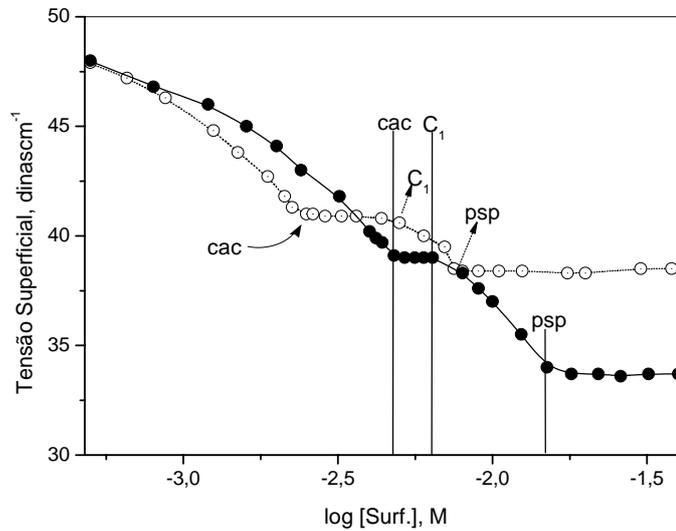


Figura 20. Perfis de tensão superficial na presença de 0,1% (m/v) de EHEC em 20 mM de tampão borato, pH 9,2, em função da [surf.] obtidos nas frações molares de SDS de (○) 1,0 e (●) 0,5.

3.3.4. Adsorção na Interface

Os estudos da adsorção dos surfactantes na interface ar-solução, na presente dissertação, foram feitos medindo-se a tensão superficial, γ , das soluções, em função da concentração do surfactante, utilizando-se um tensiômetro de anel.

A concentração de excesso de monômeros de surfactante na superfície é uma medida útil da efetividade de adsorção do surfactante, já que ela é o valor máximo que a adsorção pode atingir.

Os gráficos de tensão superficial permitem estimar a área molecular ocupada por uma molécula de surfactante na interface ar-água. A área do monômero do surfactante pode ser descrita como o grau de empacotamento e de orientação das moléculas de surfactantes na interface ar-água indicando, então, a efetividade da adsorção na interface ar-água do surfactante.^{46, 47, 49-51}

$$w = \frac{1}{N\Gamma_2} \quad (10)$$

onde N é o número de Avogrado e Γ_2 é o excesso de superfície, expresso por número de moles m^{-2} , definido pela equação 11.

$$\Gamma_2 = \frac{1}{RT} \frac{\Delta y}{\Delta \ln C} \quad (11)$$

Tabela 4. Parâmetros obtidos a partir dos perfis de tensão superficial para misturas SDS-SDoD em presença de 0,1% (m/v) de EHEC em 20 mM de tampão borato, pH 9,2, a 25 °C.

EHEC (% m/v)	χ_{SDoD}	<i>cmc</i> (mM)	<i>cac</i> (mM)	<i>cmc/cac</i> (dinas cm^{-1})	$10^{-6}\Gamma$ (mol m^{-2})	<i>w</i> ($\text{\AA}^2 \cdot \text{molécula}^{-1}$)	<i>psp</i> (mM)	<i>psp</i> (dinas cm^{-1})
0	1,0	22,0		27,0	7,1	23,4		
0	0,0	5,7		38,5				
0,1	1,0		16,6	31,6	6,88	24,1	28,0	27,8
0,1	0,75		6,3	39,2	3,22	51,4	22,0	31,0
0,1	0,50		4,8	39,0	2,68	62,1	15,0	33,7
0,1	0,25		3,0	41,0	2,56	64,9	10,8	36,0
0,1	0,0		2,5	41,0	2,29	72,6	7,6	38,5

Em acordo com os resultados da Tabela 4, a concentração superficial Γ diminui com o incremento da fração de SDS na mistura. A área ocupada por cada molécula na superfície é maior quando a mistura é mais rica em SDS. Este comportamento provavelmente deve-se a maior exclusão estérica e elétrica promovida pelas cabeças do surfactante SDS, uma vez que o íon sulfato é maior e possui uma densidade de carga maior que os íons carboxilatos.

3.4 Condutividade Elétrica

3.4.1 Condutividade Elétrica de Misturas de SDS e SDoD na Ausência de EHEC

A condutividade é uma propriedade largamente empregada no estudo sobre interação entre polímeros e surfactantes iônicos. Tem sido usada ainda para estimar o grau de ionização (α) de micelas iônicas, assim como para estudar e complementar os

processos de associação de micelas iônicas e mistura de surfactantes a polímeros neutros hidrossolúveis.^{38,67,68} O efeito da hidrofobicidade do contra-íon nas interações de surfactantes aniônicos com PEO e Albumina do Soro Bovino (BSA), foram estudados por Zanette e colaboradores, usando condutividade elétrica e sondas cinéticas.⁶⁹ Recentemente, Zana usou a técnica para estender a discussão sobre o efeito da hidrofobicidade de contra-íons de diferentes surfactantes do tipo dodecilsulfatos com PEO.⁷⁰

Os resultados de condutividade serão apresentados usando perfis de condutividade elétrica *vs.* [surfactante], na ausência e na presença de 0,1% (m/v) de EHEC, variando a concentração de EHEC em frações molares fixas de SDoD. Este último trabalho foi desenvolvido para complementar o efeito da concentração do polímero nos parâmetros de ligação, *cac* e *psp*.

Em soluções aquosas de surfactante na ausência de polímero, o perfil da curva de condutividade elétrica *vs.* [Surfactante] apresenta duas regiões lineares e uma inflexão relacionada com o início do processo de micelização (*cmc*).

A Figura 21 mostra o perfil condutividade específica *vs.* [SDoD] na ausência de EHEC. Em baixas [SDoD], observa-se que, à medida que a concentração é aumentada, a condutividade elétrica aumenta, linearmente, até atingir a *cmc* no ponto de inflexão em ≈ 23 mM de SDoD. O valor de *cmc*, encontrada por condutividade elétrica, é bem próxima àquela obtido por tensão superficial (Tabela 4) e é similar ao encontrado por Karlstrom e colaboradores.⁷¹ E por Merrill e Getty, que utilizaram outras técnicas como UV-Visível.⁷²

Acima da *cmc*, cada monômero adicionado contribui para a formação de micelas. A brusca quebra do perfil na *cmc* é devido ao fato de que, no agregado micelar formado, uma fração de contra-íons permanece ligada. A linearidade acima da *cmc* é forte indicação de que os agregados micelares que se formam possuem propriedades interfaciais idênticas. As inclinações, indicadas por S_1 e S_3 , correspondem aos coeficientes angulares das regiões lineares abaixo e acima da *cmc*, respectivamente.

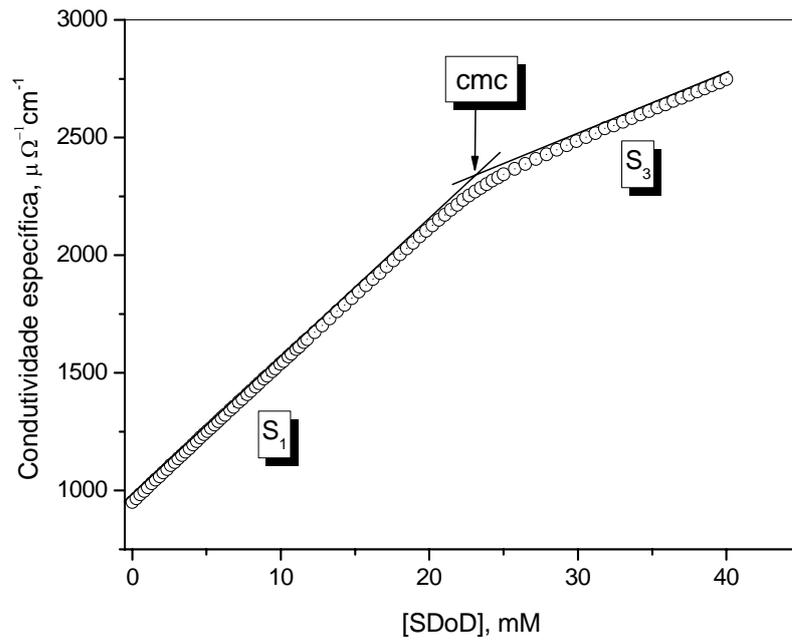


Figura 21. Perfil de condutividade específica vs. [SDoD] em 20 mM de tampão borato/NaOH, pH 9,2.

A Figura 22 mostra o comportamento de condutividade específica para o SDS.

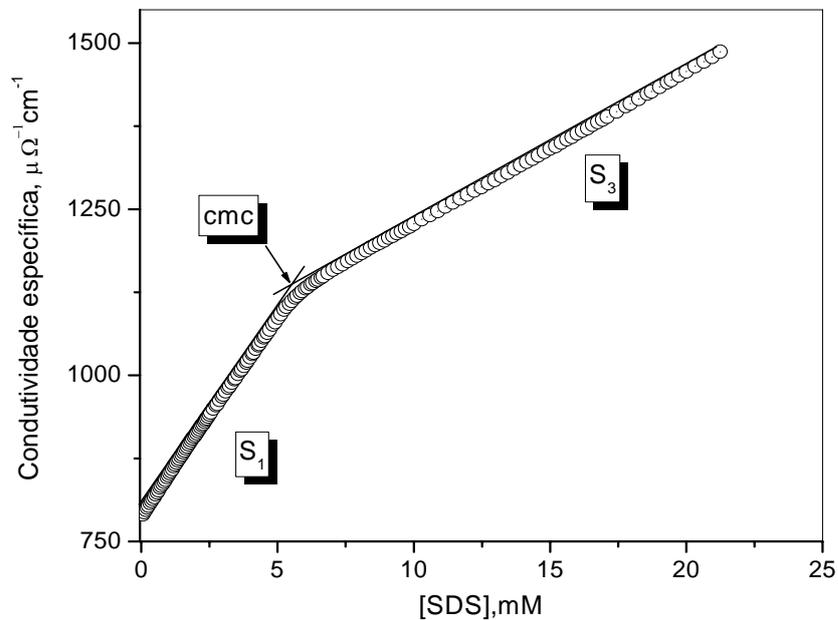


Figura 22. Perfil de condutividade específica vs. [SDS] em 20 mM de tampão borato/NaOH, pH 9,2.

Em baixas concentrações Fig. 22, há um aumento linear da condutividade até atingir *cmc* em torno de 5,7mM, este comportamento é característico de eletrólitos fortes e a inclinação depende da condutividade molar das espécies em solução, isto é, do contra-íon e do radical orgânico.

O valor de *cmc* do SDS é bastante similar ao encontrado por tensão superficial (Tabela 4). É menor do que em água pura que, dependendo do método utilizado, varia de 8,0 a 8,5 mM por causa do efeito salino do tampão.⁷⁵ O aumento da força iônica blinda forças de repulsão eletrostáticas existentes entre os grupos carregados na camada de Stern. Este fenômeno favorece a micelização do surfactante ocorrendo em concentrações mais baixas, além de induzir crescimento dos agregados micelares.^{13,31}

A Figura 23 mostra perfis de condutividade elétrica em diferentes frações molares de SDS e SDoD na ausência de EHEC. A partir da Figura 23 foram obtidos os valores de *cmc_{exp}* para mistura dos surfactantes e o grau de ionização micelar (α_1) cujo valores são apresentados na Tabela 5.

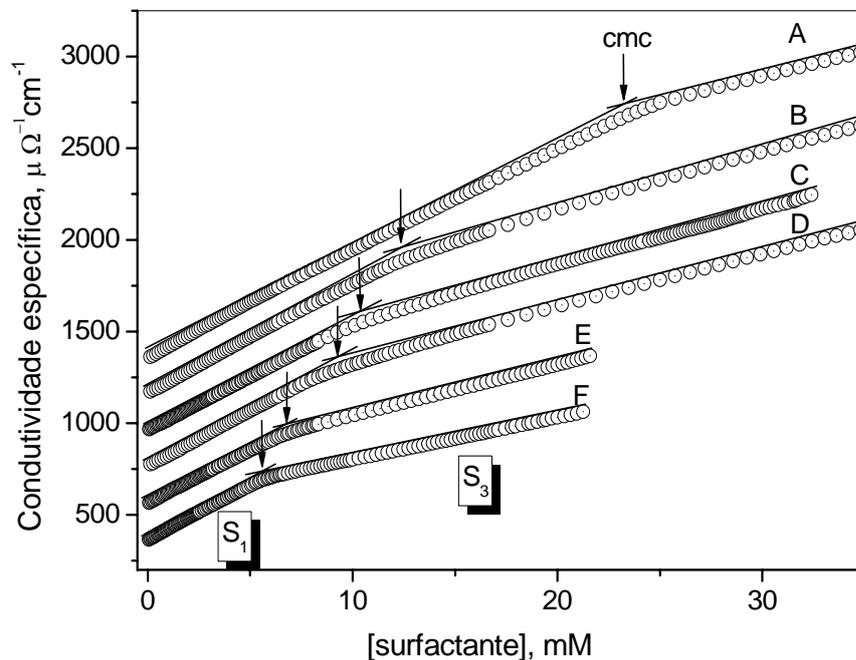


Figura 23. Perfis de condutividade específica (em escala relativa, exceto para a curva F) em função da [surf.] na ausência de EHEC em 20 mM de tampão borato/NaOH pH 9,2, a 25⁰C obtidos para diferentes frações molares de SDoD: (A) 1,0; (B) 0,75; (C) 0,6; (D) 0,5; (E) 0,25 (F) SDS puro. As setas indicam a *cmc*.

3.4.2 Grau de ionização de Misturas de SDS e SDoD na Ausência de EHEC

Embora existam várias técnicas para o cálculo do grau de ionização de micelas iônicas, a mais simples é a condutimétrica, cujo método consiste na razão entre a inclinação da região linear acima (S_3) e abaixo (S_1) da *cmc*. A medida e o conhecimento de α são importantes porque estão relacionados com o conteúdo de contra-íons ligados na superfície da micela e com a densidade de carga, portanto, das propriedades físico-químicas da interface micelar.

O grau de ionização micelar é uma medida da fração de contra-íons dissociados. Para micelas iônicas, temos um centro formado pelas cadeias alquílicas dos surfactantes, rodeado por uma camada parecida com uma solução concentrada de eletrólito. Essa região, camada de Stern consiste dos grupos polares do surfactante, os contra-íons associados e a água interfacial.⁵¹

Além da camada de Stern, temos os contra-íons remanescentes, que presenciam duas forças opostas: atração eletrostática às micelas, e colisões térmicas, que tendem a dispersá-los. O equilíbrio resultante dessas forças opostas origina a dupla camada elétrica, cuja extensão no espaço pode ser considerável, diminuindo com o aumento da força iônica do meio.⁵¹

A partir das medidas de condutividade, foi possível calcular os valores do grau de dissociação, pelo método de Frahm, α Frahm.⁵¹ O método de Frahm assume que as condutividades abaixo e acima da *cmc* são causadas exclusivamente pelos contra-íons do surfactante. Esse método resulta em valores de α maiores do que os calculados pelo método de Evans, pois não leva em consideração a contribuição das seguintes espécies para condutividade: (i) o íon hidrofóbico do surfactante, abaixo da *cmc*, (ii) a da micela (um macro-íon) acima da *cmc*.⁵¹

No cálculo do grau de dissociação pelo método de Frahm, utilizou-se a Equação reproduzida.

$$\alpha_1 = S_3 / S_1 \quad (12)$$

O valor de $\alpha_1 \approx 0,39$ encontrado para solução de SDS na ausência de polímero, apresenta boa concordância com os dados da literatura.^{54, 74,76} Observa-se que, com o aumento da fração molar de SDoD, há um aumento nos valores de α_1 , indicando que o SDoD é mais ionizável que o SDS.

Nota-se que os valores dos coeficientes angulares S_1 listados na Tabela 5 são praticamente independentes da composição da mistura dos surfactantes. Estes resultados são consistentes com os valores da condutância equivalente limite do ânion dodecilsulfato ($\lambda_{DS^-} 24,0 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$) e do ânion dodecanoato ($\lambda_{DoD^-} 22,0 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$).³⁸

A variação da *cmc* para simular o comportamento das micelas mistas de SDS-SDoD, foi aqui tratada aplicando a teoria da solução ideal (*ver Introdução 1.3*).

Aplicou-se a teoria da solução ideal para o sistema SDS-SDoD, determinando-se a composição das micelas mistas, ou seja, a fração molar de cada surfactante na micela a partir da Eq. (2) e a *cmc* ideal da Eq. (1). Verificou-se que este tratamento foi apropriado a esse sistema (Fig. 24 e 25).

Tabela 5. Valores de cmc_{ideal} , cmc_{exp} , composição das micelas mistas e dos coeficientes lineares para misturas SDS-SDoD obtidos a partir dos perfis da Figura 23.

χ SDoD	cmc_{ideal} (mM)	cmc_{exp} (mM)	χ SDoD na micela (Ideal)	χ SDoD na micela (Exp)	S_1	S_3	α_1
0	5,70	5,7	0	0	59,0	23,0	0,39
0,25	7,02	6,8	0,076	0,074	58,5	27,0	0,46
0,4	9,14	9,1	0,199	0,198	58,1	28,2	0,48
0,5	10,4	10,3	0,271	0,269	59,9	27,9	0,46
0,75	13,1	13,2	0,426	0,430	59,0	28,6	0,48
1,0	23,00	23,0	1,0	1,0	58,0	26,5	0,46

3.4.3 Comportamento Ideal para Mistura SDS e SDoD na Ausência de EHEC

A Figura 24 mostra a variação da cmc em função da variação da fração molar na mistura de SDS e SDoD na ausência de EHEC. Observa-se que os valores experimentais estão de acordo com os valores esperados para uma mistura ideal, determinados pela equação 1, onde a cmc_{ideal} é a cmc da mistura. Este, fato, já era previsto, pois os surfactantes possuem o mesmo contra-íon, grupo hidrofóbico sem ramificações série homóloga de 12 e 11 carbonos e finalmente, os valores similares entre os coeficientes angulares S_1 .

$$cmc_{Ideal} = \frac{cmc_{SDS} cmc_{SDoD}}{\chi_{SDoD} cmc_{SDS} + \chi_{SDS} cmc_{SDoD}} \quad (1)$$

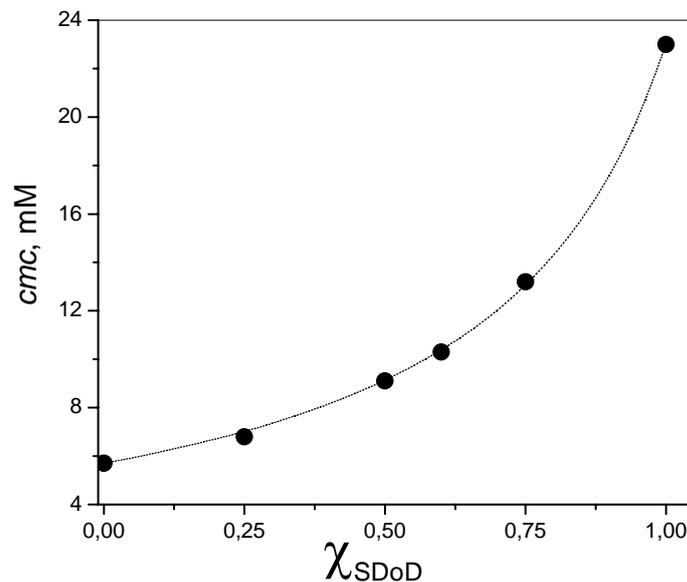


Figura 24. Variação da cmc da mistura SDS-SDoD em função da fração molar de SDoD, em tampão borato 20 mM, pH 9,20 a 25,0 °C. Os valores de cmc experimental (●) e segundo a teoria da solução ideal (linha pontilhada).

A Equação 2 foi usada para estimar a composição das micelas mistas na forma de fração molar dos monômeros em qualquer mistura. A partir da equação, pode-se determinar a composição micelar, observada na (Fig. 25). Na Figura 25, há

indicação da composição de uma micela formada a partir de uma mistura dos surfactantes com $\chi_{\text{SDoD}} \approx 0,78$. As micelas formadas têm $x_{\text{SDS}} = 0,5$, um valor maior do que na mistura original, sugerindo que as micelas formadas são sempre enriquecidas pelo surfactante de menor *cmc*.

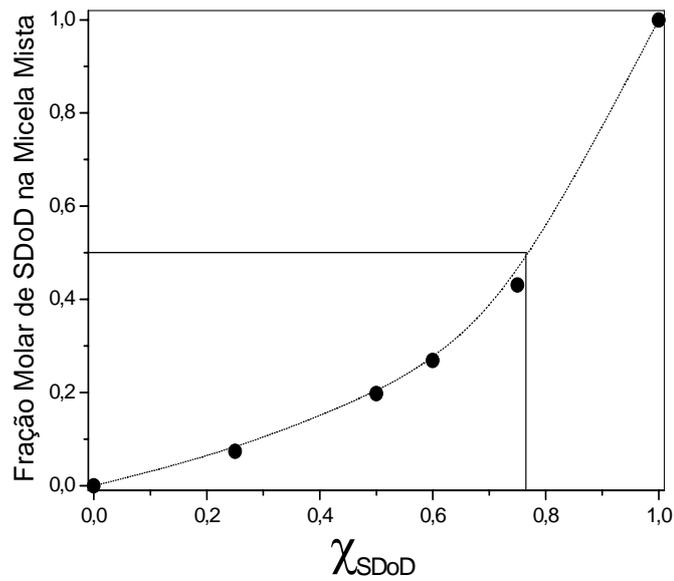


Figura 25. Variação da composição monomérica das micelas mistas segundo a teoria da solução ideal (linha pontilhada) e experimental (●) em função da fração molar de SDoD. As linhas contínuas, representam o equilíbrio de composição entre a solução e a fase micelar.

3.4.4. Condutividade Elétrica de Misturas de SDS e SDoD na Presença de EHEC

Na presença de polímero, diversos estudos com os sistemas PEO-SDS, PEO-SDS-SDoD, PVP-SDS, EHEC-SDS e EHEC-SDoD demonstram a existência de três regiões, ligadas por duas quebras, de acordo com a interpretação clássica dada a este perfil.^{38,74-81}

A Figura 26 mostra os perfis de condutividade elétrica em diferentes frações molares da mistura SDS-SDoD em presença de 0,1% de EHEC. Na presença do polímero EHEC e misturas dos surfactantes, os perfis de, condutividade elétrica

exibem um comportamento análogo dos sistemas acima mencionados. A primeira quebra representa o início da associação cooperativa entre o polímero e o surfactante, (*cac*) e, a segunda quebra, à saturação do polímero por moléculas de surfactante, (*psp*). São características ainda duas regiões lineares (**i**) abaixo da *cac*, (**ii**) acima do *psp*, e uma região entre (**iii**) *cac-psp* que tem a linearidade dependente do sistema e das circunstâncias experimentais.⁷⁴

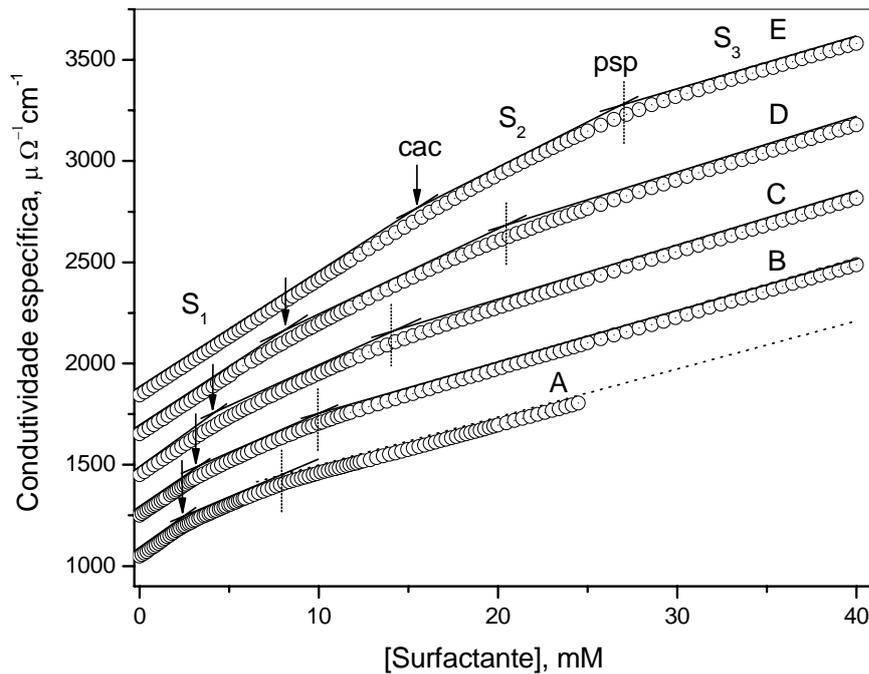


Figura 26. Perfis de condutividade específica (em escala relativa, exceto para a curva A) em presença de 0,1% (m/v) de EHEC em 20 mM de tampão borato/NaOH, pH 9,2 em função da [surf.] obtidos para diferentes frações molares de SDS: (A) 1,0; (B) 0,75; (C) 0,5; (D) 0,25; (E) SDoD puro. As setas indicam a *cac* e as linhas pontilhadas indicam o (*psp*).

Como a adição de um polímero neutro, como no caso o EHEC, numa solução contendo um surfactante, não interfere significativamente na condutividade elétrica da solução, então, mudanças no perfil de condutividade indicam interação. Assim, em todas as frações estudadas (Fig. 26), observam-se semelhantes perfis indicando que o SDS e o SDoD interagem com o polímero.

(i) A primeira região linear ocorre em concentrações abaixo da *cac*. A Tabela 6 lista os valores dos coeficientes angulares S_1 que são, praticamente, independentes da composição da mistura, obtidos na ausência e na presença de EHEC. Considerando o limite de exatidão da técnica, este fato indica que, abaixo da *cac*, a princípio o modelo da mistura é formado por monômeros de surfactante e do polímero não ocorrendo nenhum processo de ligação específica e somente na *cac*, inicia a ligação cooperativa sobre o polímero.

(ii) A acima do *psp* o S_3 , é interpretado como sendo uma região onde somente micelas livres de surfactantes são formadas em equilíbrio dinâmico com complexos formados até o *psp*. Uma forte evidência para esta conclusão provém do fato que, acima do *psp*, os valores S_3 para complexos EHEC-SDS-SDoD são muito semelhantes aos valores obtido na ausência de EHEC (Tabela 5).

(iii) A região localizada entre os pontos de descontinuidade, *cac-psp*, é definida como uma etapa de formação de agregados com diferentes características das micelas mistas de SDS-SDoD. É notável que linearidade dessa região dependa das condições experimentais, principalmente do aumento concentração do polímero, onde ocorre efeito sinérgico causado pelo processo de ligação e desadsorção.⁸⁰

A Tabela 6 resume os parâmetros das misturas do polímero com SDS e SDoD obtidos por condutividade elétrica em 0,1% de EHEC. Salienta-se que esta concentração está abaixo do ($c^* \approx 0,31\%$) do polímero nas condições experimentais (Fig. 17).

Os parâmetros α_1 , e α_2 foram determinados pelo método da inclinação, ou seja, as razões entre S_3/S_1 e S_2/S_1 estimados a partir das regiões lineares dos perfis condutivimétricos. Estas razões, obtidas a partir do mesmo perfil, têm sido atribuídas ao grau de ionização de micelas regulares (α_1), e ao grau de ionização do complexo polímero-surfactante (α_2). Observa-se que os valores de α_2 são maiores que os de α_1 indicando que os agregados micelares nos complexos EHEC-SDS-SDoD são mais ionizados do que micelas regulares, embora os valores dependem da fração molar.

Resultados semelhantes foram obtidos para complexos PVP-SDS e PEO-SDS por Zana e para complexos PEO-SDS-SDoD por Zanette e Frescura.^{38,82}

Os valores de grau de ionização (α_1) para complexos EHEC-SDS-SDoD (Tabela 6) são muito semelhantes aos valores obtidos para as misturas de SDS e SDoD na ausência de EHEC (Tabela 5), evidenciando que o segundo ponto de descontinuidade encontrado no perfis de condutividade elétrica é o início da saturação polimérica.

Tabela 6. Valores de *cac*, *psp* e coeficientes angulares da região linear abaixo da *cac* (S_1), entre a *cac* e o *psp* (S_2) e acima do *psp* (S_3) dados em unidades de $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ obtidos dos perfis da Figura 26 em presença de 0,1% (m/v) de EHEC. Os valores de α_1 e α_2 foram determinados a partir das razões S_3 / S_1 e S_2 / S_1 , respectivamente.

EHEC (% m/v)	χ_{SDoD}	<i>cmc</i> (mM)	<i>cac</i> (mM)	<i>psp</i> (mM)	S_1	S_2	S_3	α_1	α_2
0,0	1 ^a	5,7			59,0		23,0	0,39	
0,0	1 ^b	23,0			58,0		26,5	0,46	
0,1	0		2,3		62,5	36,3	23,6	0,38	0,58
0,1	0,15		2,5	8,3	62,4	39,7	24,2	0,39	0,64
0,1	0,25		3,0	10,5	59,1	37,6	25,6	0,43	0,64
0,1	0,5		4,2	14,7	58,5	39,7	26,6	0,45	0,68
0,1	0,75		6,3	20,5	58,3	41,6	27,2	0,47	0,71
0,1	0,85		8,3	22,5	56,7	43,4	26,8	0,47	0,77
0,1	0,88		9,3	23,2					
0,1	0,92		10,5	24,4	58,8	46,7	27,5	0,47	0,79
0,1	0,95		11,0	25,0	58,0		28,0	0,48	
0,1	1,00		15,5	27,0	56,8		26,1	0,46	

^a valor de *cmc* do SDS em 20mM de tampão borato/NaOH.

^b valor de *cmc* do SDoD em 20mM de tampão borato/NaOH.

3.4.5. Comportamento Ideal para mistura SDS e SDoD na presença de EHEC

A idealidade da mistura EHEC-SDS-SDoD pode ser identificada, através dos valores de *cac*, conforme mostra a Figura 27. Pode-se perceber também, que os valores de *cac* são todos menores do que as respectivas *cmc* quando considerados as

mesmas frações da mistura, indicando que há um processo associativo polímero-surfactante tanto em relação ao SDoD-EHEC quanto ao SDS-EHEC.

$$cac_{Ideal} = \frac{cac_{SDS} cac_{SDoD}}{\chi_{SDoD} cac_{SDS} + \chi_{SDS} cac_{SDoD}} \quad (1)$$

Os pontos experimentais, neste caso, também mostram uma boa concordância com a curva que representa um sistema ideal (linha pontilhada), obtida através da equação 1 modificada, substituindo a cmc_{ideal} pela cac_{ideal} , e cmc_{SDS} pela cac do sistema SDS-EHEC, e a cmc_{SDoD} pela cac SDoD-EHEC, indicando a idealidade do sistema. A presença de EHEC na mistura não afeta a interação entre as moléculas dos surfactantes, o que pode indicar que os dois surfactantes interagem de forma semelhante com o polímero.

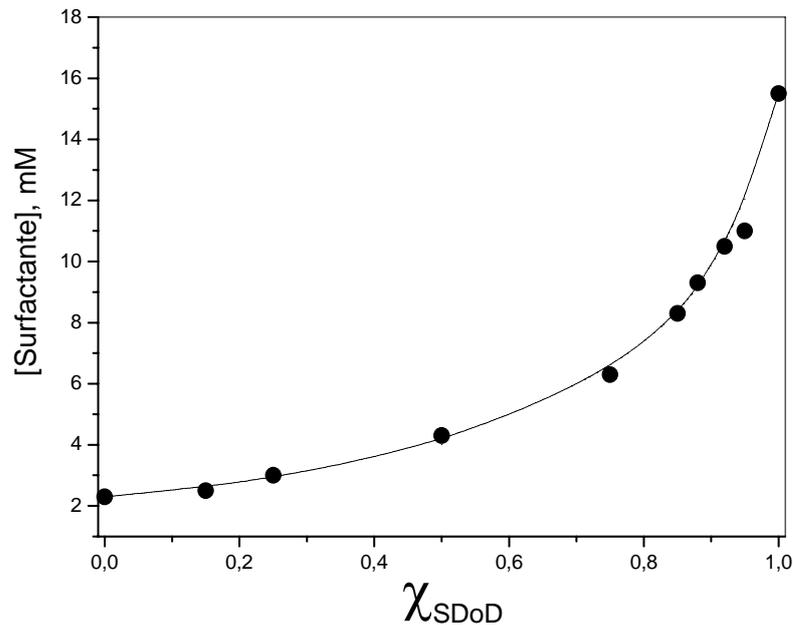


Figura 27. Variação da cac da mistura SDS-SDoD com a fração molar de SDoD, em presença de 0,1% (m/v) de EHEC em 20 mM de tampão borato/NaOH, pH 9,2 a 25⁰C. Os valores de cac experimental (●), segunda a teoria da solução ideal (linha pontilhada).

Notem que, tanto as misturas em presença como na ausência de polímero, comportam-se idealmente. É interessante observar que as misturas comportam-se semelhantemente às misturas de SDS-SDoD e PEO, indicando que o processo de associação, embora com um polímero estruturalmente bastante diferente, é semelhante.³⁸

3.5 Medidas de *psp* Obtidas por Condutividade Elétrica e Tensão Superficial

Os valores de *psp*, obtidos dos perfis de condutividade elétrica e tensão superficial em presença de 0,1% de EHEC (Tabelas 4 e 6), são representados na Figura 28.

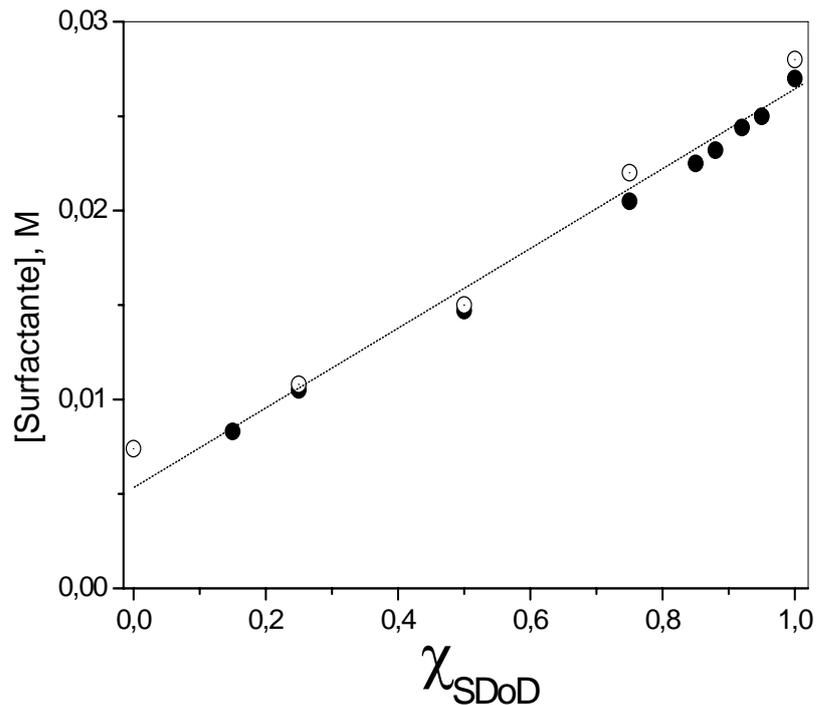


Figura 28. Variação do *psp* da mistura SDS-SDoD, medidos por condutividade elétrica (●), e por tensão superficial (○) em função da fração molar de SDoD em 0,1 % (m/v) de EHEC em 20 mM de tampão borato/NaOH, pH 9,2.

Em todas as frações, ambos os surfactantes interagem com o polímero, sendo a interação altamente influenciada pela composição dos agregados micelares, ou seja, pela fração de cada surfactante na mistura. Nota-se que os valores de *psp* encontrados por ambas as técnicas são semelhantes variando linearmente com o aumento da fração molar de SDoD.

As relações lineares obtidas, tem sido usadas para prever a saturação do polímero pelo surfactante para diferentes sistemas, especialmente para misturas como PEO-SDS, PVP-SDS e PEO-SDoD.^{38, 78} Nota-se que as relações lineares obtidas pelas equações 13 e 14 para as técnicas de condutividade elétrica e tensão superficial respectivamente são semelhantes demonstrando que ambas as técnicas, embora observem diferentes propriedades em regiões distintas da solução, estão evidenciando o mesmo fenômeno de saturação polimérica pelos surfactantes.

$$[\text{SDS} + \text{SDoD}]_t = (0,0212)\chi_{\text{SDoD}} + 0,0048 \quad (13)$$

$$[\text{SDS} + \text{SDoD}]_t = (0,0210)\chi_{\text{SDoD}} + 0,0062 \quad (14)$$

As correlações lineares para os dois perfis são 0,997 e 0,990 para as equações 13 e 14 respectivamente.

3.6. Variação da Concentração do Polímero EHEC em Fração Molar Constante da Mistura SDS-SDoD

Mantendo as frações molares fixas da mistura dos surfactantes SDS-SDoD, a Fig. 29A mostra que a *cac* é independente da concentração do polímero. Este fato indica a existência de uma interação cooperativa do surfactante ao polímero que depende apenas da atividade do monômero do surfactante. O *psp* mostra uma dependência direta da concentração de EHEC.

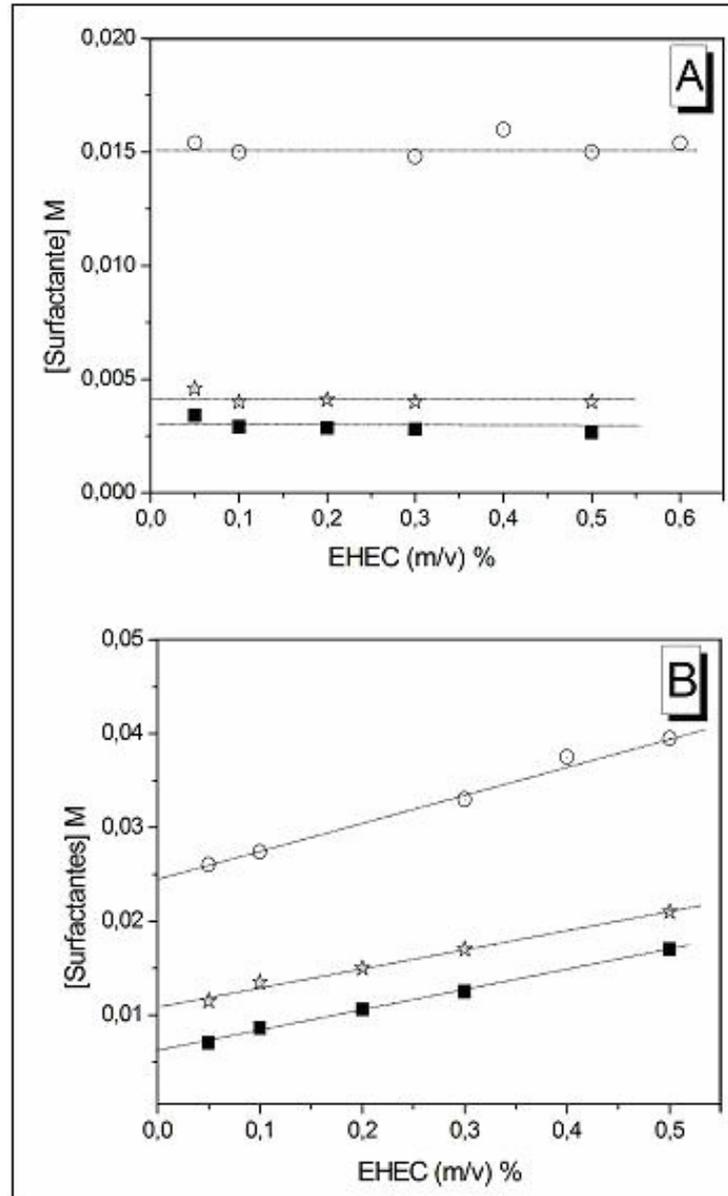


Figura 29. Variação do primeiro e do segundo ponto de inflexão, (A) *cac* (B) *psp*, medida por condutividade elétrica em função da concentração de EHEC em 20 mM de tampão borato/NaOH, pH 9,2, obtidos para diferentes frações molares de SDoD: (○) 1,0; (☆) 0,5; (■) 0,25.

As determinações condutivimétricas variando-se a concentração de EHEC em misturas de SDS e SDoD nas frações molares de SDoD 1,0; 0,5 e 0,25, mostram um aumento linear do *psp* com o aumento da concentração de EHEC, (Figura 29 B). Este resultado é mais uma evidencia da ligação entre os surfactantes ao polímero. A

inclinação das curvas é de 0,0309, 0,0202 e 0,0216 para as frações molares 1,0; 0,5 e 0,25 respectivamente. Uma relação linear entre as concentrações totais de surfactante e o psp é dada pelas Equações 14, 15 e 16, para as frações molares 1,0; 0,5 e 0,25 respectivamente.

$$[SDoD]_t = 0,0309[EHEC] + 0,024(M) \quad (14)$$

$$[SDS + SDoD]_t = 0,0202[EHEC] + 0,011(M) \quad (15)$$

$$[SDS + SDoD]_t = 0,0216[EHEC] + 0,0062(M) \quad (16)$$

As correlações lineares para os três perfis são 0,996, 0,995 e 0,999 para as frações molares 1,0; 0,5 e 0,25 respectivamente.

Os dados apresentados até aqui permitem algumas conclusões fundamentais:

(i) a mistura de SDS-SDoD, comporta-se de forma ideal tanto na ausência como na presença do polímero EHEC;

(ii) mesmo em regime de concentração acima c^* ou não (Figura 29A), a cac não mostra alteração evidenciando ausência de ligação específica;

(iii) o segundo ponto de descontinuidade, denotado por psp , encontrado nos perfis de condutividade elétrica e tensão superficial, depende linearmente da concentração de polímero (Figura 29B) e aumenta também de forma linear com o aumento da χ_{SDoD} (Figura 28).

3.7. Transmitância

A técnica espectrofotométrica foi utilizada pela primeira vez, para caracterizar o sistema EHEC-SDS, em trabalhos conduzidos previamente no Polissol.⁸³ Os resultados obtidos por esta técnica vão ao encontro aos obtidos por viscosimetria e ambos são relevantes no estudo da reologia de mistura de polímeros hidrofobicamente modificados e surfactantes aniônicos.

As medidas de transmitância foram investigadas na ausência e na presença de 0,1% (m/v) de EHEC em função da [surf.] para diferentes frações molares da mistura de surfactantes SDS e SDoD e em 0,2% (m/v) de EHEC em função da [SDS]. A Figura 30 mostra que a diminuição da transmitância coincide com a *cac* obtida pelas técnicas de condutividade elétrica e tensão superficial (Tabelas 4 e 6), sendo portanto, mais um indício de que as interações polímero-surfactantes iniciam na *cac*. A Figura 31 visualiza com maior clareza este fato.

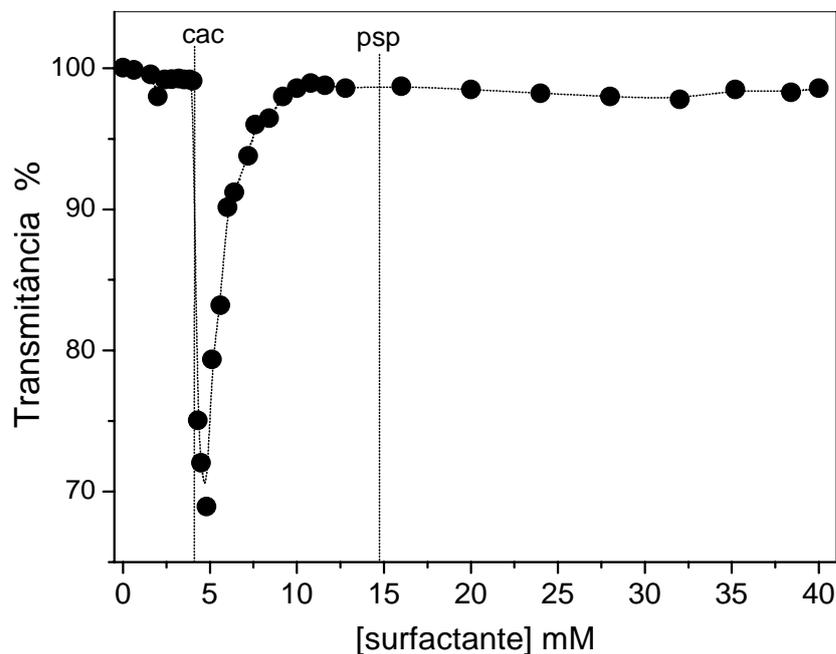


Figura 30. Perfil de transmitância em presença de 0,1% (m/v) de EHEC em função da [surf.] obtidos na fração molar fixa de 0,50 de SDoD. A linha continua indica a *cac* e *psp* obtidos por condutividade elétrica.

As Figuras 30 e 31 também mostram que o *psp* não coincide com a recuperação da transmitância máxima, sugerindo uma hipótese de que entre a *cac* e o *psp* há um equilíbrio adsorção-desadsorção dos agregados micelares com o polímero fazendo com que a partir de certa concentração de surfactantes, o processo de desadsorção se torne favorecido, antes de atingir o *psp*, fazendo com que a viscosidade diminua e a transmitância aumente.

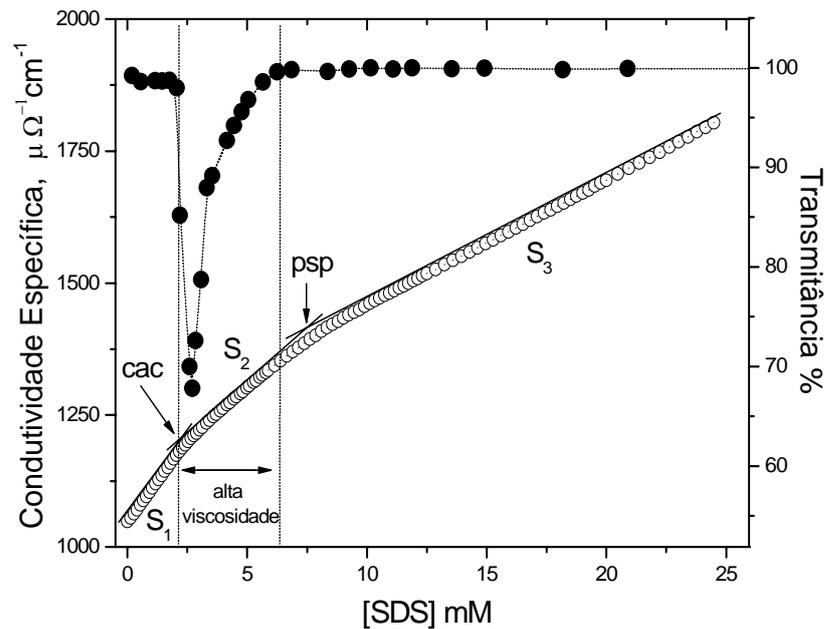


Figura 31. Medida de transmitância (●) e da condutividade elétrica (○) em função da [SDS] em presença de 0,1% (m/v) de EHEC, em 20 mM de tampão borato/NaOH, pH 9,2 a 25⁰C.

Os valores da [SDS] coincidentes com início da diminuição da transmitância em função da fração molar da mistura em presença de 0,1% (m/v) de EHEC estão resumidos na Figura 32, onde mostra que a variação da *cac* tem um comportamento análogo aos dados obtidos por condutividade elétrica e tensão superficial, estando de acordo com os valores de cac_{ideal} , obtidos através da equação 1 modificada.

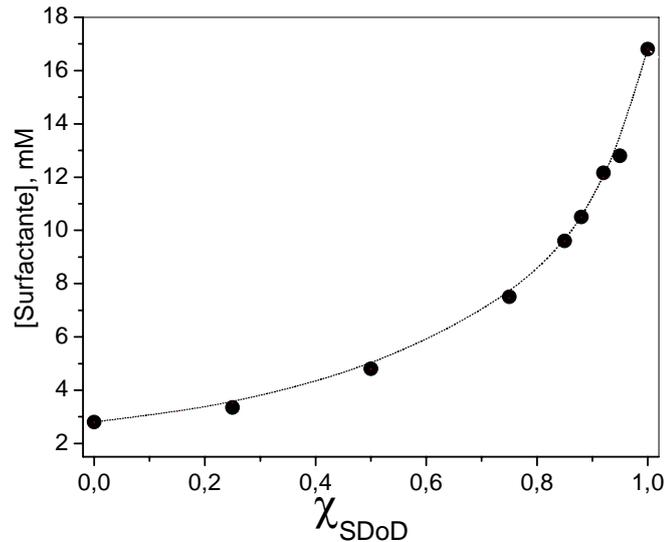


Figura 32. Variação da *cac* da mistura SDS-SDoD com a fração molar de SDoD, em presença de 0,1% (m/v) de EHEC obtidos por transmitância. Os valores de *cac* experimental (●), segunda a teoria da solução ideal (linha pontilhada).

Observa-se na Figura 33 que, em baixas concentrações de SDS (inferior à 2 mM), a transmitância é máxima e a viscosidade não sofre alteração. Este fato está associado aos domínios hidrofóbicos da cadeia polimérica, que são responsáveis por formar grupos associados entre as cadeias formando microdomínios hidrofóbicos, na prática, são responsáveis na contribuição das propriedades dinâmicas e reológicas das soluções.^{43, 45, 78} Estas associações podem acontecer intramolecularmente e, neste caso, o efeito sobre as propriedades da solução é a de diminuição da viscosidade e aumento na transmitância da solução. Em condutividade elétrica e tensão superficial essa associação não tem efeito significativo nessas concentrações de surfactante.^{43, 45, 78}

Quando a associação ocorre entre moléculas de polímero, forma-se em solução uma *rede*, “mais rígida”, que aumenta com o aumento da concentração de EHEC veja Figura 12.^{43, 45} Este fato justifica o aumento da viscosidade em baixas concentrações de SDS e a diminuição da transmitância. O mínimo de transmitância que está em torno de 3 - 3,5 mM de SDS, coincide com o máximo de viscosidade reduzida. Este máximo está associado com a interação hidrofóbica entre os agregados micelares e as regiões hidrofóbicas do polímero (grupos associados). O aumento da concentração de EHEC aumenta o número de ligações associadas por micelas, pois aumenta as regiões hidrofóbicas. A variação da concentração de polímero não causa,

contudo, efeito sobre a *cac*, afetando somente região entre os pontos de descontinuidade, *cac-psp*.

Acima da *cac*, com aumento da concentração de SDS, a viscosidade diminui e transmitância aumenta. Este fato evidencia que as ligações cruzadas começam a se romper, principalmente por efeito de repulsão de carga existentes nos complexos micelares.

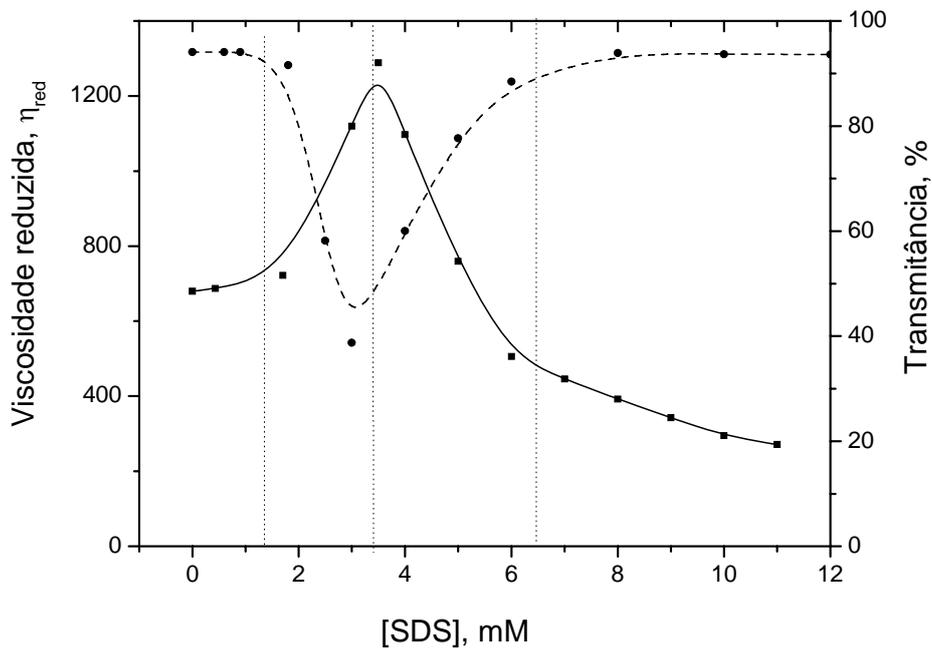


Figura 33. Viscosidade reduzida vs. [SDS] e transmitância vs. [SDS] em presença de 0,2% (m/v) de EHEC.⁷⁸

A Figura 34 mostra perfis de transmitância em função da [surf.] obtidos para os surfactantes SDS e SDoD. Estes experimentos foram realizados como forma de acompanhar a transmitância e mostrar que diminuição observada nas Figuras 30 e 31, está associada somente com a interação entre os surfactantes com os microdomínios hidrofóbicos do polímero EHEC.

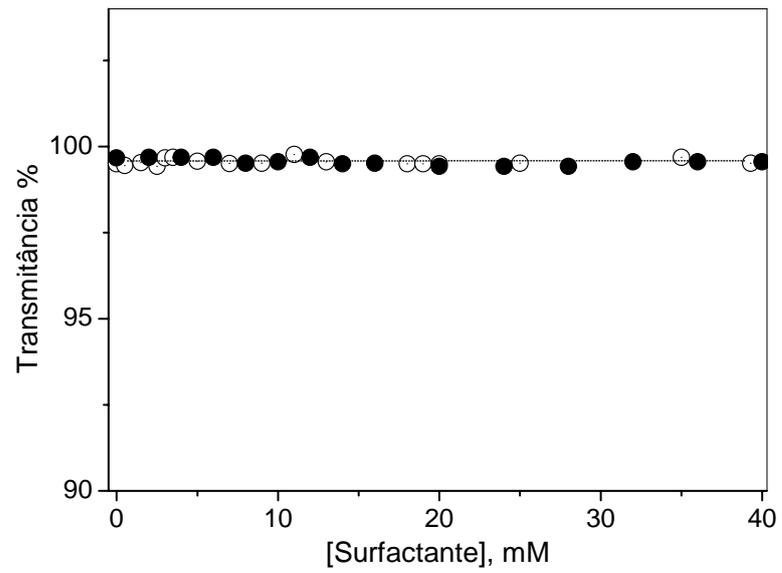


Figura 34. Perfis de transmitância na ausência de EHEC em 20 mM de tampão borato, pH 9,2, a 25 °C, em função da [surf.] obtidos para SDS (○) e SDoD (●).

CAPÍTULO IV

CONCLUSÕES

Tanto por condutividade elétrica como por tensão superficial, conclui-se que a mistura formada pelos surfactantes SDS e SDoD trata-se de um sistema ideal, mostrado através da variação da *cmc* quanto da *cac*.

O segundo ponto de descontinuidade das curvas de condutividade elétrica e tensão superficial (*psp*), na presença de 0,1% (m/v) de EHEC variam linearmente em todas as frações dos surfactantes, sendo a interação influenciada pela composição dos agregados micelares, ou seja, pela fração de cada surfactante na mistura.

Através da condutividade elétrica em frações fixas da mistura de SDS-SDoD demonstrou-se que a concentração de agregação crítica, não depende da concentração de EHEC implicando que o processo de associação da mistura de surfactante SDS-SDoD ao polímero é fortemente cooperativo.

O *psp* mostra uma dependência linear com a variação da concentração de EHEC, análogo comportamento de sistemas como PEO-SDS e EHEC-SDoD já obtidas por Zanette e colaboradores.^{74, 78}

Os graus de ionização das micelas e dos complexos com o polímero determinados indicam que os agregados são mais ionizados em misturas ricas de SDoD. O polímero não demonstra influência no grau de ionização abaixo da *cac* e acima do *psp*, mas sim apenas na faixa entre *cac-psp*.

A diminuição da transmitância das soluções observadas com o uso do método espectrofotométrico na região da *cac* vai ao encontro com o comportamento reológico destas misturas, que em conjunto com os valores de *cac*, obtidos por condutividade elétrica e tensão superficial, são evidências de que a mistura dos surfactantes SDS e SDoD comporta-se de forma ideal sendo um indício de que as interações polímero-surfactantes iniciam somente na *cac*. A técnica espectrofotométrica mostrou-se, então, uma boa ferramenta para a investigação de misturas de éteres de celulose com misturas de surfactantes aniônicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SHAW, D. J. Introduction to colloid and surface chemistry; 4. ed.-Oxford: Butterworth Heinemann, 1992.
2. SANTOS, S. F. Estudos de Viscosidade do Complexo Ácido Poliacrílico-Brometo de Dodeciltrimetilamônio. Relatório de Iniciação Científica, Universidade da Região de Joinville, Joinville, 1996.
3. WEEST, C. C.; HARWELL, J. H. Environ. Sci. and Techn., 26, 2324, 1992.
4. FENDLER, J. H. Membrane Mimetic Chemistry; Wiley-Interscience: New York, 1982.
5. MANIASSO, N. Ambientes Micelares em Química Analítica. Química Nova. 24, 87-93, 2001.
6. FENDLER, J. H. Pure and Applied Chemistry 1982, 54, 1809-1817.
7. LIMA, F. C. Investigação de Complexos Mistos Polímeros-Surfactantes em Misturas de Dodecilsulfato de Sódio e Decilfosfato de Sódio com Polióxido de Etileno. Tese de Doutorado em Química, UFSC, Florianópolis, março de 1998.
8. Disponível: http://cwx.prenhall.com/bookbind/pubbooks/mcmurrygob/medi/medialib/FG24_0302.JPG .Acessado: 22 de maio de 2006.
9. SANTOS, S. F. Interação entre o Hialuronato e Surfactante Catiônico: Propriedades Catalíticas e Físico-Químicas. Dissertação de Mestrado em Química, UFSC, Florianópolis, 1993.

10. MARCONI, D. M. O. Efeitos de Micelas Aniônicas Funcionais e Inertes e de Pré-Agregados Micelares sobre as Reações de Hidrólise do Anidrido Benzoico e de Alcanoatos de 2,4-Dinitrofenilina. Tese de Doutorado, UFSC, Florianópolis, 1995.
11. RABOCAI, T. Físico-Química de Superfície. Washington: Organização dos Estados Americanos, 1979.
12. CABANE, B. J. Phys. Chem. 1977, 81, 1639-1645.
13. MINATTI, E. Um Novo Modelo Para a Interação entre Polímeros Neutros Hidrossolúveis e Surfactantes , UFSC, Florianópolis, 1998.
14. JOST, F.; LEITER, H.; SCHWUGER, M. J.; Synergisms in Binary Surfactant Mixtures, Colloid & Polymer Science. 266, 554, 1988.
15. HEY, M. J.; MACTAGGART, J. W. Enthalpies Of Mixed-Micelle Formation, J. Chem. Soc. 81, 207, 1985.
16. HOLLAND, P. M.; RUBINGH, D. N. Mixed Surfactants Systems. ACS Symposium Series 501.
17. ZALDIVAR, M.; LARSON, R. G. Lattice Monte Carlo Simulations of Dilute Mixed Micelles. Langmuir. 19, 10434-10442, 2003.
18. HILL, R. M. Applications Of Surfactant Mixtures. Mixed Surfactant Systems. New York, 1993.
19. CANEVAROLO Jr., SEBASTIÃO V. Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros; São Paulo: Artliber Editora, 2002.

20. MANO, E. B. *Introdução a Polímeros*; São Paulo, Edgard Blücher, 1985.
21. VANDAMME, E. J.; BAETS, S. DE.; STEINBÜCHEL, A. *Polysaccharides II; Polysaccharides from Eukaryotes*, WILEY-VCH, Vol 6, p. 275-312, 2002 .
22. LEHNINGER, A. L., *Princípios de Bioquímica*; São Paulo: Sarvier, 1984.
23. Mc.NAUGHT, ALAN, D. *Nomenclatura of Carbohydrates*; Pure & Appl. Chem., U. K, V68, n10, p. 1919-2008, 1996.
24. MCMURRY, J. *Química Orgânica. Vol. 2, 4ª ed.* 1996.
25. Disponível:http://www.cs.akzonobel.com/NR/rdonlyres/F4F50DEF-0A4F-4D22-8AF6-B266121A57C5/7307/Bermocoll_Cellulose_ethers.pdf
Acessado: 31/05/2006
26. MARTINS, R. M. D. *Estudo da Agregação de Surfactantes Aniônicos em Presença de (Hidroxipropil) Celulose. Dissertação de Mestrado em Química, UFRGS, Porto Alegre, abril de 2002.*
27. BLOOR, D. M.; WAN-YUNUS, W. M. Z.; WAN-BADHI, W.; LI, Y.; HOLZWARTH, J. F.; WYN-JONES, E. *Equilibrium and Kinetic studies associated with the binding of sodium dodecyl sulfate to the polymers poly(propylene oxide) and ethyl(hydroxyethyl)cellulose*, Langmuir, 11, 3395, 1995.
28. ZANA, R.; BIANA-LIMBELE, W.; KAMENKA, N.; LINDMAN, B. *Ethyl(hydroxyethyl)cellulose- Cationic surfactant Interactions:Electrical Conductivity, Self-Diffusion, and Time-Resolved Fluorescence Quenching Invesigations*, J. Phys. Chem., 96, 1992.

29. HANSSON, P.; LINDMAN, B. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 1, 604-613, 1996.
30. GODDARD, E. D.; ANANTHAPADMANABHAN, K. P. In *Interactions of Surfactants with Polymers and Proteins*; Eds; CRC Press: Boca Raton, Vol. 1; pp 319-365, 1993.
31. SHWEITZER, B.; ZANETTE, D.; ITRI, R. Bovine serum albumin (BSA) plays a role in the size of SDS micelle-like aggregates at the saturation binding: the ionic strength effect. *Journal of Colloid and Interface Science*, 277, 285-291, 2004.
32. KAMENKA, N.; BURGAUD, I.; ZANA, R.; LINDMAN, B. Electrical Conductivity, Self-Diffusion, and Fluorescence Probe Investigations of the Interaction between Sodium Dodecyl Sulfate and Ethyl(hydroxyethyl) cellulose. *J. Phys. Chem.* 98, 6785-6789, 1994.
33. HOFF, E.; NYSTRÖM, B.; LINDMAN, B. Polymer-Surfactant Interactions in Dilute Mixtures of a Nonionic Cellulose Derivative and an Anionic Surfactant. *Langmuir*, 17, 28-37, 2001.
34. DE GENNES, P. G. Interactions Between Polymers and Surfactants. *J. Phys. Chem.* 94, 8407-8413, 1990.
35. NAHRINGBAUER, I. Polymer-Surfactant Interactions as Revealed by the Time Dependence of Surface Tension. The EHEC/SDS/Water System. *Langmuir*, 13, 2242-2249, 1997.
36. HOLMBERG, C.; NILSSON, S.; SUNDELÖF, L. O. Thermodynamic Properties of Surfactant/Polymer/Water Systems with Respect to Clustering

Adsorption and Intermolecular Interaction as a Function of Temperature and Polymer Concentration. *Langmuir*, 13, 1392-1399, 1997.

37. KARLSTROM, G.; LINDMAN, B. In *Organized Solutions: Surfactants in Science and Technology*; Friberg, S. E., Lindman, B., Eds.; Marcel Dekker: New York, 1992; Vol. 44; pp 49-66.
38. ZANETTE, D.; FRESCURA, V.; Ideal Mixing of Polymer-Surfactant Complexes of Polyethylene Oxide and Sodium Dodecyl Sulfate Plus Sodium Dodecanoate. *Journal of Colloid and Interface Science* 213, 379 – 385, 1999 .
39. NILSSON, S.; HOLMBERG, C.; SUNDELÖF, L. O. *Colloid Polym Sci*, 273, 83-95, 1995.
40. GALANT, C.; KJONIKSEN, A. L.; KNUDSEN, K. D.; HELGESEN, G.; LUND, R.; LAUKKANEN, A.; TENHU H. NYSTRÖM, B. Physical Properties of Aqueous Solutions of a Thermo-Responsive Neutral Copolymer and an Anionic Surfactant: Turbidity and Small-Angle Neutron Scattering Studies. *Langmuir*, 21, 8010-8018, 2005.
41. ZHAO, G.; KHIN, C. C.; CHEN, S. B.; CHEN, B. H. Nonionic Surfactant and Temperature Effects on the Viscosity of Hydrophobically Modified Hydroxyethyl Cellulose Solutions. *J. Phys. Chem. B*, 109, 14198-14204, 2005.
42. JOABSSON, F.; LINDMAN, B. Interfacial Interaction Between Ethyl(hydroxyethyl) cellulose and Sodium Sulphate; *Progress in Colloid and Polymer Science*, 116, 74-78, 2000.

43. HOLMBERG, C.; SUNDELÖF, L. O. Temperature Dependence of Hydrodynamic Properties and Surfactant-Polymer Interaction in Solution. The SDS/Water System. *Langmuir*, 12, 883-889, 1996.
44. KJONIKSEN, A. L.; KNUDSEN, K. D.; NYSTRÖM, B. Phase Separation and Structural Properties of Semidilute Aqueous Mixtures of Ethyl(Hydroxyethyl) cellulose and an Ionic Surfactant. *European Polymer Journal* 41, 1954–1964, 2005.
45. LUND, R.; LAUTEN, R. A.; NYSTRÖM, B.; LINDMAN, B. Linear and Nonlinear Viscoelasticity of a Nonionic Cellulose Derivates and Ionic Surfactants. *Langmuir*, 17, 8001-8009, 2001.
46. GODDARD, E. D. Polymer/Surfactant Interaction: Interfacial Aspects. *Journal of Colloid and Interface Science*, 256, 228-235, 2002.
47. FOLMER, B. M.; KRONBERG, B. Effect of Surfactant-Polymer Association on the Stabilities of Foams and Thin Films: Sodium Dodecyl Sulfate and Poly(vinyl pyrrolidone). *Langmuir*, 16, 5987-5992, 2000.
48. JONES, M. N. The Interaction of Dodecyl Sulfate with Polyethylene Oxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 23, 36-42, 1967.
49. COOKE, D. J.; DONG, C. C.; LU, J. R.; THOMAS, R. K.; SIMISTER, E. A.; PENFOLD, J. Interaction Between Poly(ethylene oxide) and Sodium Dodecyl Sulfate Studied by Reflection. *J. Phys. Chem. B*, 102, 4912-4917, 1998.
50. COOKE, D. J.; DONG, C. C.; THOMAS, R. K.; HOWE, A. M.; SIMISTER, E. A.; PENFOLD, J. Interaction between Gelatin and Sodium Dodecyl Sulfate at the Air/Water Interface: A Neutron Reflection Study. *Langmuir*, 16, 6545-6554, 2000.

51. PIRES, P. A. R. Síntese e Propriedades de Soluções de Tensoativos Catiônicos Derivados de (3-Dimetilaminopropil)amidas de Ácidos Carboxílicos. Tese de Doutorado em Química, USP, São Paulo, 16 de agosto de 2002.
52. OLDHAM, K. B.; MYLAND, J. C. Fundamental of Electrochemical Science Academic Press: UK, 1-7, 1994.
53. SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T.A. Principios de Análise Instrumental. 5^o ed. Porto Alegre, Brookman, 2002.
54. RODENAS, E.; SIERRA, M. L.; Aggregation Model That Describes the Physical Properties of the Sodium Dodecyl Sulfate/Poly(propylene glycol) System in Aqueous Solution. Langmuir, 12, 1600-1604, 1996.
55. LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais Ltda., 2001.
56. BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H. Handbook of Polymer Science, John Wiley & Sons 2nd Edition, 173-195, 1975.
57. MENGER, F. M.; GALLOWAY, A. L.; CHLEBOWSKI, M. E. Surface Tension of Aqueous Amphiphiles. Langmuir, 21, 9010-9012, 2005.
58. PURCELL, I. P.; THOMAS, R. K.; PENFOLD, J.; HOWE, A. M. Adsorption of SDS an PVP at the air/water interface. Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 94, 125-130, 1995.

59. JEAN, B.; LEE, L. T.; CABANE, B.; Effects of Sodium Dodecyl Sulfate on the Adsorption of Poly(N-isopropylacrylamide) at the Air-Water Interface. *Langmuir*, 15, 5987-5992, 1999.
60. PURCELL, I. P.; LU, J. R.; THOMAS, R. K.; HOWE, A. M.; PENFOLD, J. Adsorption of Sodium Dodecyl Sulfate at the Surface of Aqueous Solutions of Poly(vinylpyrrolidone) Studied by Neutron Reflection. *Langmuir*, 14, 1637-1645, 1998.
61. CABANE, B. Structure of Some Polymer-Detergent Aggregates in Water. *The Journal of Physical Chemistry*, 81, 1639-1645, 1977.
62. ABUIN, E.; LEON, A.; LISSI, E.; VARAS, J. M. Binding of Sodium Dodecylsulfate to Poly(N-isopropylacrylamide) Microgels at Different Temperatures. *Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 147, 55-65, 1999.
63. STUBENRAUCH, C.; ALBOUY, P.; KLITZING, R. V.; LANGEVIN, D. Polymer/Surfactant Complexes at the Water/Air Interface: A Surface Tension and X-ray Reflectivity Study. *Langmuir*, 16, 3206-3213, 2000.
64. SCHWUGER, M. J. Mechanism of Interaction Between Ionic Surfactants and Polyglycol Ethers in Water. *Journal of Colloid and Interface Science*, 43, 491-498, 1973.
65. MYRVOLD, R.; HANSEN, F. K. Surface Elasticity and Viscosity from Oscillating Bubbles Measured by Automatic Axisymmetric Drop Shape Analysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 207, 97-105, 1998.
66. ZANETTE, D.; FELIPPE, A. C.; SCHWEITZER, B.; DAL-BÓ, A.; LOPES, A. The Absence of Cooperative Binding in Mixtures of Sodium Cholate and

- Poly(ethylene oxide) as Indicated by Surface Tension, Steady-State Fluorescence and Electrical Conductivity Measurements. *Colloids and Surfaces A: Physico chem. Eng. Aspects* 279, 87-95, 2006.
67. MUKERJEE, P.; MYSELS, K. J.; KAPAUAN, P. Counterion Specificity in the Formation of Ionic Micelles – Size, Hydration and Hydrophobic Effects. *Journal of Physical Chemistry*, 71, 4166-4678, 1967.
 68. LIMA, C. F.; NOME, F.; ZANETTE, D. First Evidence of Poly(ethylene oxide)-Mixed Sodium Dodecyl Sulfate/Sodium Decyl Phosphate Complexes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 189, 174-176, 1997.
 69. ZANETTE, D.; LIMA, C. F.; RUZZA, A. A.; BELARMINO, A. T. N.; SANTOS, S. D. F.; FRESCURA, V. MARCONI, D. M. O.; FROEHNER, S. J. Interactions of anionic surfactants with poly(ethylene oxide) and bovine serum albumin polymers: effect of the counterion hydrophobicity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 147,89-105, 1999.
 70. BENRRAOU, M.; BALES, B.; ZANA, R. Effect of The Nature of The Counterion on The Interaction Between Cesium and Tetraalkylammonium Dodecylsulfates and Poly(Ethylene Oxide) or Poly(Vinylpyrrolidone). *Journal of Colloid and Interface Science*, 267, 519-523, 2003.
 71. KARLSTROM, G.; CARLSSON, T. B.; LINDMAN, B. Phase Diagrams of Nonionic Polymer-Water Systems. Experimental and Theoretical Studies of the Effects of Surfactants and Other Cosolutes. *Journal of Physical Chemistry*, 94, 5005-5015, 1990.
 72. MERRIL, R. C.; GETTY, R. J. *Phys Colloid Chem.* 52, 774, 1998.

73. MUKERJEE, P.; MYSELS, K. J. Critical Micelle Concentrations of Aqueous Surfactant Systems, in: National Standard Reference Data Series, National u of Standards (U.S.), Washington, p. 136, DC, 1971.
74. FROEHNER, S. J.; BELARMINO, J.; ZANETTE, D. The Role of The Counterion in Poly(Ethylene Oxide)-Dodecyl Sulfate Interactions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 137, 131-139, 1998.
75. ZANETTE, D.; FROEHNER, S. J.; RUZZA, A. A.; MINATTI, E. Polymer-Surfactant Interactions Demonstrated By A Kinetic Probe: Degree Of Ionization. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 108, 91-100, 1996.
76. RUZZA, A. A.; FROEHNER, S. J.; MINATTI, E.; NOME, F.; ZANETTE, D. Quantitative Treatment of Ketal Hydrolysis in Aqueous Solutions Containing Polymer -Surfactant Complexes Using a Pseudophase Kinetic Model. *J. Phys. Chem.* 98, 12361-12366 1994.
77. WITTE, F, M. AND ENGBERTS, J. B. F. N. Perturbation of SDS and CTAB Micelles by Complexation with Poly(ethylene oxide) and Poly(propylene oxide). *J. Org. Chem.* 52, 4767-4772, 1987.
78. DAL-BÓ, A.; SCHWEITZER, B.; FELIPPE, A. C.; ZANETTE, D.; LINDMAN, B. Ethyl(hydroxyethyl) cellulose–sodium dodecanoate interaction by surface tension and electrical conductivity techniques. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 256, 171-180, 2005.
79. SCHWEITZER, B.; FELIPPE, A. C.; DAL-BÓ, A.; MINATTI, E.; ZANETTE, D. Competitive Process of Binding Between the Anionic Surfactants Sodium Dodecyl Sulfate and Sodium Cholate in Bovine Serum Albumin. *Macromol. Symp.* 229, 208-216, 2005.

80. ZANETTE, D.; SOLDI, V.; ROMANI, A. P.; GEHLENZ, M. H. The Role of the Carboxylate Head Group in the Interaction of Sodium Dodecanoate with Poly(ethylene oxide) Investigated by Electrical Conductivity, Viscosity, and Aggregation Number Measurements. *Journal of Colloid and Interface Science*, 246, 387-392, 2002.
81. MINATTI, E.; ZANETTE, D. Salt Effects on the Interaction of Poly(oxietileno) and Sodium Dodecyl Sulfate Measured by Conductivity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 113, 237-246, 1996.
82. ZANA, R.; LANG, J.; LIANOS, P. *Polym. Prepr. Am. Soc. Div. Polym. Chem.* 23, 39, 1982.
83. DAL-BÓ, A. G. Auto-Associação do Dodecilsulfato de Sódio (SDS) com o Polímero Hidrofobicamente Modificado Etil(Hidroxietil)Celulose (EHEC). Trabalho de Conclusão de Curso de Química Bacharelado, UFSC, Florianópolis, julho 2004.