

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**

**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**ESTUDO DA AGREGAÇÃO DE SURFACTANTES ANIÔNICOS**

**EM PRESENÇA DE (HIDROXIPROPIL)CELULOSE**

**RICARDO MARTINS DE MARTINS**

Bacharel em Química

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul para a obtenção do título de Mestre em Química.

Porto Alegre, Abril de 2002

O trabalho descrito na presente dissertação foi realizado entre junho/2001 e março/2002 no Instituto de Química/UFRGS, sob orientação do Prof. Dr. Dimitrios Samios, co-orientação do Prof. Dr. Marcelo Christoff e colaboração da Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Clara Isméria Damiani Bica, inteiramente pelo autor, salvo eventuais agradecimentos que apareçam no texto.

Ricardo Martins de Martins

Orientador: Prof. Dr. Dimitrios Samios

Co-orientador: Prof. Dr. Marcelo Christoff

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Marcos Antônio Villetti

Departamento de Física – Universidade Federal de Santa Maria (UFSM)

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Adriana Raffin Pohlmann

Instituto de Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Nádyá Pesce da Silveira

Instituto de Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

*Aos meus Pais, Adelina e Joaquim*

## **Agradecimentos**

Ao professor Dimitrios pela orientação e por ter compartilhado comigo o seu conhecimento.

Ao professor Marcelo, pela orientação, ajuda sem limites e, principalmente, pela paciência em responder a meus questionamentos – e não foram poucos.

À professora Clara – ou, com todo o carinho, à Santa Clara – , por ter me convidado a participar do grupo de pesquisa que originou este trabalho de mestrado e, igualmente, pela orientação no mesmo. Serei eternamente grato!

Às minhas colegas de laboratório, Carolina e Cristiane. Pelas medidas realizadas, coleguismo, enfim ... indispensáveis!

A todos os meus colegas do LINDIM nesses quatro anos de ótima convivência.

Aos meus pais, Adelina e Joaquim, que nunca mediram esforços para que eu tivesse uma boa educação. Muitíssimo obrigado!

A todos os professores, pela minha formação, desde a minha primeira série do ensino fundamental até os dias de hoje.

A todos aqueles que, de alguma maneira, contribuíram para que essa etapa tão importante na minha vida fosse atingida.

À CAPES, pela bolsa.

Ao meu amor, Josiane, pelo companheirismo, compreensão e ... amor!

## Símbolos Utilizados

HPC: (hidroxipropil)celulose  
SDS: dodecilsulfato de sódio  
DC: deoxicolato de sódio  
CS: colato de sódio  
 $C_1$ : concentração de agregação crítica  
 $N_{ag}$ : número de monômeros no agregado  
 $C_2$ : concentração do saturação  
cmc: concentração micelar crítica  
 $\mu P$ : micropolaridade  
 $\eta_{rel}$ : viscosidade relativa  
 $T_{turb}$ : temperatura de turbidez  
 $D$ : coeficiente de difusão translacional  
 $S_0$ : estado singlete fundamental  
 $S_1$ : estado singlete excitado  
 $T_1$ : estado triplete  
 $h$ : constante de Planck  
 $\lambda$ : comprimento de onda  
 $\gamma$ : variação da deformação  
 $\dot{\gamma}$ : taxa de deformação  
 $\tau$ : tensão de cisalhamento (viscosimetria)  
LS: espalhamento de luz  
 $\vec{E}$ : campo elétrico  
 $\vec{H}$ : campo magnético  
 $\vec{p}$ : momento de dipolo  
 $\alpha$ : polarizabilidade  
 $dn/dc$ : incremento do índice de refração  
 $\vec{q}$ : vetor de espalhamento  
L: maior porção do objeto observável  
 $\theta$ : ângulo de espalhamento  
SLS: espalhamento de luz estático

$\bar{M}_w$ : massa molecular ponderal média  
A<sub>2</sub>: segundo coeficiente virial  
R<sub>g</sub>: raio de giro  
n: índice de refração  
R<sub>0</sub>: razão de Rayleigh  
S(q): fator de estrutura estático  
P(q): fator de forma  
DLS: espalhamento de luz dinâmico  
FCT: função de correlação temporal  
Γ: taxa de relaxação  
g<sub>2</sub>: função de autocorrelação de intensidade  
g<sub>1</sub>: função de correlação do campo elétrico  
τ : tempo de retardo (espalhamento de luz)  
D<sub>0</sub>: coeficiente de difusão translacional a diluição infinita  
k<sub>B</sub> :constante de Boltzmann  
R<sub>h</sub>: raio hidrodinâmico  
N<sub>A</sub>: número de Avogadro

## Índice Geral

<b>1. Introdução.....</b>	<b>1</b>
<b>2. O Sistema.....</b>	<b>4</b>
<b>2.1 Soluções Diluídas e Semi-Diluídas.....</b>	<b>5</b>
<b>3. Fundamentos.....</b>	<b>7</b>
<b>3.1 Espectrofluorimetria.....</b>	<b>7</b>
<b>3.1.1 A Natureza da Luz.....</b>	<b>7</b>
<b>3.1.2 A Absorção e Emissão de Luz por uma Molécula.....</b>	<b>9</b>
<b>3.1.3 O Diagrama de Energia.....</b>	<b>10</b>
<b>3.1.4 A Fluorescência.....</b>	<b>12</b>
<b>3.1.5 A Molécula de Pireno.....</b>	<b>13</b>
<b>3.2 Viscosimetria de Soluções Poliméricas.....</b>	<b>15</b>
<b>3.2.1 Introdução.....</b>	<b>15</b>
<b>3.2.2 Definição.....</b>	<b>15</b>
<b>3.2.3 Determinação da Viscosidade de Soluções Poliméricas.....</b>	<b>17</b>
<b>3.2.4 Viscosímetros Capilares.....</b>	<b>17</b>
<b>3.2.5 Tratamento Teórico do Escoamento em um Tubo Capilar.....</b>	<b>19</b>
<b>3.2.6 Viscosidade Relativa.....</b>	<b>20</b>
<b>3.3 Espalhamento de Luz.....</b>	<b>20</b>
<b>3.3.1 Fenomenologia.....</b>	<b>22</b>
<b>3.3.2 Espalhamento de Luz Estático.....</b>	<b>25</b>
<b>3.3.3 Espalhamento de Luz Dinâmico.....</b>	<b>28</b>
<b>3.3.3.1 A Função de Correlação Temporal.....</b>	<b>28</b>
<b>3.3.3.2 O Correlador.....</b>	<b>31</b>
<b>3.3.3.3 Análise das Funções de Correlação Temporal.....</b>	<b>32</b>
<b>4. Procedimento Experimental.....</b>	<b>34</b>
<b>5. Resultados e Discussão.....</b>	<b>37</b>
<b>5.1 Fluorescência.....</b>	<b>37</b>

<b>5.2 Viscosimetria.....</b>	<b>40</b>
<b>5.3 Turbidimetria.....</b>	<b>43</b>
<b>5.4 Espalhamento de Luz Dinâmico.....</b>	<b>48</b>
<b>5.5 Comentários Gerais.....</b>	<b>57</b>
<b>6. Conclusões.....</b>	<b>59</b>
<b>7. Bibliografia.....</b>	<b>60</b>



## Índice de Figuras

<b>Figura 2.1:</b> Representação esquemática das estruturas do polímero HPC (idealizada) e dos surfactantes.....	5
<b>Figura 2.2:</b> Representações dos regimes de concentrações de acordo com de Gennes....	6
<b>Figura 3.1:</b> Representação de uma onda eletromagnética. O campo elétrico ( <b>E</b> ) encontra-se no plano da página e o campo magnético ( <b>H</b> ), perpendicular à mesma.....	7
<b>Figura 3.2:</b> Descrição dos níveis energéticos dos orbitais para emissão e absorção.....	9
<b>Figura 3.3:</b> Diagrama dos estados de energia.....	12
<b>Figura 3.4:</b> Espectro do pireno em meio apolar ( $I_1/I_3 \approx 0,6$ , linha pontilhada) e em meio polar ( $I_1/I_3 \approx 1,9$ , linha cheia).....	14
<b>Figura 3.5:</b> Representação simples do comportamento do escoamento de um fluido, quando da aplicação de uma força tangencial <b>F</b> , sobre uma das camadas adjacentes e paralelas ao mesmo.....	16
<b>Figura 3.6:</b> Tipos de viscosímetros capilar: (a) de Ostwald, (b) de Cannon-Fenske e (c) de Ubbelohde.....	18
<b>Figura 3.7:</b> Relação entre o vetor de espalhamento ( $q$ ) e a dimensão máxima do objeto observável ( $L$ ).....	23
<b>Figura 3.8:</b> Geometria de espalhamento em um experimento de espalhamento de luz.	24
<b>Figura 3.9:</b> Típica função de amostragem de um processo aleatório de parâmetros contínuos, no qual a propriedade $x(t)$ flutua no tempo à medida que as moléculas movem-se no fluido.....	29
<b>Figura 3.10:</b> Função de correlação temporal.....	31

<b>Figura 3.11:</b> Trem de pulsos processados por um correlador.....	<b>31</b>
<b>Figura 3.12:</b> Espectro da luz espalhada.....	<b>33</b>
<b>Figura 5.1:</b> Dependência da razão $I_1/I_3$ em função da concentração de SDS em solução aquosa 0,1 M em NaCl na ausência ou presença de 0,5% em HPC e 1,2% em HPC.....	<b>37</b>
<b>Figura 5.2:</b> Dependência da razão $I_1/I_3$ em função da concentração de DC em solução aquosa 0,1 M em NaCl na ausência ou presença de 0,5% em HPC e 1,2% em HPC.....	<b>37</b>
<b>Figura 5.3:</b> Dependência da razão $I_1/I_3$ em função da concentração de CS em solução aquosa 0,1 M em NaCl na ausência ou presença de 0,5% em HPC e 1,2% em HPC. ...	<b>37</b>
<b>Figura 5.4:</b> Viscosidade relativa em função da concentração de surfactante agregado para os sistemas estudados, todos a 25 °C, solução aquosa 0,1 M NaCl e em presença de 0,5% HPC ou livre de polímero para os surfactantes SDS, DC e CS.....	<b>41</b>
<b>Figura 5.5:</b> Viscosidade relativa em função da concentração de surfactante total para os sistemas estudados, todos a 39 °C, solução aquosa 0,1 M NaCl e em presença de 0,5% HPC ou livre de polímero para os surfactantes SDS, DC e CS. ....	<b>43</b>
<b>Figura 5.6:</b> Gráfico que relaciona a temperatura com a intensidade espalhada de luz (normalizada) para os sistemas 0,5 % em HPC e com 5 mM de SDS; 5 mM de DC; e 17 mM de CS. ....	<b>44</b>
<b>Figura 5.7:</b> Gráfico que relaciona a temperatura com a intensidade espalhada de luz (normalizada) para os sistemas 0,5 % em HPC com 0,5 mM de SDS; 1 mM de SDS; 3 mM de SDS; 5 mM de SDS; 10 mM de SDS; e 20 mM de SDS.....	<b>45</b>
<b>Figura 5.8:</b> Gráfico que relaciona a temperatura com a intensidade espalhada de luz (normalizada) para os sistemas 0,5 % em HPC com 15 mM de DC; 30 mM de DC; 50 mM de DC; 70 mM de DC; e 100 mM de DC.....	<b>46</b>

<b>Figura 5.9:</b> Gráfico que relaciona a temperatura com a intensidade espalhada de luz (normalizada) para os sistemas 0,5 % em HPC com 10 mM de CS; 30 mM de CS; 50 mM de CS; 70 mM de CS; e 90 mM de CS.....	<b>46</b>
<b>Figura 5.10</b> Gráfico que relaciona a concentração de surfactante com a temperatura de turbidez para os sistemas HPC 0,5%/NaCl 0,1 M em presença de SDS; DC; e CS. ..	<b>47</b>
<b>Figura 5.11:</b> Funções de correlação normalizadas para o sistema 0,5% HPC/NaCl 0,1 M a várias concentrações em CS. ....	<b>48</b>
<b>Figura 5.12:</b> Funções de correlação normalizadas para o sistema 0,5% HPC/NaCl 0,1 M a várias concentrações em DC. ....	<b>48</b>
<b>Figura 5.13:</b> Funções de correlação normalizadas para o sistema 0,5% HPC/NaCl 0,1 M a várias concentrações em SDS. ....	<b>49</b>
<b>Figura 5.14:</b> Dependência angular da taxa de relaxação ( $\Gamma$ ) para os sistemas 0,5 % HPC/NaCl 0,1 M juntamente com [CS] igual a 0,5 mM; 5 mM; 17 mM; e 20 mM. ....	<b>50</b>
<b>Figura 5.15</b> Dependência angular da taxa de relaxação ( $\Gamma$ ) para os sistemas 0,5 % HPC/NaCl 0,1 M juntamente com 0,1 mM de SDS; 0,1 mM de DC; e 0,5 mM de CS.	<b>51</b>
<b>Figura 5.16:</b> Dependência angular da taxa de relaxação ( $\Gamma$ ) para os sistemas 0,5 % HPC/NaCl 0,1 M juntamente com 0,5 mM de SDS; 0,6 mM de DC; e 5 mM de CS. ....	<b>51</b>
<b>Figura 5.17:</b> Dependência angular da taxa de relaxação ( $\Gamma$ ) para os sistemas 0,5 % HPC/NaCl juntamente com 5 mM de SDS; 5 mM de DC; e 17 mM de CS. ....	<b>52</b>
<b>Figura 5.18:</b> Dependência angular da taxa de relaxação ( $\Gamma$ ) para os sistemas de surfactante isolados: SDS 40 mM; DC 14 mM; e CS 26 mM. ....	<b>53</b>
<b>Figura 5.19:</b> Raio hidrodinâmico ( $R_h$ ) em função da concentração de agregados de surfactantes $[S]_A$ para os sistemas 0,5 % HPC com SDS; DC; e CS. ....	<b>54</b>

**Figura 5.20:** Amplitude dos modos de correlação lento e rápido em função da concentração de surfactante agregado  $[S]_A$  para os sistemas 0,5 % HPC com SDS; DC; e CS. ....56

## **Índice de Tabelas**

**Tabela 3.1:** Grandezas e terminologia utilizadas na viscosimetria de soluções diluídas **16**

**Tabela 5.1** Parâmetros de agregação obtidos através de medidas de fluorescência **38**

**Tabela 5.2:** Temperaturas de turbidez obtidas para os sistemas estudados.....**45**

## Resumo

As técnicas de espectrofluorimetria, viscosimetria e espalhamento de luz têm sido utilizadas no estudo da agregação de diferentes surfactantes aniônicos em presença de 0,5% (m/v) de (hidroxipropil)celulose, no regime diluído (HPC  $M_w = 173000$  g/mol), e em moderada força iônica (NaCl 0,1 M). Admitindo-se uma faixa geral de concentração, entre  $10^{-5}$  e  $10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>, foram empregados neste estudo os surfactantes colato de sódio (CS), deoxicolato de sódio (DC), derivados dos sais bilares, e o alquilsintético dodecil sulfato de sódio (SDS). O polímero HPC contribui diferentemente no processo de agregação de cada surfactante, evidenciado pela mudança dos valores da concentração de agregação crítica,  $C_1$ , em relação à concentração micelar crítica (cmc), obtidos pela técnica de espectrofluorimetria. Ambos os valores de  $C_1$  diminuem com respeito à cmc para SDS, bem como para DC, enquanto um ligeiro aumento é observado para CS. Os dados de viscosidade relativa,  $\eta_{rel}$ , indicam um aumento substancial da viscosidade dos sistemas HPC/sais bilares a altas concentrações de surfactante. Diferentemente, para o sistema HPC/SDS, os valores de  $\eta_{rel}$  passam por um máximo a 3 mmol.L<sup>-1</sup> em agregados e decresce a valores abaixo da viscosidade da solução polimérica livre de surfactante. As medidas da temperatura de turbidez ( $T_{turb}$ ), por espalhamento de luz, para os sistemas HPC/sais bilares, mostraram um crescimento gradual de  $T_{turb}$  em função do aumento da concentração de surfactante, de 37 °C (0,5% HPC/NaCl 0,1 M) até estabilizar-se em torno de 50° C, para concentrações mais elevadas. Por outro lado, para HPC/SDS, a  $T_{turb}$  cresce acentuadamente, superando a temperatura de 100 °C a concentrações maiores do que 20 mmol.L<sup>-1</sup>. Através do espalhamento de luz dinâmico, verificou-se a existência de dois modos difusivos (rápido e lento) para todos os sistemas estudados. A principal contribuição é proveniente do modo rápido, exceto na faixa de concentração entre  $C_1$  e a concentração de saturação,  $C_2$ , na qual ambos os modos contribuem igualmente. Esses modos estão relacionados inicialmente a agregados HPC/surfactante e a “clusters” do polímero e, posteriormente, a agregados HPC/surfactante e micelas livres. Os resultados indicam uma interação HPC/SDS mais efetiva do que HPC/DC ou HPC/CS, fato este relacionado à estrutura dos agregados formados. Comparativamente, os agregados HPC/sais bilares são menores, possuem menor densidade de carga e são mais rígidos do que os agregados de HPC/SDS.

## Abstract

Fluorescence probing, viscosity and light scattering measurements have been combined to study the aggregation of different anionic surfactants in dilute solutions (0.5% w/v) of (hydroxypropyl)cellulose (HPC  $M_w$  173,000), in moderate ionic strength (NaCl 0.1 M). In the total concentration range of  $10^{-5}$  to  $10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>, the set of surfactants includes natural cholesterol derivatives (bile salts), sodium cholate (CS) and sodium deoxycholate (DC), and the alkylsulphate, sodium dodecylsulphate (SDS). The HPC contributes differently to each surfactant aggregation, as evidenced by changes in the values of critical surfactant concentration ( $C_1$ ) with respect to critical micellization concentration (cmc), obtained by fluorescence probing. In the presence of 0.5 % HPC both  $C_1$  values decrease with respect to cmc for SDS as well for DC whereas a small increase is observed for CS. The relative viscosity,  $\eta_{rel}$  measurements indicate that free HPC solution just changed at high aggregate concentrations of the bile salts, increasing similarly to free bile salt solutions. Otherwise, the  $\eta_{rel}$  values for HPC/SDS system pass through a maximum at 3 mmol.L<sup>-1</sup> of aggregates and decreasing to values below the free HPC solution as reported earlier. By light scattering, the cloud point measurements of both HPC/bile salts systems increase slowly from 37 °C (free HPC solution) to 50 °C, reaching a maximum plateau value between 20 and 100 mmol.L<sup>-1</sup> total surfactant concentration. In the HPC/SDS system the cloud point increases sharply about 3 mmol.L<sup>-1</sup> and above 20 mmol.L<sup>-1</sup> (total SDS concentrations) points out beyond 100 °C (upper experimental limit). The hydrodynamic behavior for all systems in the aggregation curves is composed by two diffusive modes, as obtained by dynamic light scattering. The main contribution comes from the fast mode, except in the short range of the aggregate concentrations between  $C_1$  and the assigned critical saturation concentration,  $C_2$  where both modes equally contribute. Those modes are initially related to the HPC/HPC aggregates and HPC clusters, and later to the free micelles and HPC/surfactant aggregates. A weaker interaction is attributed to the HPC/bile salts than HPC/SDS systems, which is related to former aggregate structure: smaller, less charged and more rigid than the HPC/SDS aggregates.

## 1. Introdução

Estudos da interação entre polímeros neutros hidrossolúveis e micelas têm suas origens na Bioquímica, a partir da investigação de interações do sistema proteína-surfactante.<sup>1,2</sup> Uma importante diferença entre proteínas e polímeros neutros é a total ausência de carga destes últimos. Conseqüentemente, a ligação polímero-micela é resultante de um somatório de fracas forças de ligação, as quais tornam ainda mais intrigante este processo associativo.

Em função das inúmeras aplicações industriais, tais como em tintas e revestimentos, detergentes, etc., várias pesquisas vêm sendo realizadas, centradas na relação entre a estrutura, a carga e a hidrofobicidade de surfactantes e polímeros no intuito de detalhar a morfologia do sistema formado por essas duas substâncias.<sup>3,4,5,6,7</sup> O primeiro trabalho nessa linha data de 1957, por Saito,<sup>8</sup> envolvendo o sistema (polivinil)pirrolidona (PVP) e dodecilsulfato de sódio (SDS). Neste trabalho, Saito propôs que o surfactante, a baixas concentrações, ligar-se-ia individualmente à cadeia polimérica. Esta ligação ocorreria em função de interações dipolo-dipolo entre as cabeças polares do surfactante e os sítios hidrofílicos do polímero.

O modelo atual para a interação polímero-surfactante, especificamente entre polímeros neutros e surfactantes aniônicos, foi proposto por Cabane,<sup>9</sup> apenas duas décadas mais tarde, baseando-se também em interações eletrostáticas e hidrofóbicas. De acordo com este modelo, segmentos do polímero unem-se à região superficial das micelas do surfactante de tal forma que o polímero “transforma-se em um *colar*, tendo as micelas como *pérolas*”. A estabilização da interface entre o núcleo hidrofóbico das micelas e a água é considerada como sendo a força-motriz da interação polímero-micela.<sup>10</sup>

Vários sistemas polímero-surfactante têm sido investigados, confirmando aspectos do modelo “colar de pérolas”. Entre outros pesquisadores, os trabalhos de Nilsson,<sup>11</sup> nas duas últimas décadas, têm contribuído para o entendimento dos mecanismos de agregação em tais sistemas. Neste sentido, diferentes técnicas como espectrofluorimetria, microcalorimetria, diálise em equilíbrio, turbidimetria, entre outras, foram empregadas. Por exemplo, o sistema (hidroxipropilmetil)celulose (HPMC) e dodecilsulfato de sódio (SDS) foi estudado através das técnicas de viscosimetria, diálise em equilíbrio, determinação da temperatura de turbidez, solubilização de pigmento e fluorescência, obtendo-se boa convergência entre os respectivos resultados.<sup>11</sup> Conforme o modelo proposto por Cabane, o SDS começa a ligar-se à cadeia polimérica a uma concentração específica do surfactante, denominada concentração de



agregação crítica ( $C_1$ ). Quando esta concentração é alcançada, os monômeros de SDS começam a adsorver-se à cadeia polimérica de tal forma que novas adições de surfactante levam à formação de agregados, refletindo um processo de natureza cooperativa. Através dos diferentes métodos utilizados no estudo, Nilsson encontrou o valor de  $C_1$  para o SDS compreendido na faixa de 3,9 a 4,4 mM, independente da concentração do polímero e de acordo com estudos prévios do mesmo sistema.<sup>12, 13</sup> Quando a concentração de surfactante cresce acima de  $C_1$ , o número de monômeros no agregado ( $N_{ag}$ ) também cresce e, simultaneamente, uma redistribuição dos agregados ocorre no polímero até uma certa concentração, a concentração de saturação ( $C_2$ ), definida pelo número de sítios de ligação na cadeia polimérica. Adições posteriores de surfactante irão formar micelas livres pela solução.

Um outro estudo de grande relevância à pesquisa aqui proposta pertence a Winnik<sup>14</sup> *et al* que focaliza a interação polímero-surfactante nos sistemas HPC/SDS e HPC/HTAC (cloreto de hexadeciltrimetilamônio). Os autores concluíram, utilizando-se da técnica de espectrofluorimetria, que tanto o SDS quanto o HTAC ligavam-se fortemente ao HPC, se comparados a PEO (poli(óxido de etileno))/SDS. Neste último sistema, para que houvesse uma ligação efetiva entre o polímero e o surfactante, a concentração deste chegava a ser cinco vezes maior, em relação ao sistema HPC/SDS. Adicionalmente, inferiu-se que o surfactante mudava a conformação local do polímero, um dado que pode ajudar a melhor entendermos o mecanismo de interação e formação dos agregados.

Recentemente, Christoff<sup>15</sup> *et al* demonstraram diferenças significativas no estudo comparado de agregação de surfactantes aniônicos, SDS e CS (colato de sódio), em presença de PEO e NaCl 0,1 M, através das técnicas de espectrofluorimetria, espalhamento de luz e viscosimetria. Através da dependência da razão  $I_1/I_3$  da fluorescência do pireno pela polaridade, os parâmetros concentração micelar crítica (cmc) e concentração de agregação crítica ( $C_1$ ), em presença de 1% de PEO, indicaram uma diminuição na concentração crítica para o SDS, enquanto um aumento foi observado para o CS. A micropolaridade do sítio ocupado pelo pireno nos agregados, conforme o valor de  $I_1/I_3$ , demonstrou que os agregados no PEO/SDS são mais suscetíveis à penetração de água do que os agregados de PEO/CS. E através da técnica de supressão estática de fluorescência, o  $N_{ag}$  apresentou, dentro da faixa de concentração avaliada, valores maiores deste parâmetro para o sistema PEO/SDS do que para o sistema PEO/CS. As diferenças de comportamento de agregação entre SDS e CS foram discutidas com base nas características estruturais de ambos os surfactantes.

Desde o primeiro trabalho publicado em 1957 até os dias de hoje, várias pesquisas acerca do sistema polímero-surfactante têm explorado modificações hidrofóbicas nos

polímeros, porém, apenas alguns tipos de surfactantes têm sido investigados, sendo em sua maioria formados por longas cadeias alquila com cabeça polar.<sup>16, 17, 18</sup> Desta forma, o estudo de agregação de surfactantes com diferentes estruturas em presença de HPC pode colaborar para ampliar o conhecimento sobre a contribuição da estrutura dos surfactantes na formação destes sistemas.

## 2. O Sistema

Os derivados de celulose encontram ampla aplicação industrial devido às propriedades emulsificantes, espessantes e estabilizadores de soluções coloidais.<sup>3,4</sup> Essas substâncias apresentam-se, em sua maioria, como polímeros sem carga, solúveis em água, que interagem com surfactantes aniônicos em solução, conferindo ao sistema propriedades reológicas especiais.<sup>5</sup> O entendimento do mecanismo e das estruturas formadas em tal solução, bem como as numerosas aplicações do sistema polímero-surfactante em formulações farmacêuticas, cosméticos, indústrias alimentícia e de tintas, têm sido o foco principal de muitos estudos nos últimos trinta anos.<sup>2,4,7</sup>

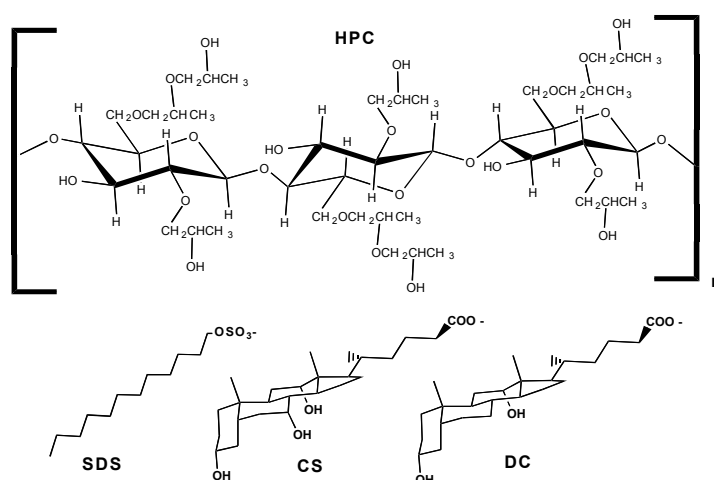
No presente trabalho, utilizou-se o polímero (hidroxipropil)celulose (HPC), o qual apresenta uma estrutura semi-rígida,<sup>19</sup> solúvel em uma vasta gama de solventes, incluindo a água, no qual precipita quando aquecido acima de 37 °C. A altas concentrações, em muitos solventes, forma fases liquido-cristalinas,<sup>20</sup> uma característica que tem motivado muitas pesquisas acerca deste polímero. Particularmente, diversos pesquisadores dedicam especial atenção no que tange à elucidação do mecanismo de solubilidade do HPC em água. Estudos demonstram que, em solventes apolares, o modelo proposto para o polímero são ligações intramoleculares do tipo pontes de hidrogênio, ao passo que, quando em água, predominam as ligações com o solvente.<sup>21</sup>

Devido às suas características estruturais e comportamento conhecidos, o surfactante sintético alquilsulfato de sódio (SDS) será analisado comparativamente aos surfactantes deoxicolato de sódio (DC) e colato de sódio (CS), derivados do colesterol e naturalmente presentes no conjunto de sais biliares,<sup>22</sup> em presença do polímero (hidroxipropil)celulose (HPC) e 0,1 M de NaCl para efeito de controle da força iônica. Através da caracterização estrutural e dinâmica dos sistemas aquosos formados por essas substâncias, pretende-se contribuir para a descrição do respectivo mecanismo de agregação.

As micelas formadas pelos sais biliares apresentam uma agregação diferenciada e controversa, usualmente envolvendo menor número de monômeros e ambientes mais hidrofóbicos.<sup>3</sup> Na figura (2.1) estão representadas as estruturas do HPC e dos surfactantes

propostos neste trabalho, cabendo ressaltar que, no caso do HPC, a estrutura mostrada é idealizada, visto que os graus de substituição variam ao longo da cadeia polimérica.

As técnicas de espectrofluorimetria, viscosimetria e espalhamento de luz (estático e dinâmico) serão empregadas neste estudo, haja visto a reconhecida utilidade neste tipo de investigação. Dentre os parâmetros a serem analisados, destacamos a concentração micelar crítica (cmc), concentração de agregação crítica ( $C_1$ ), concentração de saturação ( $C_2$ ), a micropolaridade ( $\mu P$ ), a viscosidade relativa, ( $\eta_{rel}$ ), a temperatura de turbidez das soluções ( $T_{turb}$ ), o coeficiente de difusão ( $D$ ) e o raio hidrodinâmico ( $R_h$ ).



**Figura 2.1:** Representação esquemática das estruturas do polímero HPC (idealizada) e dos surfactantes.

## 2.1 Soluções Diluídas e Semi-Diluídas

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

De acordo com a literatura,<sup>23</sup> existem três regimes dinâmicos de concentração para uma solução polimérica: diluído, semi-diluído e concentrado (Figura 2.2). Basicamente, a diferença entre os regimes está relacionada às interações das macromoléculas em solução.

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 ocorrem interpenetração

dos novos poliméricos, o sistema passa por uma concentração intermediária, denominada *concentração crítica* ( $c^*$ ), dependente da massa molecular do polímero.

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.

As equações a seguir podem ser utilizadas para o cálculo de  $c^*$ :

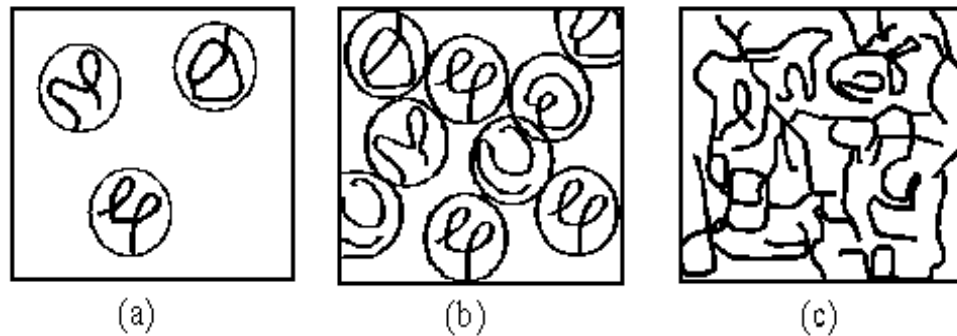
$$c_{[\eta]}^* = \frac{1}{[\eta]} \quad (2.1)$$

$$c_{R_g}^* = \frac{3\overline{M}_w}{4\pi N_A R_g^3} \quad (2.2)$$

$$c_{R_h}^* = \frac{3\overline{M}_w}{4\pi N_A R_h^3} \quad (2.3)$$

$$c_{A_2}^* = \frac{1}{A_2 \overline{M}_w} \quad (2.4)$$

A equação (2.1) relaciona-se à viscosidade intrínseca  $[\eta]$ . Nas duas equações posteriores (2.2 e 2.3), 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 (2.4), a  $c^*$  pode ser determinada a partir do segundo coeficiente virial ( $A_2$ ), conhecendo-se a massa molar ponderal média do polímero.



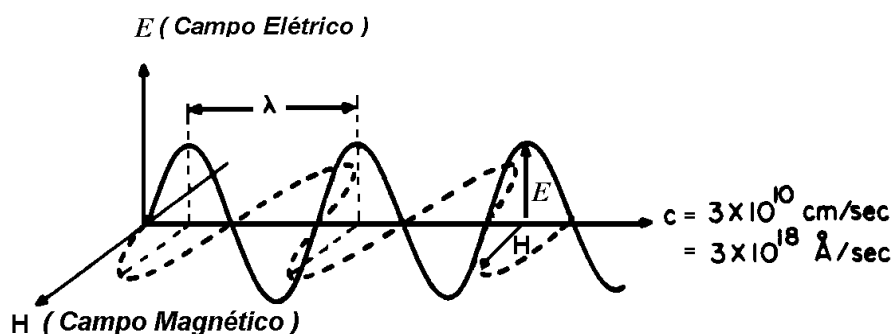
**Figura 2.2:** Representações dos regimes de concentrações de acordo com de Gennes:<sup>22</sup> (a) regime diluído; (b) transição entre os regimes diluído e semi-diluído; (c) regime semi-diluído

### 3. Fundamentos

#### 3.1 Espectrofluorimetria

##### 3.1.1 A Natureza da Luz

Uma descrição figurativa comum da luz é a de uma onda eletromagnética. Esta onda pode exercer forças elétrica e magnética em partículas com carga ( elétrons e núcleos, por exemplo ) e sobre dipolos magnéticos ( elétrons e spins nucleares ). A luz pode ser entendida como a soma vetorial de dois campos: o campo elétrico (  $\mathbf{E}$  ) e o campo magnético (  $\mathbf{H}$  ), propagando-se pelo espaço perpendicularmente entre si<sup>24</sup> ( Figura 3.1 ). As magnitudes de  $\mathbf{E}$  e  $\mathbf{H}$ , em qualquer ponto do espaço, variam em função do tempo, atingindo desde valores positivos ( atração ) a valores negativos ( repulsão ). Se medíssemos a magnitude de  $\mathbf{E}$  ( ou  $\mathbf{H}$  ), enquanto a onda passa, encontraríamos valores oscilando em função do tempo. Uma carga de teste no espaço ficaria sujeita à oscilação devido ao campo elétrico. Nesse caso, a onda apresenta características de um *dipolo elétrico oscilante*.<sup>24</sup>



**Figura 3.1:** Representação de uma onda eletromagnética. O campo elétrico (  $\mathbf{E}$  ) encontra-se no plano da página e o campo magnético (  $\mathbf{H}$  ), perpendicular à mesma. Na figura,  $\lambda$  representa o comprimento de onda.

Como um dipolo elétrico oscilante, a onda de luz gera uma força de campo  $\mathbf{F}$ , dependente do tempo, cuja frequência de oscilação está relacionada ao mesmo. Por sua vez, este gera uma onda eletromagnética, e esta onda ( um padrão de forças elétricas ) pode induzir outros dipolos a oscilar na mesma frequência.

A idéia básica para um melhor entendimento da interação da luz com as moléculas é que os elétrons podem ser postos em movimento por intermédio do campo elétrico da luz, isto é, os elétrons excitados comportam-se como se fossem dipolos oscilantes e, como tais, emitem energia na forma de radiação. Pode-se visualizar a interação da luz com as moléculas como um processo no qual a energia é trocada entre um conjunto de dipolos oscilantes ( elétrons ) e a radiação do campo ( um campo elétrico oscilante ). As oscilações dos dipolos correspondem aos movimentos dos elétrons em torno do núcleo positivo da matéria.

A interação entre a luz e uma molécula depende da *ressonância*, na qual as oscilações de um sistema ( a onda de luz ) estão associadas por mútuas interações que causam oscilações em um segundo sistema ( os elétrons de uma molécula ). No entanto, para que ocorra uma ressonância efetiva, deve haver interação entre os sistemas, bem como a lei de conservação de energia deve ser satisfeita.<sup>24</sup>

$$\Delta E = h \nu \quad (3.1)$$

Aqui,  $\Delta E$  corresponde à diferença de energia entre dois estados eletrônicos de uma molécula,  $h$  é a constante de Planck e  $\nu$ , a frequência de oscilação da onda de luz. Esta condição é imposta às moléculas pela natureza quantizada dos estados eletrônicos. No modelo clássico de absorção da luz, a taxa máxima de absorção de energia de uma onda de luz ocorre na ressonância.

De acordo com a equação ( 3.1 ), as possíveis interações entre a luz e a molécula dependerão da variação de energia das oscilações prováveis dos elétrons (de valência) da molécula. Tipicamente, as frequências nas quais os elétrons oscilam estão na faixa de  $10^{15} - 10^{16} \text{ sec}^{-1}$ . Estas frequências correspondem àquelas da luz com comprimento de onda na região fotoquímica de 200 a 700 nm, ou seja, nas regiões do ultravioleta e visível.

No intuito de entender como a onda luminosa provoca as oscilações anteriormente mencionadas, vamos imaginar uma onda de luz passando por uma molécula estacionária. A onda causa perturbações elétricas e magnéticas na região do espaço por onde passa. A força  $\mathbf{F}$  exercida no elétron dessa molécula é dada por:

$$\mathbf{F} = e \mathbf{E} + \frac{e[\mathbf{H} \mathbf{v}]}{c} \quad (3.2)$$

O termo  $(e \cdot \mathbf{E})$  corresponde à força elétrica, sendo  $e$  a carga do elétron e  $\mathbf{E}$ , o campo elétrico; por sua vez,  $(e/c)[\mathbf{H} \mathbf{v}]$  representa a força magnética, no qual  $\mathbf{H}$  é o próprio campo magnético,  $\mathbf{v}$  é a velocidade do elétron e  $c$ , a velocidade da luz no vácuo.

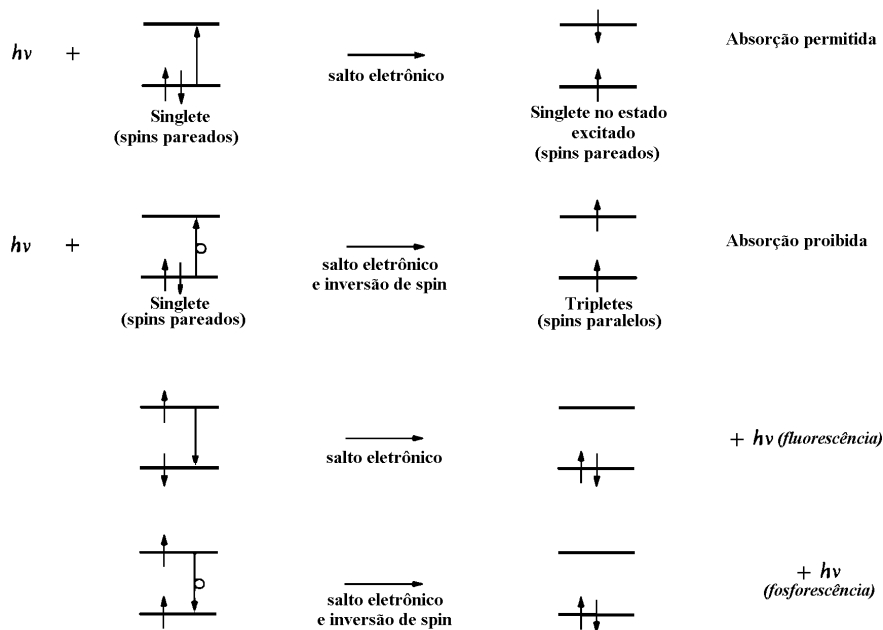
Pela equação ( 3.2 ), tendo em vista que a velocidade da luz é, no mínimo, 100 vezes maior do que a velocidade máxima possível de um elétron, a magnitude de  $(e \cdot E)$ , em geral, é consideravelmente superior a de  $(e/c)[ \mathbf{H} \cdot \mathbf{v} ]$ , sendo assim, a força de um elétron (desprezando-se interações magnéticas) pode ser aproximada por:

$$F \cong e E \quad (3.3)$$

Em outras palavras, a força atuante nos elétrons de uma molécula em consequência da passagem de uma onda luminosa é predominantemente elétrica. À medida que a onda passa, os elétrons experienciam um distúrbio elétrico, causado pelas forças atrativas e repulsivas do campo elétrico oscilante da onda de luz. Como visto anteriormente, o campo elétrico varia em função do tempo, indo de um máximo a um mínimo, em ciclos. O efeito líquido da interação dos elétrons da molécula com este campo é a geração de um momento de dipolo transitório na molécula.<sup>24</sup>

### 3.1.2 A Absorção e Emissão de Luz por uma Molécula

A absorção de luz ultravioleta ou visível por uma molécula causa a excitação de um elétron de um estado inicial caracterizado por um orbital ocupado de baixa energia a um orbital desocupado de mais alta energia.<sup>24</sup> Este processo pode ser melhor visualizado na Figura (3.2).



**Figura 3.2:** Descrição dos níveis energéticos dos orbitais para emissão e absorção. As setas cortadas pelos níveis energéticos representam os elétrons. A direção das setas representa a orientação de spin do elétron.



Dois possíveis estados eletrônicos excitados são produzidos em função do pareamento resultante dos spins: antiparalelos e paralelos. Para melhor entendermos, vamos supor que estamos interessados nos níveis de energia do átomo de hélio, com seus dois elétrons. Para este átomo, a configuração do estado fundamental é dada por  $1s^2$ , e podemos prever que, em um estado excitado, um elétron será promovido ao orbital  $2s$ , gerando a configuração  $1s^1 2s^1$ . Nesta condição, os dois elétrons não encontram-se pareados, pois ocupam diferentes orbitais. De acordo com a regra de Hund,<sup>25</sup> o estado no qual o átomo possui os spins paralelos apresenta menor energia daquele no qual os spins encontram-se antiparalelos. Ambos os estados são permitidos e podem contribuir para o espectro do átomo.

Spins paralelos e antiparalelos diferem quanto ao seu momento angular. No caso de spins antiparalelos, os dois momentos de spins se cancelam, resultando em um momento angular de spin resultante igual a zero. Nesta situação, tem-se um estado denominado *estado singlete*. Em contrapartida, quando há uma condição de spins paralelos, o momento angular de spin resultante é diferente de zero, originando-se um estado denominado *estado triplete*.

Estes estados podem ser previstos se aplicarmos a regra de multiplicidade,<sup>25</sup> a qual relaciona a multiplicidade de um termo com o valor  $2S + 1$ , no qual  $S$  representa o momento angular total de spin. Na condição de elétrons totalmente pareados, tem-se  $S = 0$ , para o qual  $2S + 1$  assume o valor de 1, um estado singlete. Para elétrons não pareados, defini-se  $S = 1$ , resultando  $2S + 1$  igual a 3, um estado triplete.

### 3.1.3 O Diagrama de Energia

Um diagrama de energia é uma amostra das energias relativas dos estados singlete fundamental ( $S_0$ ), estado singlete excitado ( $S_1$ ) e estado triplete ( $T_1$ ) de uma molécula com geometria nuclear fixa<sup>24</sup> (Figura 3.3).

Os processos fotofísicos podem ser definidos como transições as quais ocorrem por interconversões entre estados excitados ou entre estados excitados e o estado fundamental. Os processos fotofísicos importantes são classificados como radioativos e não-radioativos. Entre os processos fotofísicos radioativos mais comuns, destacamos:

1. Absorção singlete-singlete: ( $S_0 + h\nu \rightarrow S_1$ ), caracterizada experimentalmente por um coeficiente de extinção  $\epsilon(S_0 \rightarrow S_1)$ ;

2. Absorção singlete-triplete: ( $S_0 + h\nu \rightarrow T_1$ ), caracterizada experimentalmente por um coeficiente de extinção  $\epsilon(S_0 \rightarrow T_1)$ ;

3. Emissão singlete-singlete ou *fluorescência*: ( $S_1 \rightarrow S_0 + h\nu$ ), caracterizada por uma constante radioativa  $k_F$ ;

4. Emissão triplete-singlete ou *fosforescência*: ( $T_1 \rightarrow S_0 + h\nu$ ), caracterizada por uma constante radioativa  $k_P$ .

Entre os processos fotofísicos não radioativos destacam-se:

5. As conversões internas (como  $S_1 \rightarrow S_0 + \text{calor}$ ), caracterizadas por uma constante  $k_{CI}$ ;

6. Os cruzamentos entre sistemas entre estados excitados (como  $S_1 \rightarrow T_1 + \text{calor}$ ), caracterizados por uma constante  $k_{CS}$ ;

A probabilidade de transição entre os diferentes estados de energia é definida essencialmente pelas Leis de Conservação de Energia e de Conservação de Momento. Desta forma, as transições entre estados de diferentes multiplicidade (como singlete e triplete) são desfavorecidas ou “proibidas” em contraste com as transições “permitidas” entre estados de mesma multiplicidade.

Os processos fotoquímicos podem ser definidos como reações envolvendo o estado eletrônico excitado. Em geral, as reações são iniciadas por moléculas em  $S_1$  (8) ou em  $T_1$  (9), sendo tais reações caracterizadas por constantes  $k_R^S$  e  $k_R^T$ , respectivamente. Os processos fotoquímicos são muito menos freqüentes relativamente aos processos fotofísicos.

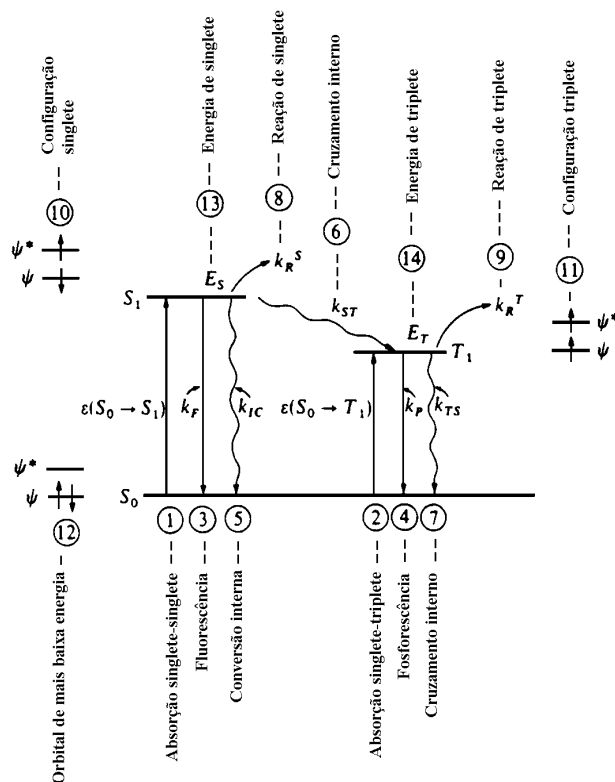


Figura 3.3: Diagrama dos estados de energia.

### 3.1.4 A Fluorescência

A fluorescência é um processo relaxativo emissivo muito rápido a partir de moléculas no estado excitado. O tempo de vida relativamente curto ( $< 10^{-5}$  s) de uma molécula no estado excitado singlete decorre do pareamento de spins favorável à sua desativação para o estado singlete fundamental. A distribuição de energias características das transições de natureza fluorescente é observada na forma de espectro, no qual as várias linhas ocorrem como um contínuo, devido à baixa resolução instrumental. Dentro da fluorescência, temos a emissão de dois tipos de radiação:<sup>26</sup> as linhas de ressonância, que resultam de comprimentos de onda idênticos aos de excitação; e àquelas denominadas de deslocamento de *Stokes*, que resultam em bandas mais largas, com deslocamentos para comprimentos de onda maiores, ou de baixa energia. Quando uma molécula recebe uma quantidade de energia adequada à promoção de um elétron para um orbital de maior energia, a excitação eletrônica ocorre em  $10^{-15}$  s ou menos. O excesso de energia vibracional no estado excitado singlete é normalmente dissipado com a relaxação até o nível vibracional zero deste estado,  $S_0^{v=0}$ . As relaxações radioativas que ocorrem a partir de  $S_1^{v=0}$  para qualquer um dos estados vibracionais do estado singlete fundamental ( $S_0^{v=0}$ ,  $S_0^{v=1}$ ,  $S_0^{v=2}$ , ...) geram transições com energia inferiores

( $\lambda$  maiores) do que a excitação original. A diferença de energia ( $h\nu_{EX} - h\nu_{EM}$ ) corresponde justamente ao deslocamento de *Stokes*.

Em resumo, o processo de fluorescência envolve três estágios distintos:

- Estágio 1: Um fóton de energia  $h\nu_{EX}$  é absorvido por uma molécula, criando um estado eletrônico excitado singlete  $n$ ,  $S_1^{v=n}$ ;
- Estágio 2: O estado  $S_1^{v=n}$  é rapidamente relaxado para o nível vibracional mais baixo ainda no estado excitado singlete,  $S_1^{v=0}$  e, durante o tempo de vida do estado excitado, a molécula pode experimentar mudanças conformacionais e interações com o ambiente molecular imediato ao seu sítio. Ambos os processos modificam as probabilidades de transição para o estado fundamental e, também, as interações moleculares com o meio podem reduzir a população de moléculas excitadas promovendo a sua desativação não radioativa;
- Estágio 3: Um fóton de energia  $h\nu_{EM}$  é emitido, retornando a molécula ao seu estado fundamental. Devido às modificações observadas no estágio 2, a energia deste fóton emitido é menor do que  $h\nu_{EX}$  ( $\lambda_{EX} < \lambda_{EM}$ ).

O fenômeno de fluorescência é um processo reversível. A não ser que a molécula degrade quando no estado excitado, a mesma molécula pode ser repetidamente excitada. Para moléculas poliatômicas em solução, as transições eletrônicas com diferentes energias discretas são observadas como bandas de energia em um espectro de fluorescência de excitação e emissão. A intensidade de uma banda nestes espectros representa a probabilidade de ocorrência das respectivas transições radioativas e, portanto, refletem características moleculares estruturais e interativas com o meio.

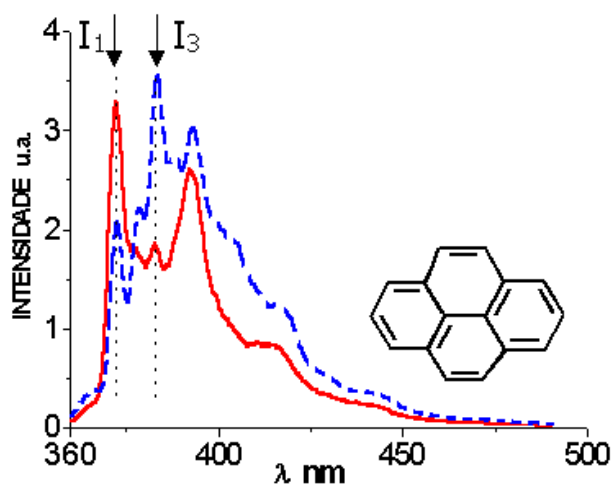
As moléculas orgânicas que apresentam fluorescência significativa são, em geral, hidrocarbonetos poliaromáticos ou heterociclos, chamados fluoróforos ou corantes fluorescentes.<sup>26</sup> Entre essas moléculas, destaca-se o pireno, como veremos adiante.

### 3.1.5 A Molécula de Pireno

O pireno é uma molécula poliaromática apolar (inserção na Figura 3.4), cuja solubilidade em água é da ordem de  $10^{-7}$  mol.L<sup>-1</sup>. Ele apresenta uma característica de fluorescência relevante em função do efeito Ham:<sup>27</sup> a dependência linear da razão<sup>10</sup> entre as intensidades das bandas de emissão I ( $S_1^{v=0} \rightarrow S_0^{v=0}$ ) e III ( $S_1^{v=0} \rightarrow S_0^{v=1}$ ) com a constante

dielétrica local (ou micropolaridade) do ambiente que o circunda. Este comportamento, associado à elevada eficiência de emissão e hidrofobicidade do pireno, tem possibilitado o seu emprego como sonda no estudo de processos de agregação de surfactantes e/ou polímeros.<sup>28</sup> Em um sistema ternário (água/surfactante/pireno), no qual aumenta-se gradativamente a concentração de surfactante no meio, abaixo da concentração micelar crítica (cmc), o pireno encontra-se circundado por moléculas de água (ambiente polar). À medida que a concentração de surfactante aumenta e micelas começam a se formar, as moléculas de pireno tendem a migrar para dentro das micelas (ambiente apolar). Este movimento pode ser monitorado através da espectroscopia de fluorescência. Como visto anteriormente, as bandas de emissão I e III do pireno exibem alta sensibilidade à polaridade do ambiente. Assim, o aumento da concentração do surfactante leva ao decréscimo da razão das intensidades I e III ( $I/I_{III}$ ).

Na prática, observamos que tal razão apresenta como faixa de valores típicos  $\approx 1,9$  para a água (solventes polares) e  $\approx 0,6$  para ciclohexano (hidrocarbonetos). A Figura (3.4) mostra os espectros do pireno em meio polar ( $H_2O$ ) e meio apolar (cicloexano), aqui denotado como (CHX).



**Figura 3.4:** Espectro do pireno em meio apolar ( $I_1/I_3 \approx 0,6$ , linha pontilhada) e em meio polar ( $I_1/I_3 \approx 1,9$ , linha cheia). Está representada também a molécula de pireno.

## 3.2 Viscosimetria de Soluções Poliméricas

### 3.2.1 Introdução

Uma característica importante das soluções poliméricas é o aumento de viscosidade em relação ao solvente puro. Isto ocorre devido à grande diferença de tamanho entre as moléculas do polímero e as moléculas do solvente, e pode ser significativo mesmo a concentrações pequenas do polímero, especialmente para polieletrólitos e polímeros com alta massa molecular.<sup>29</sup> A medida da viscosidade de uma solução polimérica concerne principalmente à medida quantitativa da contribuição do aumento de viscosidade do solvente pela presença das partículas isoladas do soluto (partícula hidrodinâmica). 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.<sup>29</sup>

### 3.2.2 Definição

A viscosidade de um fluido é a medida de sua resistência ao escoamento quando uma força de cisalhamento é aplicada e é mais facilmente definida considerando-se duas camadas paralelas entre um fluido estacionário,<sup>29</sup> como mostrado na Figura (3.5). Cada camada possui área  $A$  e a distância entre elas é igual a  $dz$ . Uma força tangencial é aplicada a uma das camadas, gerando seu movimento com velocidade  $v$ . As forças de fricção existentes entre as moléculas constituintes do fluido são a força-motriz para o movimento das outras camadas. Assim, a segunda camada começa a se movimentar com velocidade  $v - dv$ . Enquanto as velocidades estiverem abaixo de um valor crítico, as camadas irão fluir uniformemente em paralelo, o que denomina-se escoamento laminar. A variação da deformação ( $\gamma$ ) com o tempo  $t$  é conhecida como taxa de deformação ( $\dot{\gamma} = d\gamma / dt$ ) e é igual ao gradiente da velocidade  $dv/dz$  quando as linhas de fluxo são lineares. Para um escoamento laminar de um fluido

Newtoniano,  $\dot{\gamma}$  é proporcional à tensão de cisalhamento ( $\tau = F/A$ ); a constante de proporcionalidade é conhecida como coeficiente de viscosidade, viscosidade dinâmica ou, simplesmente, a viscosidade ( $\eta$ ) de um fluido.

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (3.4)$$

**Figura 3.5:** Representação simples do comportamento do escoamento de um fluido, quando da aplicação de uma força tangencial  $F$ , sobre uma das camadas adjacentes e paralelas ao mesmo.

Medidas absolutas de viscosidade não são essenciais no que concerne ao cálculo de viscosidade de soluções poliméricas, uma vez que é somente necessário determinar a viscosidade de uma solução de polímero relativa ao solvente puro. As grandezas e terminologia utilizadas estão resumidas na Tabela (3.1), na qual  $\eta_0$  corresponde à viscosidade do solvente puro e  $\eta$ , à viscosidade da solução polimérica de concentração  $c$ .

**Tabela 3.1:** Grandezas e terminologia utilizadas na viscosimetria de soluções diluídas.

<i>Termo Comum</i>	<i>Nome Proposto pela IUPAC<sup>a</sup></i>	<i>Símbolo e Definição</i>
Viscosidade Relativa	Razão Viscosimétrica	$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0}$
Viscosidade Específica	-	$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_r - 1$
Viscosidade Reduzida	Número Viscosimétrico	$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c}$
Viscosidade Inerente	Número Logaritmo Viscosimétrico	$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_r}{c}$
Viscosidade Intrínseca	Número Limite Viscosimétrico	$[\eta] = (\eta_{red})_{c \rightarrow 0} = (\eta_{inh})_{c \rightarrow 0}$

<sup>a</sup> International Union of Pure Applied Chemistry

A terminologia proposta pela IUPAC<sup>30</sup> teve o intuito de eliminar as inconsistências associadas aos nomes comuns. Todavia, esta nova terminologia ainda é pouca utilizada no meio científico.

A viscosidade é geralmente expressa no sistema c.g.s. em unidades de *poise*, P ( $1 \text{ P} = 1 \text{ dina} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) ou no sistema S.I., em *Pascal . segundo*, Pa . s ( $1 \text{ Pa} \cdot \text{s} = 1 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$ ), sendo  $10 \text{ P} = 1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ .

### 3.2.3 Determinação da Viscosidade de Soluções Poliméricas

Os valores de viscosidade da maioria das soluções poliméricas situam-se entre 0,005 a 0,1 P e são normalmente medidos utilizando-se viscosímetros capilares. As viscosidades relativas são usualmente obtidas por medidas do solvente puro e da solução em um mesmo viscosímetro. A variação de temperatura admissível entre uma medida e outra é muito pequena, pois a viscosidade da maioria dos solventes decresce rapidamente com o aumento da temperatura, tipicamente 1 a 2% por grau Celsius. Sendo assim, o controle de temperatura ideal deve ser  $\pm 0,01 \text{ }^\circ\text{C}$  ou melhor.

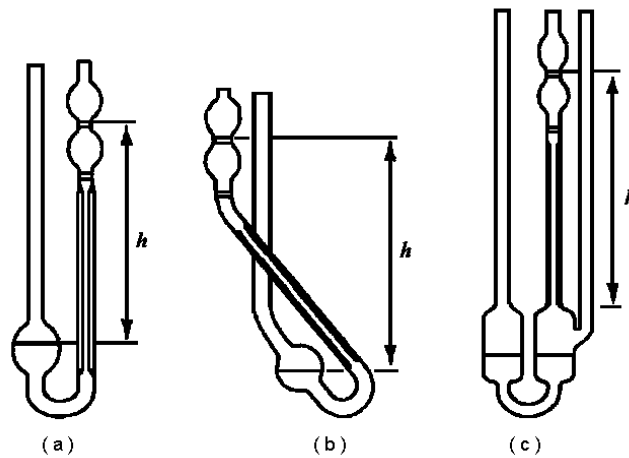
### 3.2.4 Viscosímetros Capilares

Os viscosímetros capilares apresentam muitas vantagens se comparados a outros tipos. Eles são de construção relativamente simples e barata; requerem pequenas quantidades de solvente/solução – entre 2 a 20 mL –, e o controle da temperatura pode ser obtido satisfatoriamente, colocando-se o viscosímetro em um banho termostático. Além disso, o tratamento teórico de escoamento através de um tubo capilar é bem conhecido.<sup>31, 32, 33</sup> Assim, a viscosimetria capilar tem sido muito utilizada nas medidas de viscosidade de soluções poliméricas diluídas.

Há duas classes distintas de viscosímetros capilares em uso: viscosímetros em forma de U (1); e os ditos de nível suspenso (2). Uma característica comum a estes viscosímetros é a presença de um bulbo com duas marcas, uma acima e outra abaixo do mesmo, o qual é conectado na parte superior do tubo capilar. O líquido a ser medido, proveniente de um outro bulbo (reservatório) também conectado ao tubo capilar, porém na parte inferior, é, então, succionado para o primeiro bulbo. O tempo necessário para que o líquido escoe entre as duas marcas é medido.



Na Figura (3.6), tem-se dois exemplos de viscosímetros do tipo 1, (a) e (b), e um exemplo do tipo 2, (c).



**Figura 3.6:** Tipos de viscosímetros capilar: (a) de Ostwald, (b) de Cannon-Fenske e (c) de Ubbelohde

O viscosímetro (a) é chamado de Viscosímetro de Ostwald, sendo o mais simples de todos. A pressão exercida sobre o fluido é proporcional à diferença de altura dos dois níveis e a densidade do fluido. Para que haja reprodutibilidade das medidas, é necessário que uma mesma quantidade de volume da solução seja utilizada para as mesmas.

Por sua vez, o viscosímetro (b) é denominado Viscosímetro de Cannon-Fenske. A inclinação observada permite que o centro das duas superfícies estejam sempre na mesma linha vertical, mesmo que o viscosímetro esteja posicionado com uma leve inclinação. Isto diminui erros decorridos pela diferença das alturas devida a um leve desnivelamento do viscosímetro entre uma medida e outra. Entretanto, também tem a mesma limitação quanto ao volume fixo de carga.

Em (c), encontra-se o Viscosímetro de Ubbelohde, no qual não há mais a necessidade de um volume constante, visto que o “terceiro braço” promove a equalização da pressão na extremidade inferior do capilar. O volume que escoar através do capilar é fixo (restrito pelos dois meniscos). Uma vantagem adicional deste viscosímetro é a capacidade de se realizar diluições sucessivas dentro do mesmo, sem a necessidade da descarga.

### 3.2.5 Tratamento Teórico do Escoamento em um Tubo Capilar

Sob condições de escoamento laminar Newtoniano,<sup>31</sup> o volume  $V$  do líquido o qual escoou em um tempo  $t$  através do tubo capilar de comprimento  $l$  e raio  $r$  está relacionado à diferença de pressão  $P$  entre as extremidades do capilar e a viscosidade do líquido pela equação de Poiseuille:

$$\frac{V}{t} = \frac{\pi r^4 P}{8 \eta l} \quad (3.5)$$

O perfil da velocidade radial correspondente à equação anterior é parabólica, com velocidade máxima ao longo do eixo do tubo capilar e velocidade zero na parede do tubo. Assim, a máxima taxa de deformação ( $\dot{\gamma}_{\max}$ ) é encontrada junto à parede do tubo.

$$\dot{\gamma}_{\max} = \frac{4}{\pi r^3} \left( \frac{V}{t} \right) \quad (3.6)$$

A taxa de deformação é zero junto aos eixos e possui um valor médio dado por:

$$\bar{\dot{\gamma}} = \frac{8}{3 \pi r^3} \left( \frac{V}{t} \right) \quad (3.7)$$

Durante a medida do tempo de escoamento,  $P$  varia e é normalmente representado por:

$$P = \langle h \rangle \rho g \quad (3.8)$$

na qual  $\langle h \rangle$  representa a pressão média entre as extremidades do tubo capilar,  $\rho$  é a densidade do líquido e  $g$ , a aceleração da gravidade. Desse modo, a equação (3.5) pode ser rescrita da seguinte forma:

$$\eta = \frac{\pi r^4 \langle h \rangle \rho g t}{8 V l} \quad (3.9)$$

Na equação (3.9), as variáveis  $r$ ,  $l$  e  $V$  são relativas ao viscosímetro e o produto  $\langle h \rangle \rho g$  depende da densidade do líquido. Em medidas de viscosidade relativa, os termos se cancelam se as soluções forem bem diluídas, quando a variação da concentração com a densidade das soluções é desprezível. Todavia, estes termos podem ser englobados por uma única constante, denominada constante viscosimétrica, necessitando apenas a calibração do viscosímetro com um líquido de viscosidade definida.

No que tange às medidas de viscosidade capilar, as principais fontes de erros são:

- a) fatores cinéticos;
- b) comportamento não-newtoniano do fluido.

Correções são feitas adicionando-se à equação de Poiseuille o fator cinético, porém este fator torna-se negligenciável quando se usa um longo tempo de medida (baixa taxa de cisalhamento). O segundo fator também torna-se desprezível quando soluções bem diluídas e baixas taxas de escoamento são utilizadas.

### 3.2.6 Viscosidade Relativa

A viscosimetria pode fornecer informações importantes a respeito da morfologia da partícula hidrodinâmica, refletindo a contribuição do soluto para a viscosidade do solvente.<sup>29</sup> O principal parâmetro aqui empregado é a relação entre a viscosidade da solução e do solvente puro: a viscosidade relativa,  $\eta_{rel}$  (adimensional). Através de medidas em um viscosímetro capilar,  $\eta_{rel}$  é obtida pela relação entre os tempos de escoamento da solução ( $t_{sol}$ ) e o do solvente ( $t_0$ ), bem como de suas respectivas densidades,  $\rho_{sol}$  e  $\rho_0$ .

$$\eta_{rel} = \frac{\eta_{sol}}{\eta_0} = \frac{\rho_{sol} \cdot t_{sol}}{\rho_0 \cdot t_0} \quad (3.10)$$

Nas condições de diluição aqui empregadas, pode-se assumir que  $\rho_{sol} \approx \rho_0$ , obtendo-se:

$$\eta_{rel} = \frac{\eta_{sol}}{\eta_0} = \frac{t_{sol}}{t_0} \quad (3.11)$$

### 3.3 Espalhamento de Luz (LS)

O espalhamento de luz (LS) é um fenômeno que relaciona várias técnicas experimentais e tem sido largamente empregado na análise de inúmeros sistemas nos últimos sessenta anos.<sup>15, 34</sup> Em face do seu constante desenvolvimento, o espalhamento de luz estabeleceu-se como uma valiosa ferramenta no que tange ao estudo da dinâmica e da estrutura de macromoléculas, especialmente em sistemas poliméricos.

Contudo, o desenvolvimento de técnicas de LS para a investigação de sistemas macromoleculares data do século XIX. Em 1869, Tyndall<sup>35</sup> publicou resultados, a partir de seus estudos experimentais, sobre espalhamento e polarização de soluções aquosas de partículas coloidais. Em 1871, Rayleigh<sup>36</sup> apresentou seu trabalho teórico de espalhamento para partículas suficientemente pequenas comparadas ao comprimento de onda da luz. Neste

trabalho, Rayleigh propôs uma teoria aproximada para o LS por partículas, independente da forma e tamanho das mesmas, cujo índice de refração se aproximava da unidade. Oito anos mais tarde, Rayleigh<sup>37</sup> explicou a cor azul do céu, como sendo devida ao espalhamento preferencial da luz azul pelas moléculas da atmosfera, bem como também explicou a coloração característica da luz do pôr do sol. Em artigos posteriores, Rayleigh<sup>38, 39, 40</sup> derivou a fórmula completa do espalhamento de luz para esferas de tamanho arbitrário. Para estas partículas grandes, existem relações de fase fixas entre as ondas espalhadas de diferentes pontos de uma mesma partícula, mas cada elemento espalhante da mesma é considerado um dipolo oscilante permanente. Debye<sup>41</sup> fez contribuições adicionais a essa teoria e estendeu os cálculos a partículas de formato não esférico.

Porém, tratando-se de partículas grandes com índice de refração muito diferente de um, além das relações espaciais fixas entre os elementos espalhantes, há também uma forte dependência da amplitude do campo elétrico com a posição da partícula. Mie<sup>42</sup> e, independentemente, Debye<sup>43,44</sup> resolveram este problema e estudos envolvendo a dependência angular e a polarização da luz espalhada são rotineiramente utilizados para a análise da forma e tamanho de partículas grandes.

Smoluchowski<sup>45</sup> e Einstein<sup>46</sup> também contribuíram para o desenvolvimento da teoria sobre a luz espalhada. Embora Rayleigh tenha desenvolvido uma teoria sobre o tema para gases, logo constatou-se que a intensidade do espalhamento em fases condensadas era menor do que a prevista na teoria por mais de uma ordem de grandeza. Este comportamento foi atribuído à interferência destrutiva entre as ondas espalhadas por diferentes moléculas. Assim, Smoluchowski e Einstein resolveram este problema, considerando os líquidos como um meio contínuo no qual as flutuações térmicas originam heterogeneidades locais e, conseqüentemente, flutuações na densidade e na concentração.

Por sua vez, Debye e Zimm reuniram a teoria desenvolvida por Rayleigh, Gans e o próprio Debye (conhecida como *RDG Theory*) e os pontos fenomenológicos vistos nos anos 40 e desenvolveram o LS como um método para determinar a massa molecular, tamanho, forma e interações de macromoléculas em solução.<sup>47</sup> Neste âmbito, o gráfico de Zimm tornou-se um método usual de investigação de soluções poliméricas no que concerne à obtenção dos parâmetros anteriormente citados.

Com o advento do *laser*, nos anos 60, combinado com o uso de sistemas de detecção do tipo fotomultiplicadores, as técnicas de espalhamento de luz dinâmico tiveram um rápido desenvolvimento. Fontes *laser* com altas intensidade e estabilidade de frequência permitiram medidas de mudanças dos deslocamentos de frequências da luz espalhada.

Em 1964, Pecora<sup>48</sup> publicou os resultados de sua tese teórica e experimental, introduzindo a técnica de espalhamento de luz quase elástico ou espectroscopia de correlação de fótons. Nesta, Pecora revisou os trabalhos existentes na área e formulou uma teoria com base na função de correlação, mostrando que a frequência de distribuição da luz espalhada por uma solução de macromoléculas poderia fornecer valores do coeficiente de difusão translacional e, sob certas condições, ser utilizada para estudar o movimento rotacional e a flexibilidade da macromolécula.

Com o avanço tecnológico, foram criados os correladores, concebidos para solucionar o problema da resolução da distribuição de frequências das macromoléculas, visto que as mudanças na frequência da luz espalhada pelas mesmas são muito pequenas, motivo pelo qual os monocromadores convencionais ou filtros não eram capazes de resolver tal distribuição. Nos correladores, o número de fótons que chega ao detector em um certo intervalo de tempo é contabilizado repetidamente e a função de correlação temporal das flutuações da intensidade da luz espalhada é registrada.

Os últimos avanços obtidos em LS, destacando-se a descrição das formas de tratamento de funções de correlação multi-exponenciais, podem ser vistos em duas obras editadas por Wyn Brown.<sup>49,50</sup> Nestas, há uma abordagem do LS desde sistemas poliméricos, passando por géis poliméricos, sistemas micelares, misturas binárias de líquidos a sistemas biológicos, contribuindo para um considerável impulso no entendimento de sistemas complexos.

### 3.3.1 Fenomenologia

Se uma partícula no espaço está sujeita à ação de um campo elétrico  $\vec{E}$ , seus elétrons constituintes estarão sujeitos a uma força em uma direção, enquanto as partículas constituintes do núcleo estarão sujeitas a uma força em direção contrária. Assim, um momento de dipolo  $\vec{p}$  é induzido na partícula, o qual, se a partícula for opticamente isotrópica, será paralelo em direção ao campo elétrico. A magnitude do momento de dipolo é proporcional à força do campo elétrico, cuja constante de proporcionalidade,  $\alpha$ , é conhecida como polarizabilidade da partícula.<sup>51</sup>

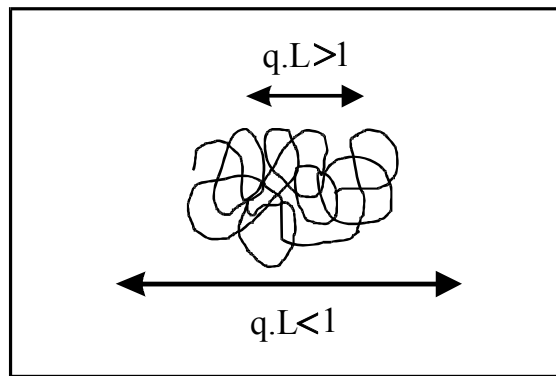
$$\vec{p} = \alpha \vec{E} \quad (3.12)$$

Este momento de dipolo produz uma radiação eletromagnética secundária que é espalhada por uma molécula quando iluminada com luz monocromática. A intensidade desta luz espalhada está relacionada com a direção de polarização da luz incidente, com o ângulo de espalhamento e com parâmetros característicos da solução irradiada. Assumindo-se que a luz incidente é linearmente polarizada, a intensidade de luz espalhada por uma partícula de dimensões muito menores do que  $\lambda$  será expressa por:

$$I_s = \frac{4\pi^2 M^2 (\sin^2 \phi) (dn/dc)^2 I_o}{N_A^2 \lambda_o^4 R_o^2} \quad (3.13)$$

sendo  $M$ , a massa molecular;  $dn/dc$ , o incremento do índice de refração da solução com a concentração;  $I_o$ , a intensidade da luz incidente;  $N_A$ , o número de Avogadro;  $\lambda_o$ , o comprimento de onda da luz incidente no vácuo e  $R_o$ , a distância entre o ponto espalhante e o observador. O ângulo  $\phi$  é definido como sendo o ângulo formado entre a direção de propagação da luz espalhada e o campo elétrico da radiação incidente.

Em um experimento de espalhamento de luz, uma variável de grande importância é o vetor de espalhamento,  $\vec{q}$ , pois pode ser diretamente relacionado às dimensões do objeto observado. Na Figura (3.7), tem-se a relação entre o vetor de espalhamento e  $L$ , a maior porção do objeto observável.



**Figura 3.7:** Relação entre o vetor de espalhamento ( $q$ ) e a dimensão máxima do objeto observável ( $L$ ).

Quando  $\vec{q}L \gg 1$ , a radiação espalhada contém informações sobre os segmentos internos da macromolécula. Em contrapartida, se  $\vec{q}L \ll 1$ , as informações obtidas através da radiação espalhada provém da região do espaço maior do que uma molécula. O vetor de espalhamento pode ser modificado pela mudança do ângulo de observação, pela mudança do índice de refração da solução ou pelo uso de uma fonte de luz com um comprimento de onda diferente. Através da manipulação do valor de  $\vec{q}$ , pode-se acompanhar desde a luz espalhada

por um conjunto de partículas ou agregados até a luz espalhada pelos segmentos de uma molécula.

A Figura (3.8) mostra a geometria de espalhamento em um experimento de LS. Obtém-se o vetor de espalhamento por intermédio dos vetores envolvidos no fenômeno de espalhamento e o ângulo de espalhamento  $\theta$ .

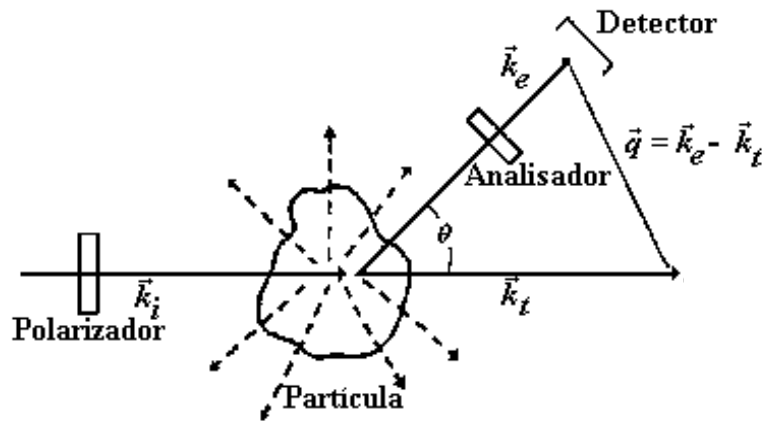
$$\vec{q} = \vec{k}_e - \vec{k}_i \quad (3.14)$$

Na equação (3.14),  $\vec{k}_e$  e  $\vec{k}_i$  são os vetores de onda da luz espalhada e transmitida, respectivamente, com magnitudes  $2\pi n/\lambda_e$  e  $2\pi n/\lambda_i$ , sendo  $\lambda_e$  e  $\lambda_i$ , os comprimentos de onda no vácuo da radiação espalhada e da transmitida e  $n$ , índice de refração do meio espalhante. Considerando-se que os comprimentos de onda da luz espalhada e da transmitida são semelhantes, então:

$$|\vec{k}_e| \cong |\vec{k}_i| \quad (3.15)$$

Dessa forma, o vetor de espalhamento pode ser calculado, utilizando-se a lei dos cossenos<sup>52</sup> resultando:

$$q = 2k_e \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) = \frac{4\pi n_o}{\lambda_e} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (3.16)$$



**Figura 3.8:** Geometria de espalhamento em um experimento de espalhamento de luz. A subtração vetorial de  $k_e$  (feixe espalhado) e  $k_i$  (feixe transmitido) é igual ao vetor de espalhamento,  $q$ . Na figura,  $k_i$  representa o feixe incidente.

### 3.3.2 Espalhamento de Luz Estático (SLS)

O SLS é um dos métodos mais utilizados para a caracterização de polímeros. Conhecendo-se o incremento do índice de refração ( $dn/dc$ ) do sistema polímero-solvente, o método é capaz de relacionar, em um único experimento, a massa molecular ponderal média ( $\bar{M}_w$ ) e o segundo coeficiente virial ( $A_2$ ) com a intensidade de luz espalhada a diferentes ângulos de espalhamento e a várias concentrações para uma dada amostra. Se o raio do polímero apresentar-se maior do que  $\lambda/20$ , no qual  $\lambda$  é o comprimento de onda da luz incidente, pode-se obter uma medida do tamanho da cadeia polimérica através do raio de giro ( $R_g$ ). Esses três parâmetros são capazes de descrever a cadeia satisfatoriamente. Eles estão relacionados às propriedades estáticas da macromolécula solvatada, ou seja, não dependem da dinâmica browniana da cadeia, resultante das forças de fricção entre segmentos da mesma e solvente.<sup>53</sup>

A teoria de espalhamento de líquidos puros e de soluções macromoleculares tem suas origens nos trabalhos de Smoluchowski,<sup>45</sup> Einstein<sup>46</sup> e Debye<sup>41</sup> e é conhecida como Teoria das Flutuações. Segundo esta teoria, a luz espalhada é proveniente de flutuações da polarizabilidade,  $\alpha$ , do meio espalhante. Em fluidos simples, pequenas flutuações de  $\alpha$  advêm de variações de temperatura e pressão, gerando, neste caso, um espalhamento pequeno. Em contrapartida, para soluções poliméricas, o principal causador da luz espalhada relaciona-se a flutuações na concentração. Tendo em vista que para uma avaliação do excesso da luz espalhada deve-se subtrair desta a intensidade de luz espalhada pelo solvente, as contribuições das flutuações na temperatura e pressão são desconsideradas.

Considerando-se a variação na polarizabilidade do meio como uma mudança do índice de refração,  $n$ , tem-se:

$$\frac{i_\theta}{I_o} \sim c \left( \frac{dn}{dc} \right)^2 \left( \frac{\delta u}{\delta c} \right)_{T,P}^{-1}, \quad (3.17)$$

sendo  $i_\theta$ , o excesso de intensidade da luz espalhada dado por  $i(\text{solução}) - i(\text{solvente})$ ;  $I_o$ , a intensidade primária;  $(dn/dc)$ , o incremento do índice de refração (contraste) e  $(d\mu/dc)$ , a flutuação local do potencial químico com a concentração. Já que  $(\delta u/\delta c)_{T,P} = (\delta\pi/\delta c)_{T,P}$  e aplicando-se a expansão virial da pressão osmótica,<sup>51</sup> obtém-se:

$$\frac{i_\theta}{I_o} \sim c \left( \frac{dn}{dc} \right)^2 (M^{-1} + 2A_2c + 3A_3c^2 + \dots)^{-1} \quad (3.18)$$

que equivale a



$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M} + 2A_2c + 3A_3c^2 + \dots, \quad (3.19)$$

na qual  $K$  é uma constante denominada constante de contraste ótico, expressa por:

$$K = \frac{4\pi^2 n_0^2 (dn/dc)^2}{(N_A \lambda_0^4)}. \quad (3.20)$$

Na equação (3.20),  $n_0$  é o índice de refração do solvente;  $\lambda_0$ , o comprimento de onda do feixe incidente no vácuo e  $R_\theta$ , a razão de Rayleigh, dada pela relação entre o excesso de luz espalhada e a intensidade da radiação incidente no sistema. Levando-se em consideração a distância  $r$ , entre o volume de espalhamento e o detector,  $R_\theta$  é dado por:

$$R_\theta = \frac{r^2 i_\theta}{I_0} \quad (3.21)$$

Desde que a determinação do valor absoluto da intensidade primária é de difícil acesso, um equipamento de espalhamento de luz é calibrado em relação a um padrão com espalhamento conhecido (geralmente tolueno). Desta forma, a razão de Rayleigh é escrita como:

$$R_\theta = \frac{i_{\text{solução}} - i_{\text{solvente}}}{i_{\text{padrão}}} \cdot R_{\theta \text{ padrão}}, \quad (3.22)$$

para a qual  $R_{\theta \text{ padrão}}$  é encontrado na literatura para luz incidente não-polarizada ou verticalmente polarizada, a  $90^\circ$ , para diversos comprimentos de onda de luz incidente<sup>54</sup>.

A equação (3.19) representa a relação básica para a determinação da massa molecular. Para sistemas polidispersos, a massa molecular ponderal média é expressa pela relação:

$$\frac{R_\theta}{K} = \sum c_i \cdot M_i \quad (3.23)$$

Dividindo-se ambos os lados por  $c = \sum c_i$ ,  $c_i = M_i N$ , obtém-se:

$$\frac{R_\theta}{K} = \frac{\sum c_i \cdot M_i}{\sum c_i} = \overline{M}_w \quad (3.24)$$

Em soluções de polímeros de massa molecular mais elevada, a razão de Rayleigh depende do vetor de espalhamento  $\vec{q}$ . Esta dependência origina-se do fato de que diferentes pontos espalhantes da macromolécula em solução podem gerar ondas secundárias de diferentes fases. Em soluções poliméricas diluídas, estas ondas secundárias oriundas de diferentes porções da molécula são coerentes, pois são induzidas pela mesma fonte primária

de radiação. Contudo, elas podem produzir o fenômeno de interferência que, dependendo do ângulo de observação, pode ser predominantemente construtiva ou destrutiva.<sup>55</sup>

A interferência em questão é descrita pelo fator de estrutura estático  $S(q)$ :

$$S(q) = \sum_i^x \sum_j^x \langle \exp(iqr_{ij}) \rangle \quad (3.25)$$

no qual  $x$  representa o número de pontos espalhantes no volume de espalhamento e  $r_{ij} = r_i - r_j$ , os vetores de distância entre os elementos  $i$  e  $j$ . No limite da diluição infinita,  $S(q)$  se reduz à pura interferência intramolecular  $P(q)$ , conhecida como fator de forma ou fator de espalhamento da partícula.

$$P(q) = \frac{S(q)}{S(0)} = \frac{1}{N^2} \sum_i^N \sum_j^N \langle \exp(iqr_{ij}) \rangle, \quad (3.26)$$

sendo  $N$  o número de elementos espalhantes por molécula.

Inserindo-se  $P(q)$  na equação (3.19), tem-se para sistemas polidispersos:

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{\overline{M}_w \cdot P_z(q)} + 2A_2c + 3A_3c + \dots, \quad (3.27)$$

para a qual o subscrito denota a média  $z$  de  $P_z(q)$ , definida como:

$$P_z(q) = \frac{\sum m_i M_i P_i(q)}{\sum m_i M_i} \quad (3.28)$$

Na equação (3.28),  $m_i$  corresponde à fração de massa da partícula  $i$  com massa molar  $M_i$ . O fator de forma  $P(q)$  é dependente da geometria das partículas espalhantes.

Considerando-se pequenos valores de  $q$ ,  $P(q)$  pode ser expandida como:

$$P_z(q) = 1 - \frac{1}{3} q^2 \langle R_g^2 \rangle_z + \dots, \quad (3.29)$$

permitindo a determinação da média quadrática do raio de giro,  $\langle R_g^2 \rangle_z$ , definida como a distância média quadrática de todos os segmentos do polímero ao seu centro de massa.

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum |S_i|^2, \quad (3.30)$$

com

$$\langle R_g^2 \rangle_z = \frac{\sum m_i M_i \langle R_g^2 \rangle_i}{\sum m_i M_i} \quad (3.31)$$

$S_i$ , na equação (3.30), corresponde à distância do segmento  $i$  ao centro de massa. Combinando-se a equação (3.27) com a equação (3.29), tem-se a relação de Zimm<sup>47</sup>

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{\bar{M}_w} \left( 1 + \frac{1}{3} q^2 \langle R_g^2 \rangle_z + \dots \right) + 2A_2c + 3A_3c^2 + \dots \quad (3.32)$$

Através desta equação, podem ser obtidos os valores de  $\bar{M}_w$ ,  $A_2$  e  $R_g$ , traçando-se um gráfico  $K \cdot c / R_\theta$  versus  $\sin^2(\theta/2) + k \cdot c$ , sendo  $k$  uma constante arbitrária utilizada para a separação gráfica das curvas de espalhamento individuais, obtidas a diferentes concentrações e ângulos de espalhamento.

Entre outras aplicações, o SLS tem sido utilizado na determinação da temperatura de turbidez de sistemas polímero-surfactante,<sup>56</sup> bem como na caracterização de tais sistemas.<sup>57</sup>

### 3.3.3 Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS)

O espalhamento de luz dinâmico (DLS) é capaz de medir as flutuações na intensidade de luz espalhada, as quais originam-se de modificações locais do índice de refração da solução, como um resultado da difusão rotacional, difusão translacional e/ou relaxações internas das cadeias poliméricas.<sup>51</sup>

Basicamente, a flutuação medida do sinal da luz espalhada é autocorrelacionada no tempo através de uma função de correlação temporal (FCT). Desta função, é possível obter a taxa de relaxação ( $\Gamma$ ), a qual pode ser relacionada ao coeficiente de difusão translacional<sup>51</sup> ( $D$ ).

#### 3.3.3.1 A Função de Correlação Temporal

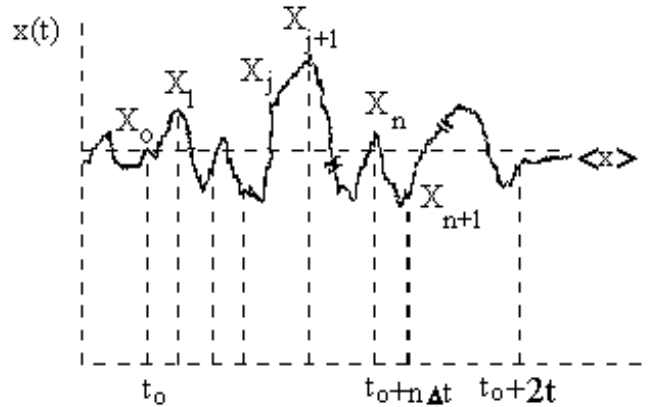
Os analisadores de luz convencionais são capazes de resolver as variações na frequência da luz espalhada em relação à frequência da luz incidente, porém, quando essas são muito pequenas, o sinal pode ser processado na forma de uma função de correlação temporal<sup>58</sup> (FCT).

A FCT estabelece uma periodicidade entre os sinais de intensidade obtidos durante um certo intervalo de tempo, correlacionando-os, visto que existe uma similaridade entre os movimentos das partículas que espalham luz.

Considera-se  $x_1$  e  $x_2$  duas variáveis aleatórias referentes a possíveis valores que podem ser assumidos em instantes  $t_1$  e  $t_2$ , respectivamente, pela função  $x(r, t)$  de um dado processo aleatório. Podem ser realizadas medidas em  $N$  instantes de tempo, como  $t_1 - t_N$ ,

originando  $x_1 - x_N$  variáveis randômicas, obtendo-se uma medida da densidade de probabilidade  $w ( x_1, x_2, x_3, \dots e x_N )$ . Um processo aleatório contínuo é definido pela especificação de todo o conjunto de variáveis aleatórias, bem como da medida da densidade de probabilidade de todos os  $N$  valores.

A intensidade de luz espalhada detectada pelo fotodetector em função do tempo é uma função de amostragem de um processo aleatório contínuo, como mostrado na Figura (3.9).



**Figura 3.9:** Típica função de amostragem de um processo aleatório de parâmetros contínuos, no qual a propriedade  $x(t)$  flutua no tempo à medida que as moléculas movem-se no fluido. Aqui,  $t_n = n\Delta t$  e  $x_n$  é o valor de  $x$  a  $t_0 + n\Delta t$ .

A medida da variável  $I$  no equilíbrio é simplesmente uma média no tempo.

$$\bar{I}(r, t) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{t_0}^{t_0+2T} I(r, t) dt, \quad (3.33)$$

sendo  $t_0$  correspondente ao tempo no qual a medida é iniciada e  $2T$  ao período de tempo sob o qual a medida é a realizada. Se  $I$  é estacionário:

$$\langle I \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T I(r, t) dt \quad (3.34)$$

Na equação (3.34),  $\langle I \rangle$  representa a média temporal de  $I$ , independente de  $t_0$ . A integração pode ser de  $-T$  a  $+T$  ou de  $0$  a  $2T$ . A mesma equação está normalizada em um período de tempo  $2T$ . Dessa forma, define-se a função de correlação de intensidade como:

$$g_2(\tau) = \langle I(t)J(t + \tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T I(t)J(t + \tau) dt \quad (3.35)$$

$I(t)$  e  $J(t)$  são sinais que dependem do tempo;  $g_2$  é denominada de função de autocorrelação de intensidade a qual relaciona-se com a função de correlação do campo elétrico ( $g_1$ ) pela relação de Siegert<sup>58</sup>, para soluções diluídas:

$$g_2(\tau) = 1 + \beta [g_1(\tau)]^2, \quad (3.36)$$

sendo  $\beta$  o fator de coerência ótica. O termo  $[g_2(\tau) - 1]$  também é denominado de função de correlação reduzida da intensidade.

Na equação (3.36),  $\tau$  representa o tempo entre duas medidas de intensidade, denominado de “delay time” ou tempo de retardo:  $I(t)J(t+\tau) \equiv I(t_i)J(t_j)$  com  $\tau = t_j - t_i$ .

A integral (equação 3.35) indica uma média temporal sobre todos os tempos  $t$  dentro da janela temporal total  $2T$ . Além disso, foi tomado como estacionário o processo aleatório, implicando que a distribuição de probabilidade de  $x_1$  e  $x_2$  dependa somente da diferença de tempo e não dos valores particulares de  $t_i$  e  $t_j$ .

Para um processo invariante no tempo, a função de auto correlação é independente de  $t$ :

$$g_2(\tau) = \langle I(t)I(t+\tau) \rangle = \langle I(0)I(\tau) \rangle \quad (3.37)$$

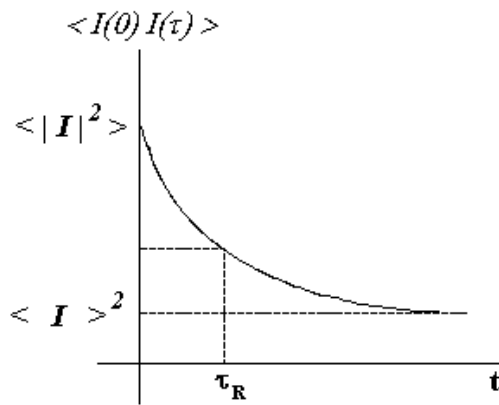
A função de autocorrelação de uma propriedade não periódica  $x$  decai do seu valor inicial  $\langle |I(t)|^2 \rangle$  quando  $\tau$  tende a zero e transforma-se em  $\langle I(t) \rangle^2$  quando  $\tau$  tende ao infinito.

A Figura (3.10) mostra um gráfico representativo de uma função de correlação temporal  $\langle I(0)I(\tau) \rangle$ . Se o eixo das abscissas é dividido em intervalos discretos de tempo  $\Delta t$ , como mostrado na Figura (3.11), tais que  $t_j = j\Delta t$ ,  $t_n = n\Delta t$ ,  $T = n\Delta t$  e  $\tau_n = t_j + t_n - t_j = (j+n)\Delta t - j\Delta t$ , as equações (3.27) e (3.28) podem ser aproximadas como:

$$\langle I \rangle \cong \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{2N} \sum_{j=1}^{2N} I_j, \quad (3.38)$$

ou

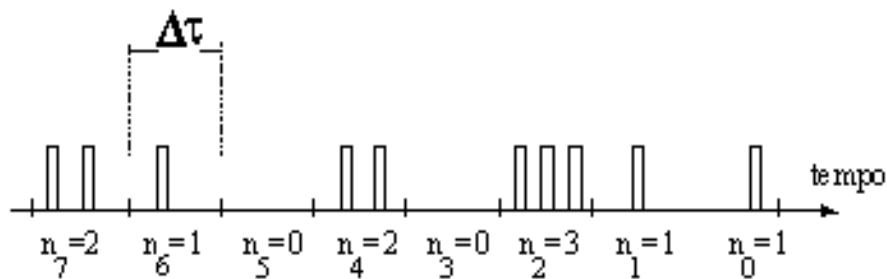
$$g_2(\tau) = \langle I(0)I(\tau) \rangle \cong \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{2N} \sum_{j=1}^{2N} I_j I_{j+n} \quad (3.39)$$



**Figura 3.10:** Função de correlação temporal  $\langle I(0)I(\tau) \rangle$ . O valor inicial da função é  $\langle |I(t)|^2 \rangle$  a  $\tau \rightarrow 0$ , e decai a  $\langle I(t) \rangle^2$  quando  $\tau \gg \tau_R$ , no qual  $\tau_R$  corresponde ao tempo de decaimento característico para I.

### 3.3.3.2 O Correlador

O correlador é o dispositivo pelo qual uma função de correlação é obtida a partir de um sinal elétrico.<sup>51</sup> O tempo de operação do correlador, bem como a sua operação são controlados por um gerador de tempo de amostragem que divide o tempo em intervalos de igual duração  $\Delta\tau$ . O número de pulsos que chegam ao correlador é computado por um contador-registrador de deslocamento (Figura 3.11). Os pulsos estão representados como  $n_0, n_1, n_2, n_3, \dots$



**Figura 3.11:** Trem de pulsos processados por um correlador. As linhas representam o tempo amostral que divide o tempo total em incrementos de  $\Delta\tau$ .

Ao término de cada tempo de amostragem, o número de pulsos armazenado no registrador é computado no primeiro estágio do registrador de deslocamento. Este número de pulsos no primeiro estágio é, então, deslocado para um segundo estágio e o que estava neste é deslocado para um terceiro e assim sucessivamente. Após um certo tempo de operação do

correlador, o primeiro estágio contém  $x(t - \Delta\tau)$ , o segundo  $x(t - 2\Delta\tau)$ , o terceiro  $x(t - 3\Delta\tau)$  e o  $j$ -ésimo conterá  $x(t - j\Delta\tau)$ .

Durante o tempo de amostragem, cada pulso que chega na entrada é processado por um comando gerenciador de somas e informa a todos os somadores do correlador que adicionem cada um dos números armazenados no registrador ao número armazenado no canal associado da memória da função de correlação. Durante uma seqüência de pulsos, como mostrado na Figura (3.11), para um tempo de amostragem com intervalo 2, o produto  $n_2.n_3=0$  é adicionado à memória da função de correlação do canal 1, o produto  $n_2.n_4=6$  é adicionado ao canal 2,  $n_2.n_5=0$  é adicionado ao canal 3, e assim sucessivamente. Assim o correlador acumulará nos canais, de forma genérica no  $j$ -ésimo canal:

$$C(j\Delta\tau) = n_0n_j + n_1n_{j+1} + n_2n_{j+2} = \sum_{i=0}^{N-1} n_jn_{i+j} \quad (3.40)$$

Quando a variação do valor da função no tempo  $\Delta\tau$  é pequena, a equação (3.40) torna-se uma boa aproximação da verdadeira função de correlação. Os números  $n_i$  representam o número de vezes que o conteúdo de cada etapa do registrador de deslocamento é adicionado ao seu respectivo canal de memória da função de correlação, e os números  $n_{i+j}$  são os números armazenados no registro de deslocamento.

### 3.3.3.3 Análise das Funções de Correlação Temporal

Partindo-se de uma função de correlação temporal  $g_x(\tau)$ , pode-se obter, por inversão da transformada de Fourier, o espectro de distribuição de freqüência ou, no caso do espalhamento de luz, a intensidade de luz espalhada em função da freqüência,<sup>59</sup>  $I_x(\omega)$ :

$$I_x(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle x(t)x(t+\tau) \rangle e^{-i\omega\tau} d\tau \quad (3.41)$$

A partir do espectro de distribuição de freqüência, pode-se ter acesso ao valor da taxa de relaxação ( $\Gamma$ ) para sistemas monodispersos, que consiste na meia largura a meia altura deste espectro (Figura 3.12), através de uma aproximação do tipo lorenziana.

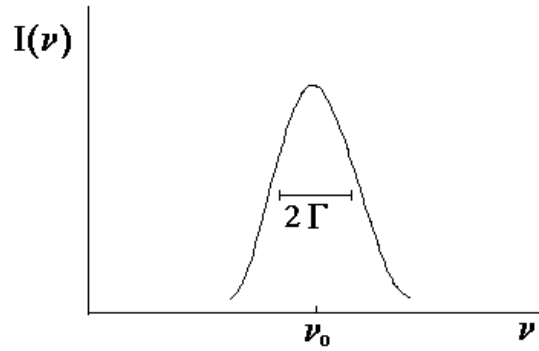


Figura 3.12: Espectro da luz espalhada.

Para o caso de partículas esféricas monodispersas em um fluido e sem nenhuma interação, a função de correlação  $G(\tau)$  pode ser definida analiticamente em função de  $\Gamma$ :

$$G(\tau) = A_0 + A e^{-\Gamma \tau} \quad (3.42)$$

No caso de sistemas não-monodispersos, existe a possibilidade de se descrever a função de correlação segundo um ajuste de duas ou mais exponenciais no intuito de obter as respectivas taxas de relaxação, de acordo com a expressão:

$$G(\tau) = A_1 e^{-\Gamma_1 \tau} + A_2 e^{-\Gamma_2 \tau} + \dots + A_n e^{-\Gamma_n \tau}, \quad (3.43)$$

sendo  $A_1, A_2, A_n$  as amplitudes relativas de cada modo dinâmico. Ajustes de duas exponenciais têm sido recentemente utilizados.<sup>60, 61</sup>

Uma vez obtido o valor de  $\Gamma$ , o valor do coeficiente de difusão translacional ( $D$ ) pode ser calculado através da relação<sup>51</sup>

$$\Gamma = D \cdot q^2 \quad (3.44)$$

A extrapolação dos valores de  $D$  obtidos para diferentes concentrações, quando a concentração tende a zero, fornece o coeficiente de difusão à diluição infinita,  $D_0$ .

Um importante parâmetro que pode ser acessado por intermédio de  $D_0$  é o raio hidrodinâmico,  $R_h$ , da macromolécula em solução, aplicando-se a relação de Stokes-Einstein<sup>51</sup> e desde que se conheça a viscosidade do solvente,  $\eta_0$ , e a temperatura  $T$  na qual é realizada a medida. Assim,  $D_0$  pode ser obtido através de:

$$D_0 = \frac{k_B T}{6 \pi \eta_0 R_h} \quad (3.45)$$

Na equação (3.45),  $k_B$  corresponde à constante de Boltzmann.



## 4. Procedimento Experimental

Os surfactantes SDS (Fischer), DC (Sigma) e CS (Sigma) foram utilizados sem purificação prévia. O polímero HPC (Aldrich) utilizado neste trabalho foi caracterizado – tendo água como solvente – através da técnica de espalhamento de luz estático (Gráfico de Zimm), obtendo-se um valor para a massa molar média ponderal ( $\overline{M}_w$ ) igual a 173.000 g/mol, raio de giro, 38 nm e segundo coeficiente virial igual a  $6,20 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol/g}^2$ . O polímero HPC utilizado apresenta  $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 3,5$ , determinado por Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC) sem prévio tratamento, e  $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 2,5$  após a diálise. A sua concentração crítica (  $c^*$  ) é igual a 0,93%, calculada pela equação (2.4). Todas as soluções foram preparadas com água deionizada Milli-Q. Para efeito de controle da força iônica, as soluções foram preparadas para a concentração final em NaCl 0,1 M.

As soluções foram preparadas a uma fixa concentração de polímero no regime diluído (0,5% em HPC), a exceção daquelas empregadas nas medidas de espectrofluorescência, para as quais utilizou-se também uma concentração igual a 1,2% (regime semi-diluído). Cada surfactante apresenta uma faixa específica de concentração, no entanto, pode-se assumir uma faixa geral entre  $10^{-5}$  e  $10^{-2}$  M.

O polímero HPC foi inicialmente solubilizado em faixa de concentração correspondente ao regime semi-diluído e dialisado<sup>3</sup> por uma semana (membrana Membracell, limite de corte: 12000 - 16000 g/mol, Polylabo). Após esse período, duas filtrações em seqüência ocorreram, pela ordem, com filtros 8  $\mu\text{m}$  e 0,45  $\mu\text{m}$  (Sartorius).

A determinação da concentração final de HPC após a diálise foi realizada da seguinte maneira: em um copo de béquer, com uma massa previamente determinada, foram pipetados, com o auxílio de uma pipeta volumétrica, 10 mL da solução polimérica. Na seqüência, o copo foi colocado em uma estufa até que toda a água sofresse evaporação. Teve-se o cuidado para que a temperatura não ultrapassasse 100 °C, evitando-se uma eventual queima do polímero. O copo era retirado da estufa e deixado resfriar a temperatura ambiente, para que a sua massa pudesse ser determinada. Então, o mesmo era recolocado na estufa por aproximadamente 30 minutos. Ao término deste tempo, seguiam-se as etapas de resfriamento e medição da massa. Tal procedimento era repetido diversas vezes até a obtenção de um valor constante da massa do sistema copo/polímero. Por diferença, obtinha-se a massa de polímero contida no copo e determinava-se a concentração da solução polimérica.

Sabendo-se a concentração da solução de polímero, a mesma foi diluída a partir de uma solução de NaCl (Reagen) 1 M e água Milli-Q até a concentração desejada em polímero e concentração final em NaCl 0,1 M.

Já as soluções contendo surfactante eram preparadas obedecendo-se o seguinte procedimento: preparava-se a solução mais concentrada em surfactante (HPC 0,5%/[surfactante]/NaCl 0,1 M) e, para a obtenção das demais, diluía-se esta com uma solução HPC 0,5%/NaCl 0,1 M. Todas as soluções com surfactante permaneceram sob agitação magnética durante 12 horas, a temperatura ambiente, previamente às medidas.

Quando da análise por espalhamento de luz, as amostras foram refiltradas através de um filtro 0,45  $\mu\text{m}$  (Milli-Pore), para dentro de cubetas óticas limpas. A seguir, foram submetidas a um processo de centrifugação a 4000 rpm por 1,5 hora, no intuito de decantar a poeira existente, prejudicial neste tipo de análise.

*Espectrofluorescência:* As medidas de fluorescência foram realizadas em um espectrofotômetro Hitachi F-4500 com um banho termostaticado de propilenoglicol. A sonda pireno (Aldrich) foi adicionada na forma de uma solução etanólica saturada ( $\approx 10^{-3}$  M) à solução HPC 0,5%/NaCl 0,1 M, utilizada na preparação das diluições, como descrito anteriormente, na proporção de 5  $\mu\text{L}$  da solução de pireno para cada 3 mL da solução polimérica. Inicialmente, a solução contendo pireno é colocada no recipiente no qual será preparada a solução salina de polímero até que todo o álcool evapore. Após, a solução polimérica salina é preparada e deixada sob agitação magnética por 30 minutos. Tendo em vista que esta solução será empregada no preparo das demais, todas as soluções, independentemente do tipo de análise, apresentam a mesma concentração da sonda pireno. Os espectros foram obtidos no modo de espectro corrigido com  $\lambda_{\text{EX}} = 336$  nm e abertura de fendas 2,5 mm. A concentração de pireno (Aldrich) foi mantida constante em valor menor ou igual a  $10^{-5}$  M, no intuito de evitar a formação de exímeros ( $\geq 10^{-4}$  M).

*Viscosimetria:* Utilizou-se um viscosímetro capilar Cannon-Fenske (tempo de escoamento do solvente  $\cong 100$  s) termostaticado por um banho de água. Visto que é mínima a variação da densidade das soluções, face ao regime diluído adotado, as viscosidades relativas foram obtidas pela expressão  $\eta_{\text{rel}} = t/t_0$ , na qual  $t$  corresponde ao tempo de escoamento da amostra e  $t_0$ , da solução NaCl 0,1M ( $t_0 = 84,0$  s a 25 °C; a 39 °C,  $t_0 = 66,3$  s).

*Espalhamento de Luz:* As medidas de SLS e DLS foram obtidas em Espectrômetro Brookhaven Instruments com um laser He-Ne de  $\lambda = 632,8$  nm. As intensidades foram correlacionadas em um correlador modelo BI-9000 AT. As amostras foram centradas em uma

cuba ótica contendo decalina, tendo em volta um sistema de termostatização por banho de água. As análises ocorreram a 25 °C ou em temperatura indicada.

*Turbidimetria:* Os experimentos de determinação da temperatura de turbidez das amostras foram realizados utilizando-se o equipamento de espalhamento de luz anteriormente descrito. Cada amostra foi pré-aquecida acima da sua temperatura de turbidez por cinco minutos e deixada esfriar a temperatura ambiente, seguido de um tempo de espera até alcançar-se o equilíbrio térmico. Foi utilizado um controlador de temperatura Novus N 1100, o qual permite obter uma taxa de aquecimento igual a 1 °C/min, erro de  $\pm 0,2$  °C/min.

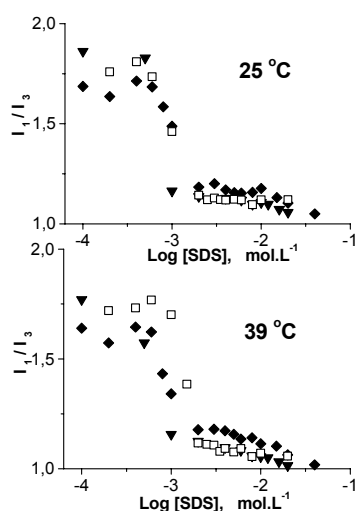
Deve-se ressaltar que as linhas presentes em alguns gráficos obtidos experimentalmente (Seções 5,2; 5,3 e 5,4) têm o intuito apenas de auxiliar a visualização das tendências das curvas.

## 5. Resultados e Discussão

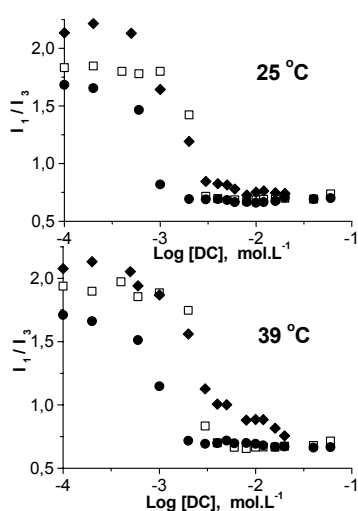
### 5.1 Fluorescência

Na presença de pireno (Py), foram obtidos os espectros de fluorescência dos sistemas surfactante livre e HPC/surfactante, variando-se a concentração do surfactante. As Figuras (5.1, 5.2 e 5.3) apresentam os gráficos que relacionam a razão  $I_1/I_3$  (fluorescência do pireno) *versus* o logaritmo decimal da concentração do surfactante. Tal razão é conhecida pela sensibilidade ao efeito da polaridade do microambiente da sonda pireno.<sup>28, 62</sup>

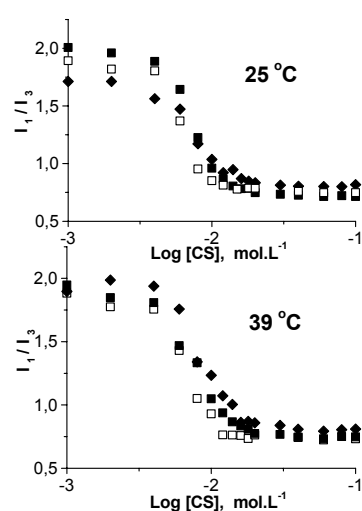
Um decréscimo em  $I_1/I_3$  reflete a transferência do pireno de um ambiente polar para um ambiente apolar. Os valores de  $I_1/I_3$  para a solução 0,5% HPC/NaCl 0,1 M nas duas temperaturas do experimento, 25 e 39 °C, são 1,78 e 1,85, respectivamente. No presente estudo, o aumento da concentração de surfactante promove a formação de estruturas micelares ou agregados que tendem a reduzir o contato de porções hidrofóbicas das moléculas de água. Portanto, a formação destas estruturas deve favorecer a transferência da sonda Py, pouco solúvel, ( $10^{-7}$  mol.L<sup>-1</sup> em água) para o seu interior.<sup>12, 63, 64</sup>



**Figura 5.1:** Dependência da razão  $I_1/I_3$  em função da concentração de SDS em solução aquosa 0,1 M em NaCl; na ausência ( $\square$ ) ou presença de 0,5% em HPC ( $\blacktriangledown$ ) e 1,2% em HPC ( $\blacklozenge$ ). Gráfico superior a 25 °C; inferior a 39 °C.



**Figura 5.2:** Dependência da razão  $I_1/I_3$  em função da concentração de DC em solução aquosa 0,1 M em NaCl; na ausência ( $\square$ ) ou presença de 0,5% em HPC ( $\bullet$ ) e 1,2% em HPC ( $\blacklozenge$ ). Gráfico superior a 25 °C; inferior a 39 °C.



**Figura 5.3:** Dependência da razão  $I_1/I_3$  em função da concentração de CS em solução aquosa 0,1 M em NaCl; na ausência ( $\square$ ) ou presença de 0,5% em HPC ( $\blacksquare$ ) e 1,2% em HPC ( $\blacklozenge$ ). Gráfico superior a 25 °C; inferior a 39 °C.

Como pode ser observado através dos gráficos, a razão  $I_1/I_3$  diminui para todos os sistemas à medida que aumenta a concentração de surfactante, refletindo a incorporação de pireno nos sítios hidrofóbicos dos agregados. Na Tabela (5.1) estão dispostos os parâmetros de agregação – micropolaridade ( $\mu P$ ), concentração de agregação crítica ( $C_1$ ) e concentração micelar crítica (cmc) – obtidos através da análise das Figuras (5.1, 5.2 e 5.3).

**Tabela 5.1:** Parâmetros de agregação obtidos através de medidas de fluorescência.

T (°C)	Sistemas <sup>a</sup> em NaCl 0,1 M	$\mu P^b$	$C^c$ (mmol.L <sup>-1</sup> )	
			A <sup>d</sup>	B <sup>d</sup>
25	SDS	1,12	1,00	2,00
	SDS, HPC 0,5%	1,12	0,63	1,00
	SDS, HPC 1,2%	1,15	1,10	2,20
39	SDS	1,08	1,40	2,00
	SDS, HPC 0,5%	1,08	0,57	1,10
	SDS, HPC 1,2%	1,14	1,20	2,70
25	DC	0,68	2,30	3,10
	DC, HPC 0,5%	0,67	0,78	1,10
	DC, HPC 1,2%	0,75	1,40	3,20
39	DC	0,66	2,40	3,30
	DC, HPC 0,5%	0,70	1,10	2,10
	DC, HPC 1,2%	0,88	2,30	3,70
25	CS	0,78	6,50	9,30
	CS, HPC 0,5%	0,75	7,00	12,00
	CS, HPC 1,2%	0,84	8,00	13,30
39	CS	0,76	6,80	9,70
	CS, HPC 0,5%	0,78	7,20	14,00
	CS, HPC 1,2%	0,86	7,80	15,80

a) HPC 173.000 g/mol; b) Micropolaridade,  $\mu P$ , medida como valor médio da razão  $I_1/I_3$  no segmento das curvas logo acima de  $C_1$  ( Figuras 5.1, 5.2 e 5.3 ), erro de  $\pm 0,02$ ; c) C corresponde à concentração micelar crítica (cmc) ou concentração de agregação crítica ( $C_1$ ), em mmol.L<sup>-1</sup>, erro de  $\pm 10\%$ ; d) obtido pelo ponto de inflexão das curvas de agregação através da primeira derivada (A) ou pela interseção da extrapolação linear dos segmentos da declividade e final da curva (B).

Os valores de cmc obtidos para cada surfactante a 25 °C apresentam boa concordância com a literatura – 1,54 mM para o SDS<sup>65</sup>, 4,00 mM para o DC<sup>18</sup> e 10,00 mM para o CS.<sup>18</sup>

Examinando-se a Tabela (5.1), na presença de 0,5% de HPC, ambos os valores de  $C_1$  diminuem com respeito à cmc para o SDS,<sup>66, 14</sup> bem como para DC, enquanto um pequeno aumento é observado para CS. A partir do decréscimo observado, pode-se inferir a ocorrência de uma associação entre os surfactantes e o polímero.<sup>67</sup> Por outro lado, o efeito inverso demonstrado pelo CS na relação entre cmc e  $C_1$  denota uma possível diferença no mecanismo de agregação. O aumento da concentração crítica de surfactante reflete a desestabilização da micela, a qual pode ser atribuída à dispersão dos monômeros de surfactantes ao longo da cadeia polimérica. De fato, aumentando-se a concentração de HPC, de 0,5 para 1,2% (m/v) (regime diluído e semi-diluído, respectivamente), todos os surfactantes aumentam a  $C_1$  com relação à mais baixa concentração em HPC. O mesmo grupo de surfactantes mostrou comportamento semelhante em presença de poli(vinilpirrolidona).<sup>15, 67</sup> e poli(óxido de etileno)<sup>15, 68</sup>.

A micropolaridade,  $\mu P$ , dos agregados HPC/surfactante – medida como valor médio de  $I_1/I_3$  no segmento das curvas logo acima de  $C_1$  – indica que a 25 °C e 0,5% de HPC não ocorre mudança significativa no sítio hidrofóbico ocupado pela sonda para nenhum dos surfactantes. Este comportamento é semelhante ao observado para SDS na presença de 0,5% em PEO.<sup>63</sup> Entretanto, com o aumento da concentração de polímero para 1,2% de HPC, a  $\mu P$  indica que o microambiente do Py está mais polar para todos os agregados, possivelmente, devido ao aumento da interação entre os segmentos do polímero e os surfactantes, resultando em agregados menos densos e mais acessíveis à água.<sup>69</sup> Os valores da concentração de saturação,  $C_2$ , relacionada ao início da formação de micelas livres, dependente linearmente da concentração do polímero,<sup>70</sup> a 25 °C e 0,5% de HPC, não podem ser definidos pela  $\mu P$  devido aos valores semelhantes na presença e ausência de polímero. No entanto, com o aumento da concentração de polímero para 1,2% de HPC, os valores de  $C_2$  podem ser estimados para os sistemas HPC/SDS e HPC/DC, como sendo correspondentes à segunda queda na curva de fluorescência na região de altas concentrações de surfactante.

Analisando-se o acréscimo da temperatura para 39 °C (limitada pela baixa temperatura de turbidez das soluções), os dados da Tabela (5.1) indicam uma tendência de aumento de  $C_1$  com a temperatura para todos os sistemas, mais pronunciado, entretanto, para CS e DC do que para SDS. Adicionalmente, nessa temperatura, os valores de  $C_2$  tornam-se

evidentes para todos os conjuntos de soluções estudadas, especialmente a 1,2% em HPC para CS, DC e SDS, sendo 30,0 mM, 12,0 mM e 5,0 mM, respectivamente. Em termos de soluto (monômeros do surfactante e macromoléculas), há uma redução efetiva da polaridade, facilitando a interação entre as regiões hidrofóbicas.<sup>71, 72</sup> Por outro lado, ocorre a quebra da estrutura tridimensional da água e, conseqüentemente, há decréscimo das interações hidrofóbicas.<sup>73</sup> Para o primeiro efeito, espera-se redução da  $C_1$ , como observado para o SDS na presença de etil(hidroxi)etilcelulose próximo ao regime semi-diluído;<sup>71, 72</sup> ao passo que o último efeito aumenta a solubilidade do soluto, particularmente do surfactante, observado pelo aumento da cmc.<sup>18, 65, 74</sup> Além disso, considerando-se apenas a  $\mu P$  obtida nas temperaturas de 25 e 39 °C, observa-se uma mudança diferencial na região logo acima de  $C_1$ : uma diminuição para HPC/SDS e um aumento para HPC/DC e HPC/CS.

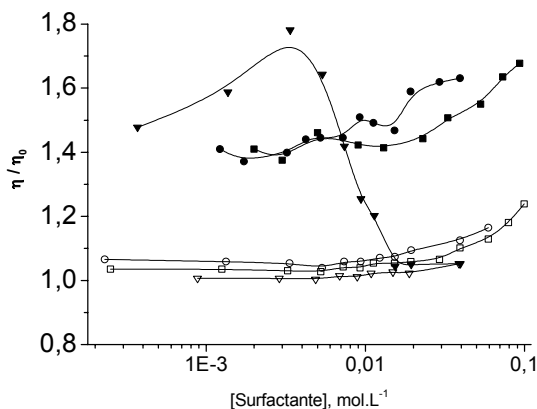
Uma característica geral a todas as curvas é a queda brusca observada nos gráficos. Tal queda relaciona-se à cooperatividade no processo de agregação entre surfactantes e polímero. Quanto mais pronunciada for a queda, maior o grau de cooperativismo. Assim, o HPC parece reduzir este grau de cooperativismo da agregação para os surfactantes em estudo, como visto em outros trabalhos como EHEC (etil(hidroxi)etilcelulose)/SDS<sup>4</sup> e HPMC ((hidroxipropilmetil)celulose)/SDS.<sup>4</sup>

## 5.2 Viscosimetria

A 25 °C, as viscosidades relativas dos sistemas 0,5% HPC/surfactante/NaCl 0,1 M e surfactante/NaCl 0,1 M (solução controle),  $\eta/\eta_0$ , estão representadas na Figura (5.4). Para o primeiro sistema, tem-se como solvente a solução 0,5% HPC/NaCl 0,1 M e, para o segundo, apenas a solução aquosa NaCl 0,1 M.

Considerando-se em um primeiro momento as soluções contendo 0,5% em HPC (símbolos cheios na Figura 5.4), a baixas concentrações (abaixo de  $C_1$ ), um pequeno decréscimo na viscosidade é observado para os sistemas contendo os sais biliares, enquanto a mesma aumenta para HPC/SDS. Por outro lado, quando a faixa de concentração encontra-se acima de  $C_1$ , os valores de viscosidade relativa para HPC/SDS diferem significativamente daqueles obtidos para HPC/DC, bem como HPC/CS, revelando interações diferenciadas. A curva para HPC/SDS passa por um máximo em 4 mM, até valores de viscosidade abaixo daqueles encontrados apenas com polímero. O perfil desta curva é semelhante ao descrito na literatura<sup>75</sup> para este sistema, porém na ausência de sal (máximo em 9,0 mM de acordo com a

literatura). Portanto, no caso aqui estudado, a mudança da posição de máximo para concentrações mais baixas em SDS é esperada pelo efeito de neutralização das cargas do surfactante pelos contra-íons do sal ( $\text{Na}^+$ ), promovendo a agregação a concentrações menores.<sup>76</sup>



**Figura 5.4:** Viscosidade relativa em função da concentração de surfactante agregado para os sistemas estudados, todos a 25 °C, solução aquosa 0,1 M NaCl e em presença de 0,5% HPC. SDS (▼); DC (●); e CS (■). Os símbolos vazados correspondem às soluções de controle, nas quais apenas surfactante foi adicionado, tendo como solvente a solução NaCl 0,1 M.  $t_{0, \text{NaCl } 0,1 \text{ M}} = 84 \text{ s}$ , a 25 °C.

A ocorrência de uma viscosidade máxima imediatamente acima de  $C_1$  para o sistema HPC/SDS pode ser atribuída ao compartilhamento dos agregados por duas ou mais cadeias poliméricas, criando, dessa maneira, uma rede tridimensional local,<sup>11</sup> de acordo com a alta viscosidade observada na Figura (5.4). O subsequente decréscimo na viscosidade com o aumento da concentração de SDS pode indicar a perda desta rede tridimensional, devido à redistribuição do polímero sobre os novos e crescentes agregados de SDS. Além disso, estes agregados adsorvidos à cadeia polimérica, em função do seu tamanho crescente e alta densidade de carga, promovem a repulsão entre os segmentos poliméricos, reduzindo a tendência da formação da rede tridimensional e diminuindo a viscosidade.

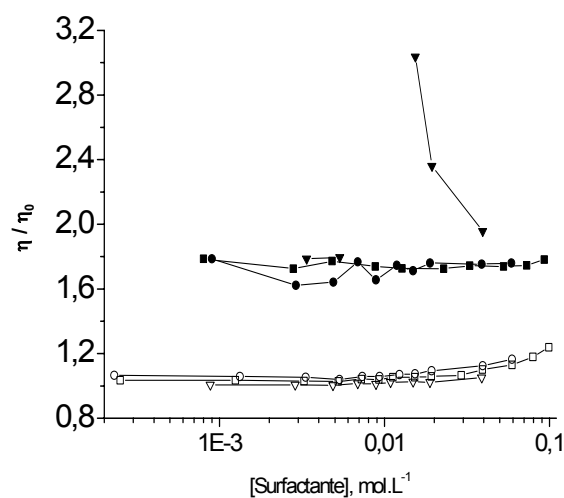
Uma outra informação importante que pode ser obtida por análise da Figura (5.4) refere-se à região de altas concentrações em SDS, para a qual a viscosidade diminui abaixo do seu valor inicial. Pode-se inferir a partir desta observação que um dos fatores responsáveis por tal fenômeno seja o aumento do grau de mobilidade/flexibilidade, como resultado de um polímero (HPC) tornando-se mais hidrofílico.<sup>77</sup>



Por outro lado, a viscosidade para as soluções contendo HPC/CS e HPC/DC mostraram um salto acima de  $C_1$  e, posteriormente, um contínuo aumento. Este comportamento pode ser explicado a partir da natureza das micelas livres destes surfactantes: os agregados tanto de CS quanto de DC são menores em tamanho e em densidade de carga comparativamente aos de SDS.<sup>15, 65, 68</sup> Nestas condições, os agregados biliares, inicialmente adsorvidos à cadeia, têm pouco efeito sobre a viscosidade da solução polimérica devido, essencialmente, ao seu tamanho reduzido, a exemplo do efeito observado para HPC/surfactante catiônico comparado ao mesmo sistema HPC/SDS.<sup>75</sup> Posteriormente, o incremento concomitante do número de agregados adsorvidos e da viscosidade da solução polimérica pode resultar do efeito espacial expansivo após o preenchimento do volume livre disponível junto às cadeias do polímero. Adicionalmente, os agregados biliares apresentam uma área externa hidrofóbica significativa, bem como a possibilidade de formação de pontes de hidrogênio entre seus grupos hidroxilas, ambas contribuições favorecendo a formação de rede na solução. Neste sentido, o surfactante DC é conhecido por gelificar em pH neutro e concentrações elevadas.<sup>78</sup>

As soluções de controle contendo apenas surfactante evidenciam a interferência da inclusão do polímero no sistema, tendo em vista o aumento da viscosidade quando da adição de 0,5% em HPC. Observando-se o comportamento das referidas soluções, pode-se notar que somente a altas concentrações de surfactante ocorre uma significativa variação da viscosidade das soluções, mais acentuada para a solução de colato de sódio.

A influência do aumento de temperatura sobre a viscosidade dos sistemas em estudo foi observada a partir do mesmo conjunto de soluções, a temperatura de 39 °C. Os resultados podem ser vistos na Figura (5.5). Ao compararmos as Figuras (5.4) e (5.5), pode-se verificar que o aumento da temperatura não alterou o perfil das curvas dos sistemas, porém, houve um acréscimo nos valores de viscosidade relativa ( $\eta_{rel}$ ) a 39 °C. Este fato pode ser explicado, tendo em vista que elevando-se a temperatura dos sistemas, promove-se a redução da solvatação do polímero (ver **Seção 5.3**), levando à turvação dos mesmos. Os pontos referentes às concentrações de 0,5, 1 e 2 mM em SDS não estão representados na Figura (5.5) justamente devido à separação de fases observada (turbidez) na temperatura do experimento. Este colapso é esperado por duas razões: a proximidade da temperatura de turbidez da solução de controle 0,5% HPC/NaCl 0,1 M e a presumida presença de uma rede polimérica local nestas concentrações de SDS. Deve-se ressaltar, ainda, que o formato das curvas de DC e CS denota possivelmente um comportamento de agregação similar, o qual está de acordo com a semelhança da estrutura molecular entre essas duas substâncias.



**Figura 5.5:** Viscosidade relativa em função da concentração de surfactante agregado para os sistemas estudados, todos a 39 °C, solução aquosa 0,1 M NaCl e em presença de 0,5% HPC. SDS (▼); DC (●); e CS (■). Os símbolos vazados correspondem às soluções de controle, nas quais apenas surfactante foi adicionado, tendo como solvente a solução NaCl 0,1 M.  $t_{0, \text{NaCl } 0,1 \text{ M}} = 66,3 \text{ s}$ , a 39 °C.

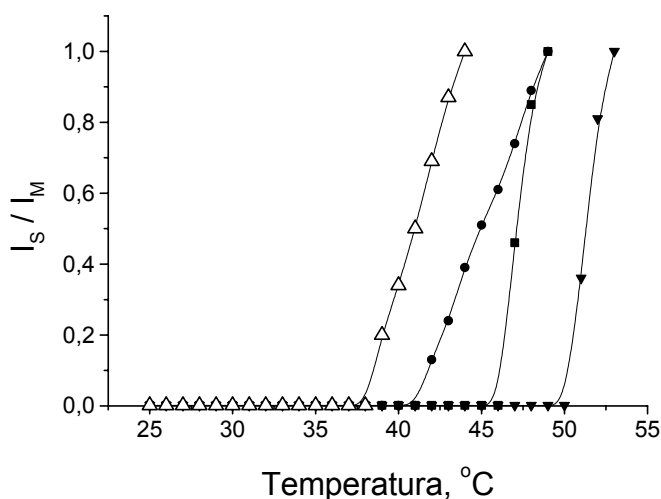
### 5.3 Turbidimetria

Os derivados de celulose, assim como várias macromoléculas, apresentam uma característica diferenciada com respeito ao efeito da temperatura sobre a solubilidade. Enquanto a maioria dos compostos tem a sua solubilidade aumentada à medida que eleva-se a temperatura do sistema, os derivados de celulose tendem a precipitar a temperaturas elevadas.<sup>79</sup>

Particularmente, para o HPC, este comportamento pode ser entendido, admitindo-se que existe um determinado número de configurações de equilíbrio para as moléculas de óxido de propileno ligados à unidade anidroglicosídica. Cada molécula de óxido de propileno é composta por duas ligações C-C e duas ligações C-O.<sup>79,80,81</sup> Estudos teóricos e experimentais<sup>78,79,80,81</sup> sugerem que, a temperaturas baixas e em solventes polares, os oxigênios dispõem-se, preferencialmente, em uma conformação *gauche* com relação às ligações C-C e *trans* com respeito às próprias ligações C-O, sendo que esta última ligação possui um momento de dipolo elevado. Se ocorre um aumento da temperatura, ou mesmo se há um decréscimo da polaridade local, a configuração que apresentar um momento de dipolo

menor será favorecida. Nesse caso, o momento de dipolo da molécula de óxido de propileno pode ser reduzido a tal ponto a levar a uma separação de fase, isto é, à turbidez do sistema.

Os resultados da determinação da temperatura de turbidez ( $T_{\text{turb}}$ ) por espalhamento de luz são mostrados na Figura (5.6). Os valores de  $T_{\text{turb}}$  foram obtidos através da interseção entre as retas formadas pela linha de base da curva e a sua declividade (Tabela 5.2). Para cada concentração em estudo, foram preparadas, em momentos diferentes, três soluções, no intuito de verificar a reprodutibilidade do experimento. A divergência encontrada no estabelecimento de  $T_{\text{turb}}$  das amostras não foi superior a 5%. Os dados aqui apresentados são provenientes da média aritmética de  $T_{\text{turb}}$  dos três ensaios. As concentrações escolhidas para as amostras, à exceção daquela contendo apenas polímero e sal, encontram-se acima de  $C_1$  e em torno de 4 mM em surfactante agregado para todos os surfactantes, sendo a concentração do polímero constante e igual a 0,5% (m/v).



**Figura 5.6:** Gráfico que relaciona a temperatura com a intensidade espalhada de luz (normalizada) para os sistemas 0,5 % em HPC ( $\Delta$ ) e com 5 mM de SDS ( $\blacktriangledown$ ); 5 mM de DC ( $\bullet$ ); e 17 mM de CS ( $\blacksquare$ ). Todas as soluções apresentam 0,1 M em NaCl, sendo que àquelas contendo surfactante encontram-se acima de  $C_1$ .  $I_s$  corresponde à intensidade de luz espalhada e  $I_M$ , à intensidade de luz máxima espalhada.

O aumento na  $T_{\text{turb}}$  para o sistema HPC/SDS, tendo como referência a  $T_{\text{turb}}$  da solução de polímero sem surfactante, vai ao encontro de estudos anteriores<sup>75, 82</sup> e tem sido atribuído a repulsões eletrostáticas entre as micelas de SDS ligadas ao polímero. Haja visto que estas possuem alta densidade de carga e são relativamente grandes, se comparadas às micelas dos sais biliares, pode-se inferir que a adição de SDS a uma solução polimérica, em condições de concentração do surfactante acima da concentração de agregação crítica,

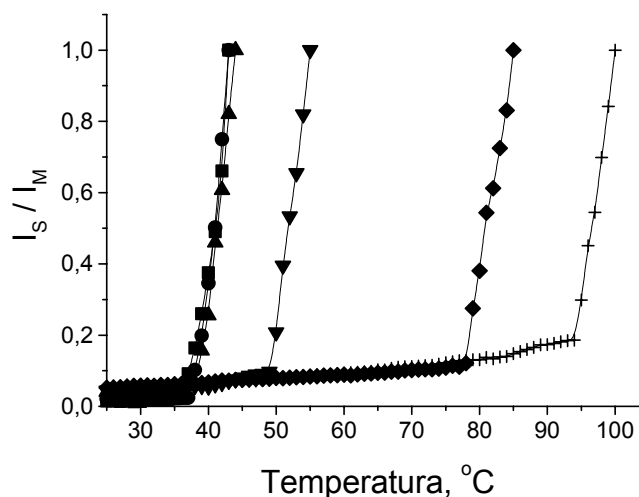
contribua efetivamente para retardar o processo de separação de fase, o qual foi verificado. Houve um deslocamento superior em 12 °C para a  $T_{\text{turb}}$  entre a solução contendo apenas polímero e sal e àquela com SDS.

Por sua vez, o comportamento apresentado pelas soluções contendo sais biliares também pode ser explicado por repulsões eletrostáticas, porém, neste caso, observa-se um efeito menor. Provavelmente, este comportamento reflete a menor densidade de carga e tamanho dos agregados de DC e CS.

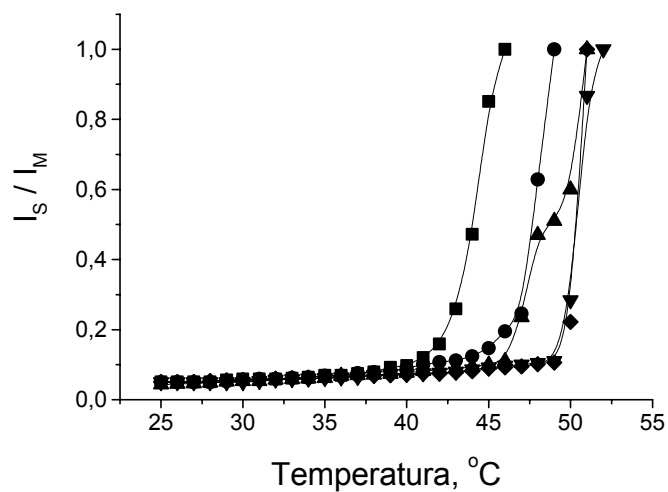
**Tabela 5.2:** Temperaturas de turbidez obtidas para os sistemas estudados.

Sistema	Temperatura de Turbidez (°C)
HPC/NaCl/H <sub>2</sub> O	37,7
HPC/DC/NaCl/H <sub>2</sub> O	41,1
HPC/CS/NaCl/H <sub>2</sub> O	45,5
HPC/SDS/NaCl/H <sub>2</sub> O	49,7

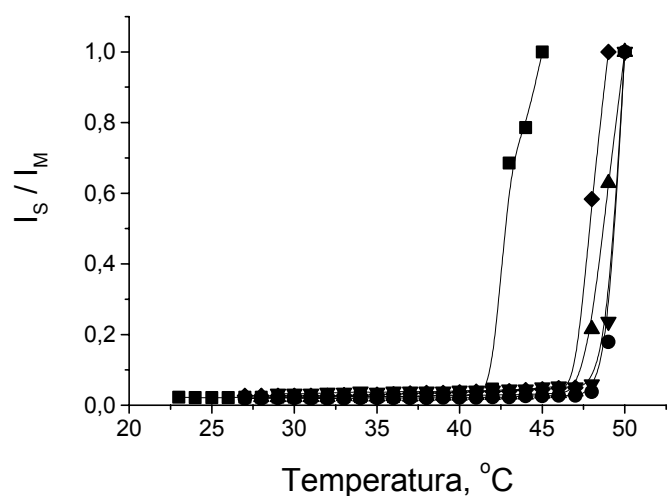
O comportamento de separação de fases dos sistemas HPC/surfactante em função da concentração de surfactante está indicado nas Figuras (5.7, 5.8 e 5.9), mantendo-se fixa a concentração do polímero em 0,5% (m/v). À exceção da primeira concentração de CS, todas as demais amostras exibem concentração acima de  $C_1$ .



**Figura 5.7:** Gráfico que relaciona a temperatura com a intensidade espalhada de luz (normalizada) para os sistemas 0,5 % em HPC em presença de SDS: 0,5 mM (■); 1 mM (●); 3 mM (▲); 5 mM (▼); 10 mM (◆); e 20 mM (+). Todas as soluções apresentam 0,1 M em NaCl, e, à exceção da solução 0,5 mM em SDS, as demais encontram-se em concentração acima de  $C_1$ .  $I_s$  corresponde à intensidade de luz espalhada e  $I_M$ , à intensidade de luz máxima espalhada.

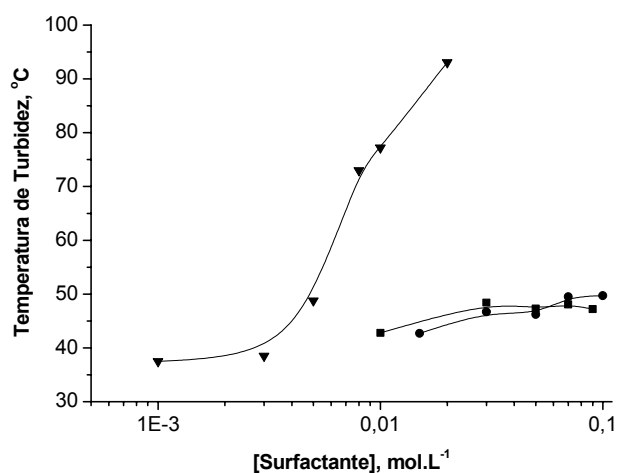


**Figura 5.8:** Gráfico que relaciona a temperatura com a intensidade espalhada de luz (normalizada) para os sistemas 0,5 % em HPC em presença de DC: 15 mM (■); 30 mM (●); 50 mM (▲); 70 mM (▼); e 100 mM (◆). Todas as soluções apresentam 0,1 M em NaCl, e encontram-se em concentração acima de  $C_1$ .  $I_S$  corresponde à intensidade de luz espalhada e  $I_M$ , à intensidade de luz máxima espalhada.



**Figura 5.9:** Gráfico que relaciona a temperatura com a intensidade espalhada de luz (normalizada) para os sistemas 0,5 % em HPC em presença de CS: 10 mM (■); 30 mM (●); 50 mM (▲); 70 mM (▼); e 90 mM (◆). Todas as soluções apresentam 0,1 M em NaCl, e encontram-se em concentração acima de  $C_1$ , à exceção da amostra 10 mM em CS.  $I_S$  corresponde à intensidade de luz espalhada e  $I_M$ , à intensidade de luz máxima espalhada.

A partir das Figuras (5.7, 5.8 e 5.9), construiu-se, para cada sistema HPC/surfactante, uma curva que relaciona a temperatura de turbidez com a concentração de surfactante. As curvas obtidas estão demonstradas na Figura (5.10).



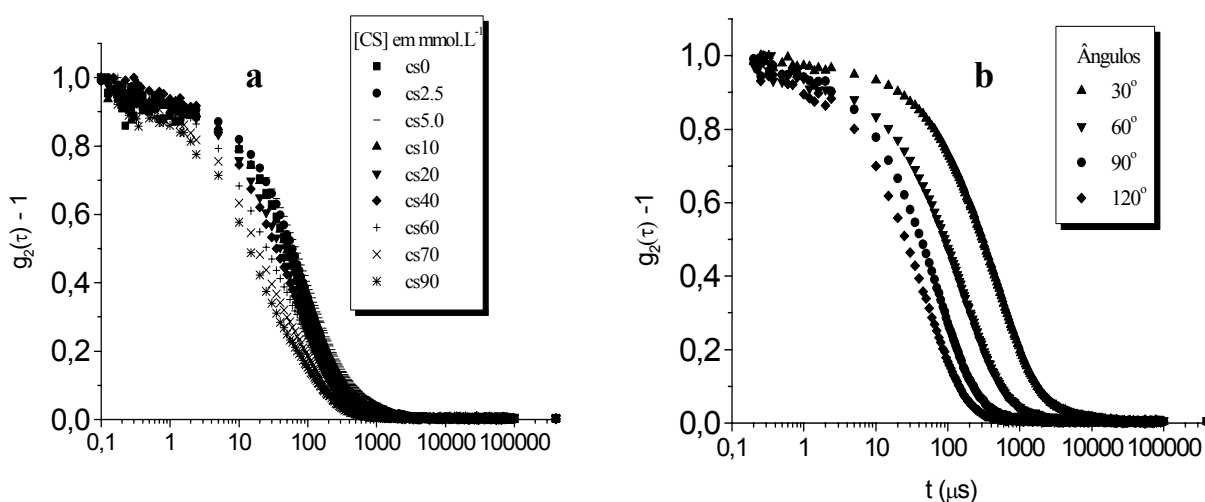
**Figura 5.10:** Gráfico que relaciona a concentração de surfactante com a temperatura de turbidez para os sistemas HPC 0,5%/NaCl 0,1 M em presença de SDS (▼); CS (■); e DC (●).

O perfil da curva (Figura 5.10) para o SDS está de acordo com estudos<sup>82</sup> prévios. Pode-se observar que à medida que a concentração do surfactante aumenta, há um acréscimo considerável na  $T_{\text{turb}}$  das amostras por motivos anteriormente citados. O ensaio de turbidez para amostras com SDS 40 mM e superiores indicaram temperaturas elevadas, acima de 100 °C, indefinidas devido ao sistema aquoso do banho termostático empregado. A análise da Figura (5.10) sugere que os agregados dos sistemas HPC/CS e HPC/DC são menos efetivos do que HPC/SDS para deslocar a  $T_{\text{turb}}$ . Adicionalmente, os sistemas HPC/sais biliares mostram um valor máximo de temperatura, tornando-se independente da concentração do surfactante. Mais uma vez, o comportamento diferenciado pode ser atribuído ao tamanho reduzido e à baixa densidade de carga dos sais biliares.

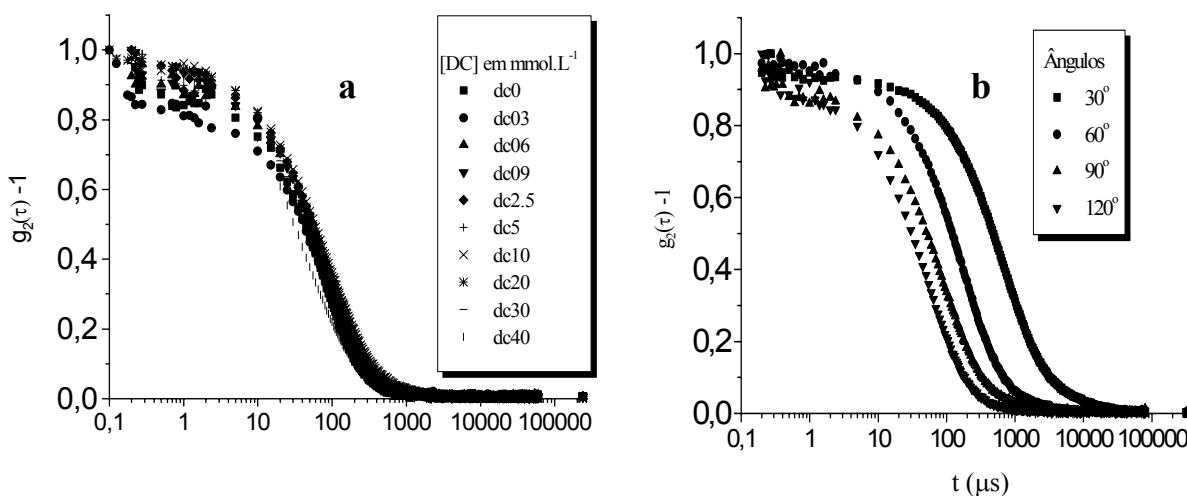
Analisando-se vários sistemas polímero neutro/surfactante iônico, o aumento gradual da concentração de surfactante tende a retardar o início da separação de fase, tendo em vista a repulsão eletrostática entre as micelas adsorvidas à cadeia polimérica.<sup>75</sup> Todavia, uma vez que a densidade de carga das micelas dos sais biliares é relativamente baixa, a uma determinada concentração de surfactante, o efeito repulsivo das mesmas não é forte o suficiente para evitar a aproximação das cadeias e conseqüente expulsão do solvente. Como resultado disso, o sistema colapsa.

## 5.4 Espalhamento de Luz Dinâmico

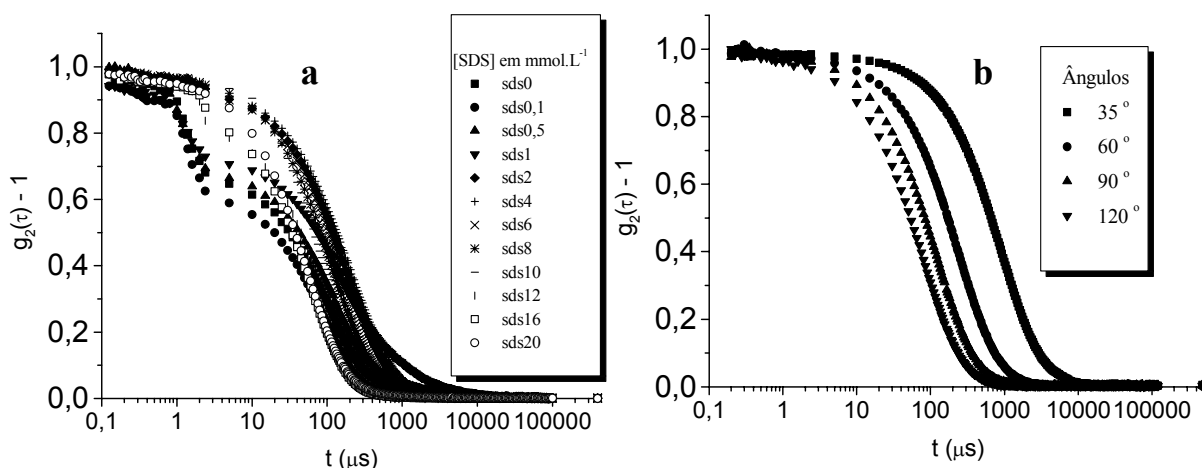
Nas Figuras (5.11, 5.12 e 5.13) estão apresentadas funções de correlação temporal típicas para o espalhamento de luz dos sistemas HPC/surfactante estudados. A análise matemática destas funções foi obtida através do ajuste com duas funções exponenciais (*software* MicroCal Origin™ 6.0), indicando a ocorrência de correlação em intervalos de tempo curto e longo para todos os sistemas, doravante designados como modo rápido e lento, respectivamente. Para o sistema 0,5% HPC/NaCl 0,1 M, a dinâmica da cadeia isolada e de pequenos “clusters” (segmentos da cadeia polimérica aderidos entre si) são atribuídos aos modos rápido e lento, respectivamente.



**Figura 5.11:** a) Funções de correlação normalizadas para o sistema 0,5% HPC/NaCl 0,1 M a várias concentrações em CS. Ângulo de espalhamento igual a  $90^\circ$  b) Funções de correlação normalizadas para o sistema 0,5% HPC/CS 20 mM/NaCl 0,1 M a vários ângulos de espalhamento.  $T = 25^\circ \text{C}$ .



**Figura 5.12:** a) Funções de correlação normalizadas para o sistema 0,5% HPC/NaCl 0,1 M a várias concentrações em DC. Ângulo de espalhamento igual a  $90^\circ$  b) Funções de correlação normalizadas para o sistema 0,5% HPC/DC 5 mM/NaCl 0,1 M a vários ângulos de espalhamento.  $T = 25^\circ \text{C}$ .



**Figura 5.13:** a) Funções de correlação normalizadas para o sistema 0,5% HPC/NaCl 0,1 M a várias concentrações em SDS. Ângulo de espalhamento igual a 90 ° b) Funções de correlação normalizadas para o sistema 0,5% HPC/SDS 5 mM/NaCl 0,1 M a vários ângulos de espalhamento. T = 25 °C.

É importante observar que a presença de “clusters” na solução de 0,5% HPC/NaCl 0,1 M (sem surfactante) não implica agregados densamente estruturados, uma vez que a sonda fluorescente Py não demonstra a presença de sítios hidrofóbicos nestas soluções (ver **Seção 5.1**).

Através da observação a vários ângulos de espalhamento, usualmente 10 ou mais, pode-se obter informações relativas à difusibilidade e forma dos agregados. Para maior clareza, as Figuras (5.11.b, 5.12.b e 5.13.b) exemplificam o estudo de dependência angular, com apenas algumas das funções de correlação obtidas em cada sistema. Em sistemas difusivos, nos quais a principal componente das flutuações temporais do espalhamento é o movimento translacional, a expressão que relaciona a taxa de relaxação,  $\Gamma$ , em função do vetor de espalhamento está representada na equação:

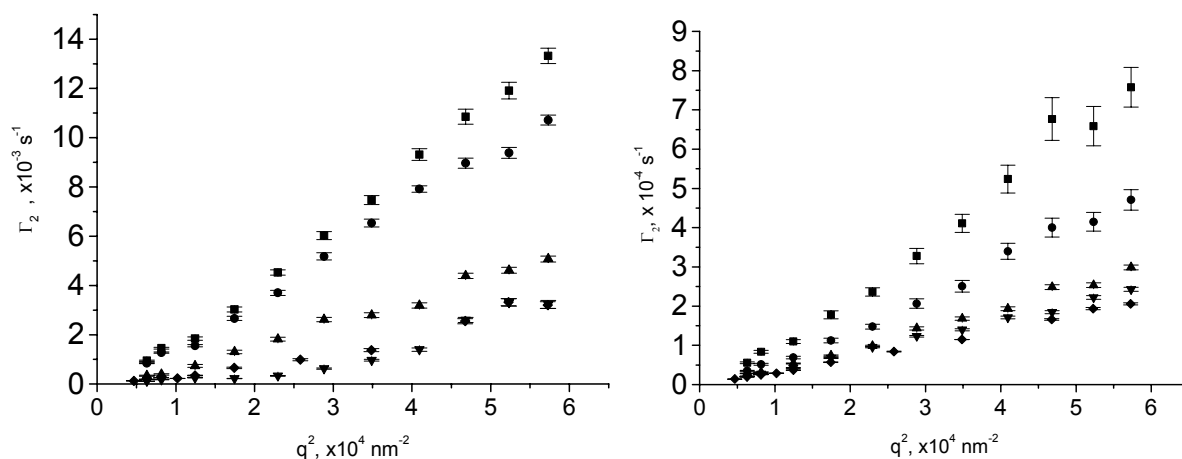
$$\Gamma = D \cdot q^2 \quad (3.44)$$

Nesta condição, o gráfico  $\Gamma$  versus  $q^2$  apresenta-se como um reta com coeficiente linear igual a zero, e coeficiente angular definido como o coeficiente de difusão aparente do sistema,  $D$ .<sup>51</sup>

A análise da dependência angular em diferentes regiões de concentração do surfactante permite inferir a contribuição relativa da sua forma monomérica e seus agregados ao comportamento dinâmico dos sistemas. A Figura (5.14) mostra curvas típicas da dependência angular de  $\Gamma$  observadas no sistema 0,5% HPC/NaCl 0,1 M e HPC/CS, indicando que ambos os modos de correlação são difusivos (coeficiente linear igual a zero). Este comportamento também é observado na presença de SDS e DC. Com respeito ao sistema controle (0,5% HPC/NaCl 0,1 M), o sistema HPC/CS apresenta aumento do coeficiente

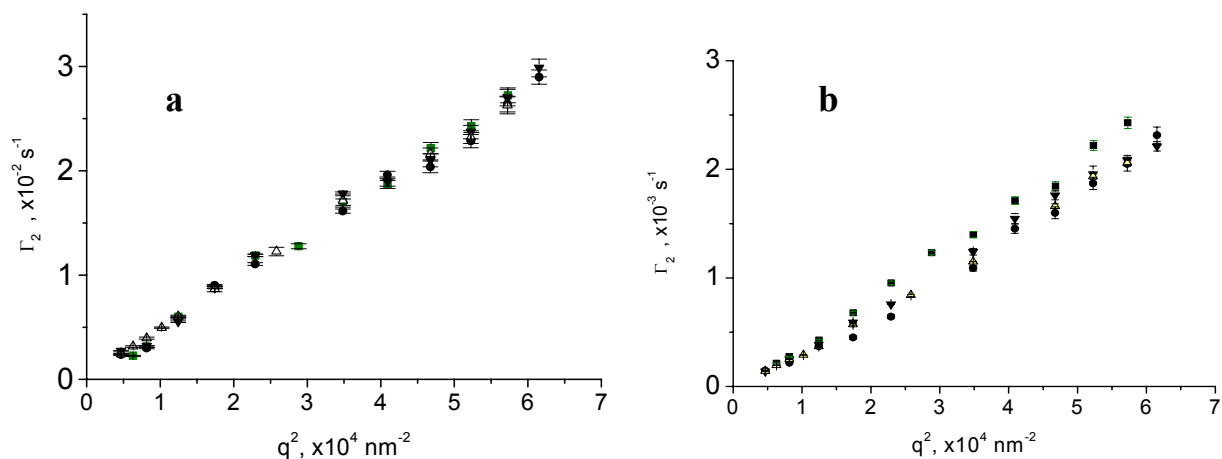


angular, ou difusibilidade, principalmente para o modo rápido. De acordo com a Figura (5.14), o aumento da concentração de CS incrementa positivamente a difusibilidade de ambos os modos de correlação; no entanto, quando a concentração ultrapassa  $C_1$ , verifica-se um aumento mais significativo, atribuído à presença dos agregados.

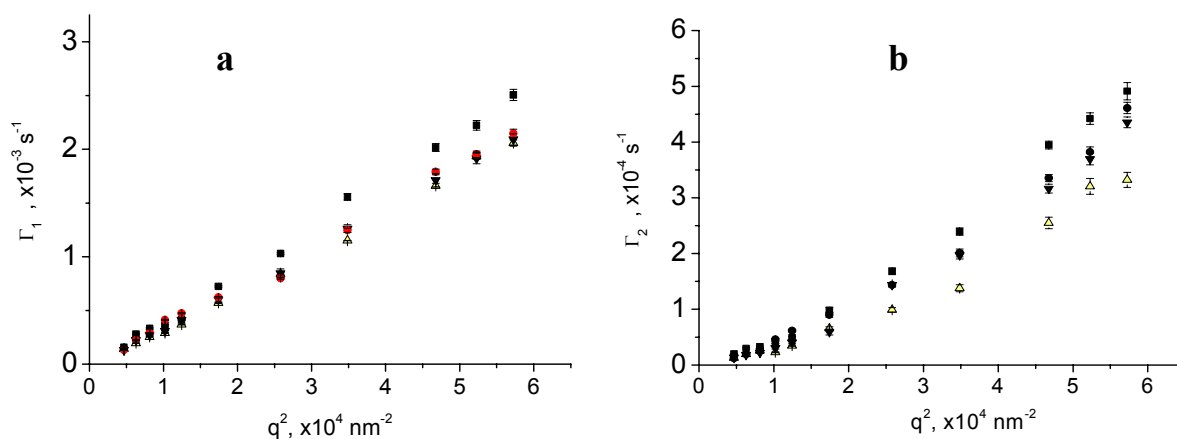


**Figura 5.14** Dependência angular da taxa de relaxação ( $\Gamma$ ) para os sistemas 0,5 % HPC/NaCl 0,1 M ( $\blacktriangledown$ ) juntamente com [CS] igual a 0,5 mM ( $\blacklozenge$ ); 5 mM ( $\blacktriangle$ ); 17 mM ( $\bullet$ ); e 20 mM ( $\blacksquare$ ). Gráfico ( a ), modo lento; gráfico ( b ), modo rápido.  $T = 25^\circ\text{C}$ .

Com vistas à análise da dependência estrutural do surfactante para com seu comportamento dinâmico, as Figuras (5.15, 5.16 e 5.17) comparam concentrações de cada surfactante em regiões equivalentes na curva de agregação (Figura 5.1). Inicialmente, em concentrações muito inferiores aos respectivos valores de  $C_1$ , baixas concentrações da forma monomérica dos surfactantes estão presentes na solução. O efeito observado destas formas monoméricas sobre a dinâmica do sistema 0,5% HPC/NaCl 0,1 M é nulo para o modo lento, enquanto um pequeno acréscimo da difusividade do modo rápido é perceptível apenas em presença de CS (Figura 5.15). À medida que a concentração de surfactante aumenta para a região de concentração próxima a  $C_1$  ( $\pm 15\%$ ), todos os sistemas difundem mais rápido. Nas vizinhanças de  $C_1$  ocorrem, simultaneamente, pré-agregados ou agregados incompletos e formas monoméricas, com predomínio numérico das últimas partículas. No modo rápido, observamos um aumento crescente da difusibilidade na ordem  $DC \sim \text{SDS} < \text{CS}$ , enquanto que apenas CS é distinto do controle do modo lento. Desta forma, confirma-se a contribuição mais difusiva da forma monomérica de CS em relação a SDS e DC sobre ambos os modos de correlação. Uma característica diferencial quanto ao comportamento em solução entre os surfactantes é a maior solubilidade de CS em relação a DC e SDS.



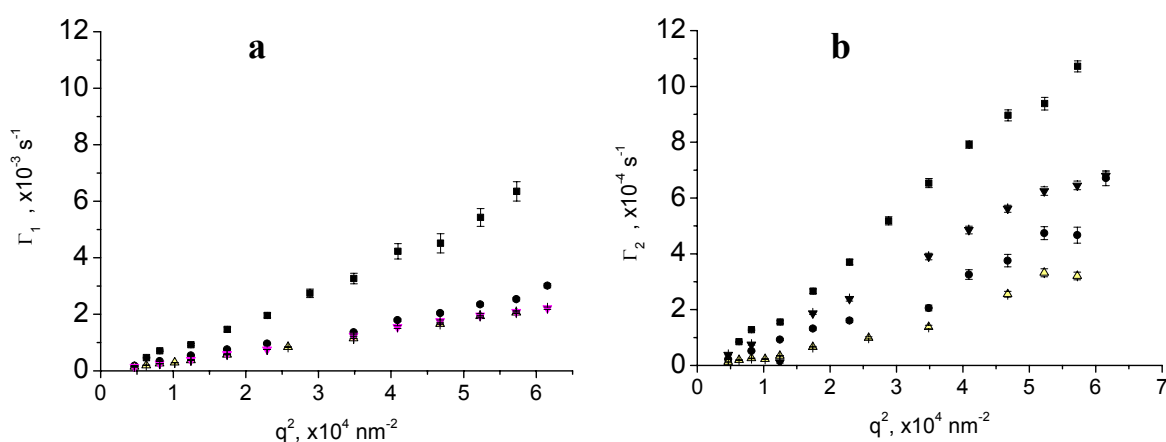
**Figura 5.15:** Dependência angular da taxa de relaxação ( $\Gamma$ ) para os sistemas 0,5 % HPC ( $\Delta$ ) juntamente com 0,1 mM de SDS ( $\blacktriangledown$ ); 0,1 mM de DC ( $\bullet$ ); e 0,5 mM de CS ( $\blacksquare$ ). Todos os sistemas foram preparados em solução aquosa 0,1 M em NaCl. Gráfico ( a ), modo lento; gráfico ( b ), modo rápido. Todas as soluções contendo surfactante apresentam valores de concentração bem abaixo de  $C_1$ .  $T = 25$  °C.



**Figura 5.16:** Dependência angular da taxa de relaxação ( $\Gamma$ ) para os sistemas 0,5 % HPC ( $\Delta$ ) juntamente com 0,5 mM de SDS ( $\blacktriangledown$ ); 0,6 mM de DC ( $\bullet$ ); e 5 mM de CS ( $\blacksquare$ ). Todos os sistemas apresentam solução aquosa 0,1 M em NaCl. Gráfico ( a ), modo lento; gráfico ( b ), modo rápido. Todas as soluções contendo surfactante apresentam valores de concentração próximos à  $C_1$ .  $T = 25$  °C.

Finalmente, em concentrações de surfactante ainda mais elevadas, superiores a  $C_1$ , podemos observar na Figura (5.17) a contribuição predominante dos agregados de cada

sistema com relação às formas monoméricas do surfactante. No entanto, o efeito total observado nesta região corresponde ao somatório de efeitos dos agregados e formas monoméricas de cada surfactante. Nas condições definidas de amostragem, a concentração de surfactante agregado em cada sistema é aproximadamente 4,5 mM (valor obtido subtraindo-se da concentração total ou nominal de surfactante o respectivo valor de  $C_1$ ) e provavelmente inferior a  $C_2$  – minimizando, portanto, a presença de micelas livres. Novamente, o comportamento de CS é o mais efetivo no aumento da mobilidade de ambos os modos de correlação, porém, verifica-se uma contribuição adicional de DC no modo lento, enquanto que no modo rápido SDS é mais efetivo do que DC.

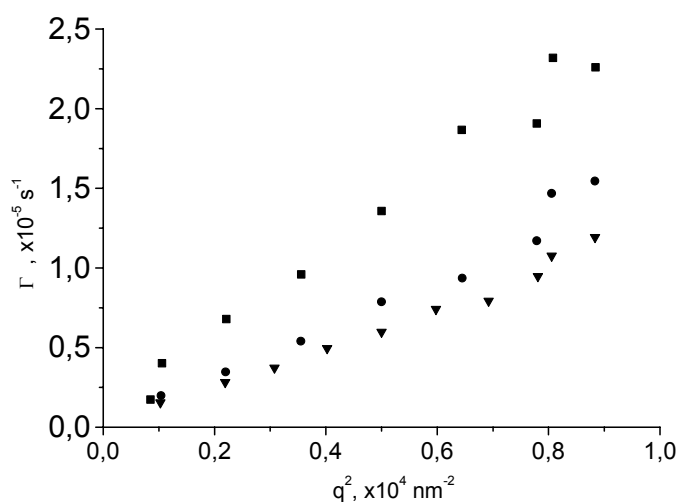


**Figura 5.17:** Dependência angular da taxa de relaxação ( $\Gamma$ ) para os sistemas 0,5 % HPC ( $\Delta$ ) juntamente com 5 mM de SDS ( $\blacktriangledown$ ); 5 mM de DC ( $\bullet$ ); e 17 mM de CS ( $\blacksquare$ ). Todos os sistemas apresentam solução aquosa 0,1 M em NaCl. Gráfico ( a ), modo lento; gráfico ( b ), modo rápido. Todas as soluções contendo surfactante apresentam suas concentrações acima de  $C_1$ .  $T = 25^\circ\text{C}$ .

Sobre o estudo da dependência angular, podemos resumir que os sistemas HPC/surfactante evidenciam aumento da difusibilidade com respeito ao sistema controle, principalmente para o modo rápido, e de forma dependente da estrutura do surfactante e/ou seus agregados. Inicialmente, em concentrações de surfactante inferiores e próximas a  $C_1$ , os modos rápido e lento devem estar associados à dinâmica das partículas originais do sistema, ou seja, à cadeia isolada e “clusters” de polímero. A presença de surfactantes anfifílicos nestas concentrações pode reduzir simultaneamente a solvatação do polímero (“salting out”) e a estrutura tridimensional do solvente, especialmente no solvente água. Esta contribuição verifica a efetividade do surfactante mais solúvel CS na “mobilização” de ambos os modos de correlação. Na região observada de maior concentração de agregados HPC/surfactante, o modo rápido deve refletir as características destes agregados, enquanto que o modo lento persiste como “cluster” polimérico, porém, em processo de dissolução. Neste sentido, as

dimensões dos agregados, menores para CS e DC (conforme estimativa a seguir dos valores de raio hidrodinâmico), devem se adicionar ao efeito de mobilidade evidenciado pelos respectivos monômeros. O comportamento intermediário dos agregados de HPC/SDS no modo rápido pode ser atribuído a algum efeito compensatório originado pela repulsão entre os agregados, devido a maior densidade de carga deste sistema.

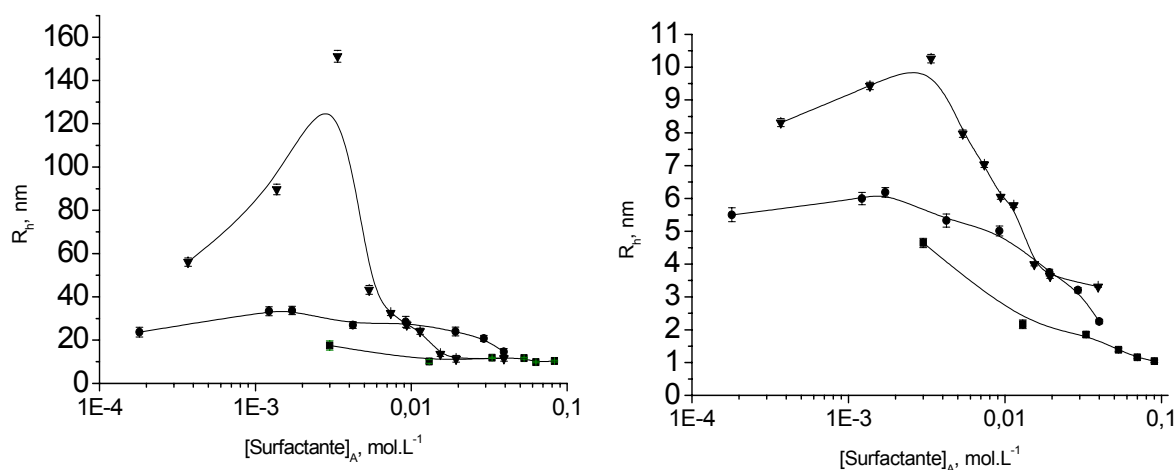
Em razão de verificar um limite do sistema, qual seja o comportamento dinâmico das micelas de surfactante livres, a Figura (5.18) apresenta a dependência angular para amostras de concentração bem acima de suas respectivas concentrações críticas (Tabela 5.1). De fato, estes sistemas na ausência de polímero difundem muito rapidamente, pelo menos uma ordem de grandeza superior ao comportamento observado com HPC, conforme a escala de  $\Gamma$ .



**Figura 5.18:** Dependência angular da taxa de relaxação ( $\Gamma$ ) para os sistemas de surfactante isolados: SDS 40 mM ( $\blacktriangledown$ ); DC 14 mM ( $\bullet$ ); e CS 26 mM ( $\blacksquare$ ). Todos os sistemas apresentam solução aquosa 0,1 M em NaCl. Todas as soluções contendo surfactante apresentam suas concentrações acima de  $C_1$ .

As medidas de DLS também permitem determinar o parâmetro raio hidrodinâmico aparente,  $R_h$ , através da relação de Stokes-Einstein, relativo ao volume hidrodinâmico equivalente a uma esfera deslocando-se na solução. A 25 °C, os gráficos obtidos pelos valores de  $R_h$  versus a concentração de agregados refletem, nos diferentes sistemas, o comportamento hidrodinâmico das partículas e a relação destas com os modos rápido e lento (Figura 5.19).

A solução 0,5% HPC/NaCl 0,1 M apresenta  $R_h$  4,5 nm (modo rápido) e 45 nm (modo lento). Em condições experimentais similares, as soluções de micelas livres de SDS, DC e CS foram recentemente analisadas,<sup>83</sup> fornecendo valores de  $R_h$  1,7 nm, 1,1 nm e 0,7 nm, respectivamente, em conformidade com a literatura.<sup>84, 85</sup> Esta ordem relativa é inversa ao comportamento difusivo observado acima para as micelas livres  $CS > DC > SDS$ .



**Figura 5.19:** Raio hidrodinâmico ( $R_h$ ) em função da concentração de surfactante agregado  $[S]_A$  para os sistemas 0,5 % HPC com SDS ( $\blacktriangledown$ ); DC ( $\bullet$ ); e CS ( $\blacksquare$ ). Todos os sistemas apresentam solução aquosa 0,1 M em NaCl. Ângulo de espalhamento igual a  $90^\circ$ . Temperatura de  $25^\circ\text{C}$ . Gráfico ( a ), modo lento; gráfico ( b ), modo rápido.

Para os agregados de 0,5% HPC/SDS/NaCl 0,1 M, o raio hidrodinâmico cresce até um máximo, atingindo valores de 10 e 150 nm para os modos rápido e lento, respectivamente. Acima de 3 mM de agregados, segue-se um decréscimo de  $R_h$  até a sua aparente estabilização em torno de 20 mM, com valores de 3 e 10 nm para os modos rápido e lento, respectivamente. Este comportamento vai ao encontro dos dados de viscosidade relativa deste sistema, no qual ocorre um contínuo aumento de  $\eta_{rel}$  para baixas concentrações surfactante agregado, atingindo um valor máximo também a 3 mM de agregado. Portanto, a exemplo da viscosidade, pode-se atribuir o aumento inicial de  $R_h$ , na região de baixas concentrações em surfactante agregado, à formação de redes locais de segmentos do polímero comuns aos poucos e pequenos agregados de SDS. Da mesma forma, o contínuo decréscimo posterior de  $R_h$  pode estar associado tanto à dissolução destas redes locais como à formação de micelas livres na solução. De fato, em elevadas concentrações de SDS, os valores de  $R_h$  do sistema se aproximam do respectivo valor da micela livre.

Na Figura (5.19), a baixas concentrações de agregado, o raio hidrodinâmico para o sistema de 0,5% HPC/DC/NaCl 0,1 M mostra em relação ao sistema sem surfactante um pequeno aumento para o modo rápido,  $R_h = 5,5 \pm 0,5$  nm, e uma diminuição para o modo lento,  $R_h = 25 \pm 5$  nm. No entanto, enquanto o  $R_h$  do modo lento permanece praticamente constante ao longo de toda a faixa de concentrações analisada, o  $R_h$  do modo rápido apresenta um declínio acentuado a partir de 10 mM de surfactante agregado, atingindo 2,5 nm no limite superior de surfactante agregado empregado,  $[DC]_A = 40$  mM. Por outro lado, comparativamente ao sistema sem surfactante, o sistema 0,5% HPC/CS/NaCl 0,1 M apresenta

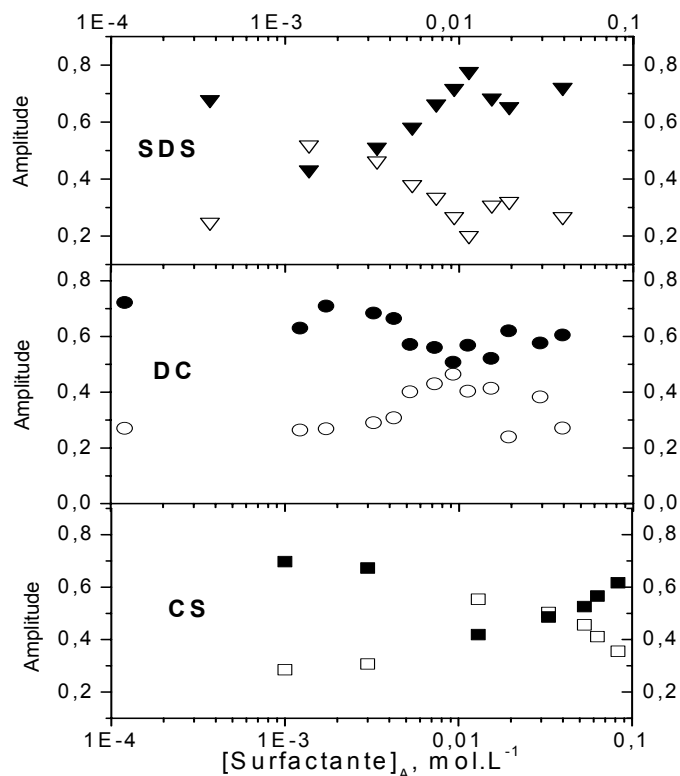
poucos valores a baixa concentração de agregado, decorrente da variação praticamente nula do valor de  $R_h$ , igual a  $4,5 \pm 0,5$  nm para o modo rápido, enquanto que para o modo lento ocorre um decréscimo para  $R_h = 17 \pm 3$  nm a partir de 3 mM de agregado. Em concentrações superiores de agregados de CS, permanece inalterado o modo lento, enquanto que no modo rápido verifica-se um decréscimo acentuado a partir de 10 mM, atingindo 1 nm no limite superior da concentração de agregado empregada,  $[CS]_A = 93$  mM.

Em relação ao comportamento viscosimétrico observado para os sistemas 0,5% HPC/sais biliares/NaCl 0,1 M, na região de baixas concentrações de agregado, há convergência de comportamento dos parâmetros  $\eta_{rel}$  e  $R_h$ , ou seja, o sistema controle permanece praticamente invariante nestas condições. No entanto, em concentrações mais elevadas de surfactante biliar agregado ocorre uma aparente divergência, pois enquanto  $R_h$  do modo rápido indica decréscimo de volume hidrodinâmico das partículas, a viscosidade aumenta. Este paradoxo é aparente se considerarmos que, além das dimensões das partículas, a viscosidade é muito sensível ao aumento do número de partículas, conforme esperado na região de concentração elevada dos agregados biliares. Este efeito não é aparente em presença de SDS, possivelmente devido à forte repulsão eletrostática entre os seus agregados e à maior dimensão aparente destes agregados.

A análise das amplitudes dos modos rápido e lento ao longo das curvas de concentração da Figura (5.19) corrobora e complementa as relações apontadas anteriormente. Os gráficos de amplitude para ambos os modos, em função da concentração de agregados, estão apresentados na Figura (5.20).

No domínio de baixas concentrações, o perfil de distribuição das amplitudes é semelhante ao observado para a solução 0,5% HPC/NaCl 0,1 M, em torno de 70% de contribuição para o modo rápido e 30%, para o lento. O aumento gradual da concentração de surfactante agregado tende a tornar ambas as contribuições equivalentes (50-50%). Isto se verifica nas concentrações 1 mM de SDS, 8 mM de DC e 10 mM de CS. Esta equivalência das contribuições se estende por uma certa faixa de concentração, tendo como limite superior as concentrações de 3 mM (SDS), 15 mM (DC) e 50 mM (CS). Os valores inicial e final desta faixa parecem ser sensíveis ao aumento da solubilidade do surfactante e decréscimo do tamanho dos agregados. A partir do limite superior do intervalo, a contribuição do modo rápido torna-se novamente maior, com conseqüente decréscimo da contribuição do modo lento. Considerando-se que nessa região os sistemas devem estar além de  $C_2$  (concentração de saturação), a quantidade de micelas livres pela solução aumenta significativamente. Além

disso, em concentrações elevadas de surfactante agregado, os valores de  $R_h$  para o modo rápido encontram-se abaixo daqueles correspondentes ao do polímero sem surfactante, eventualmente, indicando uma grande retração da cadeia polimérica. Tendo em vista que o HPC possui estrutura semi-rígida, esta hipótese é pouco provável.



**Figura 5.20:** Amplitude dos modos de correlação lento (símbolos vazados) e rápido (símbolos cheios) em função da concentração de surfactante agregado  $[S]_A$  para os sistemas 0,5 % HPC com SDS (▼); DC (●); e CS (■). Todos os sistemas apresentam solução aquosa 0,1 M em NaCl. Ângulo de espalhamento igual a 90 °. Temperatura de 25 °C.

Adicionalmente, o comportamento das amplitudes e  $R_h$  pode suportar as hipóteses a seguir. No sistema 0,5% HPC/SDS/NaCl 0,1 M o valor máximo de  $R_h$  associado ao modo rápido pode se originar das partículas envolvidas na “rede local” polímero-surfactante. À medida que a concentração de SDS aumenta, a incorporação de novos agregados na cadeia polimérica tende à dissolução da rede. O aumento da fragmentação do sistema ocorre devido ao efeito estérico, em função do crescimento dos agregados, repulsão eletrostática das cargas superficiais, e da inerente solubilização de segmentos do polímero, concomitante à redistribuição destes. O resultado deste processo, a partir do valor de 3 mM de surfactante agregado, é o contínuo crescimento numérico de partículas menores contribuindo para o aumento da amplitude a altas concentrações de surfactante do modo rápido, observado na Figura (5.20). Adicionalmente, em concentrações acima de  $C_2$ , espera-se a formação das

micelas livres na solução que passam a contribuir e, progressivamente, determinar o modo rápido da correlação, devido as suas dimensões menores (Figura 5.18). De fato, os valores de  $R_h$  das micelas livres são semelhantes aos valores encontrados de  $R_h$  em altas concentrações de surfactante neste sistema, em torno de 2-3 nm. Por outro lado, o modo lento, inicialmente associado aos “clusters” de polímero que foram possivelmente dissolvidos pelo surfactante, passa a representar os agregados de 0,5% HPC/SDS/NaCl 0,1 M conforme a similaridade dos valores de  $R_h$  no modo rápido inicial e modo lento final,  $10 \pm 0,5$  nm.

A partir de abordagem semelhante, os sistemas 0,5% HPC/sais biliares/NaCl 0,1 M apresentam similaridades e diferenças, devido às variações inerentes a suas interações específicas. De forma análoga ao sistema com SDS, em concentrações elevadas, o modo rápido é convertido para a contribuição predominante dos agregados biliares livres, 1-3 nm. Porém, a baixas concentrações, observa-se o modo original do sistema sem surfactante, apresentando uma amplitude em torno de 0,7 para o modo rápido e 0,3 para o modo lento; enquanto o primeiro constitui-se na principal contribuição dos agregados de 0,5% HPC/sais biliares/NaCl 0,1 M ao longo de toda a faixa de concentração analisada.

## 5.5 Comentários Gerais

No intuito de resumir as principais características deste estudo, lembramos que as possíveis formas de interação entre um polímero não-iônico e um surfactante iônico<sup>70</sup> podem ser: (a) redistribuição do surfactante entre o seio da solução e regiões de enovelamento; (b) moléculas de surfactante ligando-se individualmente ao longo da cadeia polimérica; (c) moléculas de surfactante agregadas ao redor de sítios hidrofóbicos no polímero; (d) moléculas poliméricas enrolando-se em volta de micelas de surfactante de tal maneira que os segmentos do polímero, parcialmente, penetram e enrolam-se nas regiões polares das micelas. Particularmente, a interação pela forma (d) é pouco provável nos sistemas aqui estudados em função da estrutura semi-rígida do polímero HPC.

Os dados coletados indicam que uma combinação das formas de interação (a), (b) e (c) pode melhor explicar o comportamento de agregação dos surfactantes estudados junto ao HPC. Segundo a literatura,<sup>14, 75, 82</sup> a interação no sistema HPC/SDS ocorre por intermédio da redistribuição do surfactante na forma de agregados pela cadeia polimérica com contínua solubilização do polímero. Neste trabalho, os aumentos na temperatura de turbidez e na



viscosidade evidenciam tal fato, assim como o aumento da  $\mu P$  e o decréscimo da cmc relativos às micelas livres de SDS.

Por outro lado, é possível que para o CS ocorra, inicialmente, uma redistribuição dos monômeros do surfactante ao longo da cadeia, seguido pela formação dos agregados e parcial solubilização do polímero. A concentrações imediatamente acima de  $C_1$ , o decréscimo da viscosidade, bem como o pequeno aumento da temperatura de turbidez para o HPC 0,5 %/NaCl 0,1 M refletem uma organização de cadeia mais compacta, como conseqüência da expulsão das moléculas do solvente. A parcial solubilização do polímero pode ser entendida como uma fraca adsorção às faces hidrofóbicas dos agregados de CS, que correspondem entre 60 e 80% da superfície total hidrofóbica.<sup>18</sup> Neste contexto, o DC apresenta um comportamento intermediário entre o SDS e CS, porém mais próximo a este último, como é de se esperar devido à semelhança molecular existente entre ambos. Esta ordem de comportamento relativo coincide com a ordem de solubilidade destes surfactantes em água: SDS<DC<CS.

O aumento da temperatura, assim como o acréscimo na concentração do polímero parecem expor mais ainda as faces hidrofóbicas. As medidas de fluorescência observadas para os parâmetros  $C_1$ ,  $\mu P$  e  $C_2$  apontam para uma possível redistribuição dos agregados ao longo da cadeia polimérica. O aumento da temperatura retarda a formação de agregados (valores de  $C_1$  maiores); dispersa os agregados (valores menores de  $\mu P$ ); e diminui a faixa de saturação (valores de  $C_2$  menores). Deve-se ressaltar ainda que a moderada força iônica empregada impõe uma blindagem às fortes interações eletrostáticas destacando o papel atribuído às forças hidrofóbicas e às forças dispersivas de London no comportamento de agregação de polímeros neutros/surfactantes aniônicos.

## 6. Conclusões

A formação de agregados pelos surfactantes aniônicos SDS, DC e CS em soluções aquosas diluídas de HPC mostrou diferenças significativas com respeito às interações agregados-polímero-solvente. Todavia, não foram observadas pela sonda apolar fluorescente diferenças significativas nos sítios hidrofóbicos internos dos agregados, em função da presença de HPC para todos os sistemas. Portanto, na escala dos parâmetros utilizada, os efeitos observados estão relacionados principalmente a modificações externas ou superficiais dos agregados. Neste sentido, tanto o comportamento viscosimétrico como a turbidimetria indicaram que as características de tamanho e densidade de carga, maiores nos agregados de SDS do que nos agregados biliares, DC e CS, podem contribuir fortemente para modificar o comportamento dinâmico das cadeias de HPC em solução.

A participação de dois modos difusivos no comportamento hidrodinâmico dos sistemas HPC/surfactante e HPC/solvente é evidenciado pelas funções de autocorrelação de espalhamento de luz. Todos os sistemas HPC/surfactante induzem o aumento da difusibilidade de ambos os modos, relativos ao sistema HPC/solvente. No entanto, na região de predomínio dos agregados HPC/surfactante, melhor visualizada na Figura 5.19, os agregados biliares parecem contribuir mais significativamente para a dissolução dos “clusters” poliméricos (modo lento), enquanto que os agregados de SDS contribuem significativamente para o crescimento dos “clusters” e agregados HPC/SDS (modo rápido). A solubilidade dos surfactantes contribui para o comportamento hidrodinâmico observado na região de agregados e, posteriormente, na presença de micelas livres. A interação aparentemente mais forte no sistema HPC/SDS do que em HPC/DC ou HPC/CS reflete essencialmente as características estruturais específicas dos agregados biliares: maior rigidez e menores em tamanho e densidade superficial de carga do que os agregados do alquilsulfato.

## 7. Bibliografia

---

- <sup>1</sup> L. M. Klotz, in *The Proteins*, Vol. I, part B, ed. H. Neurath and K. Bailey, Academic Press, New York, 1953, p. 727
- <sup>2</sup> Breuer, M. M.; Robb, I. D. *Chem. Ind.* **1972**, 13, 530
- <sup>3</sup> Nilsson, S.; Sundelöf, L. -O.; Porsch, B. *Carbohydr. Polym.* **1995**, 28, 265
- <sup>4</sup> Evertsson, H. *et al. Langmuir* **1998**, 14, 6403
- <sup>5</sup> Wang, G.; Olofsson, Gerd *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 5588
- <sup>6</sup> Evertsson, H.; Nilsson, S.; Holmberg, C.; Sundelöf, L. -O. *Langmuir* **1996**, 32, 5781
- <sup>7</sup> Goddard, E. D. *Colloids Surf.* **1986**, 19, 255
- <sup>8</sup> Saito, S. *Biochemistry* **1957**, 154, 21
- <sup>9</sup> Cabane, B. *J. Phys. Chem.* **1977**, 81, 1639
- <sup>10</sup> Winnik, F. M.; Regismond, S. T. A. *Colloids and Surfaces A.* **1996**, 118, 1
- <sup>11</sup> Nilsson, S. *Macromolecules* **1995**, 28, 7837
- <sup>12</sup> Löfroth, J. -E.; Johansson, L.; Norman, A., -C; Wettström, K. *Prog. Colloid Polym. Sci.* **1991**, 84, 73
- <sup>13</sup> Hammarström, A.; Sundelöf, L. -O. *Colloid Polym. Sci.* **1993**, 271, 1129
- <sup>14</sup> Winnik, F. M.; Winnik, M. A.; Tazuke, S. *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 594
- <sup>15</sup> Christoff, M.; da Silveira, N. P.; Samios, D. *Langmuir* **2001**, 17, 2885
- <sup>16</sup> Anthony, O.; Zana, R. *Langmuir* **1994**, 10, 4048
- <sup>17</sup> Froehner, S. J.; Belarmino, A.; Zanette, D. *Colloids Surf. A* **1998**, 1637, 131
- <sup>18</sup> Garidel, P.; Hildebrand, A.; Neubert, R.; Blume, A. *Langmuir* **2000**, 16, 5267
- <sup>19</sup> Hormnirun, P.; Sirivat, A.; Jamieson, A. M. *Polymer* **2000**, 41, 2127
- <sup>20</sup> Gray, G. G. *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.* **1983**, 37, 179
- <sup>21</sup> Karlstrom, G. *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 4962
- <sup>22</sup> Small D. M. in *The Bile Salts* Nair, P. P.; D. Kritchevsky Eds. Plenum Press: New York, 1971, pp. 249-256
- <sup>23</sup> de Gennes, P. G. *Scaling Concepts in Polymer Physics*; 4<sup>th</sup> Edition; Cornell University Press, USA, 1991
- <sup>24</sup> Turro, Nicholas J. *Modern Molecular Photochemistry* University Science Books, California, USA, 1991, pp. 1-16
- <sup>25</sup> Atkins, P. W. *Physical Chemistry*; 6<sup>th</sup> Edition; Oxford University Press; USA; 1998, p. 371
- <sup>26</sup> Wayne, R. P. *Photochemistry* Camelot Press, U.K., London, 1970, pp. 95-105
- <sup>27</sup> Koyanagi, M. *J. Mol. Spectrosc.* **1968**, 25, 273
- <sup>28</sup> Kalyanasundaram, K.; Thomas, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 2039
- <sup>29</sup> J. Brandrup; E. H. Immergut; *Handbook of Polymer Science*, John Wiley & Sons, 2<sup>nd</sup> Edition, 1975, pp. 173-195
- <sup>30</sup> IUPAC, *J. Polym. Sci.* **1952**, 8, 257
- <sup>31</sup> Shih-I Pai; "Viscous Flow Theory I – Laminar Flow"; Van Nostrand; New York; USA; 1956
- <sup>32</sup> A. C. Merrington; "Viscometry"; Arnold, London, UK, 1949
- <sup>33</sup> A. Dinsdale and F. Moore; "Viscometry and its Measurements"; Chapman and Hall; London; UK; 1962
- <sup>34</sup> P. P. Debye; Analysis of G. R. S. Lates by Light Scattering. "Technical Report to the Rubber Reserve Company" Cornell University, Ithaca, New York, 1944

- 
- <sup>35</sup> Tyndall, J. *Phil. Mag.* **1869**, *37*, 384
- <sup>36</sup> Rayleigh, Lord *Phil. Mag.* **1881**, *12*, 81
- <sup>37</sup> Rayleigh, Lord *Phil. Mag.* **1889**, *47*, 375
- <sup>38</sup> Rayleigh, Lord *Proc. Roy. Soc. A* **1910**, *84*, 25
- <sup>39</sup> Rayleigh, Lord *Proc. Roy. Soc. A* **1914**, *90*, 219
- <sup>40</sup> Rayleigh, Lord *Proc. Roy. Soc. A* **1918**, *94*, 296
- <sup>41</sup> Debye, P. *Ann. Phys.* **1915**, *46*, 809
- <sup>42</sup> Mie, G. *Ann. Phys.* **1908**, *25*, 377
- <sup>43</sup> Debye, P. *Ann. Phys.* **1909**, *30*, 755
- <sup>44</sup> Debye, P. Tese de Doutorado, Munique, Alemanha, **1909**
- <sup>45</sup> Smoluchowski, M *Ann. Phys.* **1908**, *25*, 205
- <sup>46</sup> Einstein, A. *Ann. Phys.* **1910**, *33*, 1275
- <sup>47</sup> Zimm, B. H. *J. Chem. Phys.* **1948**, *16*, 1093
- <sup>48</sup> Pecora, R. *J. Chem. Phys.* **1964**, *40*, 1604
- <sup>49</sup> Brown, W. *Light Scattering. Principles and Developments*; 1<sup>st</sup> Ed. Clarendon Press: Oxford, 1996
- <sup>50</sup> Brown, W. *Dynamic Light Scattering. The Method and Some Applications* Clarendon Press, Oxford, Chapter VIII, 1993, pp. 372-406
- <sup>51</sup> Berne, B. J.; Pecora, R. *Dynamic Light Scattering. With Applications to Chemistry, Biology and Physics*, John Wiley & Sons, New York, Chapter II, 1976, pp. 10-23
- <sup>52</sup> Mustafa A. Munem; David J. Foulis; *Cálculo*; Vol. I, Editora Guanabara Dois, RJ, 1978, p. 35
- <sup>53</sup> Kratochvil, P. *Classical Light Scattering from Polymer Solutions* Elsevier, Amsterdam, 1987
- <sup>54</sup> Bender, T. M.; Lewis, R. J.; Pecora, R. *Macromolecules* **1986**, *19*, 244
- <sup>55</sup> Comprehensive Polymer Science. *The Synthesis, Characterization, Reactions & Applications of Polymers* Vol. 1 Pergamon Press,. Scattering Properties and Photon Correlation Spectroscopy, 1989
- <sup>56</sup> Wakker, A.; Dijk, F. van; Dijk, A. van *Macromolecules* **1993**, *26*, 5088
- <sup>57</sup> Mya, K. Y.; Sirivat, A.; Jamieson, A., M. *Macromolecules*, **2001**, *34*, 5260
- <sup>58</sup> Chu, Benjamin in *Laser Light Scattering: Basic Principles and Practice*, 2<sup>nd</sup> Edition, Academic Press, UK, London, 1991, pp. 84 -134
- <sup>59</sup> Pecora, R. in *Dynamic Light Scattering: Applications of Photon Correlation Spectroscopy*, Plenum Press, New York, 1985, pp. 37-43
- <sup>60</sup> Bica, C. I. D.; Borsali, R.; Geissler, E.; Rochas, C. *Macromolecules* **2001**, *34*, 5275
- <sup>61</sup> Kloster, C.; Bica, C. I. D.; Rochas, C.; Samios, D.; Geissler, E. *Macromolecules* **2000**, *33*, 6372
- <sup>62</sup> Thomas, J. K. *Chem. Rev.* **1980**, *80*, 283
- <sup>63</sup> Zana, R.; Lianos, P.; Lang, J. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 41
- <sup>64</sup> Turro, N. J.; Baretz, B. H.; Kuo, P. L. *Macromolecules* **1984**, *17*, 1321
- <sup>65</sup> Paula, S.; Sus, W.; Tuchtenhagen, J.; Blume, A. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 11742
- <sup>66</sup> Persson, B.; Nilsson, S.; Sundelöf, L. -O. *Carbohydr. Polym.* **1996**, *29*, 119
- <sup>67</sup> Brackman, J. C.; Engberts, F. N. *Chem. Soc. Rev.* **1993**, *22*, 85
- <sup>68</sup> Christoff, M.; da Silveira, N. P.; Samios, D. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *submitted*

- 
- <sup>69</sup> Stam, J. V.; Brown, W.; Fundin, J.; Almgren, M.; Lindblad, C. in *Colloid-Polymer Interactions*; Dublin, P. L.; Tong, P. Eds.; American Chemical Society: Washington, DC, 1993; Vol. 532; pp. 195-215
- <sup>70</sup> Holmberg, C.; Nilsson, S.; Singh, S. K.; Sundelöf, L. -O. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 871
- <sup>71</sup> Kamenka, N.; Burgaud, I.; Zana, R.; Lindman, B. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 6785
- <sup>72</sup> Singh, S. K.; Nilsson, S. *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, *213*, 133
- <sup>73</sup> Muller, N. *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 23
- <sup>74</sup> Takasawa, Y.; Ueno, M.; Meguro, K. *J. Colloid Interface Sci.* **1980**, *78*, 207
- <sup>75</sup> Drummond, C. J.; Albers, S.; Furlong, D. N. *Colloids Surf. A* **1992**, *62*, 75
- <sup>76</sup> Evertsson, H.; Holmberg, C. *Colloid Polym. Sci.* **1997**, *275*, 830
- <sup>77</sup> Singh, S. K.; Nilsson, S. *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, *213*, 152
- <sup>78</sup> Jover, A.; Meijide F.; Nunez, E. R.; Tato, J. V. *Langmuir*, **1998**, *16*, 4359
- <sup>79</sup> Ahlnas, T.; Karlstrom, G.; Lindman, B. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 4030
- <sup>80</sup> Lindman, B.; Karlstrom, G. *Z. Phys. Chem. N. F.* **1987**, *155*, 199
- <sup>81</sup> Karlstrom, G.; Carlsson, A.; Lindman B. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5005
- <sup>82</sup> Suto, S.; Iwasawa, I. *J. Polym. Sci. A*, **1993** *31*, 1599
- <sup>83</sup> Christoff, M.; Mezzalira, G.; da Silveira, N. P.; Samios, D. J., *manuscrito em preparação.*
- <sup>84</sup> Schurtenberger, P.; Mazer, N.; Kanzig, W. *J. Phys. Chem.*, **1983**, *87*, 308
- <sup>85</sup> Bahadur, P.; Dubin, P.; Rao, Y. K. *Langmuir* **1995**, *11*, 1951