

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

RICARDO MARTINS DE MARTINS

ESTRUTURA E DINÂMICA DA INTERAÇÃO DE ÉTERES DE CELULOSE
COM SURFACTANTES

Tese apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Doutor em Química

Prof^a. Dr^a. Clara Isméria Damiani Bica
Orientadora

Prof. Dr. Dimitrios Samios
Co-Orientador

Porto Alegre, Abril de 2006.

A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor entre maio/2002 e abril/2006 no Instituto de Química/UFRGS, sob orientação da Prof^a. Dr^a. Clara Isméria Damiani Bica e co-orientação do Prof. Dr. Dimitrios Samios, salvo eventuais agradecimentos que apareçam no texto. No período de janeiro/2005 a maio/2005, o trabalho foi desenvolvido na *Université Joseph Fourier*, em Grenoble, França, sob supervisão da Dr^a. Françoise Ehrburger-Dolle. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Elizabete Fernandes Lucas
Instituto de Macromoléculas – Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)

Prof. Dr. Edson Minatti
Instituto de Química – Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

Prof^a. Dr^a. Izabel Cristina Riegel
Centro Universitário Feevale

Prof^a. Dr^a. Clarisse Maria Sartori Piatnicki
Instituto de Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

Prof^a. Dr^a. Clara Isméria Damiani Bica
Orientadora

Prof. Dr. Dimitrios Samios
Co-Orientador

Ricardo Martins de Martins

Aos meus Pais, Joaquim (in memoriam) e Adelina

Agradecimentos

À professora, orientadora e amiga Clara pela orientação, compreensão e ajuda sem limites. Se hoje me torno Doutor em Química, devo muito a ti por essa conquista. O meu muito obrigado!

Ao professor Dimitrios, pela orientação e ajuda nestes quatro anos.

Je remercie à Françoise, pour l'accueil et l'amitié que j'ai trouvé au Spectro.

Às minhas colegas de laboratório, Carolina e Cristiane, que hoje trilham os seus próprios caminhos.

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!

Aos funcionários do IQ/UFRGS que auxiliaram na realização deste trabalho.

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!

Produção científica gerada a partir dos resultados descritos na tese:

Artigo aceito para publicação

- Martins, R.M.; Silva, C.A.; Becker, C.M.; Samios, D.; Christoff, M.; Bica, C.I.D. Interaction of (Hydroxypropyl)cellulose with Anionic Surfactants in Dilute Regime *Colloid Polym. Sci.* 2006

Congressos e Eventos

- Martins, R.M.; Samios, D.; Bica, C.I.D.; Bley, F.; Cross, D.; Morfin, I.; Ehrburger-Dolle, F. *Estudo da Interação de Éteres de Celulose/Surfactantes Aniônicos Através de SAXS*. In: 16^a RAU- Reunião Anual de Usuários LNLS, 2006, Campinas, SP. Resumos de Trabalhos Científicos, 2006. vol. único. p. 123
- Martins, R.M.; Becker, C.M.; Christoff, M.; Samios, D.; Bica, C.I.D. *Dynamics of (Hydroxypropylmethyl)Cellulose/Anionic Surfactant Aggregates in Absence of Inorganic Salt*. In: X International Macromolecular Colloquium, 2005, Gramado, RS. Proceedings X International Macromolecular Colloquium, 2005. vol. único. p. 9
- Becker, C.M.; Martins, R.M.; Samios, D.; Bica, C.I.D. *Caracterização dos Éteres de Celulose HPC e HPMC por Espalhamento de Luz*. In: XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, 2004, Porto Alegre, RS, 2004
- Martins, R.M.; Becker, C.M.; Silva, C.A.; Christoff, M.; Samios, D.; Bica, C.I.D. *Aggregation of Anionic Surfactants in the Presence of (Hydroxypropylmethyl)cellulose*. In: 11th International Conference on Surface and Colloid Science, 2003, Foz do Iguaçu, PR. Book of Abstracts - 11th International Conference on Surface and Colloid Science, 2003. vol. único. p. 312

- Martins, R.M.; Silva, C.A.; Becker, C.M.; Christoff, M.; Samios, D.; Bica, C.I.D. *Interaction of (Hydroxypropyl)cellulose with Cholesterol Derivatives in the Absence of Salt*. In: 11th International Conference on Surface and Colloid Science, 2003, Foz do Iguaçu, PR. Book of Abstracts - 11th International Conference on Surface and Colloid Science, 2003. vol. único. p. 225

- Becker, C.M.; Silva, C.A.; Martins, R.M.; Samios, D.; Christoff, M.; Bica, C.I.D. *Agregação de Deoxicolato de Sódio com (Hidroxipropilmetil)celulose*. In: XI Encontro de Química da Região Sul, 2003, Pelotas, RS. Livro de Resumos, 2003. vol. 1. p. FQ -21

- Martins, R.M.; Becker, C.M.; Silva, C.A.; Christoff, M.; Samios, D.; Bica, C.I.D. *Agregação de Deoxicolato de Sódio com (Hidroxipropilmetil)celulose*. In: 26^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2003, Poços de Caldas, MG. Livro de Resumos da 26^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2003. p. FQ-06

Símbolos Utilizados

HPC: (hidroxipropil)celulose

HPMC: (hidroxipropilmetil)celulose

SDS: dodecilsulfato de sódio

DC: deoxicolato de sódio

CS: colato de sódio

CAC: concentração de agregação crítica

N_{ag} : número de monômeros no agregado

PSP: ponto de saturação do polímero

CMC: concentração micelar crítica

μP : micropolaridade

Py: pireno

η/η_0 : 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

λ : comprimento de onda

γ : variação da deformação

$\dot{\gamma}$: taxa de deformação

τ : tensão de cisalhamento (viscosimetria)

LS: espalhamento de luz

\vec{E} : campo elétrico

\vec{H} : campo magnético

\vec{p} : momento de dipolo

α : polarizabilidade

dn/dc : incremento do índice de refração
 \vec{q} : vetor de espalhamento
L: maior porção do objeto observável
 θ : ângulo de espalhamento
SLS: espalhamento de luz estático
G: condutância
I: corrente elétrica
K: constante da célula
 κ : condutividade específica
 \overline{M}_w : massa molecular ponderal média
 A_2 : segundo coeficiente virial
 R_g : raio de giro
 n : índice de refração
 R_0 : 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_2 : função de autocorrelação de intensidade
 g_1 : função de correlação do campo elétrico
 τ : tempo de retardo (espalhamento de luz)
 D_0 : coeficiente de difusão translacional a diluição infinita
 k_B : constante de Boltzmann
 R_H : raio hidrodinâmico
 N_A : número de Avogadro
SAXS: espalhamento de raios-X a baixo ângulo
Å: ângstrom
T: temperatura

Índice Geral

1. Introdução.....	1
1.1 Referências Bibliográficas.....	2
2. Revisão Bibliográfica.....	3
2.1 Os Surfactantes.....	3
2.1.1 Os Sais Biliares no Corpo Humano.....	6
2.2 Os Polímeros.....	7
2.3 Os Modelos Polímero-Micela.....	9
2.4 Soluções Diluídas e Semi-Diluídas.....	14
2.5 Os Cristais Líquidos.....	16
2.5.1 As Classes de Cristais Líquidos.....	17
2.5.2 Os Tipos de Mesofases.....	18
2.5.2.1 Fase Nemática.....	20
2.5.2.2 Fases Esmética e Colestérica.....	20
2.5.3 Cristais Líquidos Poliméricos.....	21
2.6 Referências Bibliográficas.....	23
3. Fundamentos.....	25
3.1 Fluorimetria.....	25
3.1.1 A Natureza da Luz.....	25
3.1.2 A Absorção e Emissão de Luz por uma Molécula.....	28
3.1.3 O Diagrama de Energia.....	29
3.1.4 A Fluorescência.....	31
3.1.5 A Molécula de Pireno.....	33
3.2 Condutometria.....	34
3.2.1 Introdução.....	34
3.2.2 Condutância Eletrolítica.....	35
3.2.2.1 Definições e Unidades.....	35
3.2.3 Os Efeitos Eletroforético e de Relaxação.....	37

3.2.4	Medida da Condutividade Específica.....	38
3.2.5	Condutividade dos Sistemas.....	40
3.3	Viscosimetria de Soluções Poliméricas.....	41
3.3.1	Introdução.....	41
3.3.2	Definição.....	42
3.3.3	Determinação da Viscosidade de Soluções Poliméricas.....	44
3.3.4	Viscosímetros Capilares.....	44
3.3.5	Tratamento Teórico do Escoamento em um Tubo Capilar.....	46
3.3.6	Viscosidade Relativa.....	47
3.4	Espalhamento de Luz.....	48
3.4.1	Introdução.....	48
3.4.2	Fenomenologia.....	51
3.4.3	Espalhamento de Luz Estático (SLS).....	53
3.4.4	Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS).....	58
3.4.4.1	A Função de Correlação Temporal.....	58
3.4.4.2	O Correlador.....	61
3.4.4.3	Análise das Funções de Correlação Temporal.....	62
3.5	Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo (SAXS).....	64
3.5.1	Introdução.....	64
3.5.2	Aspectos Teóricos.....	65
3.6	Referências Bibliográficas.....	69
4.	Procedimento Experimental.....	72
4.1	Referências Bibliográficas.....	75
5.	Resultados e Discussão.....	76
5.1	Fluorimetria.....	76
5.2	Conducometria.....	82
5.3	Viscosimetria.....	90
5.4	Turbidimetria.....	94
5.5	Espalhamento de Luz Dinâmico.....	100

5.5.1 Sistema HPC 0,25%/surfactante.....	100
5.5.2 Sistema HPMC 0,20%/surfactante.....	109
5.5.3 Sistema HPMC 0,10%/surfactante/NaCl 0,10 mol L ⁻¹	113
5.6 Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo (SAXS).....	116
5.6.1 Soluções Concentradas Líquido-Cristalinas.....	116
5.6.2 Verificação das Micelas Livres.....	120
5.7 Referências Bibliográficas.....	124
6. Considerações.....	126
7. Conclusões.....	129
8. Anexo I.....	130
9. Anexo II.....	156

Índice de Figuras

Figura 2.1: Representação genérica de um surfactante formado por uma cabeça hidrofílica (polar) e uma cadeia alquil (apolar).....	3
Figura 2.2: Representação esquemática da dependência da concentração de algumas propriedades físicas de uma solução aquosa contendo surfactante.....	4
Figura 2.3: Representação esquemática das estruturas dos surfactantes empregados neste trabalho.....	6
Figura 2.4: Representação esquemática das estruturas (idealizadas) dos polímeros HPC e HPMC.....	8
Figura 2.5: Representações dos regimes de concentração de acordo com de Gennes.....	15
Figura 2.6: Representação esquemática mostrando o vetor diretor da fase nemática.....	19
Figura 2.7: Representação de um conjunto de moléculas na fase nemática.....	20
Figura 2.8: Representação esquemática das estruturas das mesofases: A) colestérica e B) esmética.....	21
Figura 3.1: Representação de uma onda eletromagnética.....	25
Figura 3.2: Descrição dos níveis energéticos dos orbitais para emissão e absorção.....	28
Figura 3.3: Diagrama dos estados de energia.....	31
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 do pireno.....	34
Figura 3.5: Representação esquemática de uma célula de condutividade. As flechas representam a aplicação de uma diferença de potencial (ddp) entre os eletrodos.....	40
Figura 3.6: Curva típica de um experimento de condutividade.....	41

Figura 3.7: 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.....	43
Figura 3.8: Tipos de viscosímetros capilar: (a) de Ostwald, (b) de Cannon-Fenske e (c) de Ubbelohde.....	45
Figura 3.9 Relação entre o vetor de espalhamento (\vec{q}) e a dimensão máxima do objeto observável (L).....	52
Figura 3.10: Geometria de espalhamento em um experimento de espalhamento de luz.....	53
Figura 3.11: 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.....	59
Figura 3.12: Função de correlação temporal, sendo τ_R ao tempo de decaimento característico para I	61
Figura 3.13: Seqüência de pulsos processados por um correlador.....	61
Figura 3.14: Espectro da luz espalhada.....	63
Figura 3.15: Representação esquemática de um experimento de SAXS.....	66
Figura 5.1: Delimitação das três regiões em uma curva do tipo dependência da razão I_1/I_3 versus a concentração de surfactante.....	77
Figura 5.2: Dependência da razão I_1/I_3 em função da concentração de surfactante na ausência (símbolos abertos) ou na presença (símbolos fechados) de HPC 0,25%. Surfactantes: CS (■); DC (●) e SDS (▲). $T = 298$ K.....	78
Figura 5.3: Dependência da razão I_1/I_3 em função da concentração de surfactante na ausência (símbolos abertos) ou na presença (símbolos fechados) de HPMC 0,20%. Surfactantes: CS (■); DC (●) e SDS (▲). $T = 298$ K.....	78
Figura 5.4: Dependência da razão I_1/I_3 em função da concentração de surfactante na ausência (símbolos abertos) ou na presença (símbolos fechados) de HPMC 0,10%/NaCl 0,10 mol L ⁻¹ . Surfactantes: CS (■); DC (●) e SDS (▲). $T = 298$ K.....	79

Figura 5.5: Variação da condutividade em função da concentração de SDS a três temperaturas para os sistemas SDS/H ₂ O.....	83
Figura 5.6: Variação da condutividade em função da concentração de CS a quatro temperaturas para os sistemas CS/H ₂ O.....	83
Figura 5.7: Variação da condutividade em função da concentração de DC a quatro temperaturas para os sistemas DC/H ₂ O.....	84
Figura 5.8: Variação da condutividade em função da concentração de SDS a quatro temperaturas para os sistemas HPC 0,25%SDS.....	84
Figura 5.9: Variação da condutividade em função da concentração de CS a quatro temperaturas para os sistemas HPC 0,25%CS.....	85
Figura 5.10: Variação da condutividade em função da concentração de DC a quatro temperaturas para os sistemas HPC 0,25%DC.....	85
Figura 5.11: Variação da condutividade em função da concentração de SDS a quatro temperaturas para os sistemas HPMC 0,20%/SDS.....	86
Figura 5.12: Variação da condutividade em função da concentração de CS a quatro temperaturas para os sistemas HPMC 0,20%/CS.....	86
Figura 5.13: Viscosidade relativa em função da concentração de surfactante para os sistemas HPC 0,25% na presença de CS (■); DC (●) e SDS (▲). T = 298 K.....	91
Figura 5.14: Viscosidade relativa em função da concentração de surfactante para os sistemas HPMC 0,20% na presença de CS (■); DC (●) e SDS (▲). T = 298 K.....	93
Figura 5.15: Viscosidade relativa em função da concentração de surfactante para os sistemas HPMC 0,10/NaCl 0,10 mol L ⁻¹ na presença de CS (■); DC (●) e SDS (▲). T = 298 K.....	94
Figura 5.16: Intensidade espalhada de luz em função da temperatura para os sistemas HPC 0,25% (◆) e na presença de 10 ⁻¹ mol L ⁻¹ de CS (■), 10 ⁻³ mol L ⁻¹ de DC (●) e 10 ⁻² mol L ⁻¹ de SDS (▲).....	96
Figura 5.17: Temperatura de turbidez em função da concentração de surfactante para os sistemas HPC 0,25% em presença de CS (■), DC (●) e SDS (▲).....	97

Figura 5.18: Temperatura de turbidez em função da concentração de surfactante para os sistemas HPMC 0,20% em presença de CS (■), DC (●) e SDS (▲).....	98
Figura 5.19: Temperatura de turbidez em função da concentração de surfactante para os sistemas HPMC 0,10%/NaCl 0,10 mol L ⁻¹ em presença de CS (■), DC (●) e SDS (▲).....	98
Figura 5.20: Funções de correlação do campo elétrico normalizadas para o sistema HPC 0,25% a várias concentrações em CS. Ângulo de espalhamento igual a 90 °	100
Figura 5.21: Funções de correlação do campo elétrico normalizadas para o sistema HPC 0,25% na presença de 50 10 ⁻³ mol L ⁻¹ de CS a vários ângulos de espalhamento. T = 298 K.....	101
Figura 5.22: Dependência angular da taxa de relaxação (Γ), modo rápido, para os sistemas HPC 0,25% (◆) em presença de 10 ⁻¹ mol L ⁻¹ de CS (■), 4 10 ⁻² mol L ⁻¹ de DC (●) e 10 ⁻² mol L ⁻¹ de SDS (▲). T = 298 K.....	102
Figura 5.23: Raio hidrodinâmico aparente do modo rápido em função da concentração de surfactante para os sistemas HPC 0,25% em presença de SDS (▲), CS (■) e DC (●). Ângulo de espalhamento=90 ⁰ . T = 298 K.....	103
Figura 5.24: Raio hidrodinâmico aparente do modo lento em função da concentração de surfactante para os sistemas HPC 0,25% em presença de SDS (▲), CS (■) e DC (●). Ângulo de espalhamento=90 ⁰ . T = 298 K....	104
Figura 5.25: Razão entre as amplitudes do modo lento (A ₂) e do modo rápido (A ₁) em função da concentração de surfactante para os sistemas HPC 0,25% em presença de SDS (▲), CS (■) e DC (●). Ângulo de espalhamento = 90 ⁰ . T = 298 K.....	105
Figura 5.26: Distribuição dos tempos de relaxação para o sistema HPC 0,25%/CS. Ângulo de espalhamento = 90 ⁰ . T = 298 K.....	106
Figura 5.27: Distribuição dos tempos de relaxação para o sistema HPC 0,25%/DC. Ângulo de espalhamento = 90 ⁰ . T = 298 K.....	107
Figura 5.28: Distribuição dos tempos de relaxação para o sistema HPC 0,25%/SDS. Ângulo de espalhamento = 90 ⁰ . T = 298 K.....	107

Figura 5.29: Raio hidrodinâmico extrapolado a âng. zero do modo rápido em função da concentração de surfactante para os sistemas HPMC 0,20% em presença de SDS (▲), CS (■) e DC (●). T = 298K.....	109
Figura 5.30: Raio hidrodinâmico extrapolado a ângulo zero do modo lento em função da concentração de surfactante para os sistemas HPMC 0,20% em presença de SDS (▲), CS (■) e DC (●). T = 298 K.....	110
Figura 5.31: Distribuição dos tempos de relaxação para o sistema HPMC 0,20%/CS. Ângulo de espalhamento = 45°. T = 298 K.....	112
Figura 5.32: Distribuição dos tempos de relaxação para o sistema HPMC 0,20%/DC. Ângulo de espalhamento = 45°. T = 298 K.....	112
Figura 5.33: Distribuição dos tempos de relaxação para o sistema HPMC 0,20%/SDS. Ângulo de espalhamento = 45°. T = 298 K.....	113
Figura 5.34: Distribuição dos tempos de relaxação para o sistema HPMC 0,10%/CS/NaCl 0,10 mol L ⁻¹ . Ângulo de espalhamento=90°. T = 298 K.....	114
Figura 5.35: Distribuição dos tempos de relaxação para o sistema HPMC 0,10%/DC/NaCl 0,10 mol L ⁻¹ . Ângulo de espalhamento=90°. T = 298 K.....	115
Figura 5.36: Distribuição dos tempos de relaxação para o sistema HPMC 0,10%/SDS/NaCl 0,10 mol L ⁻¹ . Ângulo de espalhamento=90°. T = 298 K...	115
Figura 5.37: Perfis de SAXS para os sistemas contendo o polímero HPC. As concentrações estão indicadas no gráfico. T = 298 K. CD = curta distância; LD = longa distância.....	117
Figura 5.38: Perfis de SAXS para os sistemas contendo o polímero HPC 30% (curva preta) juntamente com SDS. As concentrações estão indicadas no gráfico, sendo que está faltando a concentração em SDS 10 vezes a CAC. T = 298 K. CD = curta distância; LD = longa distância.....	118
Figura 5.39: Perfis de SAXS para os sistemas contendo o polímero HPC 30% (curva preta) juntamente com CS. As concentrações estão indicadas no gráfico, sendo que está faltando a concentração em CS 0,5 vezes a CAC. T = 298 K. CD = curta distância; LD = longa distância.....	118
Figura 5.40: Perfis de SAXS para os sistemas contendo o polímero HPC 40% (curva preta) juntamente com SDS. As concentrações estão indicadas no gráfico, sendo que está faltando a concentração em SDS 10 vezes a CAC. T = 298 K. CD = curta distância; LD = longa distância.....	119

- Figura 5.41:** Perfis de SAXS para os sistemas contendo o polímero HPC 0,25% (curva preta) juntamente com CS. As concentrações estão indicadas no gráfico. T = 298 K.....**121**
- Figura 5.42:** Perfis de SAXS para os sistemas contendo o polímero HPMC 0,20% (curva preta) juntamente com CS. As concentrações estão indicadas no gráfico. T = 298 K.....**121**
- Figura 5.43:** Perfis de SAXS para os sistemas contendo o polímero HPMC 0,10%/NaCl 0,10 mol L⁻¹ (curva preta) juntamente com CS. As concentrações estão indicadas no gráfico. T = 298 K.....**122**

Índice de Tabelas

Tabela 3.1: Grandezas e terminologia utilizadas na viscosimetria de soluções diluídas.....	43
Tabela 4.1: Parâmetros obtidos através da caracterização dos polímeros a 298 K.....	72
Tabela 5.1: Parâmetros de agregação obtidos através de fluorimetria e sua comparação com aqueles obtidos por condutometria.....	81
Tabela 5.2: Parâmetros termodinâmicos, concentrações críticas e o grau de dissociação do contra-íon (α) para alguns dos sistemas estudados a quatro diferentes temperaturas.....	89
Tabela 5.3: Temperatura de turbidez obtida para os sistemas estudados na ausência de surfactante.....	95
Tabela 5.4: Diâmetros obtidos para as micelas de surfactante através da técnica de SAXS na presença e ausência de polímero.....	123

Resumo

As técnicas de fluorimetria, condutometria, viscosimetria, turbidimetria, espalhamento de luz e espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS) foram empregadas no estudo da agregação de diferentes surfactantes aniônicos em presença de soluções aquosas diluídas de (hidroxipropil)celulose (HPC) 0,25% m/m, (hidroxipropilmetil)celulose (HPMC) 0,20% m/m e HPMC 0,10% m/m / NaCl 0,10 mol L⁻¹. Também foram investigadas através de SAXS soluções concentradas de HPC (30, 40 e 50% m/m). Admitindo-se uma faixa geral de concentração, entre 10⁻⁴ e 10⁻¹ mol L⁻¹, foram utilizados neste estudo os surfactantes colato de sódio (CS), deoxicolato de sódio (DC), derivados dos sais biliares, e o alquilsintético dodecilsulfato de sódio (SDS). Observou-se que os polímeros contribuem diferentemente no processo de agregação de cada surfactante, evidenciado pela mudança dos valores da concentração de agregação crítica (CAC) em relação à concentração micelar crítica (CMC). Os resultados condutométricos confirmaram a interação éteres de celulose/sais biliares, embora a mesma tenha se mostrado mais fraca em relação a éteres de celulose/SDS. Os dados termodinâmicos demonstraram que a formação de agregados polímero/surfactante apresenta maior estabilidade do que as próprias micelas livres. Os resultados de viscosimetria e turbidimetria evidenciaram as diferenças estruturais entre HPC e HPMC, assim como entre os surfactantes. Através do espalhamento de luz dinâmico, verificou-se a existência de dois modos de correlação, rápido e lento. O primeiro é atribuído à cadeia polimérica isolada, agregados polímero/surfactante intramoleculares ou mesmo a micelas livres. Por sua vez, o modo lento relaciona-se a *clusters* poliméricos ou agregados polímero/surfactante intermoleculares. Adicionalmente, as curvas de distribuição dos tempos de relaxação demonstraram a influência de cada surfactante sobre a dinâmica dos polímeros. Tal influência é percebida antes mesmo da CAC, contrariando o modelo da interação polímero/surfactante proposto por Cabane. Os resultados de SAXS acusaram a formação de domínios líquido-cristalinos em

soluções concentradas de HPC, assim como confirmaram a presença de micelas livres a altas concentrações de surfactantes nos sistemas diluídos. Em linhas gerais, os resultados indicaram a interação dos polímeros com SDS mais efetiva do que os mesmos polímeros e os sais biliares. No que tange à natureza do polímero, a HPC mostrou uma maior estabilidade na sua interação com os surfactantes do que a HPMC.

Abstract

Fluorescence probing, viscometry, conductometry, turbidimetry, light scattering and small angle X-ray scattering (SAXS) techniques were employed to investigate the aggregation of different anionic surfactants in the presence of aqueous dilute solutions of 0.25% (m/m) (hydroxypropyl)cellulose (HPC), 0.20% (m/m) (hydroxypropylmethyl)cellulose (HPMC) and 0.10% (m/m) (hydroxypropylmethyl)cellulose/NaCl 0.10 mol L⁻¹. It was also investigated some concentrated solutions of HPC (30, 40 and 50% (m/m)). In the total concentration range of 10⁻⁴ to 10⁻¹ mol L⁻¹, the set of surfactants included natural cholesterol derivatives (bile salts), sodium cholate (CS) and sodium deoxycholate (DC), and the well-known sodium dodecylsulphate (SDS). It was observed that the polymers contributed differently to each surfactant aggregation process, as evidenced by changes in the values of critical surfactant concentration (CAC) with respect to critical micellization concentration (CMC). The conductometry results confirmed the cellulose ethers/bile salt interaction, although this interaction had been shown weaker with respect to cellulose ethers/SDS. The thermodynamic data demonstrated that the formation of polymer/surfactant aggregates presented higher stability than the free micelles. Viscometry and turbidimetry results evidenced the structural differences between HPC and HPMC as well as between the surfactants. By means of dynamic light scattering, it was verified the existence of two correlation modes (denoted as fast mode and slow one). The fast mode is attributed to single polymer chain, intrachain polymer/surfactant aggregates or free micelles and the slow mode is assigned to polymer clusters and interchain polymer/surfactant complexes. In addition, the relaxation time distributions showed the influence of each surfactant on the polymer dynamics. Such influence was noticed even before the CAC, contradicting the polymer/surfactant model proposed by Cabane. The SAXS data revealed the liquid crystal formation in HPC concentrated solutions as well as the presence of free micelles at higher surfactant contents in the dilute systems. In general, the results

indicated a cellulose ethers/SDS interaction more effective than cellulose ethers/bile salt interaction. Concerning the polymer nature, HPC has shown a higher stability than HPMC in its interaction with the surfactants studied here.

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.^{1,2} Uma importante diferença entre proteínas e polímeros neutros é total ausência de carga destes últimos. Conseqüentemente, a ligação polímero/surfactante é resultado de um somatório de fracas forças de ligação, tornando ainda mais intrigante este processo associativo.

Sob o ponto de vista das propriedades do complexo polímero/surfactante, é reconhecido que as mesmas são modificadas, tanto para o polímero quanto para os surfactantes. Em geral, em termos de aplicações industriais, por exemplo, a solubilização, bem como a viscosidade de uma solução aquosa de polímero/surfactante devem ser maiores do que em soluções aquosas de cada componente em separado.^{3,4} Este interesse comercial reflete o fato de que os primeiros estudos da interação polímero/surfactante foram advindos de laboratórios de pesquisa industrial.^{2,5-8} As propriedades do sistema formado por estes dois componentes são desejáveis em formulações farmacêuticas, tintas e revestimentos, assim como nas indústrias alimentícia, de detergentes e de cosméticos.^{2,4,9,10}

Apesar das inúmeras aplicações existentes, muitas questões continuam em aberto no que tange ao entendimento da natureza da interação entre polímeros e surfactantes. Estes fatos são os fatores-chaves que impulsionam novas pesquisas em várias áreas do conhecimento com vista a um melhor entendimento da interação entre essas substâncias.

1.1 Referências Bibliográficas

- [1] Klotz, L.M. In *The Proteins*, Vol. I, part B, H. Neurath and K. Bailey eds., Academic Press, New York, **1953**, p. 727
- [2] Breuer, M.M.; Robb, I.D. *Chem. Ind.* **1972**, 13, 530
- [3] Saito, S. *J. Biochemistry* **1957**, 154, 21
- [4] Goddard, E.D. *Colloids Surf.* **1986**, 19, 255
- [5] Lange, H. *Colloid Polym. Sci.* **1971**, 243, 101
- [6] Arai, H.; Murata, M.; Shinoda, K. *J. Colloid Interface Sci.* **1971**, 37, 223
- [7] Tokiwa, F.; Tsujii, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, 46, 2684
- [8] Schwuger, M.J. *J. Colloid Interface Sci.* **1973**, 43, 491
- [9] Winnik, F.M.; Winnik, M.A.; Tazuke, S. *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 594
- [10] Martins, R.M.; Silva, C.A.; Becker, C.M.; Samios, D.; Christoff, M.; Bica, C.I.D. *Colloid Polym. Sci.* **2006**, *no prelo*

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Os Surfactantes

Surfactantes, também conhecidos como agentes ativos de superfície, espécies anfílicas ou detergentes são substâncias capazes de diminuir a tensão superficial do meio no qual se encontram e/ou a tensão interfacial com outras fases. O termo *anfifílico* deriva da palavra grega *amphi* que significa ambos e está relacionado ao fato de que todas as moléculas de surfactante são constituídas de duas partes distintas: uma liofílica, a qual é solúvel em um fluido específico; e outra insolúvel (a parte liofóbica).¹ Particularmente, quando o fluido é água, tais partes são denominadas hidrofílica e hidrofóbica, respectivamente. Como a maioria dos surfactantes é formada por longas cadeias alquil com cabeça polar (Figura 2.1), a parte hidrofílica refere-se a esta última, enquanto as cadeias alquil representam a parte hidrofóbica.

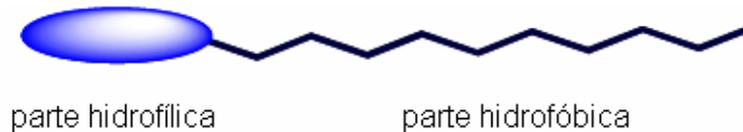


Figura 2.1: Representação genérica de um surfactante formado por uma cabeça hidrofílica (polar) e uma cadeia alquil (apolar).

Os surfactantes podem ser divididos em quatro classes, segundo a carga da cabeça polar: aniônicos, catiônicos, zwitteriônicos (anfóteros) e não-iônicos.¹ A maioria dos surfactantes iônicos é monovalente, e a escolha do contra-íon desempenha um papel fundamental em suas propriedades físico-químicas. O sódio é o contra-íon mais comum, embora outros cátions, tais como potássio, lítio, cálcio ou mesmo aminas protonadas são possíveis alternativas para propósitos específicos. Por sua vez, surfactantes catiônicos, geralmente, apresentam um haleto ou um metil sulfato como contra-íon.¹

No que concerne às características dos surfactantes, a principal relaciona-se à tendência de formar agregados em vários solventes. Esses agregados são denominados micelas. Estas se formam a partir de uma determinada concentração do surfactante: a concentração micelar crítica (CMC). A redução da área de contato entre as cadeias hidrofóbicas e a água é considerada a força-motriz para a formação das micelas.²

Na CMC, algumas propriedades físicas de uma solução de surfactante sofrem alterações bruscas; este fato permite a determinação deste parâmetro através do acompanhamento do comportamento destas propriedades em função da concentração do surfactante.² Experimentalmente, a CMC pode ser determinada por uma grande variedade de técnicas, envolvendo medidas de propriedades, tais como tensão superficial, condutividade, espalhamento de luz, pressão osmótica, absorção de corantes, etc., conforme ilustra a Figura 2.2

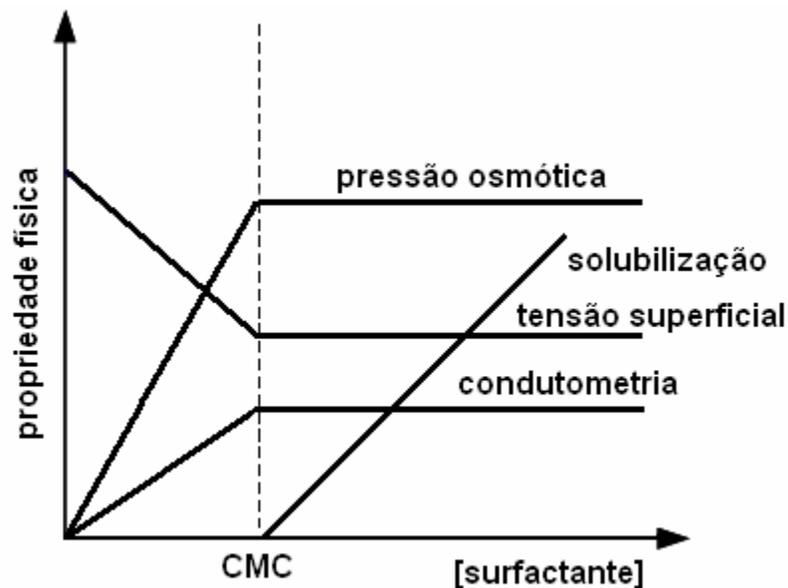


Figura 2.2: Representação esquemática da dependência da concentração de algumas propriedades físicas de uma solução aquosa contendo surfactante.

É importante notar que a magnitude da faixa de concentração correspondente à CMC depende da propriedade física que está sendo avaliada. Existem, portanto, diferenças sistemáticas entre as várias técnicas para a determinação da concentração micelar crítica.² Por exemplo, uma técnica sensível à mudança na concentração de unímeros (tensão superficial) poderá fornecer valores de CMC diferentes daqueles obtidos por espalhamento de luz (sensível à concentração de micelas).

Embora exista uma vasta gama de técnicas no que concerne ao estudo das micelas, tais técnicas podem ser divididas em aquelas que utilizam a) sondas moleculares; b) propriedades intrínsecas do sistema; e c) cálculos e modelos teóricos.

O uso de sondas moleculares pressupõe considerar o local onde a sonda liga-se à micela, no intuito de inferir conclusões sobre o microambiente (penetração da água, polaridade, microviscosidade) da mesma. Alguns autores, no entanto, consideram que o uso de sondas poderia alterar o sistema no qual estão inseridas. Todavia, os experimentos da segunda classe de técnicas também podem dar margem a ambigüidades. Por exemplo, considere a possibilidade que determinada técnica revele certa hidratação de grupos CH_2 próximos ao final da cadeia carbônica em uma micela. Neste caso, a água penetra no interior da mesma ou é a cadeia carbônica que se dobra e permanece próxima à superfície da micela?

Apesar de problemas na interpretação de resultados experimentais, muitos modelos têm sido propostos. O modelo tradicional é atribuído a Hartley,³ no qual a micela é considerada como um asterisco tridimensional. Por sua vez, Menger⁴ sugeriu um modelo no qual os unímeros na micela se encontram em uma forma mais caótica, se comparado ao modelo de Hartley. Para o entendimento da interação polímero/micela, é importante ressaltar que a maioria dos autores concorda em um considerável contato entre as cadeias alquil e a água, com ou sem penetração desta no interior dos agregados. Além disso, é aceito que o tamanho da micela é controlado por um balanço de forças. O indesejável contato cadeias carbônicas/água conduz o sistema a uma menor razão área/volume, possibilitando a formação de micelas mais largas. Entretanto, esta força é oposta à repulsão das cabeças polares,

resultando em uma diminuição do número de agregação dos unímeros na micela. Como consequência, tem-se um sistema micelar de baixa dispersão. Deve ser também mencionado que o processo de micelização é dinâmico: os unímeros residem na micela apenas em um espaço de tempo compreendido entre 10^{-8} e 10^{-3} s, dependendo do comprimento da cadeia do surfactante.⁵

A discussão anterior está centrada em micelas esféricas. No entanto, alguns surfactantes formam micelas cilíndricas. Estas necessitam, geralmente, altas concentrações de surfactante. As cabeças polares encontram-se mais compactadas, levando a uma interação mais substancial entre as mesmas.

Particularmente, no tocante aos surfactantes, esta tese trata das espécies anfifílicas aniônicas dodecilsulfato de sódio (SDS), que apresenta estruturas micelares esféricas; e os sais biliares colato de sódio (CS) e deoxicolato de sódio (DC) (Figura 2.3). Maiores detalhes a respeito dos sais biliares no que se refere à agregação poderão ser vistos na Seção 5.2.

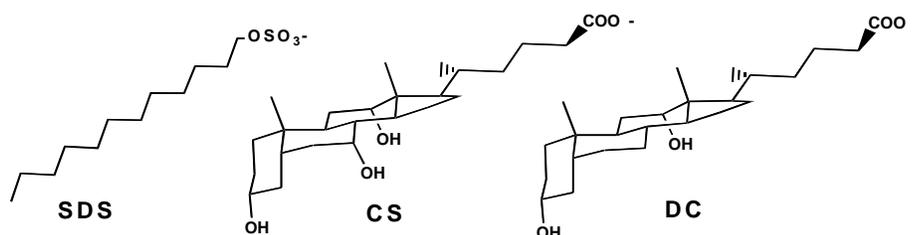


Figura 2.3: Representação esquemática das estruturas dos surfactantes empregados neste trabalho.

2.1.1 Os Sais Biliares no Corpo Humano

Os compostos biliares existentes no corpo humano se apresentam sob a forma ácida e são derivados do catabolismo enzimático do colesterol no fígado. Os ácidos biliares predominantes nos seres humanos são chenodeoxicólico e cólico. Estes ácidos são sintetizados em células hepáticas (hepatócitos), sofrendo um

processo de conjugação (amidação) em presença dos aminoácidos taurina e glicina. Este processo tem por finalidade aumentar o carácter anfifílico dos ácidos biliares, bem como diminuir suas constantes de ionização, tornando-os mais hidrofílicos e mais facilmente excretados na bÍlis. Os glicoconjugados, predominantes nos seres humanos, e os tauroconjugados, predominantes nos roedores, possuem valores de pKa 4 e 2, respectivamente; quando em pH fisiológico, se apresentam sob a forma de sal iônico. Assim, tais substâncias são denominadas sais biliares. Estes compostos são os principais solutos orgânicos na bÍlis, e sua secreção vetorial do sangue à bÍlis representa a força-motriz para a formação hepática da bÍlis.⁶

As propriedades detergentes dos sais biliares auxiliam na solubilização de fosfolípídios biliares e do colesterol. Uma minoria de sais e ácidos biliares é transportada como unímero na bÍlis e é reabsorvida por células específicas (células biliares), retornando aos hepatócitos; na seqüência, é novamente secretada na bÍlis. Por sua vez, a maioria dos sais biliares, associados como micelas mistas, atua no intestino delgado, advindos da vesícula e dutos biliares, como emulsificantes de gorduras e vitaminas lipossolúveis. Adicionalmente, exercem a função de controlar as secreções pancreáticas, assim como liberar os peptídeos gastrintestinais.

2.2 Os Polímeros

Os derivados de celulose encontram ampla aplicação industrial devido às propriedades emulsificantes, espessantes e estabilizantes de soluções coloidais, além de sua biocompatibilidade.^{7,8} Essas substâncias apresentam-se, em sua maioria, como polímeros sem carga, solúveis em água e interagem com surfactantes aniônicos em solução, conferindo ao sistema propriedades reológicas especiais.⁹

Neste trabalho, utilizaram-se os polímeros (hidroxipropil)celulose (HPC) e (hidroxipropilmetil)celulose (HPMC). Eles apresentam uma estrutura semi-rígida, solúvel em uma vasta gama de solventes, incluindo a água, na qual precipitam quando aquecidos acima de 315 K (HPC) e 335 K (HPMC), embora demonstrem

certa tendência de auto-agregação (*clusters*) sem apresentar turbidez.^{10,11} A altas concentrações, e em muitos solventes, formam fases líquido-cristalinas,^{12,13} uma característica que, para o caso de HPC, foi avaliada. Na Figura 2.4 estão representadas as estruturas de HPC e HPMC, cabendo ressaltar que tais estruturas são idealizadas, visto que os graus de substituição variam ao longo da cadeia polimérica.

Diversos pesquisadores dedicam especial atenção no que tange à elucidação do mecanismo de solubilidade da HPC, bem como da HPMC em água. Estudos demonstram que, em solventes apolares, o modelo proposto para os polímeros são ligações de hidrogênio intramoleculares, ao passo que, quando em água, predominam as ligações com o solvente.¹⁴

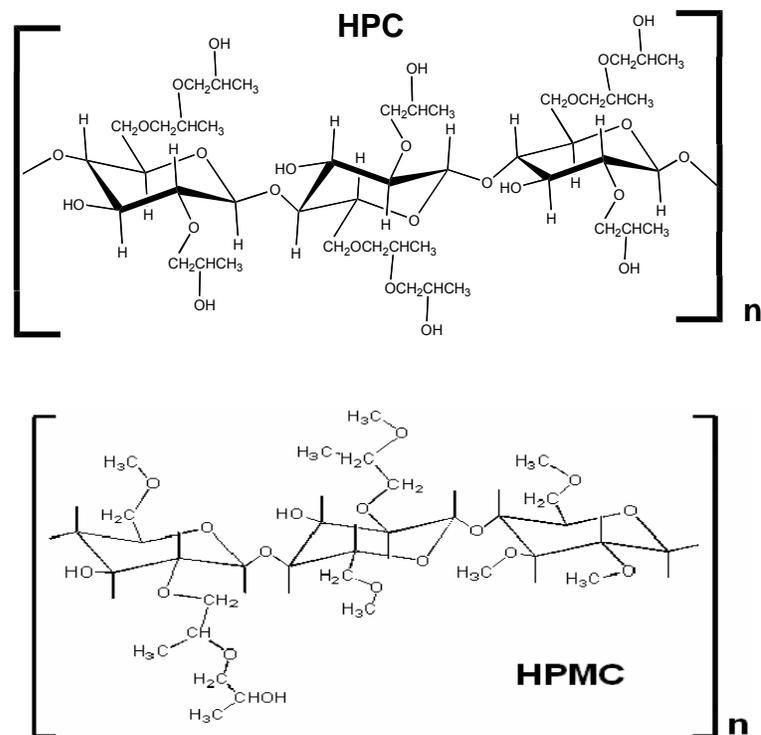


Figura 2.4 Representação esquemática das estruturas (idealizadas) dos polímeros HPC e HPMC.

2.3 Os Modelos Polímero-Micela

O reconhecimento da interação entre polímeros neutros hidrossolúveis e surfactantes se deu muito depois da noção de que surfactantes sofrem auto-agregação. No entanto, até a década de 80, a maioria dos trabalhos dedicados ao estudo das micelas estava focada em suas propriedades em detrimento à morfologia de suas estruturas. Por outro lado, a morfologia dos agregados polímero/micela sempre chamou a atenção dos pesquisadores, levando à publicação do pioneiro trabalho de Saito.¹⁵ No final da década de 70, Cabane¹⁶ apresentou à comunidade científica o estudo do sistema PEO (poli(óxido de etileno))/SDS por intermédio de ressonância magnética nuclear, o qual estabeleceu um dos modelos da interação polímero/surfactante em voga até os dias de hoje.

Em 1957, Saito¹⁵ publicou um extenso estudo sobre a interação polímero/surfactante, investigando o sistema PVP (poli(vinilpirrolidona))/SDS. Duas importantes observações foram a) aumento da viscosidade de uma solução aquosa de PVP após a adição de SDS e b) aumento do poder de solubilização de uma solução aquosa de SDS após adição de PVP. Saito propôs que, a baixas concentrações de surfactante, as moléculas do mesmo ligar-se-iam individualmente ao polímero. Tal ligação ocorreria em função de interações dipolo-dipolo entre as cabeças polares do surfactante e os sítios hidrofílicos do polímero.

Nos anos seguintes, muitos aspectos da interação polímero/surfactante foram revelados, como o fato de que a complexação ocorre abaixo do valor de CMC do surfactante, corroborando com a idéia de ligações individuais dos unímeros ao polímero. Estudos também demonstraram que existe uma massa molar (M_w) mínima do polímero acima da qual a interação torna-se independente de M_w ; que a saturação do polímero ocorre com o aumento da concentração de surfactante, bem como a importância das interações hidrofóbicas no processo de agregação.¹⁷⁻¹⁹

Em 1971, Lange²⁰ apresentou a sua contribuição para o entendimento da interação polímero/surfactante: a natureza cooperativa da formação do complexo. Surge a idéia de que deve existir uma concentração crítica para a formação de

agregados, concluindo-se que as micelas (ou *clusters*), e não simplesmente unímeros, ligam-se ao polímero.

Em 1977, Cabane¹⁶ estabeleceu seu modelo de interação polímero/surfactante, que ficou conhecido como “colar de pérolas”, através do estudo do sistema PEO/SDS. Por intermédio da técnica de RMN (¹³C, ¹H e ²³Na), Cabane observou que apenas os três primeiros carbonos (contados a partir do grupo SO₄²⁻) exibem deslocamento químico em função da presença de PEO. Assim, Cabane concluiu que no complexo polímero/surfactante a maior parte da cadeia carbônica reside em um ambiente similar à micela sem a presença de polímero. Os três primeiros átomos de carbono são influenciados pela macromolécula porque esta se liga à superfície micelar, ocupada pelos grupos SO₄²⁻. Por sua vez, ocorrem ligeiros deslocamentos no sinal de ¹³C proveniente do polímero quando da complexação com o surfactante. Este fato é indicativo de que apenas uma fração da macromolécula está realmente adsorvida à superfície da micela, enquanto as outras partes estão em contato com a água. De certa forma, este resultado era esperado, uma vez que uma total adsorção e, conseqüentemente, uma restrição da mobilidade da cadeia polimérica seria desfavorável por motivos entrópicos. Assim, Cabane propôs que os segmentos do polímero unem-se à região superficial das micelas de tal forma que o polímero transforma-se em um “colar”, sendo as micelas suas “pérolas”. Este processo começaria a partir de uma dada concentração denominada concentração de agregação crítica (CAC).

Gilanyi e Wolfram,²¹ em 1981, começaram uma busca de um modelo quantitativo para a previsão de isotermas de ligação e concentrações críticas. O modelo encontrado baseava-se na Lei de Ação das Massas para a micelização. Como todos os outros modelos para a interação polímero/surfactante, as previsões foram verificadas experimentalmente, utilizando-se SDS como surfactante e polímeros hidrofílicos, tais como o PVA (álcool poli(vinílico)), PVP e PEO. Os autores demonstraram que a formação de micelas livres na solução pode ocorrer mesmo a concentrações abaixo do ponto de saturação do polímero (PSP), definido pelo número de sítios de ligação na cadeia polimérica. Este comportamento pode ser

explicado em função do aumento da atividade do surfactante à medida que o polímero se carrega de micelas. A atividade dos íons do surfactante pode, assim, alcançar o valor crítico para a formação de micelas livres antes que as mesmas ocupem por completo os sítios do polímero.

Apesar do constante desenvolvimento tecnológico, propiciando o aprimoramento e surgimento de novas técnicas no que tange ao estudo do sistema polímero/surfactante, muitos pontos continuam ainda obscuros a respeito dessa intrigante associação. A compreensão e a resolução desses pontos são de suma importância para a busca de novos modelos que expliquem em detalhes a formação de agregados entre polímeros e surfactantes.

Dentre os vários trabalhos dedicados a uma melhor compreensão do processo associativo polímero/surfactante, aqueles atribuídos a Nilsson,²² nas duas últimas décadas, têm contribuído muito nesse sentido. Diferentes técnicas foram empregadas. Por exemplo, o sistema HPMC/SDS foi estudado através das técnicas de viscosimetria, diálise em equilíbrio, determinação da temperatura de turbidez, solubilização de pigmento e fluorescência, tendo-se obtido boa convergência entre os respectivos resultados. Conforme o modelo proposto por Cabane, o SDS começa a ligar-se à cadeia polimérica a uma concentração específica do surfactante: a concentração de agregação crítica (CAC), anteriormente citada. 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 CAC para o SDS compreendido na faixa de $3,9$ a $4,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, independente da concentração do polímero e de acordo com estudos prévios do mesmo sistema.^{12,13} Quando a concentração de surfactante cresce acima da CAC, o número de monômeros no agregado (N_{ag}) também cresce e, simultaneamente, uma redistribuição dos agregados ocorre no polímero até ser atingido o PSP. Adições posteriores de surfactante irão formar micelas livres pela solução.

Um outro importante estudo pertence a Winnik²³ *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 uma melhor compreensão do mecanismo de interação e formação dos agregados.

Por sua vez, Christoff²⁴ *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 0,10 mol L⁻¹, através das técnicas de espectrofluorimetria, espalhamento de luz e viscosimetria. Através da dependência da razão I_1/I_3 da fluorescência da sonda pireno, os parâmetros concentração micelar crítica (CMC) e concentração de agregação crítica (CAC), em presença de 1% (m/m) de PEO, indicaram uma diminuição na concentração crítica para o SDS, enquanto um aumento foi observado para o CS. A micropolaridade (μP) 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. 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.

Dois trabalhos de grande relevância pertencentes a Minatti^{25,26} *et al.* corroboram com os resultados desta tese. Os pesquisadores estudaram o sistema PVP/SDS por intermédio da técnica de espalhamento de luz (estático e dinâmico). Através da análise dos resultados, estimaram o potencial de ligação de uma micela no polímero (U_B). Os valores encontrados sugeriram que deve haver um componente

entrópico importante na ligação entre as substâncias. Adicionalmente, constataram a existência de uma associação entre o SDS e o polímero abaixo da concentração de agregação crítica. Fato este também verificado nos sistemas aqui estudados.

Um outro pesquisador que merece ser destacado por seus diversos trabalhos acerca da interação polímero/surfactante é Björn Lindman. Nestes trabalhos, Lindman dedicou sua atenção aos éteres de celulose, especialmente à interação EHEC ((etil-hidroxietil)celulose)/surfactante,²⁷⁻³¹ embora outros polímeros tenham sido investigados.^{32,33} Importantes contribuições foram obtidas no que concerne à elucidação do mecanismo de agregação envolvendo polímeros e surfactantes.

Por exemplo, Lindman³¹ *et al.* investigaram misturas de EHEC e SDoD (dodecanoato de sódio) através de medidas de condutometria, tensão superficial e transmitância. Os resultados demonstraram que o início da associação EHEC/SDoD é norteadada pela formação de micelas de SDoD ligadas, posteriormente, ao polímero. À medida que cresce a concentração do surfactante, atinge-se um estágio no qual ocorre a ruptura do complexo formado por agregados de surfactante e cadeias poliméricas. Após este estágio, segue-se uma re-associação das espécies de tal forma a constituir novamente complexos polímero/surfactante mais estáveis. O estudo também demonstrou que o processo de interação entre EHEC e SDoD é típico de um processo cooperativo, no qual pré-agregados de surfactante ligam-se sucessivamente ao polímero, semelhante ao que acontece na interação entre polímeros neutros e surfactantes aniônicos.

Nas duas últimas décadas, inúmeras pesquisas focando o sistema polímero/surfactante têm explorado modificações hidrofóbicas nos polímeros. Todavia, apenas alguns tipos de surfactantes têm sido investigados, sendo em sua maioria formados por longas cadeias alquil com cabeça polar.

A presente tese trata da interação dos éteres de celulose (hidroxipropil)celulose (HPC) e (hidroxipropilmetil)celulose (HPMC) com os surfactantes aniônicos dodecilsulfato de sódio (SDS), colato de sódio (CS) e

deoxicolato de sódio (DC), sendo estes últimos derivados do colesterol e naturalmente presentes no conjunto de sais biliares.³⁴

As micelas formadas pelos sais biliares apresentam uma agregação diferenciada e controversa, usualmente envolvendo menor número de unímeros e ambientes mais hidrofóbicos.³⁵ Este comportamento deve-se justamente à estrutura molecular distinta dos sais biliares se comparada a dos surfactantes usuais, como o SDS. Enquanto este apresenta uma polaridade linear em sua molécula, os sais biliares apresentam uma polaridade planar. As estruturas dos surfactantes e dos polímeros foram previamente apresentadas (Figuras 2.3 e 2.4, respectivamente).

A força-motriz para a elaboração desta tese reside no fato de que pouco se conhece da interação éteres de celulose/sais biliares, haja vista o número reduzido de literatura científica focado nestas substâncias. Desta forma, o estudo da agregação de surfactantes com diferentes estruturas em presença de HPC e HPMC irá colaborar para ampliar o conhecimento sobre a contribuição das estruturas de surfactantes e polímeros na formação destes sistemas.

2.4 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,³⁶ existem três regimes dinâmicos de concentração para uma solução polimérica: diluído, semi-diluído e concentrado (Figura 2.5). 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 ocorre interpenetração dos novelos 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^* :

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

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

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

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

A equação (2.1) relaciona-se à viscosidade intrínseca $[\eta]$. Nas duas equações posteriores (2.2 e 2.3), os novelos poliméricos são considerados como sendo esferas equivalentes, sendo \bar{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.

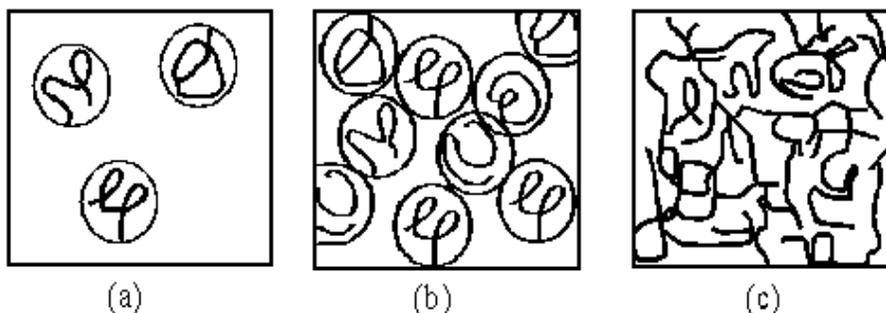


Figura 2.5: Representações dos regimes de concentração de acordo com de Gennes.³⁶ (a) regime diluído; (b) transição entre os regimes diluído e semi-diluído; (c) regime semi-diluído.

2.5 Os Cristais Líquidos

Os cristais líquidos pertencem a uma classe particular de substâncias, pois combinam as propriedades dos estados sólido e líquido, uma vez que apresentam fases com ordem intermediária entre esses dois estados. As moléculas em uma fase líquido-cristalina difundem de forma semelhante às moléculas de um líquido, mas mantêm algum grau de ordem orientacional e, algumas vezes, posicional. A ordem em um cristal líquido comparada a um sólido cristalino é inferior, mas existe uma forte tendência para as moléculas se posicionarem preferencialmente em determinadas direções ou permanecerem mais tempo em algumas posições do que em outras.^{37,38} Esse ordenamento é suficiente para transmitir algumas propriedades do estado sólido para o fluido, como anisotropia e birrefringência, enquanto que características do estado líquido, como fluidez e tensão superficial, são mantidas.

Em um cristal líquido, as propriedades líquido-cristalinas surgem das interações de longo alcance entre os seus constituintes e são as responsáveis pelo grau de ordem do sistema. O ordenamento observado é suficiente para transmitir algumas características da fase sólida para o fluido, entretanto, pela sua natureza de longo alcance, não são suficientemente fortes para evitar a fluidez observada. Isso determina um dualismo de propriedades físicas, gerando uma etapa intermediária em termos de ordem entre o estado sólido cristalino e o líquido chamada de mesofase.³⁹

A primeira observação de uma mesofase é atribuída ao botânico austríaco Friedrich Reinitzer,⁴⁰ em 1888. Ele observou que os benzoatos de colesterol formavam um líquido opaco com a fusão da fase cristalina. Com o aumento da temperatura, esses materiais tornavam-se bruscamente límpidos. O cristalógrafo francês Georges Friedel, no início do século XX, foi quem distinguiu o caráter novo desta fase e compreendeu a existência de um novo estado da matéria, separado do estado líquido e do sólido cristalino por fronteiras (transições de fase) bem precisas. Ele descreveu a nova fase no seu trabalho “*Etats mésomorphes de la matière*”, em 1922.⁴¹ A denominação cristal líquido para esses compostos foi utilizada pela primeira vez pelo físico Otto Lehmann.⁴²

Embora essa classe de substâncias tenha sido descoberta no século XIX, somente após 1971 é que os cristais líquidos tiveram uma aplicação prática, sendo utilizados nos mostradores eletro-ópticos. Para tal, teve-se a idéia de colocar o cristal líquido entre dois vidros com eletrodos condutores e transparentes, cujas moléculas se alinhavam com um campo elétrico aplicado através dos eletrodos condutores.

2.5.1 As Classes de Cristais Líquidos

Diferentes tipos de moléculas podem formar fase cristal líquida. O que elas têm em comum é que apresentam anisotropia. Qualquer das suas formas é tal que um eixo molecular é muito diferente dos outros dois ou em alguns casos, diferentes partes da molécula têm propriedades de solubilidade muito diferentes. Em qualquer caso, a interação entre essas moléculas anisotrópicas promove ordem orientacional, ou mesmo ordem posicional na fase fluida.³⁷

O tipo mais comum de molécula que pode gerar fase líquido-cristalina são as estruturadas na forma de bastão (isto é, um eixo molecular é muito maior que os outros dois).³⁸ Tais compostos são chamados cristais líquidos calamíticos, possibilitando o aparecimento de muitas fases diferentes. Uma característica importante para esses compostos é que a molécula apresente uma razoável rigidez, em alguma porção de sua extensão, para manter a forma alongada e permitir as interações que favoreçam o alinhamento molecular.³⁷ Geralmente, as substâncias que apresentam comportamento líquido-cristalino apresentam em suas moléculas dois ou mais anéis aromáticos ligados entre si diretamente ou através de grupos rígidos e polares, como grupos carboxila. Os terminais são normalmente cadeias alifáticas ou unidades globulares compactas como grupos nitro ou cloro.

Moléculas na forma de disco, chamadas cristais líquidos discóticos, que apresentam um eixo molecular muito menor do que os outros dois, também são capazes de desenvolver fase cristal líquida. Nesses materiais, a rigidez na parte

central da molécula formada por estruturas como benzeno ou trifenileno também é essencial.³⁸

Os cristais líquidos discóticos e calamíticos são também chamados de cristais líquidos termotrópicos, visto que a fase cristal líquida é estável para um determinado intervalo de temperatura. Existe um outro tipo de molécula que forma fase cristal líquida (LC) somente quando misturada com um solvente de alguma espécie. Para esses compostos, a concentração da solução é tão importante quanto a temperatura para determinar se uma fase LC é estável. Para diferenciar esses cristais líquidos dos termotrópicos, que não necessitam de solvente, estes compostos receberam a denominação de cristais líquidos liotrópicos.

Um cristal líquido liotrópico, geralmente, possui grupos hidrofóbico e hidrofílicos nas extremidades da molécula. As moléculas assim formadas, apresentando um caráter anfifílico, formam estruturas ordenadas em solventes polares e não-polares. Bons exemplos são os detergentes e os vários fosfolipídeos. Quando dissolvidos em um solvente polar, como a água, formarão estrutura organizadas, chamadas de micelas, para o caso dos detergentes, e de vesículas para o caso dos fosfolipídeos. Ambos formam estruturas em camadas, com a cadeia de hidrocarbonetos separada da água pelo grupo polar. Essas fases lamelares são de extrema importância, por exemplo, na unidade estrutural de membranas biológicas.³⁸

2.5.2 Os Tipos de Mesofases

Os cristais líquidos podem ser divididos em duas grandes categorias quanto à mesofase: termotrópicos e liotrópicos, categorias essas já abordadas anteriormente. Tais mesofases, por sua vez, podem ser subdivididas em fases esméctica, colestérica e nemática, em função das diferentes texturas ópticas, observadas em um microscópio de transmissão, com polarizadores cruzados.

Cada uma dessas fases apresenta uma direção média nas flutuações dos eixos moleculares em uma dada direção, definindo o diretor da fase (n). Qualquer flutuação térmica nesses eixos influencia o alinhamento do sistema. A avaliação deste alinhamento é definida em termos do parâmetro de ordem microscópico (S)

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle \quad (2.5)$$

sendo θ , o ângulo entre o eixo da molécula e o diretor n da fase. Quando as moléculas estão todas alinhadas, tem-se $\theta = 0$, conseqüentemente, $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1$, maximizando o valor de S .

Por outro lado, quando as moléculas se distribuem aleatoriamente, tem-se $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$, refletindo a desordem isotrópica (com $S = 0$). A Figura 2.6 descreve um alinhamento característico para uma fase nemática de cristal líquido. O parâmetro de ordem pode ser maximizado, aplicando-se campos elétricos ou magnéticos à substância.

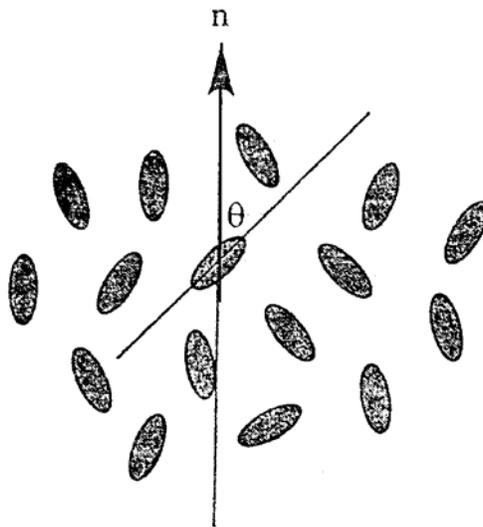


Figura 2.6: Representação esquemática mostrando o vetor diretor da fase nemática.

2.5.2.1 Fase Nemática

A fase nemática liotrópica apresenta as mesmas características orientacionais que a fase nemática termotrópica, sendo que na primeira, as micelas desempenham o papel das moléculas no cristal líquido.³⁸ Nesta fase, as micelas (ou moléculas) se agrupam paralelas umas às outras, como bastões livres para se deslocarem uns sobre os outros ao longo do seu eixo. Caracterizam-se por não apresentarem correlação posicional entre os centros de massa. A Figura 2.7 mostra uma representação de um conjunto de moléculas na fase nemática.



Figura 2.7: Representação de um conjunto de moléculas na fase nemática.

2.5.2.2 Fases Esmética e Colestérica

A mesofase esmética é mais ordenada que a fase nemática e além disso, enquanto existe apenas uma fase nemática, a fase esmética exibe polimorfismo, isto é, existem muitos diferentes tipos de fase esmética. A sua natureza lamelar, resultado da ordem orientacional e posicional das moléculas, admite muitas possibilidades de ordem dentro e entre as camadas, acarretando em diferentes tipos de mesofases esmélicas descritas na literatura.³⁸

Nesta fase, as moléculas concentram-se em camadas que se alinham umas com as outras (Figura 2.8). Mas, à medida que as moléculas perdem a ordem posicional de longo alcance, dentro destas camadas, degeneram-se, levando à formação de diferentes mesofases esmélicas, como antes relatado.

Por sua vez, a fase colestérica é termodinamicamente equivalente à fase nemática, porém, diferindo desta por apresentar particular atividade óptica, devido às moléculas quirais que a constituem. Essas moléculas giram em torno de um eixo (Figura 2.8); conseqüentemente, o cristal líquido adquire uma estrutura em hélice, apresentando um eixo helicoidal perpendicular ao eixo diretor. Nessa situação, a distância ao longo do eixo Z necessária para alcançar a mesma orientação molecular é definida como o passo da hélice. Tipicamente, este parâmetro inclui muitas camadas e é também dependente da temperatura, sendo que a elevação da mesma favorece o aumento do passo nesse tipo de mesofase.

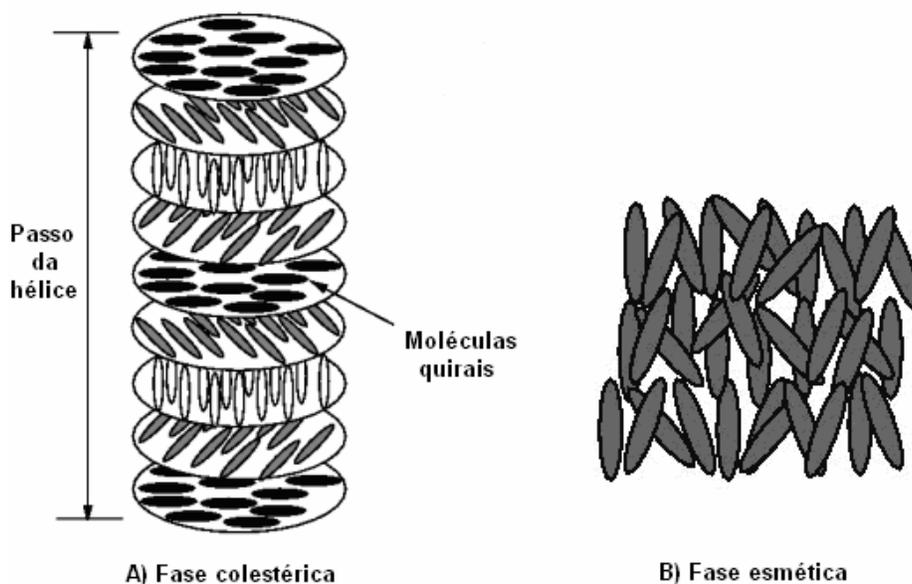


Figura 2.8: Representação esquemática das estruturas das mesofases: A) colestérica e B) esmética

2.5.3 Cristais Líquidos Poliméricos

A descoberta do primeiro polímero com propriedade líquido-cristalina (um copoliéster de ácido p-hidroxibenzóico e de tereftalato de etileno) foi anunciada no trabalho de Kutifuus e Jackson em 1976.

Os polímeros líquido cristalinos (LCPs) são uma classe de materiais que combinam as propriedades de polímeros com aquelas dos cristais líquidos. Os LCPs mostram as mesmas mesofases características de cristais líquidos comuns e ainda mantêm muitas das convenientes e versáteis propriedades dos polímeros.⁴³

No que tange à (hidroxipropil)celulose, HPC, neste mesmo ano de 1976, Werbowyj e Gray⁴⁴ descobriram, pela primeira vez, uma fase colestérica líquido-cristalina em soluções aquosas do polímero. Anos mais tarde, em 1980, o mesmo grupo de pesquisadores,⁴⁵ através de evidências ópticas, ressonância magnética nuclear e espalhamento de raios-X, concluiu que a concentração necessária de HPC para formar uma fase ordenada depende, principalmente, do solvente, e seria pouco afetada pela massa molar, tendo verificado que em água a concentração de HPC deveria ser no mínimo igual a 41% m/m.

Em um outro trabalho, Seurin⁴⁶ *et al.* estudaram o efeito da adição de um polímero flexível (poli)vinilpirrolidona a soluções mesomorfas de HPC, tendo sido determinado o diagrama de fases em água até a concentração de 80% m/m de HPC e até a temperatura de 353 K. Neste, relataram que os efeitos principais são o abaixamento da concentração na qual tem-se o início da fase anisotrópica, elevação da temperatura na qual surge turbidez, e diminuição do passo da estrutura colestérica. Sabe-se que, quanto menor o passo colestérico, mais intensa é a interação quiral.⁴⁷

O diagrama de fases da HPC em água foi também determinado por outros autores,⁴⁸⁻⁵² os quais concordam quanto à existência de uma região bifásica a baixa temperatura e concentração relativamente alta, sendo que para temperatura mais alta do que 313 K surge uma larga região bifásica bastante turva.⁵³ Além deste fato, verificou-se, em amostras fracionadas de HPC, que a concentração crítica necessária para o surgimento da fase colestérica de fato depende da massa molar, sendo igual a cerca de 30% m/m para $M_w = 209000 \text{ g mol}^{-1}$, enquanto que para $M_w = 140000 \text{ g mol}^{-1}$ a concentração crítica aumenta para 42%.

Por sua vez, Suto e Iwasawa⁵⁴ encontraram interessantes resultados ao investigarem a influência da adição de surfactantes aniônicos a soluções aquosas líquido-cristalinas de HPC. Eles observaram que os comportamentos viscosimétricos e de turbidez dos sistemas são fortemente dependentes da fase dos mesmos: na região monofásica (isotrópica e anisotrópica) ocorre aumento da transmitância e da viscosidade quando do acréscimo de surfactante; porém, na região bifásica, o comportamento mostra-se complexo. O aumento da transmitância foi relacionado a um aumento da ordem do sistema.

2.6 Referências Bibliográficas

- [1] Holmberg, K.; Kronberg, B.; Lindman, B. *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*, 2nd ed., John Wiley & Sons, England, **2003**
- [2] Moroi, Y. *Micelles: Theoretical and Applied Aspects*, Plenum Press, New York, **1992**
- [3] Hartley, G.S. *Trans. Faraday Soc.* **1935**, 31, 31
- [4] Menger, F.M. *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 111
- [5] Fendler, J.H.; Fendler, E.J. *Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems*, Academic Press, New York, **1975**, p. 31
- [6] Meier, P.J.; Stieger, B. *Annu. Rev. Physiol.* **2002**, 64, 635
- [7] Nilsson, S.; Sundelöf, L. -O.; Porsch, B. *Carbohydr. Polym.* **1995**, 28, 265
- [8] Evertsson, H. ; Nilsson, S. ; Welch, C.J. ; Sundelöf, L.-O. *Langmuir* **1998**, 14, 6403
- [9] Wang, G.; Olofsson, Gerd *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 5588
- [10] Hormnirun, P.; Sirivat, A.; Jamieson, A.M. *Polymer* **2000**, 41, 2127
- [11] Avranas, A.; Iliou, P. *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, 258, 102
- [12] Gray, G.G. *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.* **1983**, 37, 179
- [13] Dong, Y.M.; Hong, Z.Z. *Chemical Journal of Chinese Universities*, **1996**, 17, 993
- [14] Karlstrom, G. *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 4962
- [15] Saito, S. *J. Biochemistry* **1957**, 154, 21
- [16] Cabane, B. *J. Phys. Chem.* **1977**, 81, 1639
- [17] Tokiwa, F.; Tsujii, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, 46, 2684
- [18] Jones, M.N. *J. Colloid Interface Sci.* **1967**, 23, 36
- [19] François, J.; Dayantis, J.; Sabbadin, J. *Eur. Polym. J.* **1985**, 21, 165
- [20] Lange, H. *Colloid Polym. Sci.* **1971**, 243, 101

- [21] Gilanyi, T.; Wolfram, E. *Colloids Surf.* **1981**, *3*, 181
- [22] Nilsson, S. *Macromolecules* **1995**, *28*, 7837
- [23] Winnik, F.M.; Winnik, M.A.; Tazuke, S. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 594
- [24] Christoff, M.; da Silveira, N.P.; Samios, D. *Langmuir* **2001**, *17*, 2885
- [25] Norwood, D.P.; Minatti, E.; Reed, W.F. *Macromolecules* **1998**, *31*, 2957
- [26] Minatti, E.; Norwood, D.P.; Reed, W.F. *Macromolecules* **1998**, *31*, 2966
- [27] Carlsson, A.; Karlström, G.; Lindman, B.; Stenberg, O. *Colloid Polym. Sci.* **1988**, *266*, 1031
- [28] Nilsson, S.; Goldraich, M.; Lindman, B.; Talmon, Y. *Langmuir* **2000**, *16*, 6825
- [29] Lund, R.; Lauten, R.A.; Nyström, B.; Lindman, B. *Langmuir* **2001**, *17*, 8001
- [30] Miguel, M.G.; Burrows, H.D.; Formosinho, S.J.; Lindman, B. *J. Mol. Struct.* **2001**, *563-564*, 89
- [31] Bó, A.D.; Schweitzer, B.; Felipe, A.C.; Zanette, D.; Lindman, B. *Colloids Surf. A* **2005**, *256*, 171
- [32] Schillen, K.; Anghel, D.F.; Miguel, M.G.; Lindman, B. *Langmuir* **2000**, *16*, 10528
- [33] Ivanova, R.; Alexandridis, P.; Lindman, B. *Colloids Surf. A* **2001**, *183-185*, 41
- [34] Small, D.M. In *The Bile Salts* Nair, P.P.; Kritchevsky D. eds. Plenum Press, New York, **1971**, pp. 249-256
- [35] Zana, R.; Guveli, D. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 1687
- [36] de Gennes, P.G. *Scaling Concepts in Polymer Physics*; 4th Edition; Cornell University Press, USA, **1991**
- [37] Collings, P.J.; *Liquid Crystal, Nature's Delicate of Matter*, Taylor & Francis: London, **1995**.
- [38] Collings, P.J.; Hird, M. *Introduction to Liquid Crystals*; Taylor & Francis: London, **1997**.
- [39] Steymeyer, H. *Topics in Physical Chemistry. Liquid Crystals*; Guest Ed., **1995**.
- [40] Reinitzer, F. *Monatsch. Chem.* **1888**, *9*, 421.
- [41] Friedel, G. *Ann. Phys.* **1922**, *18*, 273.
- [42] Lehmann, O.Z. *Phys. Chem. Verwandtschaftsch*, **1889**, *4*, 462
- [43] Blumenstain, A.; *Polymeric Liquid Crystals*; Plenum Press, New York, **1985**
- [44] Werbowyj, R.S.; Gray, D.G., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1976**, *34*, 97
- [45] Werbowyj, R.S.; Gray, D.G. *Macromolecules* **1980**, *13*, 69
- [46] Seurin, M.J., Gilli, J.M., Sixou, P. *Eur. Polym. J.* **1983**, *19*, 683
- [47] Dong, X.M., Kimura, T., Revol, J-F, Gray, D. *Langmuir* **1996**, *12*, 2076
- [48] Conio, G.; Bianchi, E.; Ciferri, A.; Tealdi, A.; Aden, M.A. *Macromolecules* **1983**, *16*, 1264
- [49] Fortin, S.; Charlet, G. *Macromolecules* **1989**, *22*, 2286
- [50] Robitaille, L.; Turcotte, N.; Fortin, S.; Charlet, G. *Macromolecules* **1991**, *24*, 2413
- [51] Larez, C.; Crescenzi, V.; Ciferri A. *Macromolecules* **1995**, *28*, 5280
- [52] Guido, S. *Macromolecules* **1995**, *28*, 4530
- [53] Marsano, E; Bianchi, E.; Gagliardi, S.; Ghioni, F. *Polymer* **2000**, *41*, 533
- [54] Suto, S.; Iwasawa, I. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1993**, *31*, 1599

3. FUNDAMENTOS

3.1 Fluorimetria

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 (\vec{E}) e o campo magnético (\vec{H}), propagando-se pelo espaço perpendicularmente entre si¹ (Figura 3.1). As magnitudes de E e H , em qualquer ponto do espaço, variam em função do tempo, atingindo desde valores positivos (atração) a valores negativos (repulsão). Se a magnitude de E (ou H) fosse medida enquanto a onda passa, encontrar-se-iam 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*.¹

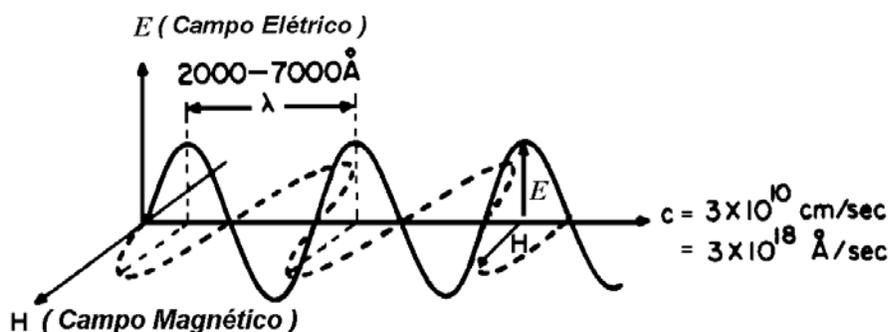


Figura 3.1: Representação de uma onda eletromagnética. O campo elétrico (\vec{E}) encontra-se no plano da página e o campo magnético (\vec{H}), perpendicular à mesma. Na figura, λ representa o comprimento de onda.

Como um dipolo elétrico oscilante, a onda de luz gera um campo de forças \vec{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.¹

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

Aqui, ΔE corresponde à diferença de energia entre dois estados eletrônicos de uma molécula, h é a constante de Planck e ν , 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 $10^{15} - 10^{16} \text{ s}^{-1}$. 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 F exercida em um elétron dessa molécula é dada por:

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

O termo $(e E)$ corresponde à força elétrica, sendo e a carga do elétron e E , o campo elétrico; por sua vez, $(e/c)[H v]$ representa a força magnética, no qual H é o próprio campo magnético, 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 $(e E)$, em geral, é consideravelmente superior a de $(e/c)[H v]$, 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 experimentam 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.¹

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.¹ Este processo pode ser melhor visualizado na Figura 3.2.

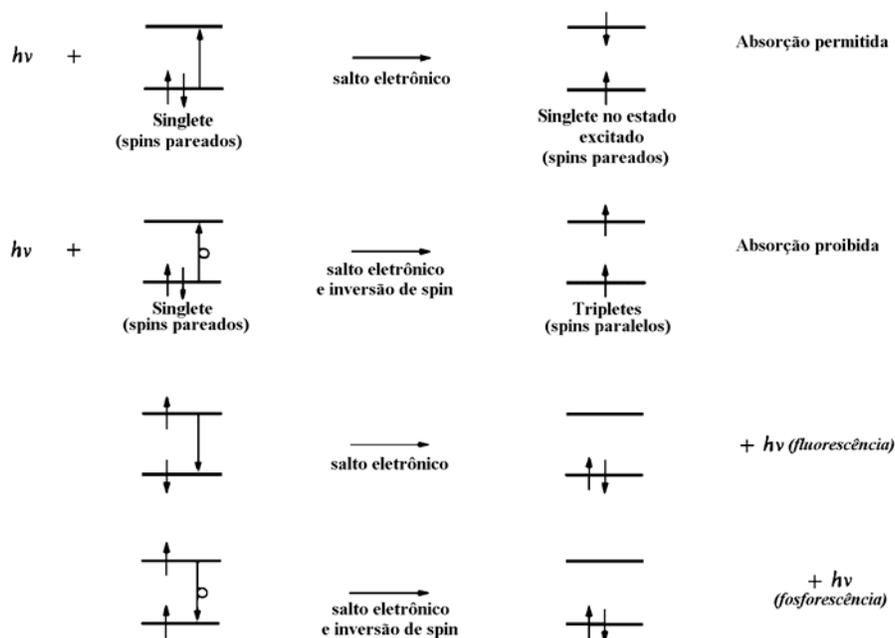


Figura 3.2: Descrição dos níveis energéticos dos orbitais para emissão e absorção. As setas cortadas pelos níveis energéticos representam os elétrons. A direção das setas representa a orientação de *spin* do elétron.

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 se encontram pareados, pois ocupam diferentes orbitais. De acordo com a regra de Hund,² o estado no qual o átomo possui os *spins* paralelos apresenta menor energia daquele nos quais 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* não paralelos, o momento angular de *spin* resultante é diferente de zero, originando um estado denominado *estado triplete*.

Estes estados podem ser previstos, aplicando-se a regra de multiplicidade,¹ 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 1, um estado singlete. Para elétrons não pareados, define-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 fixa¹ (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, destacam-se:

1. Absorção singlete-singlete: ($S_0 + h\nu \rightarrow S_1$), caracterizada experimentalmente por um coeficiente de extinção $\varepsilon(S_0 \rightarrow S_1)$;
2. Absorção singlete-triplete: ($S_0 + h\nu \rightarrow T_1$), caracterizada experimentalmente por um coeficiente de extinção $\varepsilon(S_0 \rightarrow T_1)$;

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} ;

7. Os cruzamentos entre sistemas entre os estados triplete e fundamental (como $T_1 \rightarrow S_0 + \text{calor}$), caracterizados por uma constante k_{TS} .

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 multiplicidades (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 (8) S_1 ou em (9) T_1 , sendo tais reações caracterizadas por constantes k_R^S e k_R^T , respectivamente. Os processos fotoquímicos são relativamente muito menos freqüentes do que os processos fotofísicos.

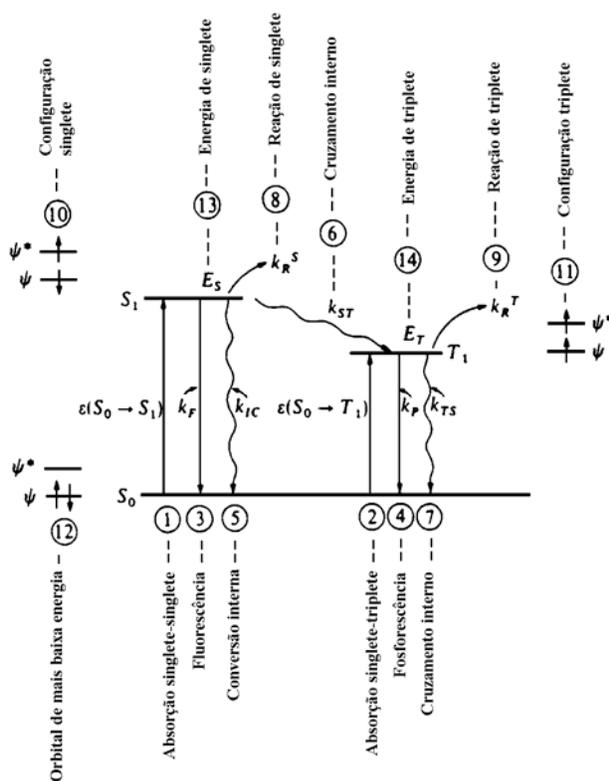


Figura 3.3: Diagrama dos estados de energia.

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:³ as linhas de ressonância, que resultam de comprimentos de onda idênticos aos de excitação; e aquelas denominadas de deslocamento de Stokes, que resultam 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 (λ 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.³ Entre essas moléculas, destaca-se o pireno, como será visto 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⁻¹. Ele apresenta uma característica de fluorescência relevante em função do efeito Ham:⁴ a dependência linear da razão⁵ entre as intensidades das bandas de emissão I ($S_1^{\nu=0} \rightarrow S_0^{\nu=0}$) e III ($S_1^{\nu=0} \rightarrow S_0^{\nu=1}$) 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.⁶ 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_1/I_3).

Na prática, observa-se que tal razão apresenta como faixa de valores típicos $\approx 1,9$ para a água (solventes polares) e $\approx 0,6$ para cicloexano (hidrocarbonetos). A Figura 3.4 apresenta os espectros do pireno em meio polar (H₂O) e meio apolar (cicloexano), aqui denotado como (CHX).

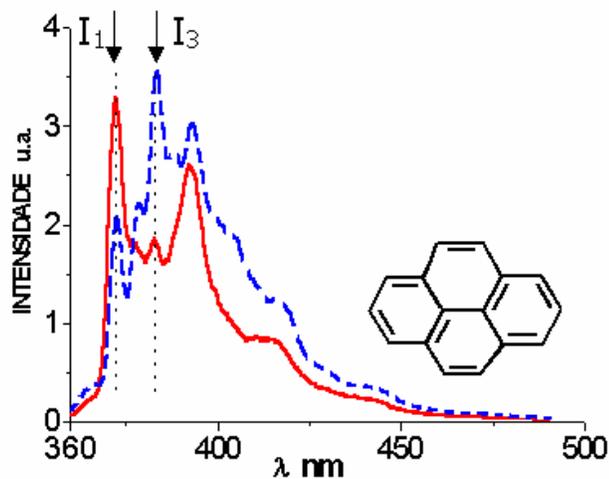


Figura 3.4: Espectro do pireno em meio apolar ($I_1/I_3 \approx 0,6$, linha pontilhada) e em meio polar ($I_1/I_3 \approx 1,9$, linha cheia). Está representada também a molécula do pireno.

3.2 Condutometria

3.2.1 Introdução

A condutividade elétrica é uma propriedade inerente à maioria das substâncias e varia desde materiais extremamente dotados de alta condutividade (metais) a aqueles cuja propriedade em questão é praticamente desprezível a temperatura ambiente. Entre esses dois extremos, encontram-se as soluções aquosas, como a água do mar, por exemplo. Em metais, a corrente elétrica se origina do movimento dos elétrons livres (nuvem eletrônica); por sua vez, em água, a corrente elétrica provém dos íons (ou carreadores de carga) em solução. Em ambos os casos, a condutividade é determinada pelo número de entidades carregadas, (elétrons ou íons), suas velocidades, bem como a densidade de carga de cada espécie. Assim, para soluções aquosas, em geral, quanto maior a concentração da espécie carregada, maior será a condutividade da solução. Particularmente, para soluções aquosas de sais, isso é verdade até certo limite de concentração. Após, a

solução torna-se “saturada” de íons, restringindo o movimento dos mesmos na solução, levando a uma diminuição da condutividade com o aumento da concentração.⁷

Um ponto determinante na condutividade é o fato de que algumas espécies se ionizam mais facilmente do que outras, resultando em soluções mais condutoras. A temperatura é outro fator importante a ser considerado. Um aumento da mesma leva a uma diminuição da viscosidade da água, elevando o movimento dos íons. Tendo em vista que estes apresentam tamanhos diferentes, e carregam consigo diferentes quantidades de água ao se movimentarem pela solução, o efeito da temperatura é particular para cada íon. Tipicamente, a condutividade varia 1-3% por grau centígrado.⁷

Assim, a compreensão do movimento molecular de várias espécies pode ser obtida pela análise de íons em solução através da aplicação de uma diferença de potencial entre dois eletrodos imersos na amostra. O estudo do transporte de cargas através de soluções eletrolíticas pode ajudar no entendimento dos eventos que ali ocorrem e, em alguns casos, possibilitam a extrapolação das conclusões a espécies moleculares, isto é, neutras.

3.2.2 Condutância Eletrolítica

3.2.2.1 Definições e Unidades

De acordo com a Lei de Ohm, a corrente elétrica i , que flui através de um condutor, é diretamente proporcional à voltagem aplicada (V) e inversamente proporcional à resistência, R , no condutor.⁸ As respectivas unidades definidas para essas quantidades são ampère, volt e ohm, respectivamente.

$$i = \frac{V}{R} \quad (3.4)$$

A resistência R de um material não depende unicamente de suas propriedades intrínsecas, mas também da quantidade e forma da amostra. Se o material possuir uma seção transversal uniforme de área a (em cm^2) e comprimento l (em cm), a resistência longitudinal é fornecida por:

$$R = \rho \frac{l}{a} \quad (3.5)$$

na qual ρ é uma propriedade intrínseca do material, a resistência específica. A grandeza inversa da resistência é a condutância (G); e a grandeza inversa da resistência específica é a condutividade específica (κ).

A condutividade específica, expressa em Siemens m^{-1} (no Sistema Internacional), de uma solução eletrolítica depende apenas dos íons presentes e, portanto, varia com a sua concentração. No intuito de focar a atenção para a natureza iônica da solução, a grandeza condutância molar (Λ) será utilizada. Ela refere-se a um dado eletrólito, e pode ser definida como a condutância de uma camada de solução apresentando 1 cm de comprimento e uma seção transversal uniforme contendo um mol do soluto. Relaciona-se com a condutividade específica através da equação:

$$\Lambda = 1000 \kappa / C \quad (3.6)$$

na qual C é a concentração em equivalente-grama por litro de solução.

A condutância molar de um eletrólito (sal, ácido ou base) varia com a concentração em um dado solvente a uma específica temperatura e pressão. Isto ocorre em parte devido a mudanças no número de espécies condutoras (íons), bem como a mudanças na mobilidade iônica.⁸

A mobilidade iônica é definida como a velocidade líquida dos íons na direção do potencial elétrico por unidade do campo (1 volt/cm). Em soluções aquosas, assim como em muitos solventes orgânicos, a condutância molar dos eletrólitos diminui com o aumento da concentração. Uma explicação para esse fenômeno envolve a consideração de vários pontos teóricos.⁸

3.2.3 Os Efeitos Eletroforético e de Relaxação

Arrhenius propôs a clássica teoria de ionização e dissociação iônica em 1883. Ele assumiu que o decréscimo da condutância molar de um eletrólito com o aumento de sua concentração era devido a uma diminuição na proporção das espécies condutoras, embora suas mobilidades permanecessem inalteradas. Esta teoria foi relativamente bem aceita para eletrólitos fracos, como ácido acético em água, mas não para eletrólitos como sais, ácidos e bases fortes. A dificuldade consistia em assumir que a mobilidade iônica era independente da concentração.⁸

Milner elaborou um modelo matemático quantitativo que levou em consideração as interações iônicas e forças eletrostáticas das espécies. No entanto, este modelo apresentava sérias dificuldades matemáticas. Por sua vez, Debye e Hückel formularam uma teoria para atrações interiônicas, a qual foi aprimorada mais tarde por Onsager.⁸

Na teoria da atração interiônica de eletrólitos, as propriedades da solução são consideradas como um balanço entre forças eletrostáticas e movimentos térmicos. Enquanto as forças eletrostáticas tendem a propiciar aos íons um ordenamento espacial definido, os movimentos térmicos levam a uma distribuição aleatória das espécies. Através dessas idéias, foi possível o entendimento da variação na mobilidade dos íons em solução, bem como de suas propriedades termodinâmicas com mudanças na concentração. Assim, a variação da condutância equivalente de soluções eletrolíticas (fortes ou fracas) pôde ser satisfatoriamente explicada.⁸

Como resultado de forças eletrostáticas e movimentos térmicos, certo íon em solução, um cátion, por exemplo, poderá apresentar a sua volta mais íons negativos do que se a distribuição fosse puramente aleatória. Isto é conhecido como atmosfera iônica do íon em questão. Sob o ponto de vista termodinâmico, a presença de tal atmosfera conduz à formação de dois efeitos, ambos levando à redução dos coeficientes de atividade dos íons: os efeitos eletroforético e de relaxação.⁸

Quando um potencial elétrico é aplicado, a atmosfera iônica, a qual apresenta uma carga líquida igual, porém de sinal oposto ao do íon central, tende a mover-se, juntamente com as moléculas de solvente nela associadas, em um sentido oposto ao referido íon central. Este fenômeno produz um retardo do íon que, de fato, move-se contra uma corrente de moléculas de solvente. Devido à analogia com o efeito de retardo do solvente no que tange ao movimento de partículas coloidais em um campo elétrico, o referido fenômeno é chamado de efeito eletroforético.⁸

Por sua vez, quando não há um campo elétrico externo aplicado à solução, a atmosfera iônica apresenta-se completamente simétrica em relação ao seu centro de gravidade, i.e., seu íon central. Se, entretanto, o íon é forçado a mover-se em função de um campo elétrico externo, a atmosfera iônica deve também mover-se para se ajustar a essa nova situação. Isso ocorre rapidamente (durante certo tempo de relaxação), mas não instantaneamente, ocasionando uma distorção na atmosfera iônica, cujo centro de gravidade é deslocado em relação à posição do íon central. Este fato leva à produção de uma força eletrostática de retardo a qual, de forma semelhante ao efeito eletroforético, torna o movimento do íon mais lento. Este fenômeno é denominado efeito do tempo de relaxação.⁸

3.2.4 Medida da Condutividade Específica

Como já mencionado, a condutividade específica (κ) de um material é característica desse material, ou seja, uma substância, a uma dada temperatura sempre apresentará a mesma condutividade específica. A condutância (G) de uma amostra, água, por exemplo, depende de como a medida é realizada – tamanho da amostra, distância dos eletrodos, etc. É definida como o inverso da resistência (em ohms), medida entre as faces opostas de um cubo de 1 cm de aresta a uma específica temperatura (Figura 3.5). Sua unidade é *Siemens*, outrora chamada de *mho*. Como as medidas fornecem os valores da condutância, vários artifícios são utilizados no intuito de converter o valor medido em condutividade. Assim, os

resultados podem ser comparados a partir de diferentes experimentos. Isto pode ser feito, por exemplo, medindo-se a constante da célula (K), utilizando-se uma solução de concentração conhecida.⁷ Tem-se, portanto:

$$G \times K = \kappa \quad (3.7)$$

Por sua vez, a constante da célula, que está relacionada às características físicas da mesma, pode ser definida por:

$$K = \frac{l}{A} \quad (3.8)$$

na qual l corresponde à distância entre dois eletrodos planos e paralelos entre si; e A , à área desses eletrodos. Na prática, os condutivímetros fazem a conversão da condutância para a condutividade automaticamente. A partir das equações 3.7 e 3.8 chega-se à unidade da condutividade, *Siemens m⁻¹* (no Sistema Internacional).

No que concerne à medida propriamente dita, o processo de avaliação da condutividade de uma solução é relativamente simples: dois eletrodos são submersos na solução e, então, uma voltagem (V) é aplicada, resultando uma corrente elétrica (i) que é medida.

$$G = \frac{i}{V} \quad (3.9)$$

Assim, o condutivímetro fornece a medida da condutividade da solução por uma medida indireta, a medida da condutância.

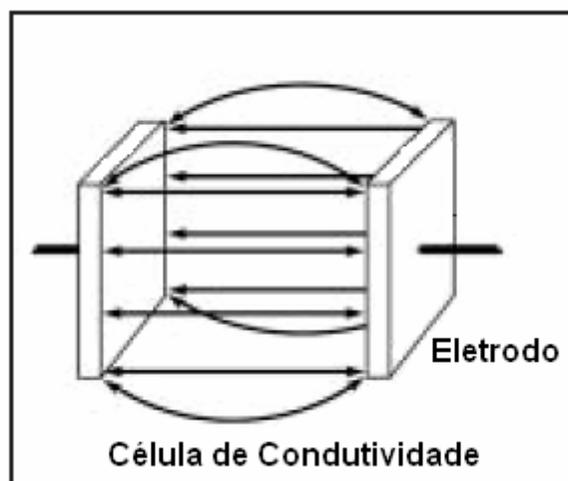


Figura 3.5: Representação esquemática de uma célula de condutividade. As flechas representam a aplicação de uma diferença de potencial (ddp) entre os eletrodos.

3.2.5 Condutividade dos Sistemas

As propriedades condutoras dos sistemas aqui estudados devem-se à presença dos surfactantes na solução. Quando em concentração abaixo da CMC, os surfactantes comportam-se como eletrólitos, isto é, encontram-se dissociados (total ou parcialmente). O perfil da curva condutividade específica *versus* concentração do surfactante nesta condição está representado na Figura 3.6 até a [surfactante] = $4 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Após essa concentração, a variação da declividade no gráfico é indicativo da formação de micelas (CMC, indicada pela seta), caracterizada pela diminuição da condutividade, em função da redução dos transportadores de carga elétrica na solução, bem como dos efeitos eletroforético e relaxação, vistos anteriormente.

Uma outra informação que pode ser obtida através da análise de curvas como a da Figura 3.6 é o grau de ionização, α , das micelas, ou seja, a fração de contra-íons não associados às mesmas.⁹ Assim, o grau de ionização pode ser estimado a partir da razão entre as declividades formadas pelos segmentos posterior e anterior à CMC, m/n .

No presente trabalho, a propriedade da condutividade elétrica das soluções aquosas dos polímeros na presença de surfactantes foi utilizada no intuito de determinar as concentrações críticas (CMC e CAC), estimar o valor de α , bem como calcular os parâmetros termodinâmicos dos sistemas.

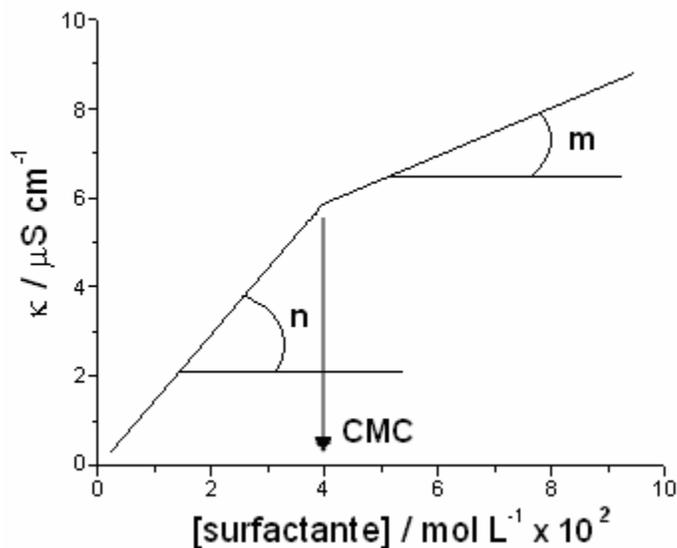


Figura 3.6: Curva típica de um experimento de condutividade.

3.3 Viscosimetria de Soluções Poliméricas

3.3.1 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.¹⁰ 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.¹⁰

3.3.2 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,¹⁰ como mostrado na Figura 3.7. 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 se denomina escoamento laminar. A variação da deformação (γ) 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 (η) de um fluido.

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (3.10)$$

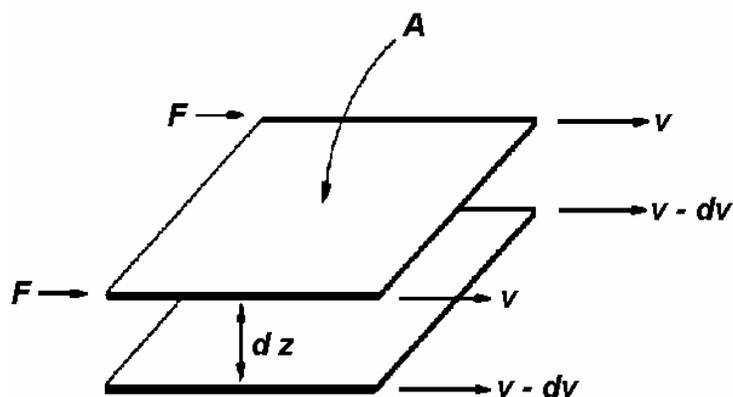


Figura 3.7: Representação simples do comportamento do escoamento de um fluido, quando da aplicação de uma força tangencial F , sobre uma das camadas adjacentes e paralelas ao mesmo.

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 $10 \text{ P} = 1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$. As grandezas e terminologia utilizadas estão resumidas na Tabela 3.1, na qual η_0 corresponde à viscosidade do solvente puro e η , 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^a</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	$[\eta] = (\eta_{red})_{c \rightarrow 0} = (\eta_{inh})_{c \rightarrow 0}$

^a International Union of Pure Applied Chemistry

A terminologia proposta pela IUPAC¹¹ teve o intuito de eliminar as inconsistências associadas aos nomes comuns. Todavia, esta nova terminologia é pouca utilizada no meio científico.

3.3.3 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, geralmente 1 a 2% por grau Kelvin. Sendo assim, o controle de temperatura ideal deve ser $\pm 0,01$ K ou melhor.

3.3.4 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. 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 3.8, tem-se dois exemplos de viscosímetros do tipo 1, (a) e (b), e um exemplo do tipo 2, (c).

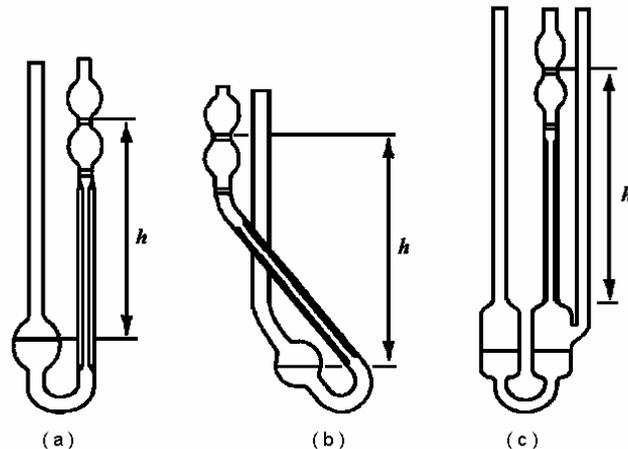


Figura 3.8: Tipos de viscosímetros capilar: (a) de Ostwald, (b) de Cannon-Fenske e (c) de Ubbelohde

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 esteja 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 esco

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.

3.3.5 Tratamento Teórico do escoamento em um Tubo Capilar

Sob condições de escoamento laminar Newtoniano,¹² o volume V do líquido o qual escoar 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 à viscosidade do líquido pela equação de Poiseuille:¹³

$$\frac{V}{t} = \frac{\pi r^4 P}{8 \eta l} \quad (3.11)$$

O perfil da velocidade radial correspondente à equação anterior é parabólico, 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.

$$\dot{\gamma}_{\max} = \frac{4}{\pi r^3} \left(\frac{V}{t} \right) \quad (3.12)$$

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

$$\bar{\dot{\gamma}} = \frac{8}{3 \pi r^3} \left(\frac{V}{t} \right) \quad (3.13)$$

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

$$P = \langle h \rangle \rho g \quad (3.14)$$

na qual $\langle h \rangle$ representa a pressão média entre as extremidades do tubo capilar, ρ é a densidade do líquido e g , a aceleração da gravidade. Desse modo, a equação (3.11) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\eta = \frac{\pi r^4 \langle h \rangle \rho g t}{8 V l} \quad (3.15)$$

Na equação (3.15), 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:¹⁴

- 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.

3.3.6 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. O principal parâmetro aqui empregado é a relação entre a viscosidade da solução e do solvente puro: a viscosidade relativa, η/η_0 (adimensional). Através de medidas em um viscosímetro capilar, η/η_0 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, ρ_{sol} e ρ_0 .

$$\eta / \eta_0 = \frac{\eta_{sol}}{\eta_0} = \frac{\rho_{sol} \cdot t_{sol}}{\rho_0 \cdot t_0} \quad (3.16)$$

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

$$\eta / \eta_0 = \frac{\eta_{sol}}{\eta_0} = \frac{t_{sol}}{t_0} \quad (3.17)$$

3.4 Espalhamento de Luz (LS)

3.4.1 Introdução

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.^{15,16} Face ao seu constante desenvolvimento, o espalhamento de luz estabelece-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, Tyndall¹⁷ publicou resultados, a partir de seus estudos experimentais, sobre espalhamento e polarização de soluções aquosas de partículas coloidais. Em 1881, Rayleigh¹⁸ 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, Rayleigh¹⁹ 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, Rayleigh²⁰⁻²² 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. Debye²³ 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. Mie²⁴ e, independentemente, Debye^{25,26} resolveram este problema, tal que estudos envolvendo a dependência angular e a polarização da luz espalhada são rotineiramente utilizados para a análise da forma e tamanho de partículas grandes.

Smoluchowsk²⁷ e Einstein²⁸ também contribuíram para o desenvolvimento da teoria sobre a luz espalhada. Embora Rayleigh tenha desenvolvido uma teoria sobre o tema para gases, logo se constatou 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 esta questão, 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, tendo desenvolvido o LS como um método para determinar a massa molecular, tamanho, forma e interações de macromoléculas em solução.²⁹ 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, Pecora³⁰ 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 computada.

Em duas obras editadas por Wyn Brown,^{31,32} destacam-se a descrição das formas de tratamento de funções de correlação multi-exponenciais. 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.

3.4.2 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, α , é conhecida como polarizabilidade da partícula.³³

$$\vec{p} = \alpha \vec{E} \quad (3.18)$$

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 λ será expressa por:

$$I_s = \frac{4\pi^2 M^2 (\sin^2 \phi) (dn/dc)^2 I_o}{N_A^2 \lambda_o^4 R_o^2} \quad (3.19)$$

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; λ_o , o comprimento de onda da luz incidente no vácuo e R_o , a distância entre o ponto espalhante e o observador. O ângulo ϕ 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 relacionado às dimensões

do objeto observado. Na Figura 3.9, tem-se a relação entre o vetor de espalhamento e L , a maior porção do objeto observável.

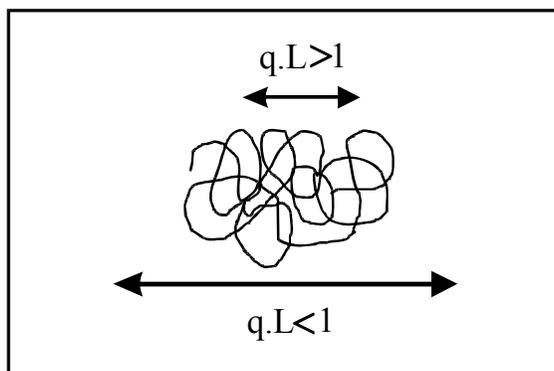


Figura 3.9: Relação entre o vetor de espalhamento (\vec{q}) e a dimensão máxima do objeto observável (L).

Quando $\vec{q}L > 1$, a radiação espalhada contém informações sobre os segmentos internos da macromolécula. Em contrapartida, se $\vec{q}L < 1$ as informações obtidas através da radiação espalhada provêm 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 3.10 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 θ .

$$\vec{q} = \vec{k}_e - \vec{k}_t \quad (3.20)$$

Na equação (3.20), \vec{k}_e e \vec{k}_t são os vetores de onda da luz espalhada e transmitida, respectivamente, com magnitudes $2\pi n/\lambda_e$ e $2\pi n/\lambda_t$, sendo λ_e e λ_t 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:

$$|\vec{k}_e| \cong |\vec{k}_t| \quad (3.21)$$

Dessa forma, o vetor de espalhamento pode ser calculado, utilizando-se a lei dos cossenos,³⁴ resultando:

$$\vec{q} = 2k_e \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) = \frac{4\pi n_o}{\lambda_e} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (3.22)$$

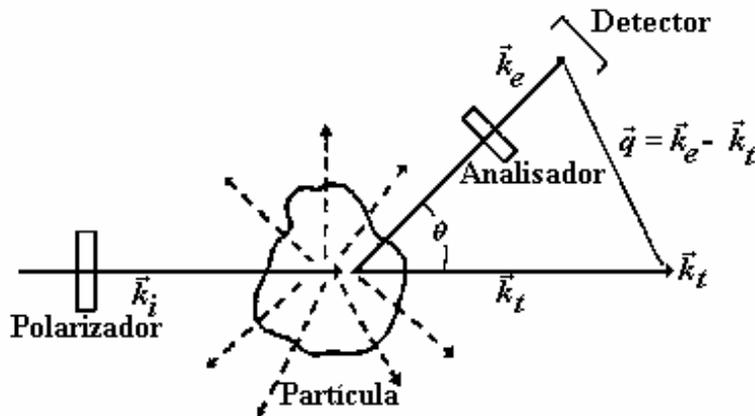


Figura 3.10: Geometria de espalhamento em um experimento de espalhamento de luz. A subtração vetorial de k_e (feixe espalhado) e k_t (feixe transmitido) é igual ao vetor de espalhamento, q . Na figura, k_i representa o feixe incidente.

3.4.3 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 (\overline{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 λ 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 o solvente.³⁵

A teoria de espalhamento de líquidos puros e de soluções macromoleculares tem suas origens nos trabalhos de Debye,²³ Smoluchowski,²⁷ e Einstein²⁸ e é conhecida como Teoria das Flutuações. Segundo esta teoria, a luz espalhada é proveniente de flutuações da polarizabilidade, α , do meio espalhante. Em fluidos simples, pequenas flutuações de α 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:

$$\frac{i_\theta}{I_o} \sim c \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 \left(\frac{\delta u}{\delta c} \right)_{T,P}^{-1}, \quad (3.23)$$

sendo i_θ , 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 $(\delta u/\delta c)_{T,P} = (\delta \pi/\delta c)_{T,P}$, aplicando-se a expansão virial da pressão osmótica,³³ obtém-se:

$$\frac{i_\theta}{I_o} \sim c \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 (M^{-1} + 2A_2c + 3A_3c^2 + \dots)^{-1} \quad (3.24)$$

que equivale a

$$\frac{Kc}{R_{\theta}} = \frac{1}{M} + 2A_2c + 3A_3c^2 + \dots, \quad (3.25)$$

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

$$K = \frac{4\pi^2 n_o^2 (dn/dc)^2}{(N_A \lambda_o^4)}. \quad (3.26)$$

Na equação (3.26), n_o é o índice de refração do solvente; λ_o , o comprimento de onda do feixe incidente no vácuo e R_{θ} , 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_{θ} é dado por:

$$R_{\theta} = \frac{r^2 i_{\theta}}{I_o} \quad (3.27)$$

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:

$$R_{\theta} = \frac{i_{solução} - i_{solvente}}{i_{padrão}} \cdot R_{\theta \text{ padrão}}, \quad (3.28)$$

para a qual $R_{\theta \text{ padrão}}$ é encontrado na literatura para luz incidente não-polarizada ou verticalmente polarizada, a 90° , para diversos comprimentos de onda de luz incidente.³⁶

A equação (3.25) é a relação básica para a determinação da massa molecular. Para sistemas polidispersos, a massa molecular ponderal média é expressa pela relação:

$$\frac{R_{\theta}}{K} = \sum c_i \cdot M_i \quad (3.29)$$

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

$$\frac{R_\theta}{K} = \frac{\sum c_i M_i}{\sum c_i} = \overline{M}_w \quad (3.30)$$

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.³⁷

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

$$S(q) = \sum_i^x \sum_j^x \langle \exp(iqr_{ij}) \rangle \quad (3.31)$$

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.

$$P(q) = \frac{S(q)}{S(0)} = \frac{1}{N^2} \sum_i^N \sum_j^N \langle \exp(iqr_{ij}) \rangle, \quad (3.32)$$

sendo N o número de elementos espalhantes por molécula.

Inserindo-se $P(q)$ na equação (3.25), tem-se para sistemas polidispersos:

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{\overline{M}_w \cdot P_z(q)} + 2A_2c + 3A_3c + \dots, \quad (3.33)$$

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

$$P_z(q) = \frac{\sum m_i M_i P_i(q)}{\sum m_i M_i} \quad (3.34)$$

Na equação (3.34), 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:

$$P_z(q) = 1 - \frac{1}{3} q^2 \langle R_g^2 \rangle_z + \dots, \quad (3.35)$$

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.

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum |S_i|^2, \quad (3.36)$$

com

$$\langle R_g^2 \rangle_z = \frac{\sum m_i M_i \langle R_g^2 \rangle_i}{\sum m_i M_i} \quad (3.37)$$

S_i , na equação (3.36), corresponde à distância do segmento i ao centro de massa. Combinando-se a equação (3.30) com a equação (3.31), tem-se a famosa relação de Zimm²⁹

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{\bar{M}_w} \left(1 + \frac{1}{3} q^2 \langle R_g^2 \rangle_z + \dots \right) + 2A_2 c + 3A_3 c^2 + \dots \quad (3.38)$$

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,³⁸ bem como na caracterização de tais sistemas.³⁹

3.4.4 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.³³

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 (Γ), a qual pode ser relacionada ao coeficiente de difusão translacional (D).³³

3.4.4.1 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 temporal⁴⁰ (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 $w(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N)$. 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 3.11.

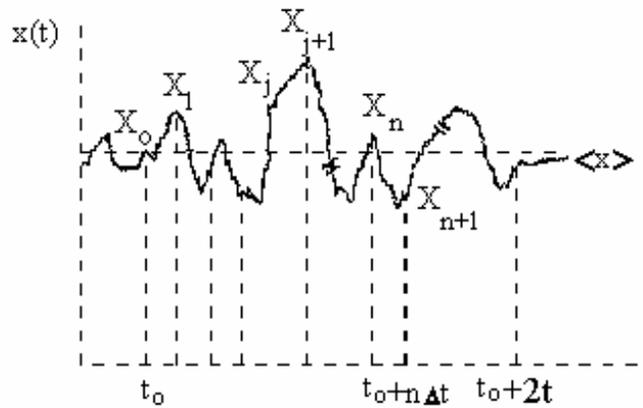


Figura 3.11: Típica função de amostragem de um processo aleatório de parâmetros contínuos, no qual a propriedade $x(t)$ flutua no tempo à medida que as moléculas movem-se no fluido. Aqui, $t_n = n\Delta t$ e x_n é o valor de x a $t_0 + n\Delta t$.

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

$$\bar{I}(r, t) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{t_0}^{t_0+2T} I(r, t) dt \quad (3.39)$$

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:

$$\langle I \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T I(r, t) dt \quad (3.40)$$

Na equação (3.40), $\langle I \rangle$ 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:

$$g_2(\tau) = \langle I(t)J(t+\tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T I(t)J(t+\tau) dt \quad (3.41)$$

$I(t)$ 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,⁴⁰ para soluções diluídas:

$$g_2(\tau) = 1 + \beta [g_1(\tau)]^2, \quad (3.42)$$

sendo β o fator de coerência óptica. O termo $[g_2(\tau) - 1]$ também é denominado de função de correlação reduzida da intensidade. Na equação (3.42), τ 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 3.41) 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 apenas da diferença de tempo e não dos valores particulares de t_i e t_j .

Para um processo invariante no tempo, a função de autocorrelação é independente de t .

$$g_2(\tau) = \langle I(t)I(t+\tau) \rangle = \langle I(0)I(\tau) \rangle \quad (3.43)$$

A função de autocorrelação de uma propriedade não periódica x decai do seu valor inicial $\langle |I(t)|^2 \rangle$ quando τ tende a zero e transforma-se em $\langle I(t) \rangle^2$ quando τ tende ao infinito. A Figura 3.12 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 Δt , 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 (3.40) e (3.41) podem ser aproximadas como:

$$\langle I \rangle \cong \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{2N} \sum_{j=1}^{2N} I_j, \quad (3.44)$$

ou

$$g_2(\tau) = \langle I(0)I(\tau) \rangle \cong \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{2N} \sum_{j=1}^{2N} I_j I_{j+n} \quad (3.45)$$

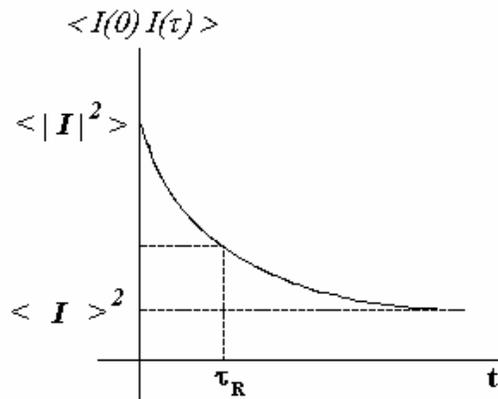


Figura 3.12: Função de correlação temporal, sendo τ_R ao tempo de decaimento característico para I.

3.4.4.2 O Correlador

O correlador é o dispositivo pelo qual uma função de correlação é obtida a partir de um sinal elétrico.³³ 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 chega ao correlador é computado por um contador-registrador de deslocamento (Figura 3.13). Os pulsos estão representados como $n_0, n_1, n_2, n_3, \dots$

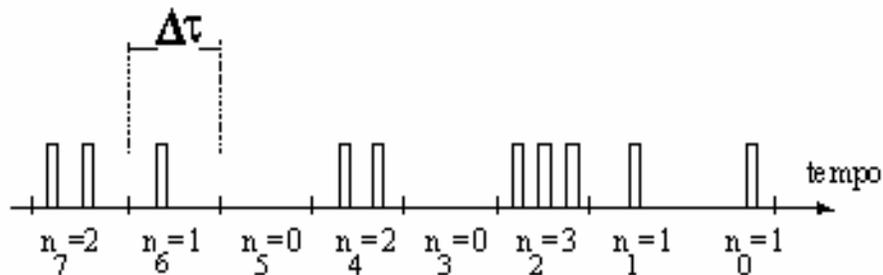


Figura 3.13: Seqüência de pulsos processados por um correlador. As linhas representam o tempo amostral que divide o tempo total em incrementos de $\Delta\tau$.

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 3.13, 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:

$$C(j\Delta\tau) = n_0n_j + n_1n_{j+1} + n_2n_{j+2} = \sum_{i=0}^{N-1} n_j n_{i+j} \quad (3.46)$$

Quando a variação do valor da função no tempo $\Delta\tau$ é pequena, a equação (3.46) 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.

3.4.4.3 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,⁴¹ $I_x(\omega)$:

$$I_x(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle x(t)x(t+\tau) \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (3.47)$$

A partir do espectro de distribuição de frequência, pode-se ter acesso ao valor da taxa de relaxação (Γ) para sistemas monodispersos, que consiste na meia largura a meia altura deste espectro (Figura 3.14), através de uma aproximação do tipo lorenziana.

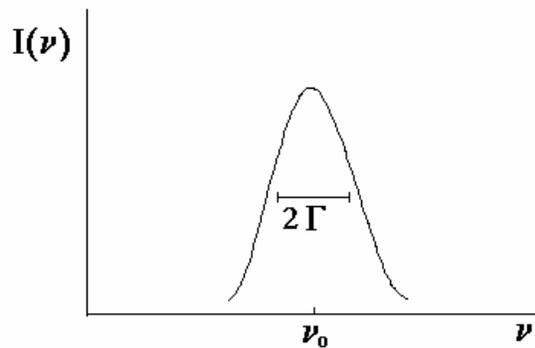


Figura 3.14: Espectro da luz espalhada.

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 Γ :

$$G(\tau) = A_0 + A e^{-\Gamma \tau} \quad (3.48)$$

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:

$$G(\tau) = A_1 e^{-\Gamma_1 \tau} + A_2 e^{-\Gamma_2 \tau} + \dots + A_n e^{-\Gamma_n \tau} \quad (3.49)$$

sendo A_1, A_2, A_n as amplitudes relativas de cada modo dinâmico. Ajustes de duas exponenciais têm sido recentemente utilizados.^{42,43}

Uma vez obtido o valor de Γ , o valor do coeficiente de difusão translacional (D) pode ser calculado através da relação³³

$$\Gamma = D \cdot q^2 \quad (3.50)$$

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-Einstein³³ e desde que se conheça a viscosidade do solvente, η_0 , e a temperatura T na qual é realizada a medida. Assim, D_0 pode ser obtido através de:

$$D_0 = \frac{k_B T}{6 \pi \eta_0 R_h} \quad (3.51)$$

Na equação (3.51), k_B corresponde à constante de Boltzmann.

3.5 Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo (SAXS)

3.5.1 Introdução

A técnica envolvendo raios-X empregada para o estudo da matéria condensada utiliza raios de alta energia com comprimento de onda, $\lambda \approx 1,5 \text{ \AA}$, comparável às dimensões atômicas. A radiação interage essencialmente com os elétrons, sendo sensível às flutuações da densidade eletrônica do material, obtendo-se informações sobre a organização eletrônica do mesmo.⁴⁴ A técnica permite estudar estruturas em escala entre, aproximadamente, 1 e 600 \AA .

Cada átomo emite uma onda espalhada que é coerente com a radiação incidente, e essas ondas interferem entre si produzindo interferências construtivas e/ou destrutivas, dependendo da fase relativa das diferentes ondas. As interferências

produzidas dependem sobretudo das posições atômicas relativas. Conseqüentemente, a amplitude e intensidade da onda difratada em uma dada direção dependem também da distribuição espacial dos átomos na amostra.⁴⁵ Quando o material é perfeitamente organizado em nível atômico, as reflexões de Bragg ou perfil de difração são altamente definidos,⁴⁵ um caso especial de espalhamento cooperativo, no qual todas as unidades espalhantes encontram-se em fase. Tratando-se de uma estrutura molecular desorganizada, o espalhamento torna-se menos intenso e assume a forma de um espalhamento difuso, ocorrendo numa ampla faixa angular.⁴⁶

No que diz respeito às fases líquido-cristalinas, a técnica de SAXS constitui uma ferramenta fundamental para a investigação da estrutura desses materiais em escala nanométrica, tanto para os LCs de baixa massa molar quanto para os análogos poliméricos. No entanto, os perfis de espalhamento para os LCPs são mais ricos do que aqueles de seus monômeros correspondentes devido ao aparecimento de correlações de curto alcance, atribuídas às conexões físicas entre as unidades monoméricas.^{46,47} A partir dos dados obtidos, é possível obter informações acerca do arranjo molecular (conformação e empacotamento), e a respeito da existência e extensão de ordem orientacional e/ou posicional.⁴⁶⁻⁴⁸

Em virtude da capacidade da técnica em revelar a morfologia de sistemas ordenados, ela tem sido muito utilizada nas duas últimas décadas para a caracterização e estudo mesomórfico de LCPs. Particularmente, para a HPC, em função de sua grande aplicabilidade, vários trabalhos descritos na literatura tratam da caracterização da ordem molecular principal na mesofase.⁴⁹⁻⁵¹

3.5.2 Aspectos Teóricos

No intuito de interpretar as curvas de espalhamento, alguns conceitos se fazem necessários. Assim, primeiramente, considera-se um material de densidade

eletrônica $\rho(r)$. A amplitude da onda espalhada a certa direção, $F(q)$, é dada por uma transformada de Fourier: ⁴⁴

$$F(q) = \int_V \rho(r) e^{-iqr} d^3q \quad (3.52)$$

Para materiais cristalinos, $F(q)$ é diferente de zero para direções de difração na qual a condição de Bragg é satisfeita. A intensidade observada é atribuída ao módulo quadrático da amplitude, $I(q) = |F(q)|^2$. Tais projeções de difração são especificadas pelos ângulos de difração 2θ . A intensidade espalhada é experimentalmente determinada como uma função do espalhamento, no qual o vetor \vec{q} é definido pela equação (3.53) ou pela equação (3.54):

$$q = 2\pi(S - S_0) / \lambda \quad (3.53)$$

$$q = 2\pi(\text{sen } 2\theta) / \lambda \quad (3.54)$$

sendo \vec{S} e \vec{S}_0 os vetores unitários na direção dos feixes difratado e incidente, como mostra a Figura 3.15 (D representa a distância entre a amostra e o detector); λ é o comprimento de onda incidente e 2θ , o ângulo entre S e S_0 .

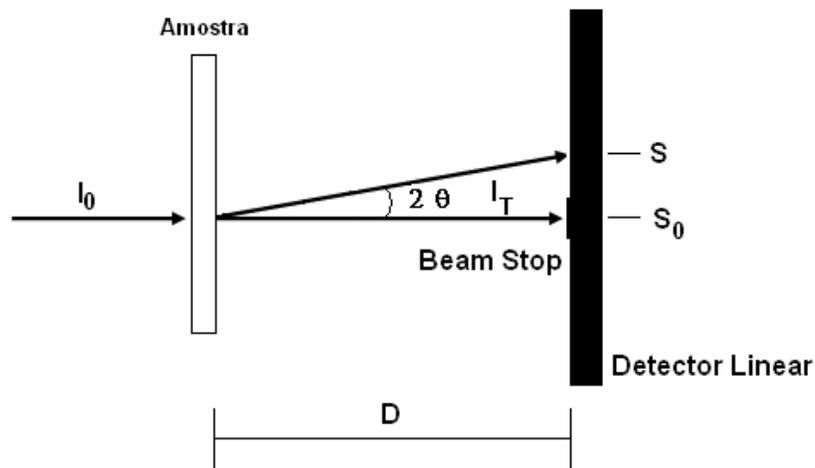


Figura 3.15: Representação esquemática de um experimento de SAXS.

Considerando-se uma partícula de volume V , cuja densidade eletrônica é dada por $\rho_1(\mathbf{r})$, define-se para essa partícula um fator forma $S(\mathbf{r})$.

$$S(\mathbf{r}) = \begin{cases} 1 & \mathbf{r} \in V \\ 0 & \mathbf{r} \notin V \end{cases} \quad (3.55)$$

Em termos do fator forma, a amplitude espalhada por essa partícula, quando imersa em uma matriz homogênea de densidade eletrônica ρ , será dada pela integral:

$$F_1(\mathbf{q}) = \int \Delta\rho(\mathbf{r}) S(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} \quad (3.56)$$

na qual $\Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) - \bar{\rho}$ representa a diferença entre as densidades eletrônicas da partícula e da matriz homogênea. Essa integral pode ser escrita como uma convolução das transformadas de Fourier do fator forma $S(\mathbf{r})$ e a diferença de densidades eletrônicas, denominadas respectivamente $\Sigma(\mathbf{q})$ e $\Omega(\mathbf{q})$

$$F_1(\mathbf{q}) = \int \Omega(\mathbf{r}) \Sigma(\mathbf{q} - \mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (3.57)$$

Quando o fator forma $S(\mathbf{r})$ definir uma partícula grande com relação a λ , sua transformada $\Sigma(\mathbf{q})$ estará restrita a valores muito pequenos de q . Caso a densidade eletrônica de partículas tenha periodicidade em escala atômica, a transformada $\Omega(\mathbf{q})$ terá um grande número de picos, sendo que todos, exceto aquele centrado em $q = 0$, estarão localizados na região onde $\Sigma(\mathbf{q})$ é nula. Portanto, na vizinhança de $q = 0$, a intensidade de espalhamento a baixos ângulos não depende do ordenamento em escala atômica, mas sim da forma e dimensões da partícula, dada por $S(\mathbf{r})$. Considerando-se que esta partícula apresenta uma densidade eletrônica uniforme ρ_1 , a intensidade de espalhamento $I(\mathbf{q})$ pode ser descrita de acordo com a equação (3.58):

$$I(\mathbf{q}) = |F_1(\mathbf{q})|^2 \cong (\rho - \bar{\rho}) |\Sigma(\mathbf{q})|^2 \quad (3.58)$$

Dessa forma, através deste modelo simplificado, chega-se a algumas características do espalhamento a baixos ângulos que são válidas em geral:

- a expressão da intensidade depende essencialmente do contraste da densidade eletrônica entre a partícula e o meio que a rodeia;

- como a função $|\Sigma(\vec{q})|$ é centro-simétrica, qualquer que seja a forma da partícula, o mesmo ocorrerá para a curva de espalhamento, isto é, $I(q) = I(-q)$;

- como $\Sigma(0) = V$ é o volume da partícula, então a intensidade de espalhamento em $q = 0$ é dada por $I(0) = (\Delta\rho)^2 V^2$;

- a função $|\Sigma(\vec{q})|$ se prolonga mais nas direções em que a partícula possui dimensões menores e, portanto, o mesmo ocorre com a intensidade de espalhamento.

A equação geral para o espalhamento de raios-X a baixo ângulo para sistemas isotrópicos e diluídos é dada por

$$I(q) = 4\pi \int_0^{\infty} r^2 V \gamma(r) \frac{\text{sen}(qr)}{qr} dr \quad (3.59)$$

na qual $\gamma(r)$ é a função de autocorrelação dada por:

$$\gamma(\vec{r}) = \frac{1}{V} \int (\rho(\vec{r}_1) - \bar{\rho})(\rho(\vec{r}_2) - \bar{\rho}) d^3 r \quad (3.60)$$

sendo $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$ no qual \vec{r}_1 e \vec{r}_2 são constantes referentes à partícula; $\rho(\vec{r})$ é a densidade eletrônica da partícula de volume V ; e $\bar{\rho}$ é igual à densidade eletrônica média da matriz.

Para sistemas diluídos e monodispersos existe uma conexão explícita entre a forma geométrica do centro espalhador e o perfil da curva de espalhamento a baixos ângulos. A intensidade de espalhamento para esferas homogêneas de raio R , por exemplo, é dada por:

$$i_0(q) = \frac{I(q)}{I(0)} = \left[\frac{3 \text{sen}(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \right]^2 \quad (3.61)$$

Nestes casos, as curvas de SAXS fornecem detalhes sobre a estrutura das partículas (esferas, tubos, etc.), como tamanho, superfície específica e volume.

A equação (3.61) foi calculada semi-analiticamente para partículas com a forma de diversos corpos, tais como: esferas, cilindros, elipsóides, etc. As integrais e as médias sobre todas as orientações espaciais foram realizadas numericamente e o resultado pode ser encontrado na literatura. Assumindo-se esses modelos ou modelos compostos por alguns destes corpos, podem ser construídas curvas teóricas. Comparando essas simulações com a curva experimental, encontra-se uma partícula equivalente ao espalhamento, isto é, cuja curva calculada reproduza bem a curva experimental.

Para o caso particular em que a partícula é considerada praticamente homogênea, a função $I(q)$ corresponde ao fator forma, $S(q)$. Análises semi-quantitativas dos dados de espalhamento levam a um parâmetro estrutural L , o qual corresponde à distância característica entre as partículas. Tal parâmetro pode ser obtido através da curva de espalhamento pela equação:

$$L = \frac{2\pi}{q_{\max}} \quad (3.62)$$

para a qual tem-se q_{\max} o valor correspondente ao máximo de intensidade de espalhamento.

3.6 Referências Bibliográficas

- [1] Turro, Nicholas J. *Modern Molecular Photochemistry* University Science Books, California, USA, **1991**, pp. 1-16
- [2] Atkins, P.W. *Physical Chemistry*, 6th Edition; Oxford University Press; USA; **1998**, p. 371
- [3] Wayne, R.P. *Photochemistry* Camelot Press, U.K., London, **1970**, pp. 95-105
- [4] Koyanagi, M. *J. Mol. Spectrosc.* **1968**, 25, 273
- [5] Winnik, F.M.; Regismont, S.T.A. *Colloids Surf. A* **1996**, 118, 1
- [6] Kalyanasundaram, K; Thomas, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 2039

- [7] Oldham, K.B.; Myland, J.C. *Fundamentals of Electrochemical Science* Academic Press, UK, **1994**, pp. 1-7
- [8] Shedlovsky, T. *Conductometry in Physical Methods of Organic Chemistry*, Weissberger, A. ed., Interscience Publishers, New York, Vol. I – Part II, Chapter XXV, **1949**, pp. 1651-1684
- [9] Winnik, M.A.; Bystryak, S.M.; Chassenieux, C.; Strashko, V.; Macdonald, P.; Siddiqui, J. *Langmuir* **2000**, *16*, 4495
- [10] J. Brandrup; E.H. Immergut *Handbook of Polymer Science*, John Wiley & Sons, 2nd Edition, **1975**, pp. 173-195
- [11] IUPAC, *J. Polym. Sci.* **1952**, *8*, 257
- [12] Shih-I Pai; *Viscous Flow Theory I – Laminar Flow*, Van Nostrand; New York; USA; **1956**
- [13] A.C. Merrington; *Viscometry*, Arnold, London, UK, **1949**
- [14] A. Dinsdale and F. Moore; *Viscometry and its Measurements*; Chapman and Hall; London; UK; **1962**
- [15] Christoff, M.; da Silveira, N. P.; Samios, D. *Langmuir* **2001**, *17*, 2885
- [16] 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**
- [17] Tyndall, J. *Phil. Mag.* **1869**, *37*, 384
- [18] Rayleigh, Lord *Phil. Mag.* **1881**, *12*, 81
- [19] Rayleigh, Lord *Phil. Mag.* **1889**, *47*, 375
- [20] Rayleigh, Lord *Proc. Roy. Soc. A* **1910**, *84*, 25
- [21] Rayleigh, Lord *Proc. Roy. Soc. A* **1914**, *90*, 219
- [22] Rayleigh, Lord *Proc. Roy. Soc. A* **1918**, *94*, 296
- [23] Debye, P. *Ann. Phys.* **1915**, *46*, 809
- [24] Mie, G. *Ann. Phys.* **1908**, *25*, 377
- [25] Debye, P. *Ann. Phys.* **1909**, *30*, 755
- [26] Debye, P. Tese de Doutorado, Munique, Alemanha, **1909**
- [27] Smoluchowski, M *Ann. Phys.* **1908**, *25*, 205
- [28] Einstein, A. *Ann. Phys.* **1910**, *33*, 1275
- [29] Zimm, B. H. *J. Chem. Phys.* **1948**, *16*, 1093
- [30] Pecora, R. *J. Chem. Phys.* **1964**, *40*, 1604
- [31] Brown, W. *Light Scattering. Principles and Developments*; 1st Ed. Clarendon Press, Oxford, **1996**
- [32] Brown, W. *Dynamic Light Scattering. The Method and Some Applications*, Clarendon Press, Oxford, Chapter VIII, **1993**, pp. 372-406
- [33] 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
- [34] Munem, M.A.; Foulis, D.J. *Cálculo*; Vol. I, Editora Guanabara Dois, RJ, **1978**, p. 35
- [35] Kratochvil, P. *Classical Light Scattering from Polymer Solutions*, Elsevier, Amsterdam, **1987**

- [36] Bender, T.M.; Lewis, R. J.; Pecora, R. *Macromolecules* **1986**, *19*, 244
- [37] Comprehensive Polymer Science. *The Synthesis, Characterization, Reactions & Applications of Polymers* Vol. 1 Pergamon Press., Scattering Properties and Photon Correlation Spectroscopy, **1989**
- [38] Wakker, A.; Dijk, F. van; Dijk, A. van *Macromolecules* **1993**, *26*, 5088
- [39] Mya, K.Y.; Sirivat, A.; Jamieson, A.M. *Macromolecules* **2001**, *34*, 5260
- [40] Chu, Benjamin in *Laser Light Scattering: Basic Principles and Practice*, 2nd Edition, Academic Press, UK, London, **1991**, (a) pp. 131-134 (b) p. 84
- [41] Pecora, R. in *Dynamic Light Scattering: Applications of Photon Correlation Spectroscopy*, Plenum Press, New York, **1985**, pp. 37-43
- [42] Bica, C.I.D.; Borsali, R.; Geissler, E.; Rochas, C. *Macromolecules* **2001**, *34*, 5275
- [43] Kloster, C.; Bica, C.I.D.; Rochas, C.; Samios, D.; Geissler, E. *Macromolecules* **2000**, *33*, 6372
- [44] Glatter, O.; Kratky, O. *Small Angle X-Ray Scattering*, Academic Press, New York, **1982**
- [45] Demus, D.; Goodby, J.; Gray, G.W.; Spiess, H.-W; Vill,V.; *Handbook of Liquid Crystals*; vol.1; Wiley-VCH, New York, **1998**
- [46] Davidson, P.; *Selected Topics in X-Ray by Liquid Crystalline Polymers*; In *Liquid Crystals II*; Springer: Berlin, **1999**
- [47] Davidson, P.; Levelut, A.M. *Liquid Crystals* **1992**, *11*, 469
- [48] Vries, A. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1984**, *131*, 125
- [49] Chi, Z.G; Xu, J.R. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *90*, 1045.
- [50] Freiberg, S.; Lagugne-Labarhet, F.; Rochon, P.; Natansohn, A. *Macromolecules* **2003**, *36*, 2680.
- [51] Sha, Y.A.; Hsiue, G.H.; Chiu, C.H.; Leng, R.J.; Tai, H.C. *Liquid Crystals* **2003**, *30*, 71

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os polímeros HPC (Aldrich) e HPMC (Aldrich) utilizados neste trabalho foram caracterizados através da técnica de espalhamento de luz estático e dinâmico. Os resultados obtidos através do gráfico de Zimm (massa molar média ponderal, \overline{M}_w , raio de giro, R_g , segundo coeficiente virial, A_2), o incremento do índice de refração (dn/dc), bem como o fator ρ (sensível à conformação da cadeia do polímero)¹ encontram-se na Tabela 4.1. A determinação do incremento do índice de refração foi realizada em um refratômetro diferencial BI-DNDCW Brookhaven Instruments Corporation com $\lambda = 620$ nm, a 298 K.

Os surfactantes SDS (Acros Organics, 98%), DC (Acros Organics, 99%) e CS (Acros Organics, 99%) foram utilizados como recebidos. Todas as soluções foram preparadas com água deionizada Milli-Q.

Tabela 4.1: Parâmetros obtidos através da caracterização dos polímeros a 298 K.

Sistema	\overline{M}_w (g/mol)	R_g (nm)	A_2 (cm ³ .mol.g ⁻²)	R_H^b (nm)	ρ^c	dn/dc (mL.g ⁻¹)
HPC/água	145000	37,7	$5,21 \cdot 10^{-4}$	-	-	0,1349
HPMC/água	340400	71,5	$7,84 \cdot 10^{-4}$	25,4	2,8	0,1371
HPMC/água/Z ^a	338000	72,5	$1,51 \cdot 10^{-3}$	24,5	3,0	0,1678

^a Z = NaCl 0,10 M

^b R_H a ângulo zero

^c $\rho = R_g/R_H$ a ângulo zero

As soluções foram preparadas a diferentes concentrações de polímero no regime diluído. Para tal, determinou-se a concentração crítica (c^*) dos sistemas poliméricos através da relação $c^* = \frac{1}{\overline{M}_w A_2}$. Cada surfactante apresenta uma faixa específica de concentração, no entanto, pode-se assumir uma faixa geral entre 10^{-4} e 10^{-1} mol L⁻¹.

Os polímeros foram inicialmente solubilizados em faixa de concentração correspondente ao regime semi-diluído e dialisados por uma semana (membrana Membracell, limite de corte: 12000 - 16000 g mol⁻¹, Viskase). Após esse período, duas filtrações em seqüência ocorreram, pela ordem, com filtros 8 µm e 0,45 µm (Milli-Pore). A determinação da concentração final de HPC e HPMC após a diálise foi realizada por gravimetria.

Sabendo-se a concentração da solução polimérica, a mesma foi diluída a partir de uma solução de NaCl (Reagen) 1 mol L⁻¹ (apenas para as soluções HPMC 0,10%/NaCl 0,10 mol L⁻¹) e água Milli-Q até a concentração desejada de polímero e, para o caso das soluções anteriormente citadas, concentração final de NaCl 0,10 mol L⁻¹.

A obtenção das soluções com surfactante foi realizada a partir da solução mais concentrada em surfactante, seguida de várias diluições para cada amostra desejada. Todas as soluções com surfactante permaneceram sob agitação mecânica 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 µm (Milli-Pore) para as soluções de HPC, ou 0,22 µm (MilliPore) para as soluções de HPMC, para dentro de cubetas ópticas limpas. A seguir, foram submetidas a um processo de centrifugação a 4000 rpm por 99 minutos (HPC) ou 2,5 h (HPMC), no intuito de minimizar a interferência de poeira nesta análise.

Fluorimetria: As medidas de fluorescência foram realizadas em um espectrofotômetro Hitachi F-4500 com um banho termostaticado de etilenoglicol a $298 \pm 0,4$ K. Os espectros foram obtidos no modo de espectro não corrigido com $\lambda_{EX} = 336$ nm e abertura de fenda 2,5 mm. A concentração de pireno, Py, (Aldrich) foi mantida constante em valor menor ou igual a $5 \cdot 10^{-6}$ mol L⁻¹, no intuito de evitar a formação de exímeros (10^{-4} mol L⁻¹).

Condutometria: A determinação da condutividade elétrica das soluções foi realizada em um condutivímetro OAKTON CON 110 METER (Modelo WD-35607-45).

As medidas ocorreram a $298 \pm 0,1$ K, controlada a temperatura por intermédio de um banho termostaticado acoplado ao sistema. A condutividade específica da água Milli-Q era igual a $1,3 \mu\text{S cm}^{-1}$.

Viscosimetria: Utilizou-se um viscosímetro capilar Cannon-Fenske (tempo de escoamento da água ≈ 82 s) termostaticado a $298 \pm 0,1$ K por um banho de água. As viscosidades relativas foram obtidas pela expressão $\eta/\eta_0 = t/t_0$, na qual t corresponde ao tempo de escoamento da amostra e t_0 , da solução aquosa da respectiva concentração de surfactante utilizada.

Turbidimetria: Os experimentos de determinação da temperatura de turbidez foram realizados utilizando-se o equipamento de espalhamento de luz descrito a seguir. Cada amostra foi pré-aquecida acima da sua temperatura de turbidez e deixada resfriar a temperatura ambiente, seguido de um tempo de espera até alcançar-se o equilíbrio térmico. Utilizou-se um controlador de temperatura Novus N 1100 com uma taxa de aquecimento de 1 K/min, erro de $\pm 0,2$ K/min.

Espalhamento de Luz: As medidas de SLS e DLS foram obtidas em um Espectrômetro Brookhaven Instruments com um laser He-Ne de $\lambda = 632,8$ nm (Spectra Physics). As intensidades foram correlacionadas em um correlador modelo BI-9000 AT. As amostras foram centradas em uma cuba óptica contendo decalina, tendo em volta um sistema de termostatização por banho de água. As análises ocorreram a 298 K.

Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo: Os experimentos de SAXS foram realizados em dois momentos distintos. Os sistemas concentrados foram investigados no European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), Grenoble, França nas seguintes condições:

- $\lambda = 1,571 \text{ \AA}^{-1}$;
- temperatura igual a 298 K;
- distância amostra-detector: 179 cm (longa distância); 29 cm (curta distância);

- variação do vetor de espalhamento: $0,008 < q < 1,1 \text{ \AA}^{-1}$.

Para os sistemas diluídos, as medidas foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas, São Paulo. As condições foram:

- $\lambda = 1,608 \text{ \AA}^{-1}$;

- temperatura igual a 298 K;

- distância amostra-detector: 54,92 cm;

- variação do vetor de espalhamento: $0,02 < q < 0,57 \text{ \AA}^{-1}$.

No intuito de caracterizar o comportamento hidrodinâmico dos agregados, as funções de correlação do campo elétrico foram analisadas pelo ajuste de duas exponenciais,² utilizando-se o programa (Microcal Origin 5.0). Para a obtenção das curvas de distribuição do tempo de relaxação, uma inversão da transformada de Laplace foi aplicada às funções, utilizando-se a rotina REPES,³ incorporada ao programa Gendist.⁴

Deve-se salientar que as linhas presentes em alguns gráficos obtidos experimentalmente têm o intuito de apenas auxiliar a visualização das tendências das curvas.

4.1 Referências Bibliográficas

[1] Burchard, W.; Richtering, W. *Prog. Colloid Polym. Sci.* **1989**, *80*, 151

[2] Chu B *Laser Light Scattering: Applications of Photon Correlation Spectroscopy*. Academic Press, London, **1991**, pp. 84-134

[3] Jakes, J. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1995**, *60*, 1781

[4] Schillen, K.; Brown, W.; Johnsen, R.M. *Macromolecules* **1994**, *27*, 4825

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Fluorimetria

A espectrofluorimetria é uma valiosa ferramenta no que concerne a investigar a presença de domínios hidrofóbicos, bem como a formação de diferentes agregados em solução. Nesse intuito, utilizam-se sondas fluorescentes, geralmente hidrocarbonetos aromáticos, como o pireno (Py). O espectro de fluorescência do Py, a baixas concentrações da molécula, exhibe alta sensibilidade com respeito ao ambiente que a circunda, sendo muito utilizada no monitoramento de processos de agregação em sistemas micelares e/ou polímero/surfactante.¹⁻⁵

Assim, em presença de Py e a 298 K, os espectros de fluorescência dos sistemas surfactante/água, HPC 0,25%/surfactante, HPMC 0,20%/surfactante e HPMC 0,10%/surfactante/NaCl 0,10 mol L⁻¹ foram obtidos. A partir destes, construíram-se os gráficos que relacionam a razão ou índice hidrofóbico, I_1/I_3 , *versus* a concentração de surfactante (Figuras 5.2 - 5.4).

Uma característica comum a todas as curvas é o decréscimo do índice hidrofóbico à medida que aumenta a concentração de surfactante para todos os sistemas. Este fato está relacionado à solubilização da sonda pireno em meio apolar, devido à formação de agregados.²⁻⁴

Para uma melhor compreensão do fenômeno, as curvas serão divididas em três regiões, como exemplifica a Figura 5.1.

– Região I: primeiro *plateau* - nenhuma evidência de sítios hidrofóbicos é encontrada nessa região;

– Região II: decréscimo inicial da razão I_1/I_3 até o começo do segundo *plateau* - ocorre o surgimento de microdomínios hidrofóbicos, tanto pela formação de micelas (sistemas contendo apenas surfactante), quanto pela associação polímero/surfactante, levando à formação de agregados;

– Região III: segundo *plateau* a altas concentrações de surfactante - nesta região há a formação de micelas livres para os sistemas surfactante/água. Na presença de polímero, é alcançado o limite de adsorção de surfactante na cadeia polimérica, resultando, igualmente, no aparecimento de micelas livres na solução.

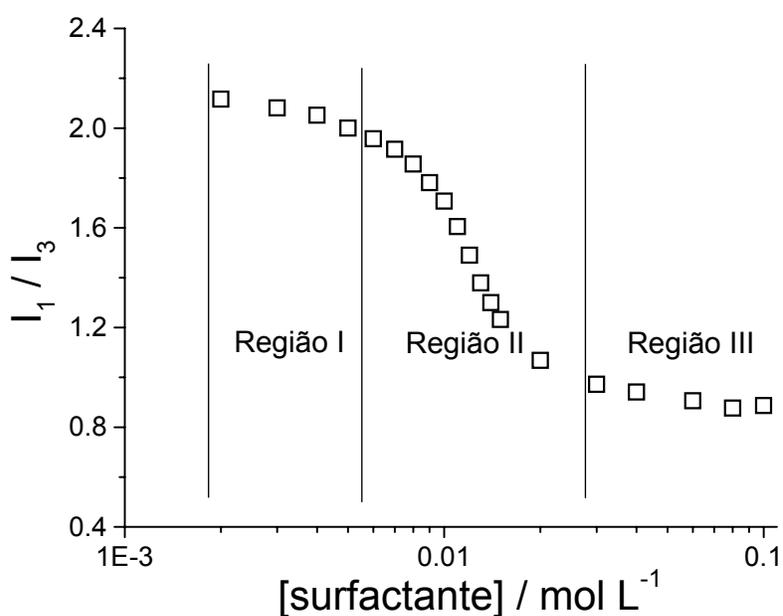


Figura 5.1: Delimitação das três regiões em uma curva do tipo dependência da razão I_1/I_3 versus a concentração de surfactante. Neste exemplo, o surfactante é colato de sódio. $T = 298$ K .

Uma outra informação que pode ser obtida através da análise das curvas é o valor da concentração micelar crítica (CMC), bem como o valor da concentração de agregação crítica (CAC). O primeiro refere-se a sistemas contendo apenas surfactante, e o segundo, a sistemas nos quais o polímero se faz presente. Os valores de CMC e CAC foram calculados através do ponto de inflexão (1^a derivada) da região descendente das curvas (Região II).

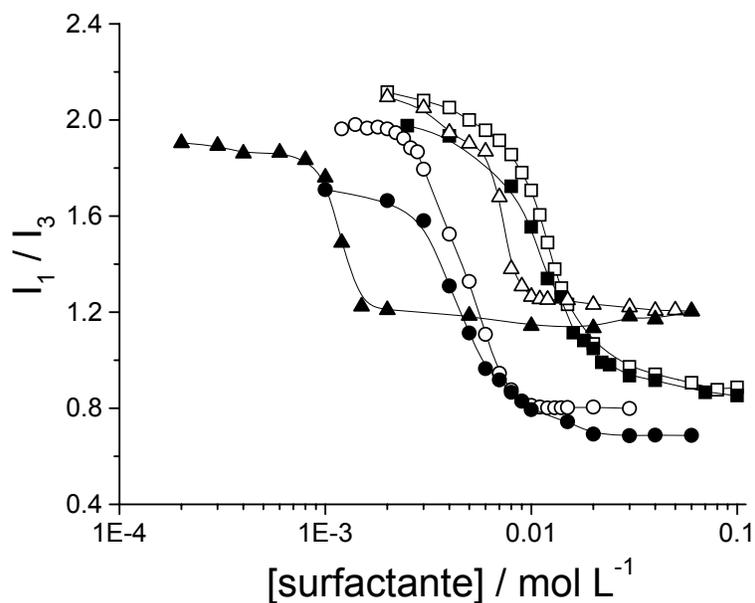


Figura 5.2: Dependência da razão I_1/I_3 em função da concentração de surfactante na ausência (símbolos abertos) ou na presença (símbolos fechados) de HPC 0,25%. Surfactantes: CS (■); DC (●) e SDS (▲). T = 298 K .

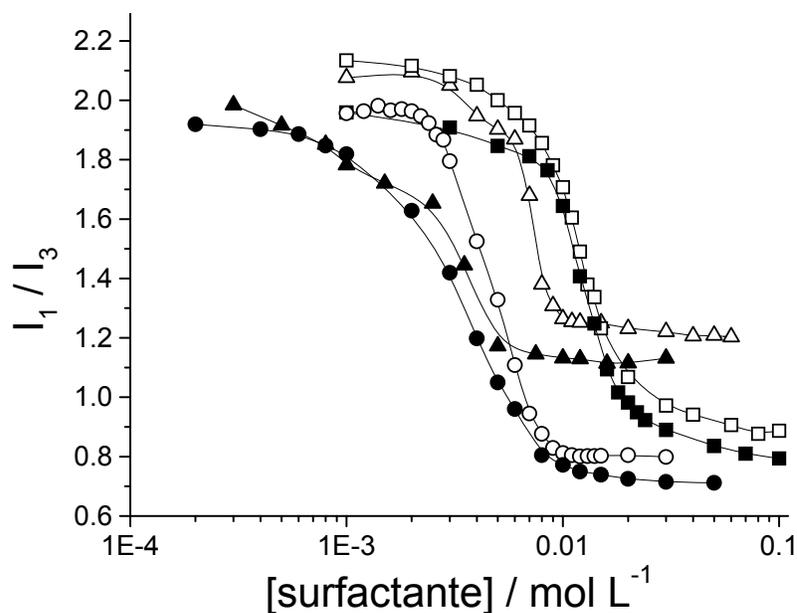


Figura 5.3: Dependência da razão I_1/I_3 em função da concentração de surfactante na ausência (símbolos abertos) ou na presença (símbolos fechados) de HPMC 0,20%. Surfactantes: CS (■); DC (●) e SDS (▲). T = 298 K .

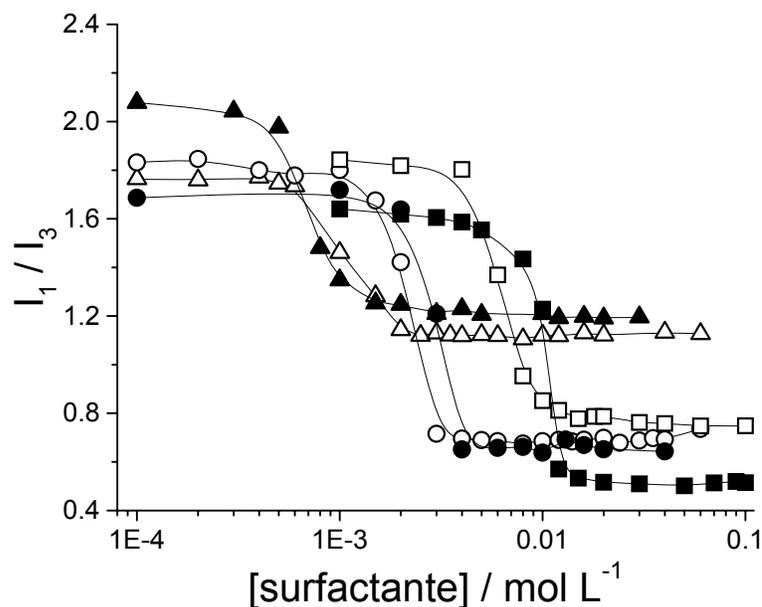


Figura 5.4: Dependência da razão I_1/I_3 em função da concentração de surfactante na ausência (símbolos abertos) ou na presença (símbolos fechados) de HPMC 0,10%/NaCl 0,10 mol L⁻¹. Surfactantes: CS (■); DC (●) e SDS (▲). T = 298 K.

Na Tabela 5.1, estão dispostos os parâmetros de agregação – micropolaridade (μP), CMC, CAC – obtidos através da análise das curvas, assim como sua comparação com os dados fornecidos pela condutometria (Seção 5.2). Os valores de CMC para cada surfactante, na presença ou ausência de sal, apresentam boa concordância com os dados da literatura.^{6-8a} Dessa forma, pode-se inferir que a sonda pireno não influenciou, significativamente, os sistemas aqui estudados.

Analisando-se a referida tabela, em um primeiro momento, observa-se que, à exceção do sistema HPMC 0,10%/CS/NaCl 0,10 mol L⁻¹, todos os valores de CAC para os outros sistemas diminuem com respeito a CMC dos surfactantes. Tal comportamento já havia sido relatado anteriormente,²⁻⁴ denotando a ocorrência da associação polímero-surfactante. Além disso, o pronunciado decréscimo observado para HPC 0,25%/SDS (de $7,7 \cdot 10^{-3}$ mol L⁻¹ para $1,2 \cdot 10^{-3}$ mol L⁻¹) sugere uma forte interação, fato este também verificado em outras técnicas utilizadas neste trabalho. Adicionalmente, a contribuição estrutural de cada polímero fica evidente através da comparação dos valores encontrados para CAC e I_1/I_3 . Esta evidência já aparece quando se compara o índice hidrofóbico entre HPC e HPMC puros, sendo 1,81 e

1,77, respectivamente; e 1,92 para HPMC na presença de sal. Estes resultados indicam que a molécula de pireno interage com o polímero em água, bem como informam que o HPMC, na ausência de NaCl, oferece um microambiente mais hidrofóbico à sonda, condizente com a sua estrutura molecular se comparado ao HPC, visto que este último possui um grupo metil a menos. Observando-se agora o sistema salino HPMC/CS, verifica-se uma tendência inversa na relação entre a CMC e a CAC: ocorre um aumento da CAC. Tal aumento reflete uma desestabilização da micela, com conseqüente dispersão dos monômeros de surfactante ao longo da cadeia polimérica.

Comparando-se as soluções HPMC 0,20%/surfactante e HPMC 0,10%/surfactante/NaCl 0,10 mol L⁻¹ com relação à concentração de agregação crítica, percebe-se que houve uma diminuição da CAC quando da adição de sal para as soluções contendo SDS e DC, permanecendo praticamente constante para CS. A queda da CAC é esperada pelo efeito de neutralização das cargas do surfactante pelos contra-íons do sal, promovendo a agregação a concentrações menores.⁹ Este comportamento pode ser entendido como uma diminuição da repulsão eletrostática entre as cabeças polares na superfície da micela devido à redução da densidade de carga em função da presença do polímero.

Considerando-se agora os valores de μP – determinados como um valor médio de I_1/I_3 no segmento das curvas acima da CAC ou CMC – de alguns agregados polímero/surfactante em comparação àqueles relacionados às micelas, infere-se que as estruturas formadas apresentam polaridade semelhante em seu interior. Isto pode ser verificado, por exemplo, na comparação entre HPC 0,25%/SDS e SDS/água. Contudo, trocando-se HPC por HPMC, verifica-se que o Py reside em um ambiente menos polar quando da adição deste último polímero (menores valores de μP). Para os sistemas nos quais o sal encontra-se presente, constata-se uma queda ainda maior da micropolaridade, mais pronunciada quando o surfactante é o colato de sódio.

Tabela 5.1: Parâmetros de agregação obtidos através de fluorimetria e sua comparação com aqueles obtidos por condutometria.

Sistema	CMC ou CAC (mol L ⁻¹ x 10 ³)		PSP ou CMC ₂ (mol L ⁻¹ x 10 ³)	μP ^(a)
	Fluorimetria	Condutometria		
SDS / H ₂ O	7,7	8,3	-	1,21
HPC 0,25% / SDS	1,2	1,3	8,5	1,18
HPMC 0,20% / SDS	3,7	4,0	15,0	1,15
SDS/ NaCl 0,10 mol L ⁻¹	1,0	-	-	1,12
HPMC 0,10% / SDS / NaCl 0,10 mol L ⁻¹	0,7	-	-	1,13
CS / H ₂ O	11,8	11,5	23,1	0,89
HPC 0,25% / CS	10,1	-	24,7	0,86
HPMC 0,20% / CS	11,3	10,0		0,78
CS / NaCl 0,10 mol L ⁻¹	6,5	-		0,78
HPMC 0,10% / CS / NaCl 0,10 mol L ⁻¹	11,0	-		0,52
DC / H ₂ O	4,3	-	21,9	0,81
HPC 0,25% / DC	4,0	-	11,6	0,68
HPMC 0,20% / DC	3,7	-	-	0,71
DC / NaCl 0,10 mol L ⁻¹	4,3	-	-	0,68
HPMC 0,10% / DC / NaCl 0,10 mol L ⁻¹	4,0	-	-	0,66

(a) A incerteza nos valores de μP é cerca de 2%.

No tocante aos sais biliares, acredita-se que os mesmos sejam mais efetivos em solubilizar a molécula de pireno do que o SDS. De fato, os valores de I_1/I_3 para os sais biliares são menores se comparados àqueles encontrados para os sistemas contendo SDS ao longo da faixa de concentração analisada, à exceção de concentrações abaixo da CAC. Isto é esperado uma vez que os sais biliares exibem diferentes estruturas de seus agregados se comparados a surfactantes clássicos, como o SDS. Nestes compostos, o pireno é solubilizado na camada paliçada,¹⁰ revelando a sua característica como agente de superfície. Segundo Zana e Guveli,¹¹ baixos valores de μP para sais biliares em água denotam uma possível ausência de tal camada, como um reflexo das distintas estruturas entre os sais biliares e o SDS.

Portanto, espera-se que nos sistemas HPC/sais biliares e HPMC/sais biliares a camada paliçada também esteja ausente.

5.2 Condutometria

A condutividade elétrica é uma propriedade largamente empregada no estudo da interação de polímeros e surfactantes iônicos. Em soluções aquosas de surfactantes, o perfil da curva condutividade *versus* concentração do surfactante apresenta duas regiões lineares conectadas por uma descontinuidade na referida curva. Tal descontinuidade corresponde ao início do processo de micelização (CMC). Na presença de polímero, diversos estudos dos sistemas PEO/SDS demonstraram a existência de três regiões, ligadas por duas descontinuidades. Atribui-se à primeira descontinuidade a CAC, e à segunda, à concentração de saturação do polímero (PSP).¹²⁻¹⁴

Löfroth¹⁵ *et al.* investigaram os sistemas HPMC/colato de sódio e HPMC/taurocolato de sódio e não detectaram a formação de agregados por condutometria na presença ou na ausência de polímero. No entanto, nos sistemas aqui estudados, apenas para HPMC 0,20%/DC não houve indícios da formação de agregados. As curvas para este sistema apresentaram uma única reta sem variação de declividade. Por sua vez, para os sistemas salinos, medidas de condutividade não foram possíveis de se realizar, pois a mesma é oriunda, basicamente, dos íons do sal. Por outro lado, para o sistema CS/água, duas descontinuidades foram encontradas, apesar da ausência de polímero. Este fato será retomado ao longo desta discussão.

As Figuras 5.5 - 5.12 apresentam os resultados obtidos das medidas de condutometria, a quatro temperaturas, para os sistemas nos quais foi possível a detecção da concentração crítica (CMC ou CAC). Para uma melhor visualização, as curvas foram deslocadas por um fator que varia de 100 a 500 $\mu\text{S cm}^{-1}$ (dependendo

do sistema) a partir da temperatura de 288 K. Primeiramente, analisam-se os dados obtidos a 298 K, já mostrados anteriormente (Tabela 5.1).

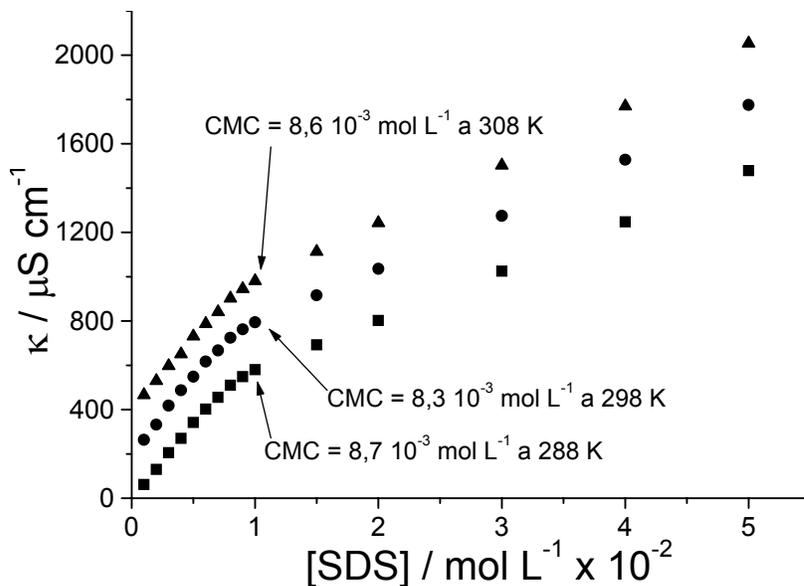


Figura 5.5: Variação da condutividade em função da concentração de SDS a três temperaturas para os sistemas SDS/H₂O.

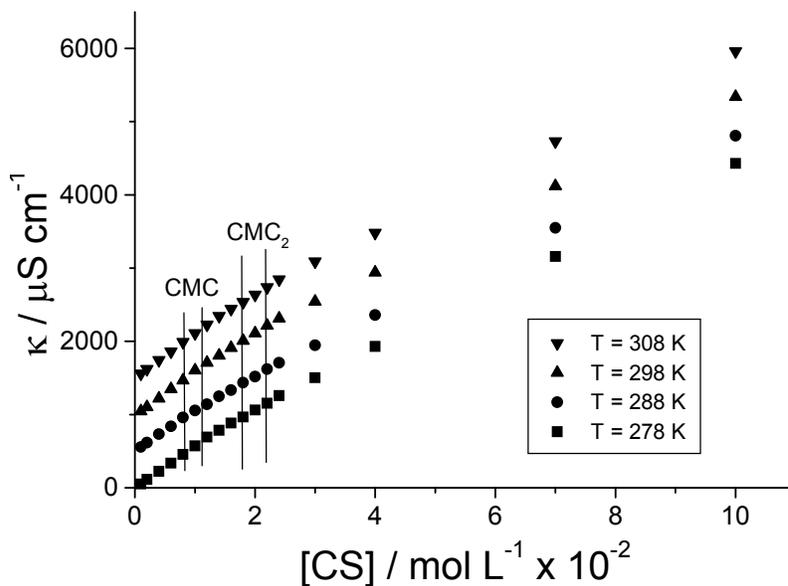


Figura 5.6: Variação da condutividade em função da concentração de CS a quatro temperaturas para os sistemas CS/H₂O. As barras paralelas indicam a região onde se encontram as concentrações críticas.

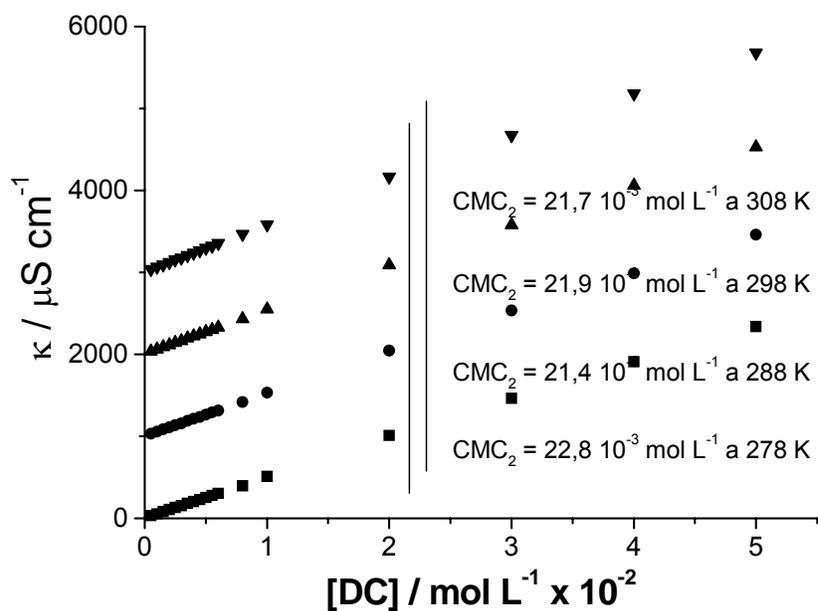


Figura 5.7: Variação da condutividade em função da concentração de DC a quatro temperaturas para os sistemas DC/H₂O. As barras paralelas indicam a região da CMC₂.

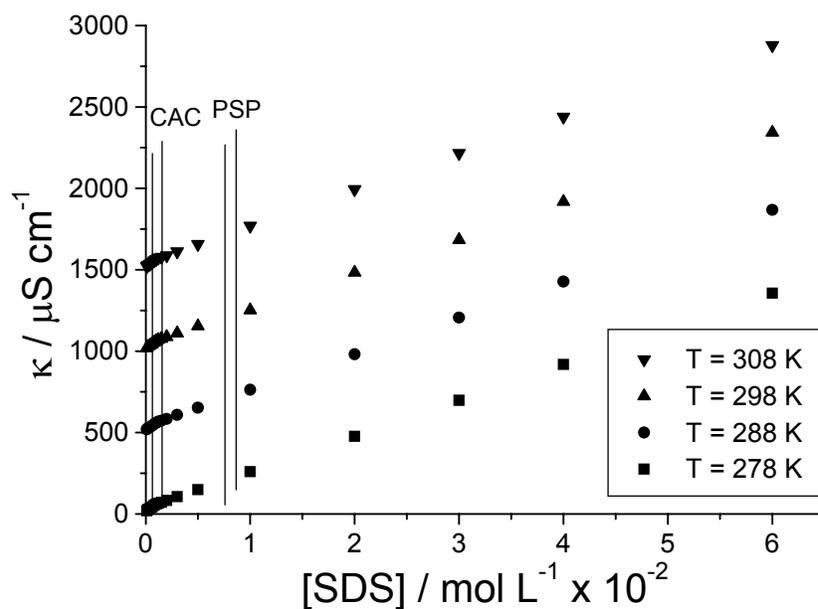


Figura 5.8: Variação da condutividade em função da concentração de SDS a quatro temperaturas para os sistemas HPC 0,25%/SDS. As barras paralelas indicam a região onde se encontram as concentrações críticas.

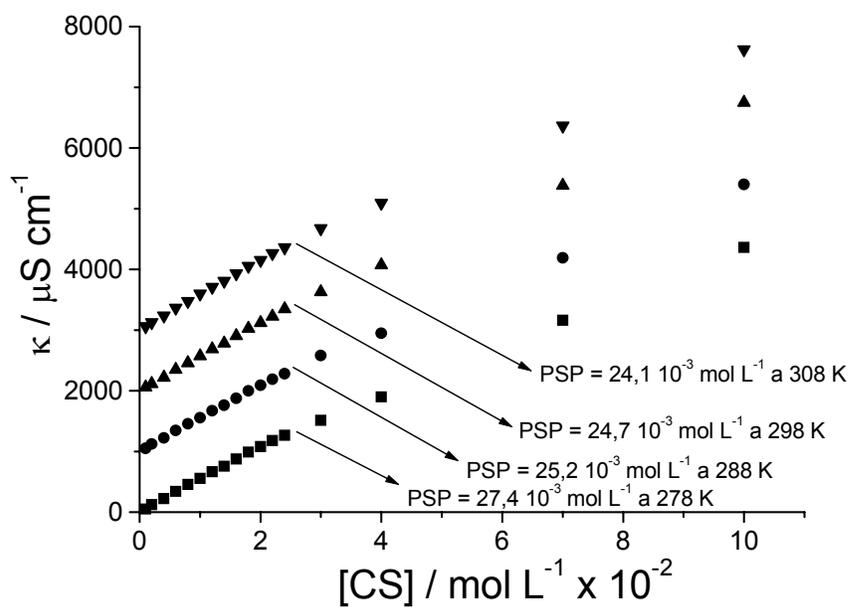


Figura 5.9: Variação da condutividade em função da concentração de CS a quatro temperaturas para os sistemas HPC 0,25%/CS.

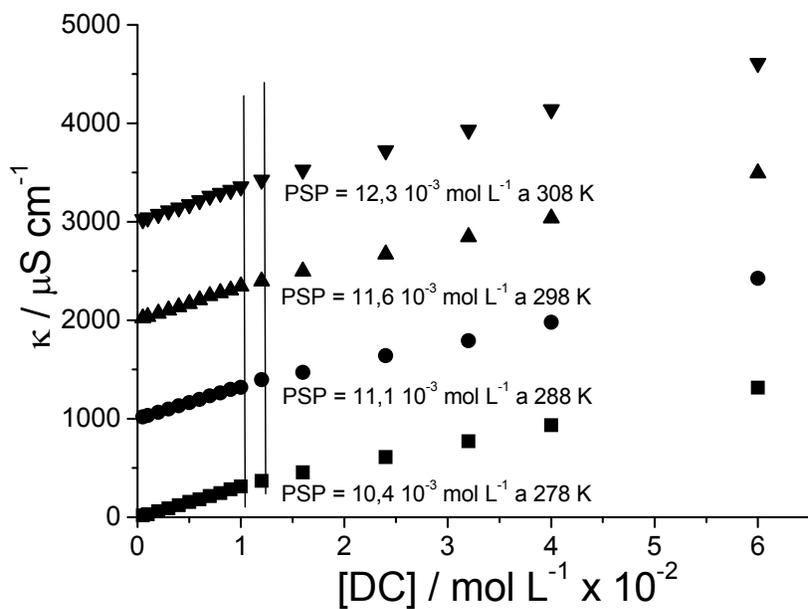


Figura 5.10: Variação da condutividade em função da concentração de DC a quatro temperaturas para os sistemas HPC 0,25%/DC. As barras indicam a região do PSP.

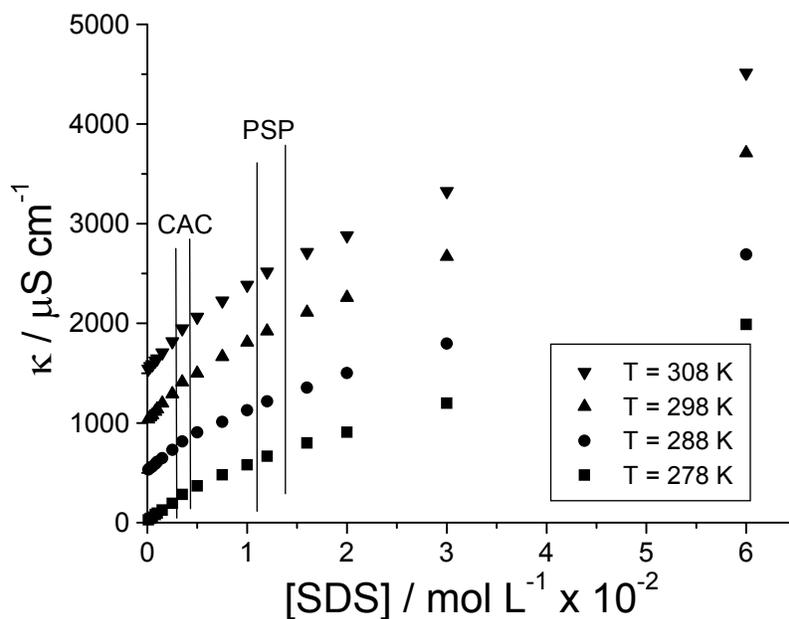


Figura 5.11: Variação da condutividade em função da concentração de SDS a quatro temperaturas para os sistemas HPMC 0,20%/SDS. As barras paralelas indicam a região da CAC, bem como do PSP.

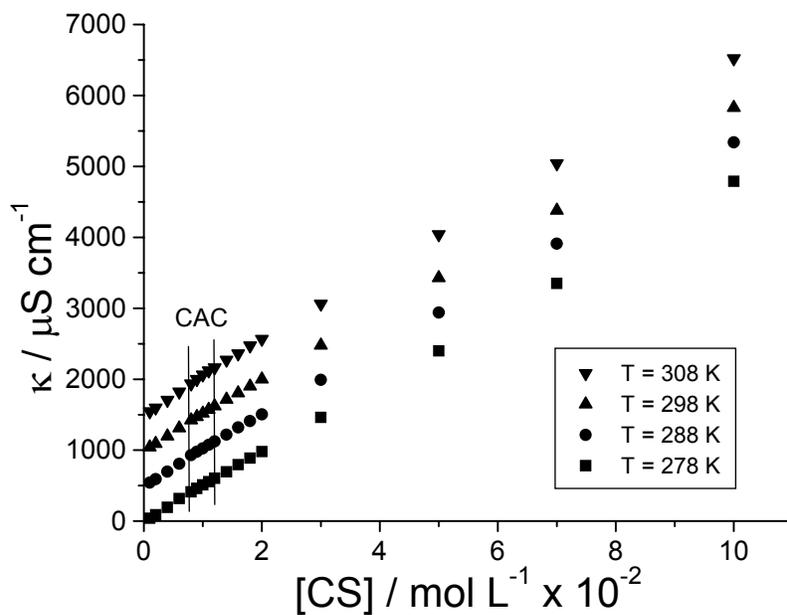


Figura 5.12: Variação da condutividade em função da concentração de CS a quatro temperaturas para os sistemas HPMC 0,20%/CS. As barras paralelas indicam a região da CAC.

Observa-se que houve boa concordância entre os valores de CMC e CAC obtidos através dos experimentos de fluorimetria e condutometria. Deve-se enfatizar, contudo, que interessantes resultados foram obtidos quando o CS figura como a molécula anfifílica. Em presença de HPMC, os gráficos revelaram uma descontinuidade na curva (Figura 5.12), cujo valor relacionado à concentração de CS é atribuído à CAC. Este resultado foi inesperado, visto que se atribui à associação HPMC/CS uma interação fraca. O outro resultado igualmente inesperado foi o aparecimento de duas descontinuidades para os sistemas aquosos de CS (Figura 5.6). Nesse ponto, salienta-se que o mecanismo de agregação dos sais biliares é complexo, envolvendo a formação de micelas primárias (denotadas como CMC) e de micelas secundárias (denotadas como CMC_2).^{16,17} De acordo com o tradicional modelo de Small,¹⁸ as micelas primárias consistem de 2 a 10 moléculas de surfactante. Essas moléculas apresentam ligações intermoleculares via interações hidrofóbicas, deixando seus grupos hidroxila e carboxilato voltados para a água. A altas concentrações do surfactante, micelas secundárias são formadas através da associação das micelas primárias. Tais associações são oriundas de ligações de hidrogênio intermoleculares entre os grupos hidroxila e grupos da cadeia lateral das micelas primárias. Nesse sentido, pode-se inferir que a segunda descontinuidade apresentada pela curva CS/água, possivelmente, esteja relacionada à segunda agregação. Além disso, os valores de agregação encontrados para DC/água apontam para a mesma direção. Embora tenha sido encontrada uma única evidência de agregação (uma única descontinuidade), seu valor é muito alto para ser considerado como sendo micelas primárias (CMC). Adicionalmente, os valores de CMC_2 determinados para CS/água e DC/água encontram-se na mesma faixa de concentração, semelhante ao comportamento relatado em um outro estudo.¹⁷ Deve-se mencionar, também, que os dados obtidos através do experimento de condutometria foram analisados de tal forma a obter gráficos que relacionam a condutância molar *versus* a raiz quadrada da concentração de surfactante (não mostrados). Observando-se as curvas, verificou-se que os sistemas comportam-se como eletrólitos fracos, como esperado. Posteriormente, tais gráficos serão tratados matematicamente no intuito de adquirir maiores informações a respeito dos sistemas.

No intuito de determinar os parâmetros termodinâmicos de agregação para os sistemas surfactante/água, HPC 0,25%/surfactante e HPMC 0,20%/surfactante, o experimento de condutometria foi conduzido a quatro temperaturas, como já mencionado. O Modelo de Ação das Massas¹⁹ foi considerado na formação de micelas a partir de surfactantes aniônicos. Assim, a energia padrão livre de Gibbs para a formação da micela por mol de surfactante, ΔG_{mic}^0 , é expressa por:²⁰

$$\Delta G_{mic}^0 = (2 - \alpha) RT \ln X_{cmc} \quad (5.1)$$

para a qual α representa o grau de dissociação do contra-íon, calculado através da razão entre as declividades no gráfico condutividade *versus* [surfactante], acima e abaixo da CMC; R, a constante universal dos gases e X_{CMC} , a fração molar das moléculas de surfactante na CMC.

Por sua vez, a entalpia, ΔH_{mic}^0 , é dada por:

$$\Delta H_{mic}^0 = -RT^2 [(2 - \alpha)(\partial \ln X_{cmc} / \partial T)_P - \ln X_{cmc} (\partial \alpha / \alpha T)_P] \quad (5.2)$$

Considerando-se que o parâmetro α varia ligeiramente ao longo da faixa de temperatura adotada neste estudo, a equação anterior pode ser reescrita como:

$$\Delta H_{mic}^0 = -(2 - \alpha) RT^2 (\partial \ln X_{cmc} / \partial T)_P \quad (5.3)$$

Dessa forma, a partir dos valores de ΔG_{mic}^0 e ΔH_{mic}^0 , a contribuição entrópica, $T \Delta S_{mic}^0$, pode ser determinada pela forma usual:

$$T \Delta S_{mic}^0 = \Delta H_{mic}^0 - \Delta G_{mic}^0 \quad (5.4)$$

Os parâmetros termodinâmicos, assim como o grau de dissociação do contra-íon para os diversos sistemas estudados encontram-se na Tabela 5.2. No entanto, para alguns sistemas, ΔG_{mic}^0 , ΔH_{mic}^0 e $T \Delta S_{mic}^0$ não foram calculados, uma vez que não foi possível a determinação da CMC ou CAC através das curvas de condutividade. Para o caso de SDS/água, a 278 K, igualmente nenhum resultado foi determinado, pois essa temperatura encontra-se abaixo da temperatura de Kraftt para o SDS.^{8b} No que tange ao grau de dissociação, comparando-se os valores de α

entre os sistemas SDS/água e CS/água, observa-se que o último apresenta maiores valores do que aqueles relacionados para SDS. Isto evidencia que as micelas do dodecilsulfato têm maior densidade de carga do que as de CS. Por outro lado, comparando-se SDS/água com HPC 0,25%/SDS ou HPMC 0,20%/SDS, houve um aumento do referido parâmetro. Isto pode ser explicado por um decréscimo da densidade de carga na superfície da micela, devido a uma possível redução do número de agregação do SDS induzida pela presença do polímero.

Tabela 5.2: Parâmetros termodinâmicos, concentrações críticas e o grau de dissociação do contra-íon (α) para alguns dos sistemas estudados a quatro diferentes temperaturas.

Sistema	T / K	α	CMC ou CAC (mol L ⁻¹ x 10 ³)	ΔG_{mic}^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔH_{mic}^0 (kJ mol ⁻¹)	$T \Delta S_{mic}^0$ (kJ mol ⁻¹)
SDS / água	278	-	-	-	-	-
	288	0,34	8,7	- 34,8	- 4,4	30,4
	298	0,36	8,3	- 35,7	- 4,7	31,0
	308	0,38	8,6	- 36,4	- 4,9	31,5
HPC 0,25% / SDS	278	0,43	0,78	- 39,8	- 27,2	12,6
	288	0,46	0,98	- 40,9	- 29,0	11,9
	298	0,44	1,3	- 40,7	- 30,7	10,0
	308	0,49	1,7	- 40,2	- 32,1	8,1
HPMC 0,20% / SDS	278	0,57	3,2	- 37,2	- 9,0	28,2
	288	0,58	3,5	- 37,6	- 9,5	28,1
	298	0,58	4,0	- 37,5	- 10,4	27,1
	308	0,58	4,3	- 38,1	- 10,8	27,3
CS / água	278	0,79	12,6	- 23,5	- 7,4	16,1
	288	0,85	8,7	- 24,1	- 7,5	16,6
	298	0,82	11,5	- 24,8	- 8,3	16,5
	308	0,82	12,6	- 25,3	- 8,8	16,5
HPMC 0,20% / CS	278	0,89	8,7	- 26,2	- 8,1	18,1
	288	0,88	9,4	- 26,3	- 8,4	17,9
	298	0,88	10,0	- 26,8	- 9,3	17,5
	308	0,89	11,5	- 27,1	- 9,7	17,4

Levando-se em consideração os resultados termodinâmicos, a Tabela 5.2 mostra que a energia livre de Gibbs de micelização é negativa e relativamente independente da temperatura para todos os sistemas. Os valores de ΔG_{mic}^0 entre SDS/água e CS/água apontam para uma agregação mais favorável para o alquilsulfato. Contudo, a presença de HPC ou HPMC tende a diminuir ainda mais a energia livre, denotando a influência que os polímeros têm sobre a estabilização das micelas. Isto está relacionado ao decréscimo da CMC quando HPC ou HPMC são adicionados a uma solução aquosa de SDS (Ver Tabela 5.1). Por sua vez, os valores de ΔH_{mic}^0 apresentam-se igualmente negativos, porém, mostram-se dependentes de T, ao passo que a contribuição entrópica ($T \Delta S_{mic}^0$) é sempre positiva e segue a mesma tendência da energia livre quanto à dependência da temperatura. O comportamento ΔH_{mic}^0 indica que interações do tipo London, possivelmente, desempenham um papel importante no processo de agregação.²⁰

5.3 Viscosimetria

As viscosidades relativas, η/η_0 , dos sistemas HPC 0,25%/surfactante, HPMC 0,20%/surfactante e HPMC 0,10%/surfactante/NaCl 0,10 mol L⁻¹ estão representadas nas Figuras 5.13 - 5.15, respectivamente. Para cada sistema aquoso polímero/surfactante, utilizou-se como solvente a solução aquosa de surfactante de igual concentração. Dessa forma, tem-se o efeito real que a adição de surfactante provoca na solução polimérica.

Considerando-se, inicialmente, as soluções de HPC 0,25% (Figura 5.13), percebe-se que a adição de CS ou DC pouco afetou a viscosidade da solução polimérica de HPC 0,25%. Por sua vez, o perfil da viscosidade para HPC/SDS mostra uma distinta característica em relação àquela apresentada por HPC/sais biliares: a curva de η/η_0 apresenta um máximo em torno de $3 \cdot 10^{-3}$ mol L⁻¹ em SDS e decresce a valores abaixo da unidade até $15 \cdot 10^{-3}$ mol L⁻¹, aumentando novamente

com a adição de SDS. Este mesmo comportamento foi verificado em outros sistemas e pode ser vinculado a uma expansão da cadeia polimérica devido às repulsões eletrostáticas entre os agregados de SDS distribuídos ao longo do polímero, alcançando um valor máximo para η/η_0 .²¹ Neste ponto, verifica-se uma mesma tendência entre a viscosidade e a medida dos raios hidrodinâmicos (Seção 5.5.1) para os sistemas contendo SDS. A subsequente queda de η/η_0 , com adições posteriores do surfactante, pode ser atribuída à atenuação da densidade de carga promovida pelo excesso de contra-íons. O máximo, anteriormente relatado, também pode ser relacionado à formação de agregados intermoleculares. O posterior decréscimo da viscosidade sugere a formação de agregados intramoleculares, levando a uma estrutura polimérica mais compacta.^{22,23}

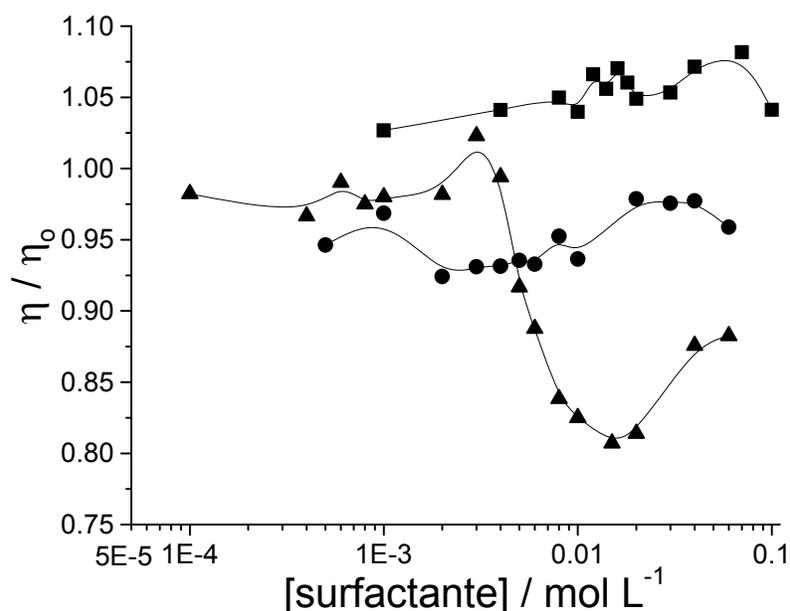


Figura 5.13: Viscosidade relativa em função da concentração de surfactante para os sistemas HPC 0,25% na presença de CS (■); DC (●) e SDS (▲). T = 298 K.

Considerando-se agora a faixa $5 - 20 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, tem-se $\eta/\eta_0 < 1$, atingindo um valor mínimo para $[\text{SDS}] = 15 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Isto pode refletir um aumento do grau de flexibilidade/mobilidade, resultando em um HPC mais hidrofílico.²³

Observando-se agora a Figura 5.14, tem-se o ensaio de viscosidade para os sistemas contendo HPMC 0,20%. O perfil das curvas difere muito daquele visto para os sistemas com HPC: a curva para o SDS exhibe um contínuo aumento da viscosidade até atingir um valor máximo desse parâmetro em torno de $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; após, ocorre uma queda até $[\text{SDS}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Entre 5 e $20 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, há a formação de gel para esses sistemas na temperatura do experimento, sendo, portanto, infinita a viscosidade relativa nesta faixa. Acima de $[\text{SDS}] = 20 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, η/η_0 volta a diminuir. Para o sistema HPMC 0,20%/DC, verifica-se um aumento de η/η_0 até $[\text{DC}] = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Adições posteriores do surfactante levam a uma queda da viscosidade até $[\text{DC}] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; em seguida, novamente tem-se um contínuo aumento. O perfil da curva para o CS demonstra um comportamento semelhante, a exceção de que a viscosidade começa a cair desde a segunda concentração analisada, alcançando um mínimo em torno de $[\text{CS}] = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$; na seqüência, é observado um crescimento da viscosidade, atingindo seu valor máximo em $[\text{CS}] = 30 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ com subsequente queda até $[\text{CS}] = 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$.

O comportamento das soluções HPMC 0,20%/SDS pode ser explicado da forma análoga ao ocorrido para HPC 0,25%/SDS, visto que se tem um perfil de curva semelhante. No entanto, o mesmo não ocorre para os sistemas contendo os sais biliares. Utilizando-se os dados de fluorimetria para CAC, pode-se inferir o comportamento diferenciado para os sais biliares como segue: o mínimo na viscosidade para ambos os sistemas ocorre justamente em concentrações vizinhas à CAC ($[\text{CS}]_{\text{CAC}} = 11,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{DC}]_{\text{CAC}} = 3,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$). Como se poderá verificar na Seção 5.5.2, a adição de surfactantes antes da CAC leva à dissolução de “clusters” da HPMC, i.e., agregados de cadeias poliméricas interligados através de seus sítios hidrofóbicos. Quando a concentração de surfactante atinge a concentração de agregação crítica, ocorre a formação de complexos polímero/surfactante, resultando em um aumento de η/η_0 a partir deste ponto, indo ao encontro do perfil da curva tanto para DC e CS. A maior solubilidade deste último pode ser verificada na baixa viscosidade apresentada se comparada às soluções

com DC. Como complemento, tem-se que os surfactantes apresentam a seguinte ordem de solubilidade em água: SDS < DC < CS.

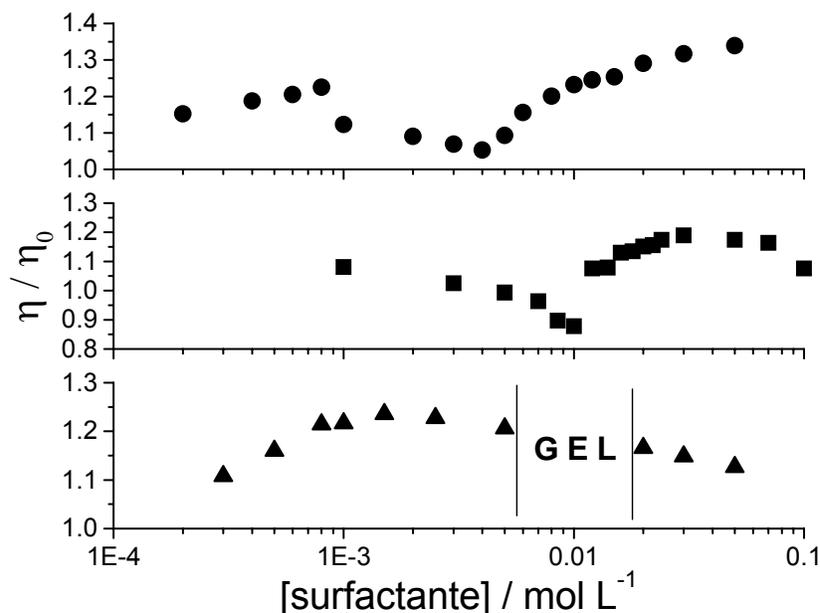


Figura 5.14: Viscosidade relativa em função da concentração de surfactante para os sistemas HPMC 0,20% na presença de CS (■); DC (●) e SDS (▲). A região de concentração compreendida entre as barras paralelas indica viscosidade infinita para o sistema contendo SDS.

Na presença de NaCl 0,10 mol L⁻¹, o comportamento das soluções HPMC 0,10%/surfactante mostra-se diferente daquele na ausência de sal (Figura 5.15). O mínimo na viscosidade é perceptível apenas para DC e SDS, sendo que este exibe um máximo na região de baixas concentrações do surfactante, em torno de 4 10⁻⁴ mol L⁻¹; enquanto para CS existe uma tendência de aumento de η/η_0 com a adição de surfactante. Para o SDS, os pontos compreendidos entre 2 e 15 10⁻³ mol L⁻¹ correspondem, semelhante ao ocorrido com HPMC 0,20%/SDS, à região de formação de gel.

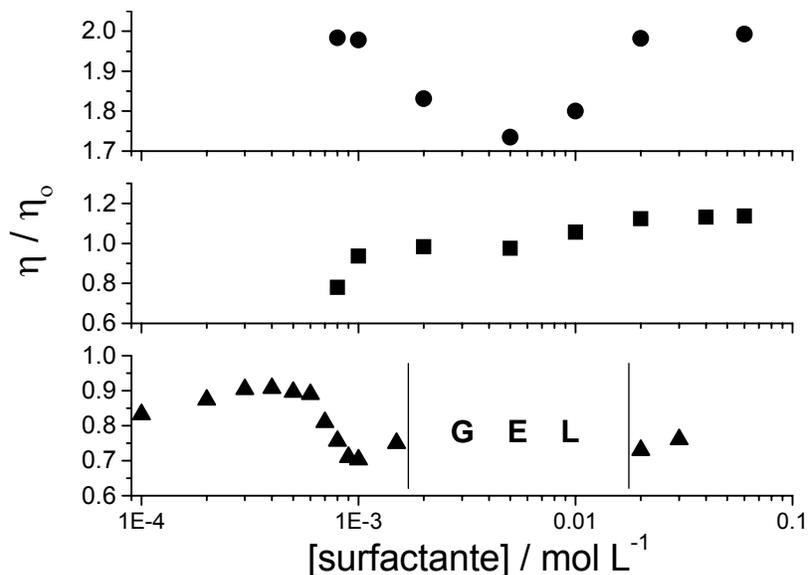


Figura 5.15: Viscosidade relativa em função da concentração de surfactante para os sistemas HPMC 0,10% / NaCl 0,10 mol L⁻¹ na presença de CS (■); DC (●) e SDS (▲). A região de concentração compreendida entre as barras paralelas indica viscosidade infinita para o sistema contendo SDS.

Infere-se a partir do perfil da curva para DC que a adição deste à solução polimérica salina leva a uma contração da cadeia. Para HPMC/SDS/NaCl, de forma análoga aos outros sistemas aqui estudados, a inclusão de SDS leva, em um primeiro momento, a expansão da cadeia polimérica (até chegar ao máximo de η/η_0); após, ocorre a queda da viscosidade por motivos já citados. Já para CS, a adição deste à solução de HPMC 0,10%/NaCl 0,10 mol L⁻¹ provocou um aumento gradual da viscosidade, como um reflexo de uma expansão da cadeia polimérica, como ocorreu para SDS. No entanto, até a concentração de CS avaliada, não se percebeu a queda de η/η_0 .

5.4 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 se eleva a temperatura do sistema, os derivados de celulose tendem a precipitar a altas temperaturas.^{24,25}

Especificamente, para HPC e HPMC, 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.^{1,26} Cada molécula de óxido de propileno é composta por duas ligações C-C e duas ligações C-O. Estudos teóricos e experimentais^{1,26-28} 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 ocorrer um aumento da temperatura, ou mesmo se houver 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.

A Figura 5.16 mostra um gráfico típico da determinação da temperatura de turbidez (T_{turb}) por espalhamento de luz, exemplificado pelos sistemas HPC 0,25% surfactante. As concentrações escolhidas para as amostras, à exceção daquela contendo apenas polímero, encontram-se dez vezes acima da CAC. Os valores de T_{turb} foram obtidos através da interseção entre as retas formadas pela linha de base da curva e a sua declividade. A Tabela 5.3 apresenta a temperatura de turbidez para os polímeros em solução aquosa livre de surfactante.

Tabela 5.3: Temperatura de turbidez obtida para os sistemas estudados na ausência de surfactante.

Sistema	Temperatura de Turbidez / K
HPC 0,25%	315,2
HPMC 0,20%	335,3
HPMC 0,10%/NaCl 0,10 mol L ⁻¹	328,1

Para cada concentração em estudo, foram preparadas três soluções, no intuito de verificar a reprodutibilidade do experimento. Os dados aqui apresentados são provenientes da média aritmética da T_{turb} dos três ensaios.

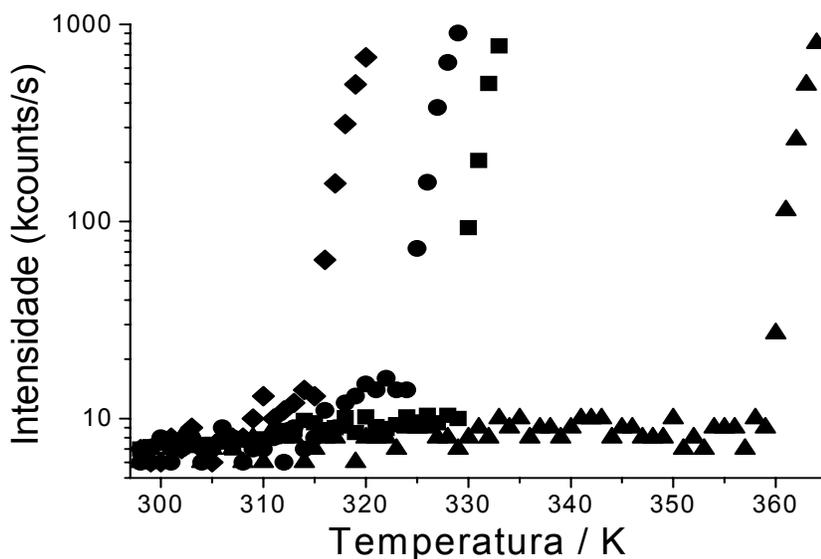


Figura 5.16: Intensidade espalhada de luz em função da temperatura para os sistemas HPC 0,25% (◆) e na presença de $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de CS (■), $40 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de DC (●) e $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de SDS (▲).

O aumento da temperatura de turbidez para os éteres de celulose HPC e HPMC na presença de SDS, tendo como referência a T_{turb} da solução polimérica, vai ao encontro de estudos anteriores.^{1,24,29} Quando o SDS é adicionado à solução polimérica em concentrações maiores ou iguais a CAC, ocorre a formação de agregados polímero/surfactante, anteriormente discutido. Como resultado, o polímero apresenta características de um polieletrólito, pois suas cadeias tornam-se eletricamente carregadas, e expandem-se (Ver Seção Anterior) devido à repulsão eletrostática promovida pelas cabeças polares do surfactante. Este fenômeno pode explicar o aumento de 45,1 K na T_{turb} do polímero HPC ($T_{\text{turbHPC}} = 315,2 \text{ K}$) quando da presença de $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de SDS em solução.

Por sua vez, para os sistemas HPC/sais biliares, também se verificou um aumento da temperatura de turbidez, porém, tal aumento não se mostrou tão

pronunciado quanto o do SDS. Neste caso, este comportamento reflete a menor densidade de carga e tamanho dos agregados de CS e DC.

De forma análoga, foram realizados outros ensaios de turbidez para as demais soluções HPC/surfactante, bem como para HPMC/surfactante na presença ou não de sal. A partir dos dados obtidos, construiu-se para cada sistema polímero/surfactante, uma curva que relaciona a temperatura de turbidez com a concentração de surfactante. As curvas obtidas estão representadas nas Figuras 5.17 - 5.19.

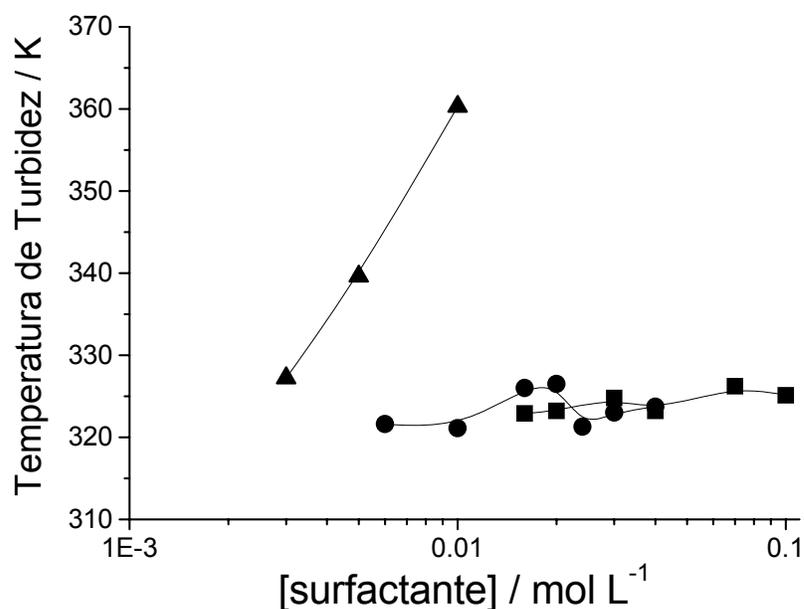


Figura 5.17: Temperatura de turbidez em função da concentração de surfactante para os sistemas HPC 0,25% em presença de CS (■), DC (●) e SDS (▲).

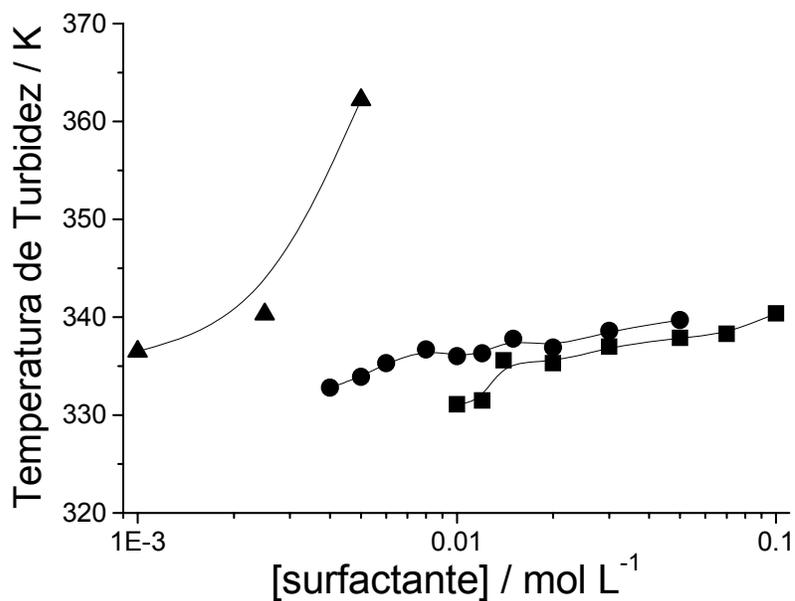


Figura 5.18: Temperatura de turbidez em função da concentração de surfactante para os sistemas HPMC 0,20% em presença de CS (■), DC (●) e SDS (▲).

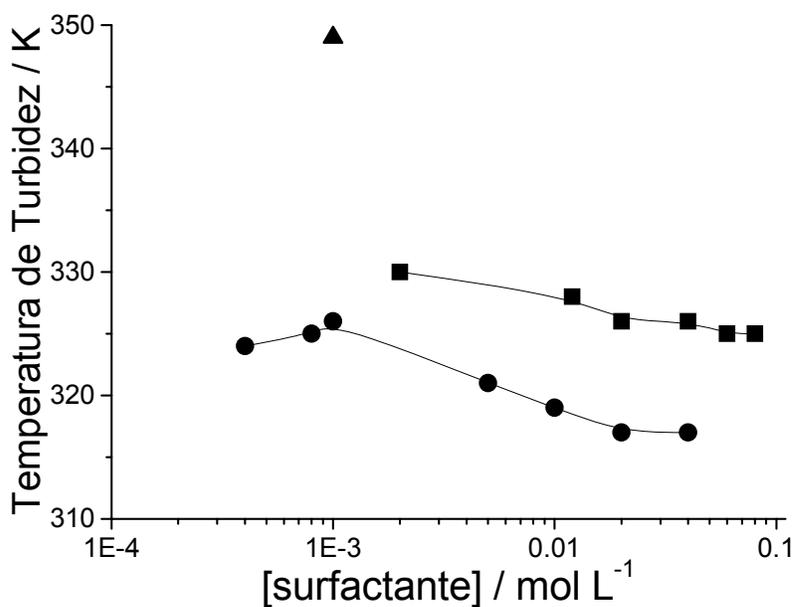


Figura 5.19: Temperatura de turbidez em função da concentração de surfactante para os sistemas HPMC 0,10%/NaCl 0,10 mol L⁻¹ em presença de CS (■), DC (●) e SDS (▲).

Observa-se nitidamente que a presença de SDS, tanto em solução contendo HPC quanto em solução de HPMC, promove um efeito de retardar a

separação de fases das soluções bem mais eficaz do que àquelas nas quais se têm os sais biliares como surfactante. Os ensaios de turbidez para amostras com $[\text{SDS}] > 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (em HPC 0,25%), $[\text{SDS}] > 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (em HPMC 0,20%) e $[\text{SDS}] > 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (HPMC 0,10%/NaCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$) indicaram temperaturas elevadas, acima de 373 K, indefinidas em função da limitação do equipamento empregado. Assim, infere-se que os agregados dos sistemas HPC/sais biliares e HPMC/sais biliares são menos efetivos do que HPC/SDS e HPMC/SDS para deslocar positivamente a T_{turb} . Além disso, os sistemas com sais biliares mostram um aumento gradual da temperatura até ser atingido um *plateau*, em torno de 326 K (HPC 0,25%) e 340 K (HPMC 0,20%), e uma queda da T_{turb} em presença de sal (HPMC 0,10%)

Considerando-se a única solução HPMC 0,10%/SDS/NaCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, o alquilsulfato confirma sua eficácia em retardar o início de separação de fase da solução, apresentando uma T_{turb} de 349 K para $[\text{SDS}] = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. No entanto, para os sais biliares, o aumento da concentração causou um efeito de abaixamento da temperatura de turbidez. O mínimo na T_{turb} para sistemas polímero/surfactante na presença de sal é esperado para baixas concentrações de surfactante.³⁰ No entanto, no presente experimento, tem-se uma queda seqüencial da temperatura de turbidez ao longo da concentração de surfactante. Neste caso, a presença de sal promoveu uma redução da solvatação do polímero (“salting out effect”) em função da atenuação das forças eletrostáticas, mesmo após a CAC. Este mesmo efeito não foi observado para o SDS devido às micelas deste possuírem uma densidade de carga maior do que a atribuída ao sais biliares.

Analisando-se vários sistemas polímero neutro/surfactante iônico em solução livre de sal, o aumento gradual da concentração do surfactante tende a retardar o início da separação de fase, tendo em vista a repulsão eletrostática entre as micelas adsorvidas à cadeia polimérica. Entretanto, visto que a densidade de carga das micelas dos sais biliares é relativamente baixa, quando comparada a de SDS, a uma determinada concentração do surfactante, o efeito repulsivo das mesmas não é eficaz o suficiente para evitar uma aproximação das cadeias e subsequente expulsão do solvente, levando à turvação do sistema.

5.5 Espalhamento de Luz Dinâmico

5.5.1 Sistema HPC 0,25%/surfactante: As Figuras 5.20 e 5.21 apresentam funções de correlação temporal do campo elétrico (FCT) típicas do experimento de espalhamento de luz. Como exemplo, tem-se o sistema HPC 0,25%/CS. A Figura 5.20 mostra as FCTs a um ângulo fixo, 90° e a várias concentrações do surfactante. Por sua vez, a Figura 5.21 exhibe o estudo da dependência angular, com apenas algumas FCTs obtidas a uma dada concentração de surfactante.

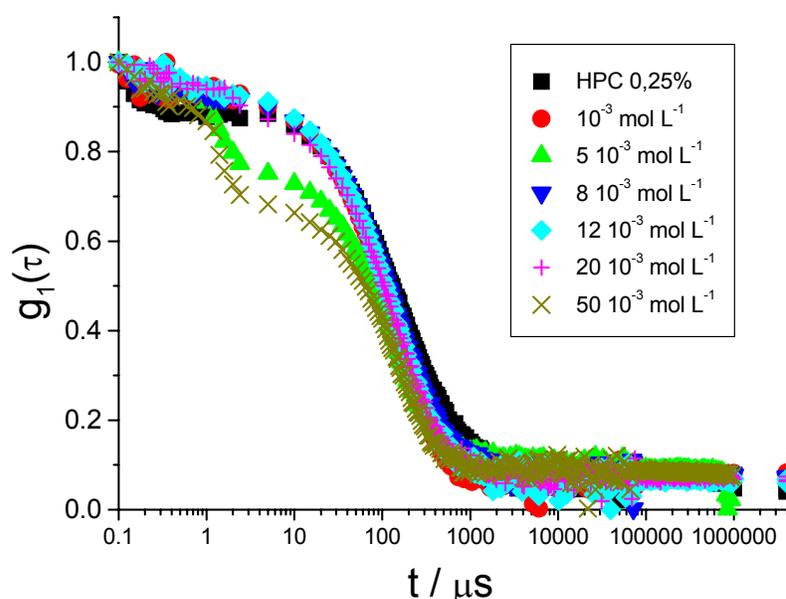


Figura 5.20: Funções de correlação do campo elétrico normalizadas para o sistema HPC 0,25% a várias concentrações em CS. Ângulo de espalhamento igual a 90° . As concentrações de CS estão indicadas no gráfico. $T = 298 \text{ K}$.

A análise matemática das curvas foi realizada através do ajuste de duas exponenciais (*Software* MicroCal Origin 5.0), indicando a ocorrência de dois modos com tempos de correlação curto e longo (modos rápido e lento, respectivamente) para todos os sistemas. O modo rápido é atribuído à cadeia polimérica isolada, agregados polímero/surfactante intramoleculares ou a micelas livres. Por sua vez, o modo lento relaciona-se a “clusters” poliméricos ou agregados polímero/surfactante intermoleculares. É bem documentado na literatura que os éteres de celulose podem

apresentar “clusters” em suas soluções aquosas. Adicionalmente, no intuito de verificar as distribuições do tempo de relaxação, foi aplicada às FCTs uma inversão da transformada de Laplace por intermédio da Rotina REPES (*Software Gendist*).

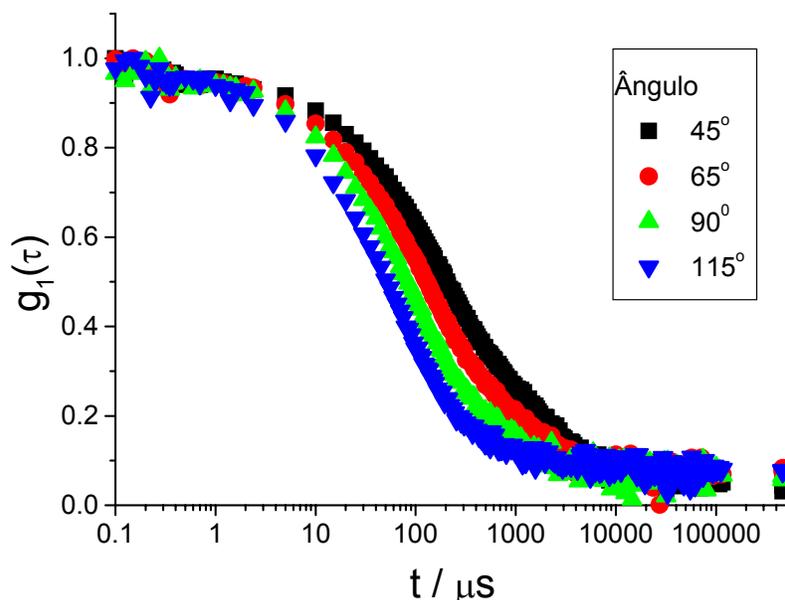


Figura 5.21: Funções de correlação normalizadas para o sistema HPC 0,25% na presença de $50 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ a vários ângulos de espalhamento. $T = 298 \text{ K}$.

A partir do estudo da dependência angular, obtêm-se informações relativas à difusibilidade e forma dos agregados. Como visto na Seção 3.4.4.3, a expressão que relaciona a taxa de relaxação, Γ , com o quadrado do vetor de espalhamento, q^2 , é dada por:

$$\Gamma = D \cdot q^2 \quad (3.50)$$

para a qual D representa o coeficiente de difusão translacional. Em sistemas difusivos, nos quais a principal componente das flutuações temporais do espalhamento é o movimento translacional, traçando-se um gráfico Γ versus q^2 , obtêm-se uma reta com coeficiente linear igual a zero e coeficiente angular igual ao coeficiente de difusão.

Assim, a Figura 5.22 exemplifica o estudo em função do vetor de espalhamento, utilizando-se o sistema HPC 0,25%/surfactante para o modo rápido.

As concentrações escolhidas encontram-se acima da CAC e em quantidade semelhante de surfactante agregado, i.e., a diferença entre a concentração nominal de surfactante e a CAC.

Analisando-se a figura, observa-se a influência que os surfactantes exercem sobre a dinâmica do polímero HPC. Tal comportamento assemelha-se a um estudo anterior do mesmo sistema, porém na presença de sal.^{31,32}

A adição de surfactante contribuiu para uma maior difusibilidade do polímero HPC para o modo rápido. De forma análoga ao sistema com sal, a solução contendo CS apresentou o maior coeficiente de difusão entre os três surfactantes estudados, seguido de DC e SDS. A grande diferença entre os coeficientes angulares (coeficiente de difusão), favorável ao CS, pode ser atribuída à maior solubilidade deste se comparado aos outros dois surfactantes empregados.

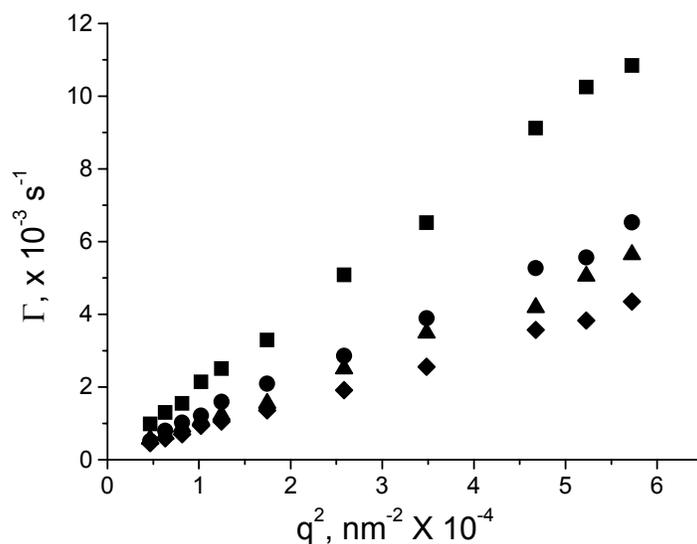


Figura 5.22: Dependência angular da taxa de relaxação (Γ), modo rápido, para os sistemas HPC 0,25% (◆) em presença de $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de CS (■), $4 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de DC (●) e $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de SDS (▲). $T = 298 \text{ K}$.

Através da relação de Stokes-Einstein, é possível calcular o raio hidrodinâmico aparente (a um ângulo fixo) para os sistemas. Os valores de $R_{H,ap}$ para

o polímero na ausência de surfactante são 10,9 nm e 73,0 nm para os modos rápido e lento, respectivamente. As Figuras 5.23 e 5.24 apresentam o efeito causado pela adição de surfactante no que tange à determinação de $R_{H,ap}$ (modos rápido e lento, respectivamente) das soluções para um ângulo de espalhamento igual a 90° .

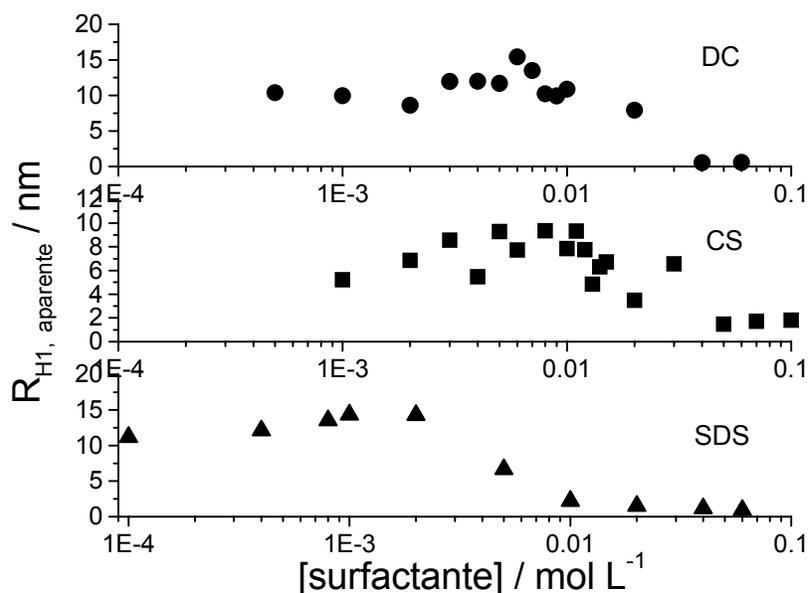


Figura 5.23: Raio hidrodinâmico aparente do modo rápido em função da concentração de surfactante para os sistemas HPC 0,25% em presença de SDS (▲), CS (■) e DC (●). Ângulo de espalhamento = 90° . T = 298 K.

Inicialmente, observando-se o modo rápido para HPC 0,25%/SDS, tem-se que o $R_{H,ap}$ aumenta com a adição de surfactante, alcançando um valor máximo para $[SDS] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Após esse ponto, ocorre um contínuo decréscimo de $R_{H,ap}$, atingindo valores em torno de 1-2 nm a altas concentrações do surfactante. O modo lento para o mesmo sistema apresenta comportamento similar. Comparando-se com os dados de viscosidade, verifica-se uma mesma tendência: o máximo de $R_{H,ap}$ coincide com o máximo da viscosidade, e, a altos conteúdos de SDS, há um decréscimo de η/η_0 . Este comportamento foi previamente explicado (Ver Seção 5.3). Em contraste, para os sistemas contendo os sais biliares, os valores de $R_{H,ap}$ permanecem praticamente constantes, considerando-se o erro experimental, para ambos os modos até $[CS] = [DC] = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Após, há um decréscimo de $R_{H,ap}$, a

exemplo do ocorrido para HPC/SDS, com o aumento da concentração de surfactante. Para HPC/CS, esta concentração limite (10^{-2} mol L⁻¹), coincide com a CAC; ao passo que para HPC/DC, com o PSP (Tabela 5.1). Fazendo-se um paralelo com os resultados de viscosidade, parece haver uma contradição, pois, a uma dada concentração, a curva de viscosidade revela um pequeno aumento, em contraste a uma queda de $R_{H,ap}$. No entanto, esta divergência é aparente, visto que a viscosidade é sensível ao número de partículas em solução.

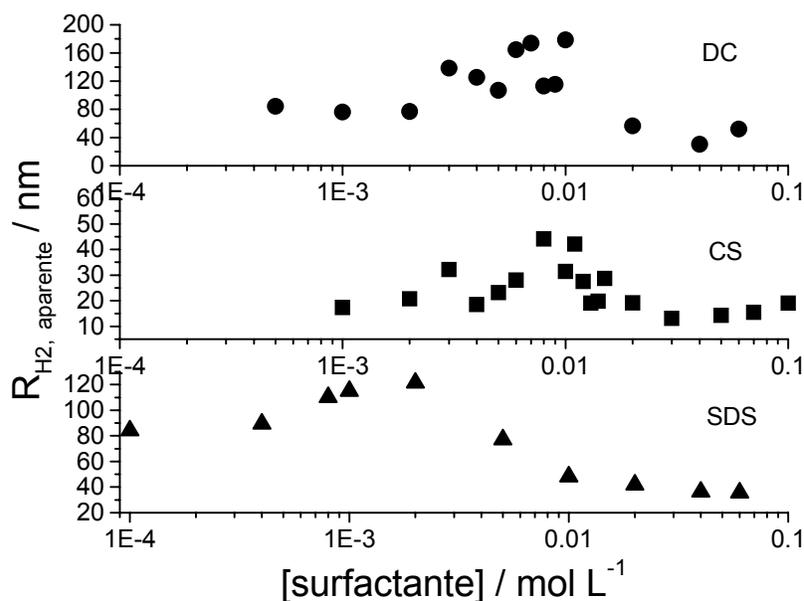


Figura 5.24: Raio hidrodinâmico aparente do modo lento em função da concentração de surfactante para os sistemas HPC 0,25% em presença de SDS (▲), CS (■) e DC (●). Ângulo de espalhamento = 90°. T = 298 K.

A análise da razão entre as amplitudes (modo lento/modo rápido) pode colaborar para o entendimento da agregação dos sistemas (Figura 5.25). O valor deste parâmetro apenas para a solução HPC 0,25% é de 2,3.

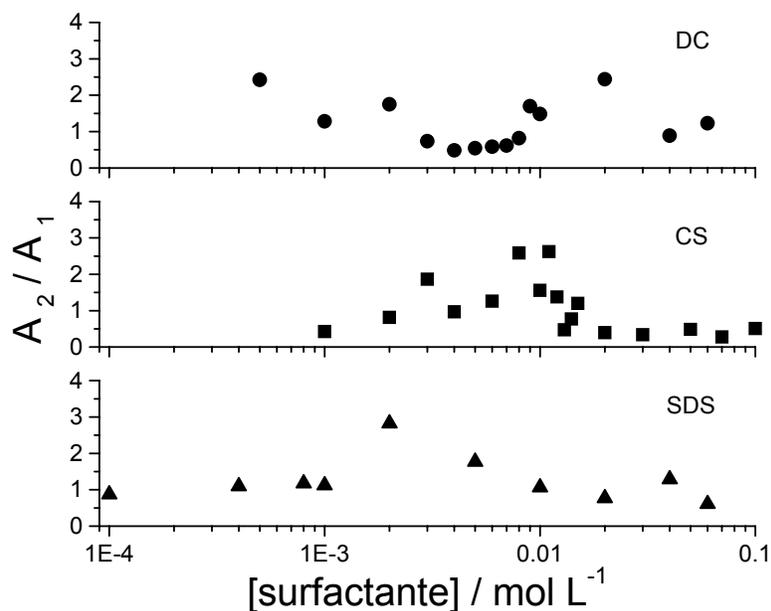


Figura 5.25: Razão entre as amplitudes do modo lento (A_2) e do modo rápido (A_1) em função da concentração de surfactante para os sistemas HPC 0,25% em presença de SDS (▲), CS (■) e DC (●). Ângulo de espalhamento = 90° . Temperatura = 298 K.

Verifica-se um aumento gradual da razão A_2/A_1 para HPC/CS e HPC/SDS, atingindo valores máximos em concentrações vizinhas à CAC. Observa-se também que os valores de A_2/A_1 são maiores do que a unidade. Este comportamento é indicativo de uma maior contribuição do modo lento na dinâmica dos sistemas. Por outro lado, para HPC/DC há uma tendência oposta, atingindo um mínimo próximo à CAC. No entanto, a altas concentrações de surfactante, a razão diminui a valores menores do que um para todos os sistemas, denotando a predominância do modo rápido. Além disso, para HPC/CS e HPC/DC, esta contribuição do modo rápido torna-se evidente nas vizinhanças de seus respectivos PSP. O comportamento apresentado pelo modo rápido pode ser relacionado à formação de micelas livres em solução. Um indício de tal formação seria a convergência dos valores de $R_{H,ap}$ para o modo rápido na região de alta concentração de surfactante, como sendo em torno de 1-2 nm, como já relatado. Esses números correspondem, justamente, àqueles atribuídos aos raios das micelas dos surfactantes aqui estudados. Adicionalmente, a análise da distribuição dos tempos de relaxação através da Rotina REPES corrobora com as suposições anteriores.

Assim, as distribuições dos tempos de relaxação para os sistemas HPC 0,25%/surfactante são apresentadas nas Figuras 5.26 - 5.28. O conjunto de curvas para cada surfactante está delimitado pela CAC, i.e., a exceção da curva de base (solução pura de HPC 0,25%), as próximas três curvas estão relacionadas (de baixo para cima) a concentrações nas quais não ocorreu a formação de agregados (região pré-agregação), enquanto as demais curvas referem-se a soluções na região pós-agregação.

Uma característica geral a quase todas as curvas é o não aparecimento de um segundo modo de correlação, detectado pelo ajuste de duas exponenciais. Isto pode ser explicado, considerando-se que as distribuições do tempo de relaxação são relativamente largas, estendendo-se por mais de uma potência de dez. Em alguns casos, os tempos de correlação encontrados pelo ajuste de duas exponenciais são relativamente próximos dentro da escala logarítmica. Desse modo, quando a rotina REPES é aplicada às funções de autocorrelação da intensidade, ambos os modos de correlação se apresentariam como um apenas. Como resultado, um único pico é detectado, apresentando larga distribuição.

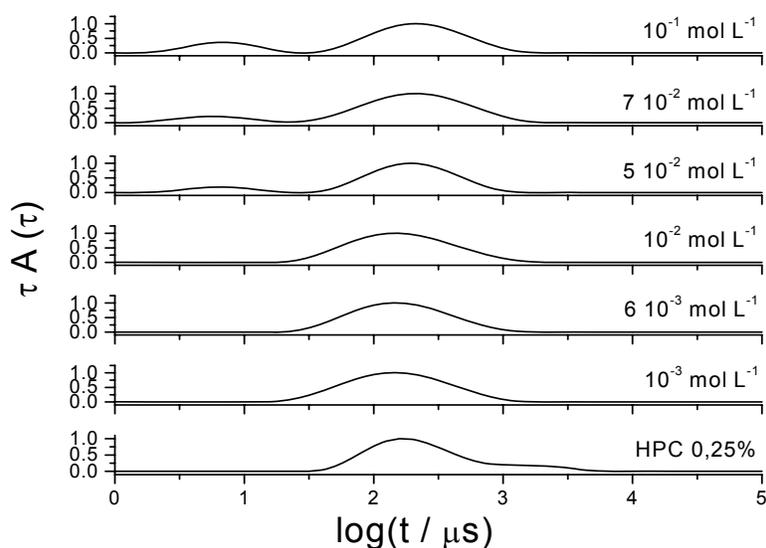


Figura 5.26: Distribuição dos tempos de relaxação para o sistema HPC 0,25%/CS. Ângulo de espalhamento = 90° . $T = 298 \text{ K}$. As concentrações de CS estão indicadas nas curvas.

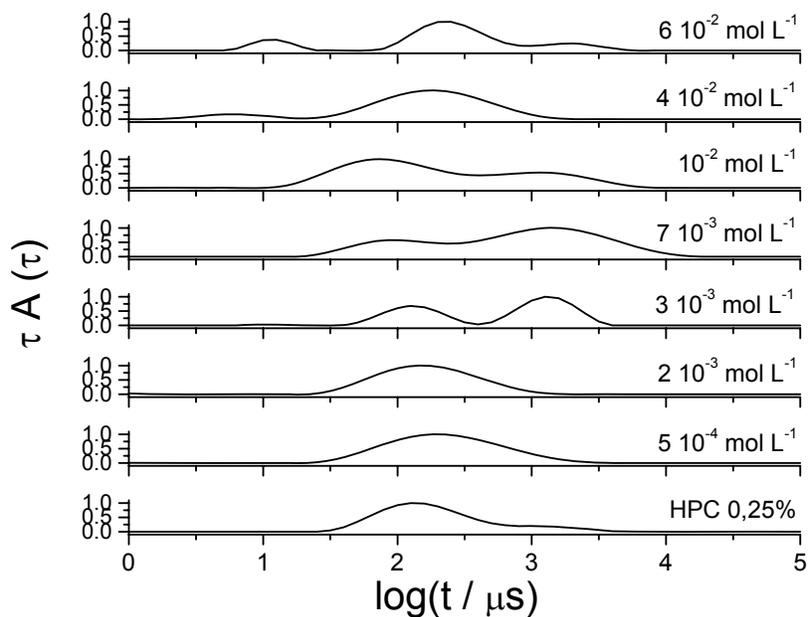


Figura 5.27: Distribuição dos tempos de relaxação para o sistema HPC 0,25%/DC. Ângulo de espalhamento = 90° . $T = 298$ K. As concentrações de DC estão indicadas nas curvas.

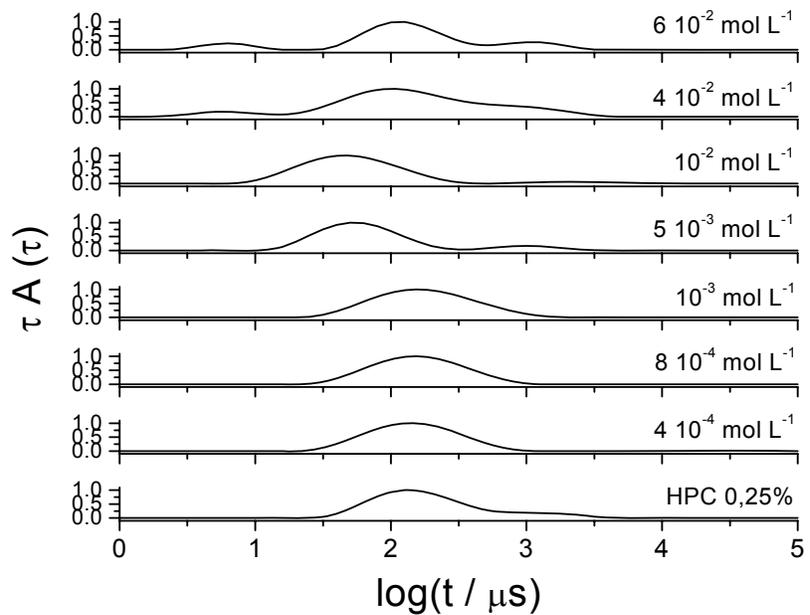


Figura 5.28: Distribuição dos tempos de relaxação para o sistema HPC 0,25%/SDS. Ângulo de espalhamento = 90° . $T = 298$ K. As concentrações de SDS estão indicadas nas curvas.

Uma outra característica é o fato de que a adição de surfactante à solução de HPC 0,25% dissolve a fração de maior massa molecular de HPC (visualizado como um “ombro” na curva), bem como desloca as curvas para tempos mais curtos, refletindo uma mobilidade maior dos agregados. As mudanças no perfil das curvas já aparecem a baixas concentrações de surfactante para todos os sistemas. Estas são evidências de que a interação entre o polímero e os surfactantes começa antes da CAC, contrariando o modelo de Cabane. A adição de DC muda a distribuição mais drasticamente do que CS ou mesmo SDS. Quando $[DC] = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, ainda na região pré-agregação, o único pico apresentado na distribuição anterior, divide-se em dois, sendo dominante o pico a tempos longos, correspondendo ao modo lento. Este comportamento pode ser um indicativo de que complexos intermoleculares HPC/DC começam a ser formados a concentrações próximas à CAC, porém, menores do que a mesma. Estes agregados continuam a ser formados e constituem o modo dominante até $[DC] = 7 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Quando $[DC] = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, a qual não está longe do ponto de saturação do polímero, (Tabela 5.1), o lado direito da curva de distribuição (tempos longos) deixa de ser dominante em detrimento a tempos mais curtos, indicando que estruturas mais rápidas dominam a dinâmica do sistema. Quando $[DC] = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, a fração a tempos longos desaparece, e infere-se que o pico a tempos mais curtos seja referente às micelas livres, como discutido abaixo. Na concentração $[DC] = 6 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, a curva de distribuição torna-se complexa e o pico correspondente às micelas livres torna-se mais evidente.

Como afirmado antes, os surfactantes ligam-se ao polímero HPC em concentrações menores do que a CAC (o “ombro” na curva de distribuição para o HPC desaparece, o máximo do pico é ligeiramente deslocado para tempos mais curtos e aumenta a polidispersão). Particularmente, para HPC/SDS, existe uma boa correlação entre os perfis das curvas da viscosidade, raio hidrodinâmico e as curvas de distribuição dos tempos de relaxação. Neste ponto, observando-se tais curvas para $[CS] = 7 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$; $[CS] = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$; $[CS] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$; $[DC] = 6 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e $[SDS] = 6 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, é possível identificar um pico a tempos curtos que se encontra, aproximadamente, na mesma região na escala. O $R_{H,ap}$

calculado para esses tempos característicos é de 1-2 nm, correspondendo ao valor das micelas livres.

5.5.2 Sistema HPMC 0,20%/surfactante: As funções de correlação obtidas para HPMC 0,20%/surfactante são semelhantes a aquelas apresentadas nas Figuras 5.20 e 5.21, bem como a dependência angular. O comportamento apresentado sob este aspecto mostra sistemas difusivos, mantendo a mesma ordem de difusibilidade àquela encontrada para HPC/surfactante.

Assim, passa-se diretamente à análise dos raios hidrodinâmicos. Contudo, deve-se salientar que a HPMC, ao contrário da HPC, apresenta dependência angular no gráfico de Zimm (não mostrado). Assim, mediu-se um conjunto de sete soluções empregando-se cada surfactante e HPMC 0,20% em região de concentração pré e pós-agregação. Os ângulos escolhidos foram 45° e 60° no intuito de extrapolar a ângulo zero, acrescentando-se a estes ângulos o de 90°. Os gráficos com R_H extrapolado a ângulo zero estão dispostos nas Figuras 5.29 e 5.30.

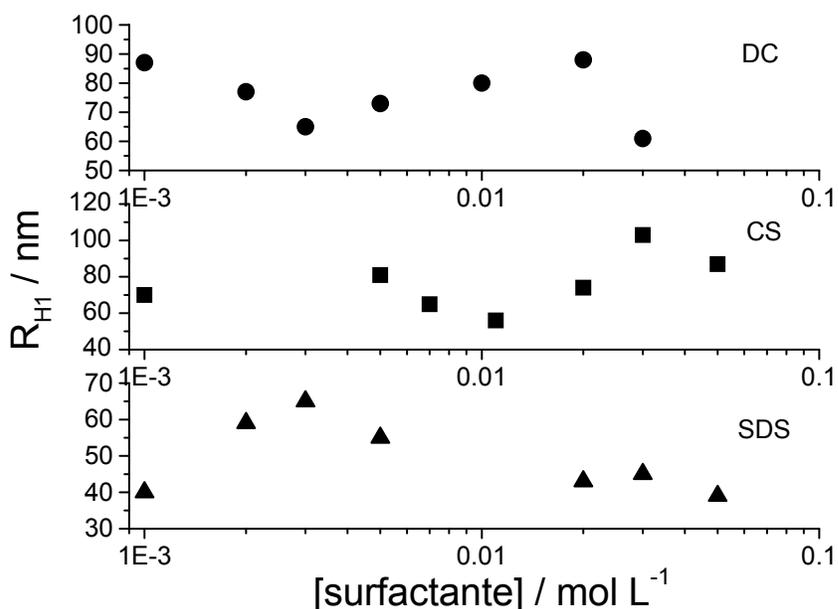


Figura 5.29: Raio hidrodinâmico extrapolado a ângulo zero do modo rápido em função da concentração de surfactante para os sistemas HPMC 0,20% em presença de SDS (▲), CS (■) e DC (●). T = 298 K.

De forma semelhante às curvas de viscosidade, ocorre um mínimo na vizinhança da CAC para os sais biliares, seguido de um aumento. Para o SDS, esse efeito é contrário, o aparecimento de um máximo com subsequente queda. Para a concentração mais alta dos sais biliares, o R_H apresenta-se menor com relação à concentração anterior. Este começo aparente de queda de R_H também possa estar relacionado às micelas livres como visto para o sistema com HPC.

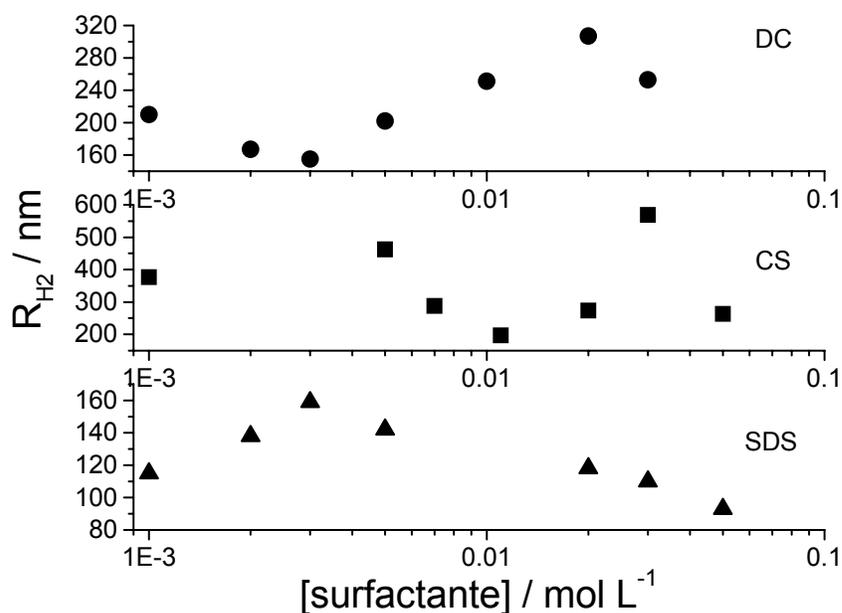


Figura 5.30. Raio hidrodinâmico extrapolado a ângulo zero do modo lento em função da concentração de surfactante para os sistemas HPMC 0,20% em presença de SDS (▲), CS (■) e DC (●). T = 298 K.

Tendo em vista a dependência angular mostrada pela HPMC, a análise dos sistemas pela rotina REPES foi realizada a um ângulo de espalhamento igual a 45° (Figuras 5.31 a 5.33). Dessa forma, teve-se acesso a porções maiores da macromolécula em solução.

Na região pré-agregação, observa-se a influência dos três surfactantes na dinâmica do polímero. A adição de $[CS] = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $[DC] = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ altera a curva de distribuição da HPMC, tornando-a mais estreita, bem como deslocando-a,

ligeiramente, para tempos mais curtos de correlação. Além disso, a fração de HPMC com pico centrado em $\log(t) \approx 6,5$ é deslocada na presença de CS e DC, enquanto a mesma fração é dissolvida quando SDS se faz presente. Continuando a análise para SDS, verifica-se que o máximo da curva desloca-se para tempos mais curtos para $[\text{SDS}] = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Tal deslocamento é mais perceptível do que aquele ocorrido para os sais biliares.

À medida que cresce a concentração de surfactante, os sistemas experimentam mudanças em suas dinâmicas. Por exemplo, para HPMC 0,20%/DC, já a $[\text{DC}] = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, concentração esta próxima da CAC, o pico divide-se em dois, com predominância do modo lento. Quando $[\text{DC}] = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ existe igual contribuição dos dois modos de correlação. Acima desta concentração, o modo rápido domina a dinâmica do sistema, provavelmente devido ao surgimento de micelas livres.

Já para HPMC 0,20%/CS, o modo rápido domina a dinâmica do sistema ao longo da faixa de concentração avaliada. Além disso, observa-se mais uma vez o pico correspondente às micelas livres para concentrações mais altas em CS.

Por sua vez, quando se tem o alquilsulfato como surfactante, verifica-se que a adição de $[\text{SDS}] = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ já afeta a dinâmica do polímero, deslocando o máximo da curva para tempos mais curtos, como anteriormente relatado. Este comportamento é observado até a concentração imediatamente abaixo de $[\text{SDS}] = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, pois nesta a dinâmica do sistema torna-se mais lenta. Adições posteriores de SDS levam a um alargamento do pico. Particularmente, para $[\text{SDS}] = 50 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, nota-se o pico característico das micelas livres, a tempos curtos, assim como uma fração de HPMC existente a tempos de relaxação mais longos. Acredita-se que esse pico esteja relacionado a uma separação de fases no sistema, o que explicaria a dimensão macroscópica do agregado nesta região, em torno de $1,3 \cdot 10^7 \text{ nm}$ de raio hidrodinâmico.

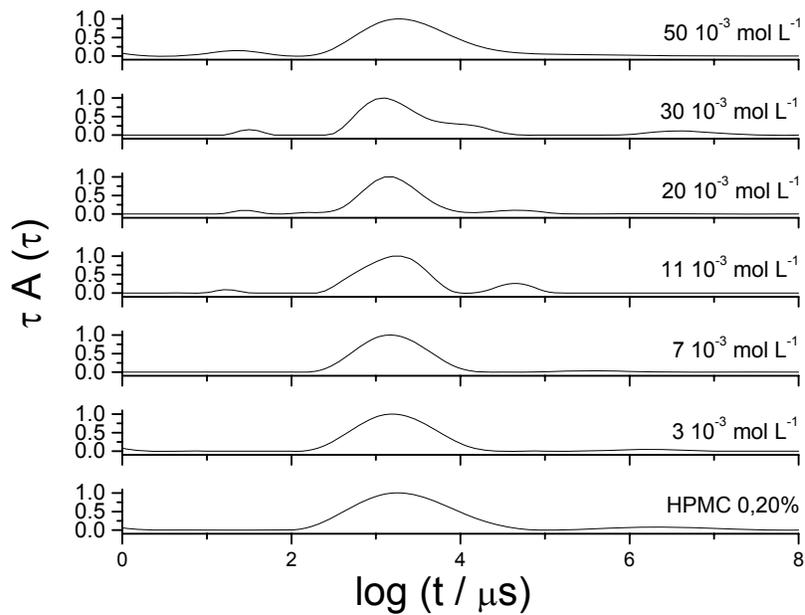


Figura 5.31: Distribuição dos tempos de relaxação para o sistema HPMC 0,20%/CS. Ângulo de espalhamento = 45° . $T = 298$ K. As concentrações de CS estão indicadas nas curvas.

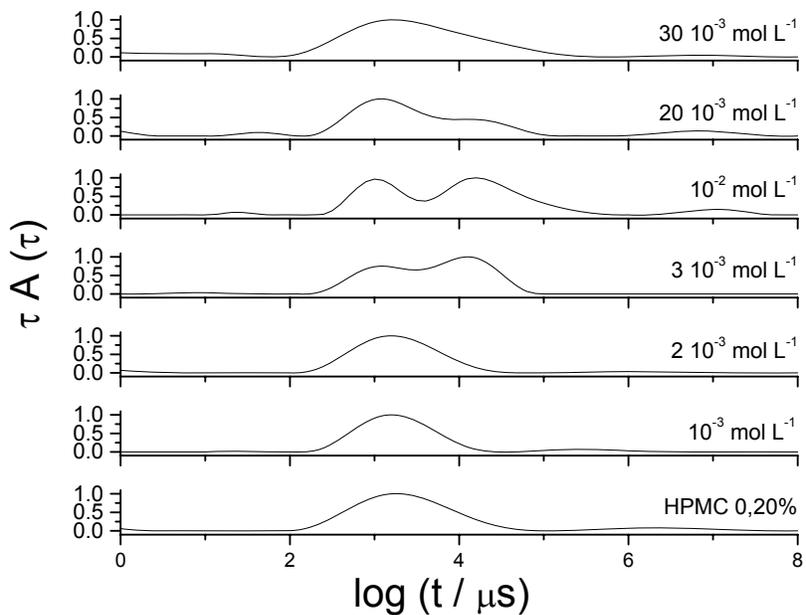


Figura 5.32: Distribuição dos tempos de relaxação para o sistema HPMC 0,20%/DC. Ângulo de espalhamento = 45° . $T = 298$ K. As concentrações de DC estão indicadas nas curvas.

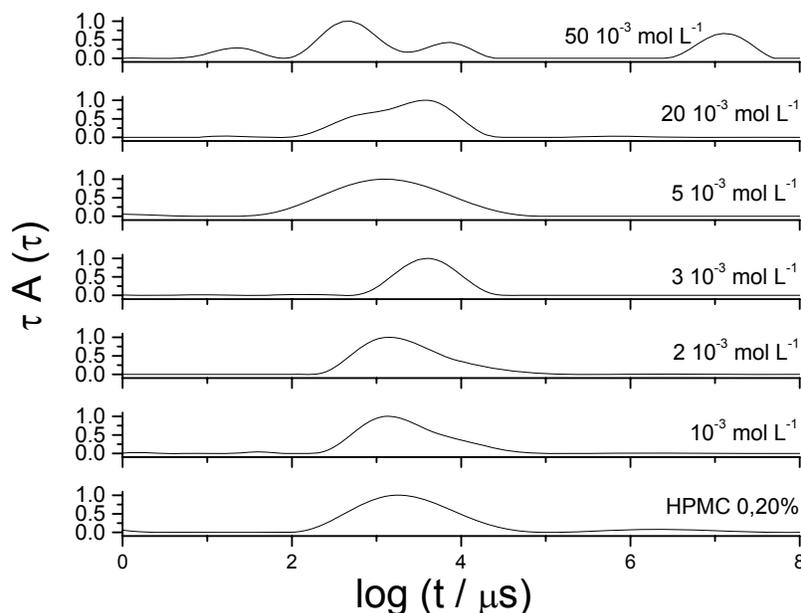


Figura 5.33: Distribuição dos tempos de relaxação para o sistema HPMC 0,20%/SDS. Ângulo de espalhamento = 45° . $T = 298$ K. As concentrações de SDS estão indicadas nas curvas.

5.5.3 Sistema HPMC 0,10%/surfactante/NaCl 0,10 mol L⁻¹: Primeiramente, no intuito de verificar a influência da presença de sal na dinâmica do polímero HPMC, faz-se uma comparação entre as Figuras 5.31 e 5.34, observando-se apenas as curvas para o polímero sem surfactante. Nota-se que a adição de sal dissolveu a fração de HPMC existente a tempos de relaxação mais longos (“ombro na curva” para HPMC 0,20%). A distribuição para a solução polimérica salina apresenta-se mais estreita em comparação àquela sem sal. Este comportamento era esperado, tomando-se o comparativo dos valores de A_2 para ambos os sistemas (Tabela 4.1). O sistema com sal possui A_2 maior do que sem NaCl, indicando ser a solução NaCl 0,10 mol L⁻¹ um melhor solvente para o polímero HPMC do que a água pura.

Na região antes da CAC, a adição de surfactante à solução de HPMC exerce pequena influência na dinâmica do polímero para CS e DC, enquanto observam-se deslocamentos das curvas para SDS. Infere-se que os picos centrados em $\log(t) \approx 1,2$ para CS e SDS sejam artefatos experimentais, visto que

correspondem a estruturas muito pequenas, comparáveis às micelas, porém, sem razão de existir em concentrações baixas de surfactante.

Quando se tem $[\text{surfactante}] > \text{CAC}$, observa-se a dissolução de uma fração de HPMC a altas concentrações de SDS, bem como para DC e o aparecimento de estruturas maiores para CS. No entanto, os três conjuntos de gráficos mostram picos na região $0,9 < \log(t) < 1,2$ que crescem de intensidade à medida que se aumenta a concentração de surfactante, indicando, para esses sistemas a ocorrência de formação de micelas livres em concentrações altas de surfactante, especialmente para o CS, visto que não há deslocamento do máximo do pico. Por outro lado, para DC, observa-se nitidamente que à medida que cresce a concentração do surfactante, o pico da região em questão é deslocado para tempos mais longos, sugerindo que micelas de diferentes tamanhos estejam sendo formadas.

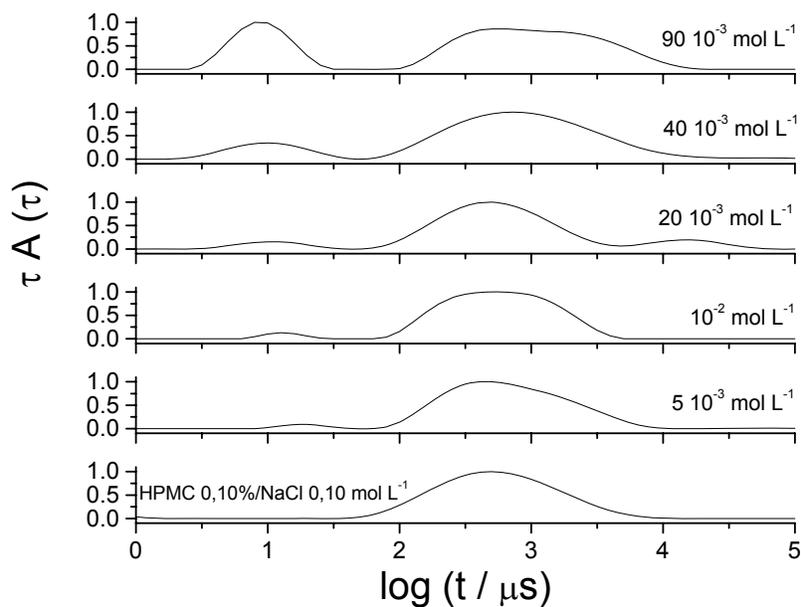


Figura 5.34: Distribuição dos tempos de relaxação para o sistema HPMC 0,10%/CS/NaCl 0,10 mol L⁻¹. Ângulo de espalhamento = 90°. T = 298 K. As concentrações de CS estão indicadas nas curvas.

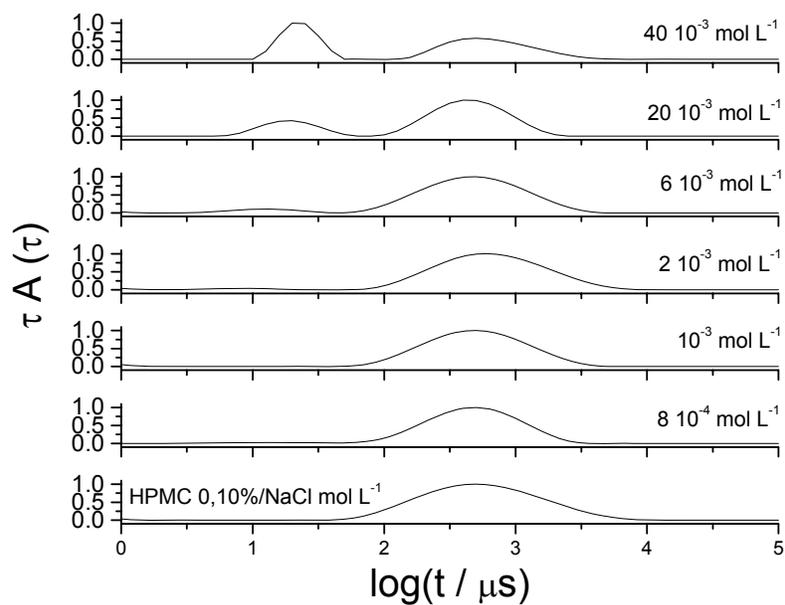


Figura 5.35: Distribuição dos tempos de relaxação para o sistema HPMC 0,10%/DC/NaCl 0,10 mol L⁻¹. Ângulo de espalhamento = 90°. T = 298 K. As concentrações de DC estão indicadas nas curvas.

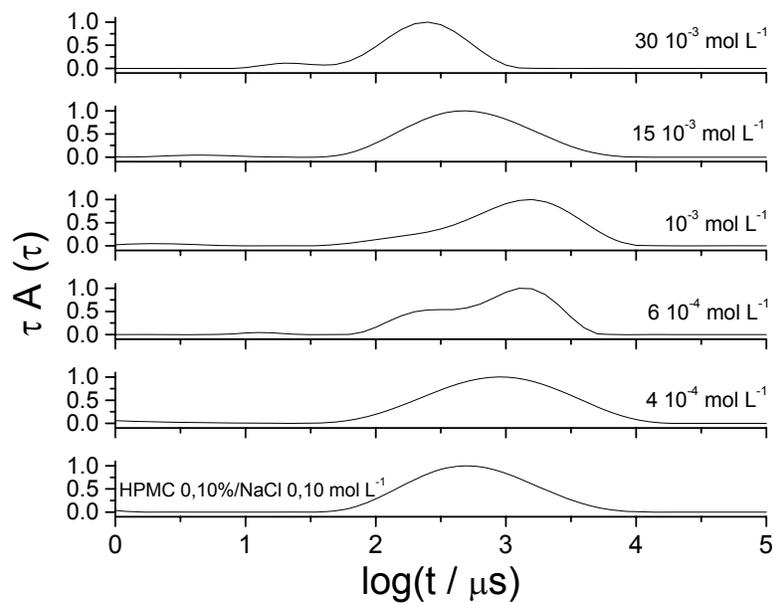


Figura 5.36: Distribuição dos tempos de relaxação para o sistema HPMC 0,10%/SDS/NaCl 0,10 mol L⁻¹. Ângulo de espalhamento = 90°. T = 298 K. As concentrações de SDS estão indicadas nas curvas.

5.6 Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo (SAXS)

A técnica de SAXS foi utilizada neste trabalho com dois objetivos:

- verificar a influência que os surfactantes aniônicos CS, DC e SDS têm sobre a ordem líquido-cristalina do polímero HPC. Tal estudo é realizado em regime concentrado de concentração;

- comprovar a existência de micelas livres a altas concentrações de surfactante em sistemas ternários, polímero/surfactante/água, ou mesmo quaternários, com a inclusão de cloreto de sódio. Ambos os sistemas em questão são em regime diluído.

No que concerne a este último ponto, os resultados de SAXS corroboram com aqueles obtidos por espalhamento de luz dinâmico, que já indicavam a presença de micelas livres em soluções em sistemas ternários e quaternários sob regime diluído de concentração.

5.6.1 Soluções Concentradas Líquido-Cristalinas

O estudo da influência dos surfactantes aniônicos CS, DC e SDS sobre as soluções concentradas líquido-cristalinas foi realizado, utilizando-se três soluções de diferentes concentrações do polímero, 30%, 40% e 50%. Para cada concentração polimérica, existem quatro diferentes concentrações do surfactante. As mesmas foram escolhidas em relação aos sistemas em regime diluído (CAC). Assim, a concentração mais baixa em surfactante representa a metade da CAC, e as seguintes, o dobro, 5 vezes e 10 vezes a CAC. Deve-se salientar que cada curva mostrada, na verdade, é uma composição de duas. Para $0,008 < q < 0,2 \text{ \AA}^{-1}$, tem-se a região de q chamada longa distância (distância entre a amostra e o detector igual a 179 cm); por sua vez, para $0,2 < q < 1,1 \text{ \AA}^{-1}$ tal distância é igual a 29 cm (curta distância).

Primeiramente, observando-se os perfis de SAXS para as três diferentes concentrações de HPC (Figura 5.37), na ausência de surfactante, percebe-se a

existência de um pico, cujo vetor de espalhamento máximo (q_{\max}) situa-se na faixa 0,51-0,58 \AA^{-1} . Segundo a literatura, este pico relaciona-se ao aparecimento de domínios líquido-cristalinos de estrutura colestérica em sistemas contendo HPC na faixa de concentração estudada. Tais domínios surgem em função do empacotamento e ordenamento dos grupos laterais da cadeia polimérica, bem como da estrutura semi-rígida do polímero.

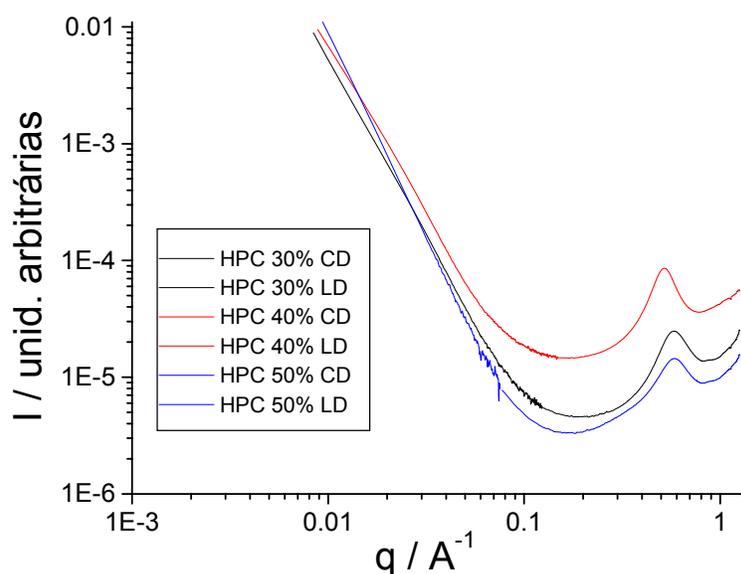


Figura 5.37: Perfis de SAXS para os sistemas contendo o polímero HPC. As concentrações estão indicadas no gráfico. $T = 298 \text{ K}$. CD = curta distância; LD = longa distância.

Analisando-se agora a influência da adição de surfactante às soluções, observa-se um comportamento diferenciado daquele apresentado pelas soluções sem a espécie anfifílica. Por exemplo, na Figura 5.38, a adição de SDS ao sistema levou à aparente perda da ordem colestérica da solução de HPC 30%. O pico máximo centrado em $q = 0,58 \text{ \AA}^{-1}$ desapareceu com a primeira adição de SDS, não mais retornando com adições posteriores do surfactante. Na presença de CS (Figura 5.39), o comportamento é análogo, com exceção de $[\text{CS}] = 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$. Nesta concentração, o pico retorna com um deslocamento de q_{\max} para menores valores. Para a adição de DC, o comportamento é semelhante ao ocorrido para CS (Ver Anexo II).

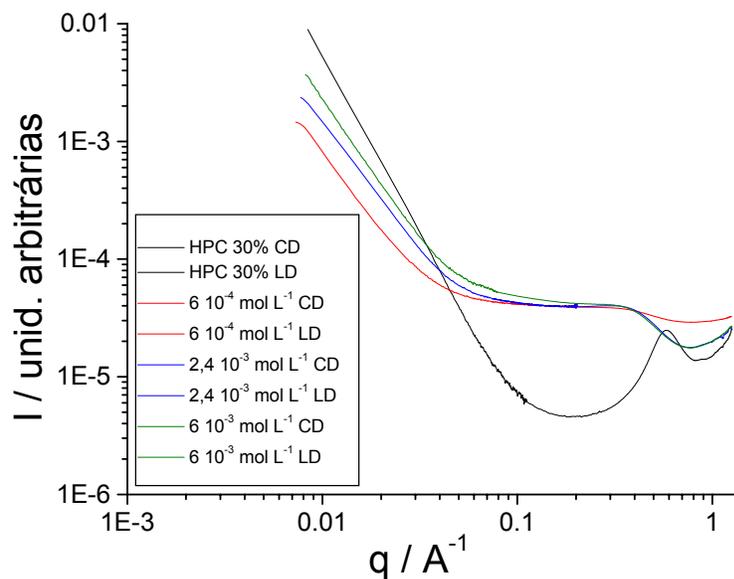


Figura 5.38: Perfis de SAXS para os sistemas contendo o polímero HPC 30% (curva preta) juntamente com SDS. As concentrações estão indicadas no gráfico, sendo que está faltando a concentração em SDS 10 vezes a CAC. T = 298 K. CD = curta distância; LD = longa distância.

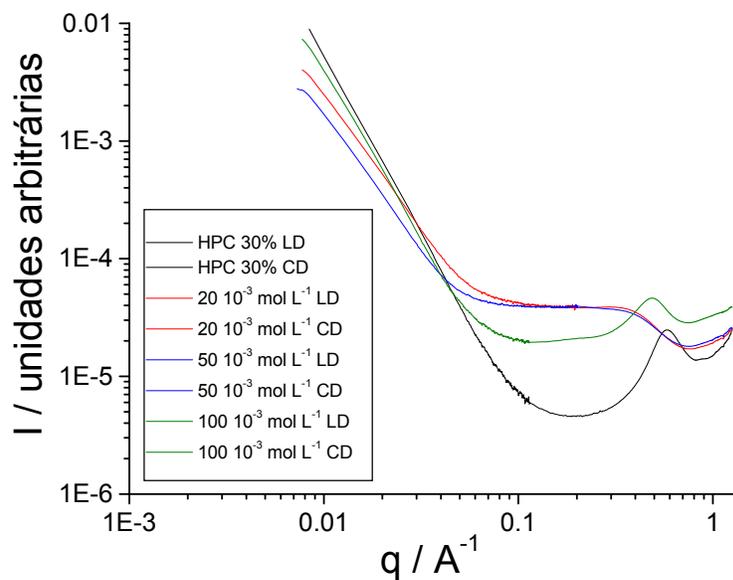


Figura 5.39: Perfis de SAXS para os sistemas contendo o polímero HPC 30% (curva preta) juntamente com CS. As concentrações estão indicadas no gráfico, sendo que está faltando a concentração em CS 0,5 vezes a CAC. T = 298 K. CD = curta distância; LD = longa distância.

Contudo, quando se aumenta a concentração do polímero, o perfil das curvas torna-se diferente daquele apresentado para HPC 30%/surfactante. Isto pode ser verificado na Figura 5.40. A adição de SDS parece ter desfeito a ordem do sistema, verificada pela ausência do pico característico. Porém, o aumento do conteúdo de SDS retoma novamente a característica líquido-cristalina. O mesmo pode ser dito para as demais curvas (Anexo II) com algumas variações.

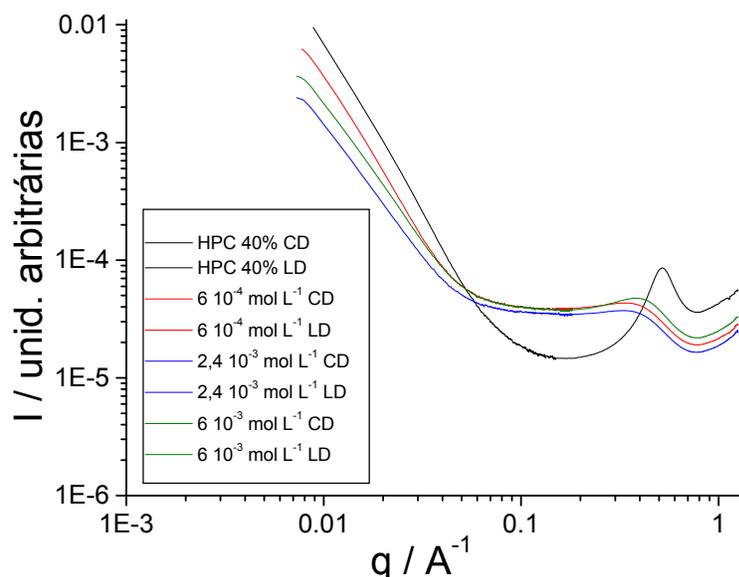


Figura 5.40: Perfis de SAXS para os sistemas contendo o polímero HPC 40% (curva preta) juntamente com SDS. As concentrações estão indicadas no gráfico, sendo que está faltando a concentração em SDS 10 vezes a CAC. T = 298 K. CD = curta distância; LD = longa distância.

Medidas de SAXS também (Anexo II) foram realizadas para todos os sistemas contendo surfactante, em concentrações idênticas ou próximas às utilizadas nas Figuras 5.38, 5.39 e 5.40, porém, na ausência de polímero. Como esperado, nenhum pico foi detectado para os sistemas contendo apenas surfactante. Dessa forma, pode-se inferir que a inclusão das espécies anfífilas nos sistemas aqui estudados afeta o arranjo das cadeias poliméricas, refletindo nas diferenças significativas encontradas nos perfis das curvas.

No início dessa discussão, utilizou-se a expressão “aparente perda da ordem colestérica”, em alusão ao desaparecimento do pico e presença de um

plateau em algumas curvas. Observando-se as curvas apenas com polímero, nota-se um grande abaulamento nas mesmas. Tal abaulamento é diminuído ou mesmo perdido quando da inclusão de surfactante no sistema. Por outro lado, as curvas de SAXS para os sistemas surfactante/água mostraram um pico alargado na mesma região onde se encontra o referido abaulamento ou apenas uma linha de base. Dessa forma, conclui-se que o *plateau* apresentado por algumas curvas, em especial, aquelas com mais alta concentração em surfactante, possa ser o resultado do somatório das intensidades individuais das curvas para HPC e surfactante puro. Nesse ponto, como uma continuidade a este trabalho, medidas de microscopia óptica de luz polarizada serão posteriormente realizadas para verificar a existência de domínios líquido-cristalinos nas soluções apresentando o *plateau*. No momento, pode-se afirmar que a adição dos surfactantes CS, DC e SDS a soluções concentradas de HPC afeta o ordenamento dos novos sistemas formados, cujas características são dependentes da natureza e quantidade do surfactante em questão.

5.6.2 Verificação das Micelas Livres

No começo desta seção, colocou-se que um dos objetivos da utilização da técnica de SAXS era confirmar a presença de micelas livres em soluções aquosas diluídas dos polímeros HPC e HPMC, juntamente com os surfactantes estudados. Deve-se ressaltar, entretanto, que os resultados de espalhamento de luz dinâmico (raio hidrodinâmico e a distribuição dos tempos de relaxação) já indicavam a existência de tais micelas. Dessa forma, as medidas de SAXS visam corroborar os resultados de DLS. Os experimentos foram realizados para os sistemas HPC 0,25%/surfactante, HPMC 0,20%/surfactante e HPMC 0,10%/surfactante/NaCl 0,10 mol L⁻¹, utilizando-se duas altas concentrações de surfactante, assim como para soluções aquosas contendo apenas surfactante. As Figuras 5.41 a 5.43 exemplificam o estudo para os diferentes sistemas poliméricos na presença de colato de sódio. As curvas para os demais sistemas podem ser visualizadas no Anexo II.

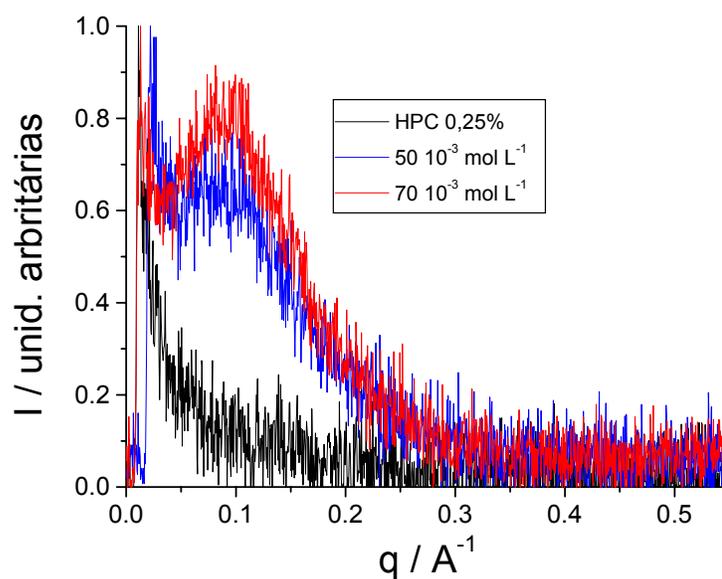


Figura 5.41: Perfis de SAXS para os sistemas contendo o polímero HPC 0,25% (curva preta) juntamente com CS. As concentrações estão indicadas no gráfico. T = 298 K.

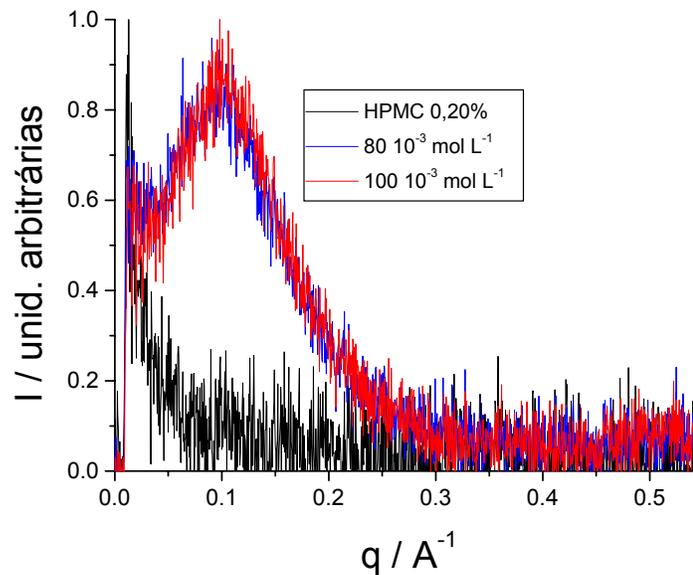


Figura 5.42: Perfis de SAXS para os sistemas contendo o polímero HPMC 0,20% (curva preta) juntamente com CS. As concentrações estão indicadas no gráfico. T = 298 K.

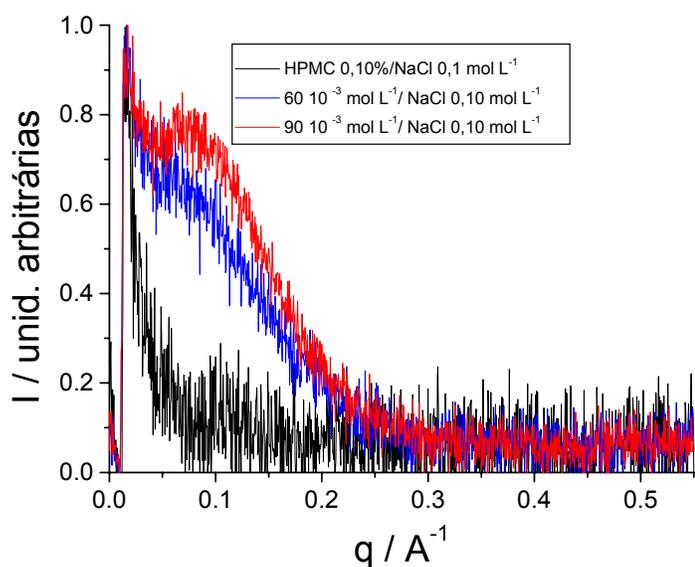


Figura 5.43: Perfis de SAXS para os sistemas contendo o polímero HPMC 0,10%/NaCl 0,10 mol L⁻¹ (curva preta) juntamente com CS. As concentrações estão indicadas no gráfico. T = 298 K.

Analisando-se as três figuras, nota-se que a curva contendo apenas o polímero não apresenta pico, como esperado. Contudo, na presença de altas concentrações de CS, verifica-se a surgimento de um pico, característico da formação de micelas. A partir do valor máximo deste pico (q_{\max}), pode-se avaliar o diâmetro das estruturas encontradas (micelas), aplicando-se a equação (3.62),

$$L = \frac{2\pi}{q_{\max}} \quad (3.62)$$

na qual o valor de L representa justamente o diâmetro em questão. Para os sistemas sem a adição de sal (HPC 0,25%, HPMC 0,20% e CS/água), o pico encontra-se na região de $q_{\max} = 0,093 \pm 0,002 \text{ \AA}^{-1}$; no caso dos sistemas salinos, encontrou-se $q_{\max} = 0,081 \pm 0,003 \text{ \AA}^{-1}$. Dessa forma, a Tabela 5.4 apresenta os resultados da determinação de L para os sistemas HPC 0,25%/surfactante, HPMC 0,20%/surfactante e HPMC 0,10%/surfactante/NaCl 0,10 mol L⁻¹, bem com sua comparação com os valores de L para os sistemas contendo apenas surfactante.

Tabela 5.4: Diâmetros obtidos para as micelas de surfactante através da técnica de SAXS na presença e ausência de polímero.

[surfactante] mol L ⁻¹ x 10 ³	Diâmetro (L) da micela (nm)			
	HPC 0,25%	HPMC 0,20%	HPMC 0,10%/Z ^a	Ausência de Polímero
CS 50	6,90	-	-	-
CS 60	-	-	8,05	-
CS 70	6,75	-	-	-
CS 80	-	6,61	-	6,61
CS 90	-	-	7,85	-
CS 100	-	6,68	-	6,23
DC 30	-	9,24	-	-
DC 40	8,72	8,97	-	8,97
DC 60	8,73	-	-	8,45
SDS 30	-	3,32	-	3,39
SDS 40	3,24	3,25	-	3,36
SDS 60	3,43	-	-	-

^(a) Z = NaCl 0,10 mol L⁻¹

Observando-se os resultados da referida tabela, nota-se que os valores de diâmetro atribuídos às micelas na ausência de polímero são, dentro do erro experimental, semelhantes a aqueles encontrados com a macromolécula. No exemplo dado anteriormente, tendo colato de sódio como surfactante, o valor de L encontrado para a micela é de $6,69 \pm 0,08$ nm para os sistemas sem adição de sal. Infere-se, portanto, que a formação de micelas livres de CS, bem com o tamanho de suas estruturas é relativamente independente da presença e da qualidade do polímero. No caso dos sistemas salinos, determinou-se um valor de L maior do que aquele encontrado para as micelas dos sistemas anteriores. Nesse caso, é provável que a presença de NaCl possa ter contribuído para a redução eletrostática das micelas, favorecendo a agregação de um maior número de unímeros nas mesmas, implicando o aumento de seus tamanhos. O comportamento verificado para CS pode ser estendido para DC e SDS, haja vista que a análise da Tabela 5.4 para esses surfactantes permite que se chegue às mesmas conclusões relacionadas ao colato de sódio.

5.7 Referências Bibliográficas

- [1] Ahlnas, T.; Karlstrom, G.; Lindman, B. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 4030
- [2] Mylonas, Y.; Karayanni, K.; Staikos, G.; Koussathana, M.; Lianos, P. *Langmuir* **1998**, *14*, 6320
- [3] Kogej, K.; Skerjanc, J. *Langmuir* **1999**, *15*, 4251
- [4] Miguel, M.G. *Adv. Coll. Interface Sci.* **2001**, *89-90*, 1
- [5] Roy, S.; Mohanty, A.; Dey, J. *Chem. Phys. Let.* **2005**, *414*, 23
- [6] Small D.M. In *The Bile Salts* Nair, P.P.; D. Kritchevsky eds. Plenum Press, New York, **1971**, pp. 249-256
- [7] Roda, A.; Hofmann, A.F.; Mysels, K.J. *J. Biol. Chem.* **1983**, *258*, 6362
- [8] Ananthapadmanabhan, K.P. In *Surfactant Solutions: Adsorption and Aggregation Properties*. Goddard, E.D., Ananthapadmanabhan, K.P. eds. Interactions of Surfactants with Polymers and Proteins, chapter 2, CRC Press, New York, **1993** a) p. 22 b) p. 40
- [9] Evertsson, H.; Holmberg, C. *Colloid Polym. Sci.* **1997**, *275*, 830
- [10] Thomas, J.K. *Chem. Rev.* **1980**, *80*, 283
- [11] Zana, R.; Guveli, D. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 1687
- [12] Xia, J.; Dublin, P.L.; Kim, Y.J. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 6805
- [13] Chari, K. *J. Colloid Interface Sci.* **1992**, *151*, 294
- [14] Chari, K.; Antalek, B.; Lin, M.Y.; Sinhá, S.K. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5294
- [15] Löfroth, J.E.; Johansson, L.; Norman, A.C.; Wettström, K. *Prog. Colloid Polym. Sci.* **1991**, *84*, 73
- [16] D'Alagni, M.; D'Archivio, A.A.; Galantini, L.; Giglio, E. *Langmuir* **1997**, *13*, 5811
- [17] Santhanalakshmi, J.; Lakshmi, G.S.; Aswal, V.K.; Goyal, P.S. *Proc. Indian Acad. Sci.* **2001**, *113*, 55
- [18] O'Connor, C.J.; Wallace, R.G. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1985**, *22*, 1
- [19] Lee, J.N.; Moroi, Y. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *273*, 645
- [20] Hiemenz, P.C.; Rajagopalan, R. *Principles of Colloid and Surface Chemistry*. Dekker, New York, **1997**, pp. 335-404
- [21] Mya, K.Y.; Sirivat, A.; Jamieson, A.M. *Macromolecules* **2001**, *34*, 5260
- [22] Wang, G.; Olofsson, G. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 5588
- [23] Singh, S.K.; Nilsson, S. *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, *213*, 152
- [24] Nilsson, S. *Macromolecules* **1995**, *28*, 7837
- [25] Thuresson, K.; Lindman, B. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 6460
- [26] Karlstrom, G. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 4962
- [27] Karlstrom, G.; Carlsson, A. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5005
- [28] Jover, A.; Meijide, F.; Nunez, E.R.; Tato, J.V. *Langmuir* **1998**, *16*, 4359
- [29] Drummond, C.J.; Albers, S.; Furlong, D.N. *Colloids Surf. A* **1992**, *62*, 75
- [30] Carlsson, A.; Karlstrom, G.; Lindman, B.; Stenberg, O. *Colloid Polym. Sci.* **1988**, *266*, 1031

[31] Martins, R.M. *Dissertação de Mestrado*, Porto Alegre, RS: UFRGS, Curso de Pós-Graduação em Química, **2002**

[32] Martins, R.M.; Silva, C.A.; Becker, C.; Samios, D.; Christoff, M.; Bica, C.I.D. *J. Braz. Chem. Soc.* *no prelo*

6. CONSIDERAÇÕES

As técnicas de fluorimetria, condutometria, viscosimetria, turbidimetria, espalhamento de luz (estático e dinâmico), bem como espalhamento de raios-X a baixo ângulo foram empregadas no estudo da interação dos éteres de celulose HPC e HPMC com diferentes surfactantes aniônicos (CS, DC e SDS) em regime de concentração diluído e concentrado (apenas para HPC) dos polímeros.

Observou-se que o decréscimo da razão I_1/I_3 para todos os sistemas contendo surfactante, denotando a formação de micelas em função da incorporação da sonda pireno em sítios hidrofóbicos, é deslocado para concentrações mais baixas de surfactante na presença de polímero. A única exceção ocorre para o sistema HPMC 0,10%/CS/NaCl 0,10 mol L⁻¹, no qual o deslocamento ocorre para concentrações mais altas de CS. Verificou-se também que tal deslocamento é bastante pronunciado para sistemas contendo SDS, sugerindo que a interação entre o alquilsulfato e os polímeros seja mais favorável do que entre polímeros/sais biliares. Os dados obtidos através dos experimentos de turbidimetria e condutometria corroboram com essa interpretação. As mudanças no comportamento da temperatura de turbidez são reflexo de um balanço entre interações hidrofóbica e eletrostática, embora esta última tenha pouca influência para os sais biliares nos sistemas sem a adição de sal. Para estes, a temperatura de turbidez (T_{turb}) aumentou inicialmente até atingir um *plateau*, portanto, independente da concentração do surfactante. Por sua vez, a inclusão de 0,10 mol L⁻¹ de NaCl promoveu um efeito de abaixamento da T_{turb} do polímero (HPMC 0,10%/NaCl 0,10 mol L⁻¹) na presença dos sais biliares. Nesse caso, houve aparentemente um favorecimento das interações hidrofóbicas do polímero. Em geral, tem-se que as interações eletrostáticas desempenham um papel discreto no que tange à agregação dos sistemas polímero/sais biliares. Este comportamento pode ser atribuído ao caráter anfifílico do polímero devido aos seus segmentos hidrofóbicos e hidrofílicos. Dessa forma, a presença de éteres de celulose em solução aquosa de surfactante pode atenuar a densidade de carga das micelas, especialmente as de SDS (caráter hidrofílico) em

combinação com uma atração hidrofóbica, contribuindo para a formação de agregados.

Os experimentos de condutometria, por sua vez, revelaram importantes resultados: detecção de micelas primárias e secundárias do surfactante colato de sódio, bem como demonstraram a ocorrência de interação entre os éteres de celulose (HPC e HPMC) e os sais biliares, julgada fraca ou mesmo inexistente pela literatura. Adicionalmente, a determinação dos valores de ΔG_{mic}^0 para os diversos sistemas indicou uma interação mais favorável entre os polímeros e SDS do que polímeros/sais biliares. Tal fato já havia sido evidenciado pela fluorimetria. Ainda com base na avaliação de ΔG_{mic}^0 , a comparação dos valores deste parâmetro entre os sistemas contendo apenas surfactante com aqueles nos quais há a inclusão de polímero permite afirmar que as micelas mistas (agregados polímero/surfactante) apresentam maior estabilidade termodinâmica (menores valores da energia livre de Gibbs) do que as próprias micelas livres. Este fato está de acordo com a diminuição da concentração crítica de agregação dos surfactantes na presença de polímero.

Os resultados de espalhamento de luz evidenciaram a influência na dinâmica dos polímeros quando da adição de surfactante. As funções de correlação do campo elétrico, ajustadas por duas exponenciais, apresentaram dois modos de correlação (modos rápido e lento), sendo ambos difusivos. Em concentrações de surfactante maiores do que o PSP, os dados de R_H denotaram a presença de micelas livres em solução, em função dos baixos valores encontrados deste parâmetro, confirmado igualmente pela técnica de SAXS. Comportamento similar foi também observado nas curvas de distribuição dos tempos de relaxação na região de tempos curtos de correlação.

Uma importante evidência experimental foi a observação de que a interação polímero/surfactante acontece antes da CAC, contrariando o modelo proposto por Cabane e corroborando com os resultados de muitos pesquisadores. Nesse ponto, baseando-se em todas as evidências, pode-se inferir um mecanismo de agregação para os sistemas como segue: 1) ligação dos unímeros de surfactante

às cadeias do polímero, levando à formação de sítios de agregação; 2) posterior ligação das micelas nesses sítios de agregação.

No que concerne aos sistemas concentrados de HPC, as medidas de SAXS confirmaram a presença de domínios líquido-cristalinos nesses sistemas, bem como revelaram que a inclusão de surfactantes afeta de alguma forma o ordenamento das cadeias poliméricas.

7. CONCLUSÕES

Através das evidências adquiridas pelas diversas técnicas empregadas ao longo deste trabalho, pôde-se inferir que os éteres de celulose HPC e HPMC interagem com os surfactantes aniônicos CS, DC e SDS. Contudo, a interação destes polímeros com os sais biliares mostrou-se mais fraca do que aquela com SDS. Este fato pode ser um reflexo das diferenças estruturais entre os sais biliares e o alquilsulfato. Ainda com base nos resultados, chegou-se à conclusão de que o mecanismo de agregação dos sistemas aqui estudados difere, consideravelmente, daquele proposto por Cabane, uma vez que se percebe a influência dos surfactantes na dinâmica das cadeias poliméricas (para todos os sistemas em regime diluído de concentração) em concentrações abaixo da CAC.

As diferenças na arquitetura molecular entre HPC e HPMC no que tange à agregação dos mesmos com os surfactantes também foram evidenciadas. Os dados termodinâmicos permitiram concluir que, em geral, a interação HPC/surfactante é mais favorável do que HPMC/surfactante. Considerando-se os sistemas concentrados, os surfactantes demonstraram ser influentes na organização líquido-cristalina do polímero HPC.

Por fim, conclui-se também que a força da interação polímero/surfactante não pode ser unicamente avaliada pelo decréscimo da CAC em comparação à CMC. Como mostrado para HPC 0,25%/DC, os valores encontrados para CAC e CMC são relativamente próximos, contudo, as curvas de distribuição de tempos de relaxação são visivelmente afetadas quando o DC encontra-se presente em concentrações próximas da CAC, porém, mais baixas que a mesma.

ANEXO I

Artigo aceito para publicação na revista Colloid and Polymer Science

Interaction of (Hydroxypropyl)cellulose with Anionic Surfactants in Dilute Regime

RICARDO M. DE MARTINS,¹ CAROLINA A. DA SILVA,¹ CRISTIANE M. BECKER,¹
DIMITRIOS SAMIOS,¹ MARCELO CHRISTOFF,² CLARA I.D. BICA^{1*}

(1) Instituto de Química – UFRGS. Av. Bento Gonçalves, 9500 C.P. 15003
CEP 91501-970 Porto Alegre/RS – Brazil

(2) FEPAM – Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luis Roessler/RS
Rua Carlos Chagas, 55 CEP 90030-020 Porto Alegre/RS – Brazil &
UERGS – Unidade Bento Gonçalves – Av. Benjamin Constant, 229 CEP 95700-000
Bento Gonçalves/RS – Brazil

FAX + 55 51 33167304

* claraism@iq.ufrgs.br

Abstract (Hydroxypropyl)cellulose (HPC) dilute aqueous solutions in the presence of sodium cholate (CS), sodium deoxycholate (DC) and sodium dodecylsulphate (SDS) were investigated. The hydrophobicity parameter (I_1/I_3) from fluorescence has shown a critical aggregation concentration (CAC) lower than the critical micellar concentration (CMC). One or two breakpoints were observed in the curve conductivity *versus* surfactant concentration. The thermodynamic parameters of aggregation (ΔG_{mic}^0 , ΔH_{mic}^0 and ΔS_{mic}^0) and the degree of counterion dissociation were calculated. Evidences for the secondary aggregation of CS/water system were found. The relative viscosity increases for HPC/bile salts solutions only at high surfactant concentrations, whereas for HPC/SDS it passes through a maximum. The cloud points of both HPC/bile salts solutions at higher surfactant concentrations reach a temperature plateau value around 324 K while for HPC/SDS exceed 373 K at low SDS concentrations. Dynamic light scattering has demonstrated that the surfactants bind to HPC already at concentrations lower than CAC.

Keywords: (hydroxypropyl)cellulose, bile salts, aggregation, fluorescence, light scattering

Introduction

The interactions between nonionic water-soluble polymers and surfactants are of technological importance and have been the subject of intense studies over the last three decades due to their wide range of applications [1-4]. The properties of polymer-surfactant complex are recognized in pharmaceutical formulations, food, cosmetics, ternary oil recovery, cleaning as well as paint and coating products [5-7].

Through different techniques applied to polymer/surfactant mixtures in solution, such as fluorescence probe [8,9], surface tension [10,11] and conductivity [12,13], it was observed that the ionic surfactants bind to nonionic polymers at a specific concentration, namely critical aggregation concentration (CAC) below their normal critical micellar concentration (CMC). Bile salts are natural anionic surfactants that are polyhydroxy derivatives from cholesterol. In contrast to classical surfactants, formed by long alkyl chains with polar headgroups, the bile salts exhibit a lipophilic surface, which is the convex side of the rigid steroid ring system, and a hydrophilic surface, which is the polyhydroxylated concave side of the molecule [14,15]. We have been studying the aggregation of cellulose ethers as (hydroxypropyl)cellulose (HPC) with two bile salts, sodium cholate (CS) and sodium deoxycholate (DC) and the well known sodium dodecylsulphate (SDS). The present work intends to study the aggregation characteristics of these bile salts in comparison to SDS in the presence of the semi-rigid polymer HPC. In a previous study the aggregation of HPC with these surfactants was investigated in the presence of added sodium chloride [16,17] and it was verified that the interaction of HPC with the bile salts is weak. In order to check if this interaction was not simply screened by the addition of inorganic salt, the present investigation was conducted in the absence of sodium chloride.

In the literature, the interaction flexible polymer/surfactant has been intensively investigated [16-18]. Among the semi-rigid polymers, many studies with ethyl(hydroxyethyl)cellulose (EHEC) [19-24] and (hydroxypropylmethyl)cellulose [25-30] have been performed using various techniques. Investigations with HPC have been comparatively scarce [31,32]. As for the surfactants, SDS has been frequently studied whereas, up to our knowledge, there are only two published articles involving the interaction between a cellulose ether, namely HPMC, and bile salts [26,29]. In this way, the study of the interaction between bile salts and HPC may contribute to extend the comprehension about the role of surfactant and polymer structures in the formation of their aggregated systems.

Experimental Section

Materials: The surfactants CS (99%), DC (99%), SDS (98%) were purchased from Acros Organics and used without further purification. HPC (Aldrich) presents molar substitution (MS) = 4.5 (NMR), polydispersity $M_w/M_n = 3.5$ (SEC) without previous treatment and

$M_w/M_n = 2.5$ (SEC) after dialysis. Also after dialysis, HPC presents $M_w=145,000 \text{ g mol}^{-1}$, radius of gyration $R_g = 37.7 \text{ nm}$; second virial coefficient $A_2 = 5.21 \times 10^{-4} \text{ mol cm}^3 \text{ g}^{-2}$ (data obtained at 298K through static light scattering by using Zimm plot extrapolation procedures) and refractive index increment $dn/dc = 0.1349 \text{ ml g}^{-1}$ obtained by differential refractometry at 298 K. A stock aqueous solution of HPC was dialyzed one week (Membracel tubing, cut-off 12,000-16,000 g mol^{-1} , Polylabo) against Milli-Q grade water (Millipore), filtered subsequently through 8 and 0.45 μm membrane filters (Millipore) and kept under refrigeration. The HPC 0.25% m/m / surfactant samples were prepared starting from the highest concentration in surfactant and subsequent dilutions with HPC 0.25% m/m aqueous solution down to the desired surfactant contents. This polymer concentration is ca. 5 times lower than the overlapping concentration c^* calculated from the inverse of the product $A_2 M_w$. Pyrene (Py, 99% Aldrich) was recrystallized twice from ethanol (Aldrich) solution. All solutions were prepared with Milli-Q grade water (Millipore). The probe solution was prepared by evaporating the suitable volume of the ethanol stock solution, followed by dissolution of the remaining solid in the HPC/surfactant solution. All HPC/surfactant samples were stirred for 12 h at room temperature before the measurements.

Fluorescence: The pyrene emission spectra were run on a Hitachi F-4500 Spectrophotometer in the corrected spectrum mode with excitation wavelength set at 336 nm and 2.5 mm slit in the range 350-500 nm with cell holder thermostated by a circulating ethylene glycol bath at $298 \pm 0.4 \text{ K}$. The Py concentration was kept as low as $5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ to exclude the possibility of excimer formation that may occur when the concentration is higher than $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Conductivity: Conductivity was measured by using an Oakton Con 100 Series Conductivity Meter. The solutions were thermostated at $298 \pm 0.1 \text{ K}$ with a water bath for at least 10 minutes before the readings were taken. Milli-Q grade water had a specific conductivity value of $1.3 \mu\text{S cm}^{-1}$.

Viscometry: The viscometric measurements were performed with an ordinary Cannon-Fenske Capillary Viscometer (water flow time 83 s) thermostated at $298 \pm 0.1 \text{ K}$ by a water bath. The relative viscosity, η_{rel} , was obtained by the relation $\eta_{\text{rel}} = t/t_0$ where t and t_0 are the flow times of the sample solution and solvent, respectively.

Turbidimetry and Light Scattering: Turbidimetry and light scattering measurements have been undertaken on a Brookhaven Instruments goniometer, with a He-Ne laser Spectra Physics at 632.8 nm. The cloud point of the solutions was measured by the intensity of the scattered light, I_s . The procedure involves the use of a constant heating rate of ca. 1.1 K min^{-1} , a value sufficiently slow for equilibrium to be achieved, as showed by the reproducible cloud points obtained. Before the measurements, also to obtain reproducibility, each sample was pre-heated above its cloud point and cooled to room temperature, taking at least 30 minutes to reach thermal equilibrium at this temperature. A BI-DNDCW Brookhaven differential refractometer was used to measure the refractive index increment of HPC in water at 298 K and 620 nm.

For dynamic light scattering measurements a 264-channel BI-9000 AT correlator covering 7 decades in delay time was used. The samples were thermostated in a refractive-index-matching liquid (decaline). In order to characterize the hydrodynamic behavior of the aggregates, electric field time correlation functions were analyzed by two-exponential fits [33] (Microcal Origin 5.0). It was also performed an inverse Laplace transformation to obtain the relaxation time distribution using the Repes Routine [34] incorporated in the Gendist [35] commercial software package. The apparent hydrodynamic radius, $R_{H,app}$, was obtained from the apparent diffusion coefficient at the fixed polymer concentration of $[\text{HPC}] = 0.25 \text{ \% m/m}$ and scattering angle $\theta = 90^\circ$ according to the Stokes-Einstein equation [35]:

$$R_H = \frac{k_B T}{6 \pi \eta D} \quad (1)$$

where k_B is the Boltzmann constant, T the absolute temperature and η the solvent viscosity. All experiments took place at 298 K. To remove dust from the solutions, they were filtered through $0.45 \text{ }\mu\text{m}$ filter (Millipore) and centrifuged at 4000 rpm for 90 minutes.

Results and Discussion

At 298 K, Figure 1 shows the ratio I_1/I_3 of the intensities of the first (372 nm) and third (384 nm) vibronic peaks of monomeric pyrene solubilized within HPC 0.25%/surfactant mixed aggregates or surfactant/water micelles as a function of surfactant concentration. The

ratio I_1/I_3 decreases sharply at the onset of mixed aggregates or free micelles formation, allowing to know the polarity of the probe environment [36, 37].

FIGURE 1

From water solution containing either only surfactant or both surfactant and polymer, it is possible to obtain CMC or CAC, respectively. The values for CMC or CAC were taken as the inflection points of the I_1/I_3 curves (Figure 1). The results from fluorescence as well as from conductivity are summarized in Table 1 for all systems.

TABLE 1

The values of CMC obtained for each surfactant at 298 K are $11.8 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ for CS, $4.3 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ for DC and $7.4 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ for SDS in agreement with literature data [5a,14]. In the presence of HPC 0.25%, all CAC values decrease with respect to CMC, indicating an interaction polymer/surfactant. However, the pronounced decrease verified to HPC/SDS system (from $7.4 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ to $1.2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) suggests a strong interaction in line with other techniques used in this work. This behavior may be understood as a decrease of the electrostatic headgroup repulsion on the surface of the micelle due to the reduction of the surface charge density because of the presence of the polymer.

Concerning the micropolarity, μP , measured as an average value of I_1/I_3 for a complete aggregation (bottom plateau, Figure 1), one observes that the aggregates and free micelles present similar polarity. On the other hand, it can be inferred that the bile salts are more effective to solubilize the pyrene molecule (lower μP values) than SDS (Table 1). This finding is expected since the bile salt micelles exhibit different aggregate structures if compared to classical surfactants, as SDS. For these compounds, pyrene is primarily solubilized in the palisade layer [38], denoting their surface active character. The μP values found to HPC/CS and HPC/DC systems, in turn, reveal a possible absence of the palisade layer, as a consequence of very distinct chemical structure between bile salts and surfactant with long alkyl chains. Also on the basis of low μP values, the absence of the palisade layer was suggested previously for CS and DC free micelles in water in the presence of sodium chloride [39].

Another approach applied to study the binding of CS, DC and SDS to HPC was the measurement of the conductivity, a property widely used in this kind of investigation. In aqueous surfactant solutions, the profile of the curve conductivity vs. surfactant concentration shows two linear regions connected by a breakpoint which is related to the onset of the micellization process. In the presence of a polymer, many studies of the system PEO/SDS demonstrated the existence of three regions connected by two breakpoints. According to the classical interpretations, the first breakpoint is attributed to the CAC and the second one, to the polymer saturation point (PSP) [40-42].

Löfroth [26] et al. investigated the systems HPMC/sodium cholate and HPMC/sodium taurocholate and did not detect the formation of aggregates by conductivity with or without polymer. Nevertheless, in our work, all plots of the systems containing the bile salts showed at least one breakpoint as well as for the systems containing SDS. Unexpectedly, for the system CS/water two breakpoints were found in spite of the polymer absence (Figure 2).

FIGURE 2

The data obtained from the curves conductivity vs. surfactant concentration, at 298 K, are also shown in Table 1. One observes that the CMC and CAC obtained from fluorescence and conductivity techniques are in accordance to each other for all systems in which it was possible the detection of CMC or CAC. Concerning the CS/water system, one should point out that the aggregation mechanism of the bile salts is complex, involving the primary (denoted here as CMC) and secondary (denoted here as CMC₂) micelles [43,44]. According to the traditional Small model [45], the primary micelles consist of 2 to 10 molecules of surfactant. The bile salt molecules bind to themselves via hydrophobic interactions, while the hydroxyl and carboxylate groups are accessible to water. At higher concentrations, secondary bile salt micelles are formed by primary micelle associations through intermolecular hydrogen bonding between the hydroxyl groups and side chain groups of the primary micelles. In this way, one can infer that the second breakpoint presented by CS/water system plots may be related to the secondary aggregation. Moreover, the aggregation values found to DC/water systems pointed to the same direction. Although it was found an evidence of aggregation (only one breakpoint), its value is too high to be considered the ordinary CMC (primary aggregation).

Besides that the CMC₂ values for DC/water and CS/water are quite in the same range of concentration, similarly to the behavior found in another study [44].

In order to determine the thermodynamic parameters of aggregation, the conductivity of all systems was measured at different temperatures (Figure 2 exemplifies the study for CS/water system). It was considered the mass action model [46] for micelle formation of anionic surfactant. The standard free energy change of micelle formation per mole of surfactant, ΔG_{mic}^0 , is expressed by [47]

$$\Delta G_{mic}^0 = (2 - \alpha) RT \ln X_{cmc}, \quad (2)$$

where α is the degree of counterion dissociation, obtained from the ratio of the slopes above and below the CMC; R is the universal gas constant and X_{CMC} is the mole fraction of surfactant molecules at the CMC.

In turn, the enthalpy change, ΔH_{mic}^0 , is given by

$$\Delta H_{mic}^0 = -RT^2[(2 - \alpha)(\partial \ln X_{cmc} / \partial T)_P - \ln X_{cmc} (\partial \alpha / \alpha T)_P] \quad (3)$$

If one considers that the parameter α varies slightly over the temperature range adopted in this study, the equation (3) may be expressed as

$$\Delta H_{mic}^0 = -(2 - \alpha) RT^2 (\partial \ln X_{cmc} / \partial T)_P \quad (4)$$

Thus, from ΔG_{mic}^0 and ΔH_{mic}^0 values, the entropic contribution $T \Delta S_{mic}^0$, may be determined as usual by

$$T \Delta S_{mic}^0 = \Delta H_{mic}^0 - \Delta G_{mic}^0 \quad (5)$$

The thermodynamic parameters of the systems CS/water, SDS/water and HPC/SDS are displayed in Table 2. For the other systems, ΔG_{mic}^0 , ΔH_{mic}^0 and $T \Delta S_{mic}^0$ were not calculated once it was not possible to determine their CMC or CAC by breaks in the conductivity plots. At 278 K, there are no results found for SDS/water system since the mentioned temperature is below the SDS Krafft point temperature [5b]. Table 2 lists the thermodynamic parameters obtained from the conductivity study at four temperatures, the critical concentrations as well as the degree of counterion dissociation (α). Concerning the degree of dissociation, if one

compares the α values between SDS/water and CS/water systems, it can be observed that the latter presents higher values than those for the systems containing SDS. This evidences that the SDS micelles have higher charge density than CS ones. On the other hand, comparing SDS/water to HPC 0.25%/SDS, the α parameter has increased in the presence of the polymer. This may be explained by a decrease in the charge density at the micellar surface due to a reduction in the aggregation number of SDS micelles induced by HPC addition.

TABLE 2

Taking into account the thermodynamic results, Table 2 shows that the free energy of micellization is negative and relatively independent of temperature for all systems. The ΔG_{mic}^0 values between SDS/water and CS/water point out an aggregation more favorable to the alkylsulphate. The presence of HPC tends to diminish even more the free energy, denoting its influence on stabilizing the SDS micelles. This is correlated to the decrease of the CMC when HPC is added to a SDS solution (See Table 1). In turn, the ΔH_{mic}^0 values are negative and seem to be temperature dependent while the entropic contribution ($T \Delta S_{mic}^0$) is always positive and follows the free energy trend related in terms of temperature dependence. Such ΔH_{mic}^0 behavior indicates that London-dispersion interactions possibly play an important role in the aggregation processes [47].

The results from viscosity measurements on the HPC/surfactant/water systems, here presented as relative viscosity, η_{rel} are shown in Figure 3. The viscosity was measured in the presence of the actual level of surfactant, i.e. the solvent is taken as the surfactant solution of the same concentration as that in the polymer/surfactant system.

FIGURE 3

Firstly, considering the solutions HPC/bile salts, one realizes that the addition of CS or DC has little influence on the viscosity of HPC 0.25% m/m. Along the surfactant concentration, the η_{rel} of these solutions is practically constant. In contrast, the viscosity profile for HPC/SDS shows a distinct feature from those for HPC/bile salt solutions. The η_{rel} curve passes through a maximum at $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ of surfactant and decreases to values below the pure polymer solution until $15 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, increasing again after this point.

This behavior was earlier reported for other systems and may be attributed to an expansion of the polymer coil due to electrostatic repulsion between charged SDS aggregates along the polymer chain, reaching a maximum η_{rel} value. The subsequent decrease, with addition of surfactant, is related to the screening of the charge interactions by excess of counterions [48]. This maximum can be also attributed to the formation of interchain polymer-surfactant complexes. The subsequent decrease in the viscosity with increasing SDS concentration indicates that the aggregate formation possibly leads to a more compact polymer structure due to intrachain polymer-surfactant complexes [49,50].

If one considers now the range $5-20 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ the viscosity falls below the initial level, reaching a minimum about $15 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. This may be an evidence of an increase of the degree of flexibility/mobility as a result of the polymer becoming more hydrophilic [50]. In accordance to this interpretation is the fact that the value of the micropolarity for HPC/SDS system is higher than those found for HPC/CS and HPC/DC systems.

The difference in the viscosity profile curves between HPC/SDS and HPC/bile salts may be explained from the nature of their micelles: both CS and DC micelles are smaller in size and present smaller charge densities than SDS ones as can be concluded on the basis of the dissociation parameter values (Table 2). Thus, the η_{rel} is rather insensitive to changes in bile salt concentration due to the reduced micelle size, as shown by the little variation on the viscosity values for bile salts in contrast to SDS.

Cellulose ethers present a differentiated characteristic with respect to temperature effect on the solubility. While most of the substances have an increase in solubility with temperature, the cellulose derivatives tend to phase separation at high temperatures [28,51].

This phenomenon may be attributed to the existence of a number of equilibrium bond configurations for the propylene oxide moiety, consisting of two C-C bonds and two C-O bonds [36,52]. At low temperature and in polar solvents, the oxygens exhibit a gauche orientation about C-C bonds and a trans orientation about C-O bonds. The latter one presents a relatively large dipole moment. The increase in temperature may favour the bond configuration possessing a less dipolar nature. As a consequence, there may be a reduction of the propylene oxide group dipole moment, leading to phase separation.

TABLE 3

The results obtained for cloud points (CP) by light scattering are displayed in Table 3. All solutions present concentrations above critical surfactant concentration and the CP of the pure polymer solution is 315 K. One observes that an increase in SDS content leads to a sharp increase in CP temperatures. The cloud point measurements to SDS samples above 10^{-2} mol L⁻¹ indicated temperatures beyond 373 K (upper experimental limit). The analysis of the data suggests that the HPC/SDS aggregates are more efficient to shift the CP temperatures than HPC/bile salt aggregates. Besides, the cloud points of both HPC/bile salts systems increase smoothly from 315 K to about 324 K, reaching a maximum plateau value between $2 \cdot 10^{-2}$ and 10^{-1} mol L⁻¹ total surfactant concentration. This feature was also seen for the same systems but in the presence of sodium chloride [16,17]. Once again, this behavior may be related to the reduced size and smaller charge density of the bile salt micelles.

Considering various nonionic polymer/anionic surfactant systems, the gradual increase in surfactant concentration tends to delay the onset of phase separation, due to electrostatic repulsion between bound micelles adsorbed into polymer chain. However, being that the bile salt micelles charge density is relatively low in comparison to SDS ones, at a given amount of surfactant, the repulsion effect between them is not strong enough to avoid the approach of a polymer chain. As a result, the solvent is expelled, leading to phase separation [6].

In dynamic light scattering two modes were observed in the time correlation functions: a) a fast mode, related to single polymer chain, intrachain polymer/surfactant aggregates or free micelles and b) a slow mode assigned to polymer clusters and interchain polymer/surfactant complexes. It is well recognized that cellulose derivatives may show the presence of clusters in their aqueous solutions [53,54]

Through DLS it was observed that the HPC/surfactant systems are diffusive [33]. The $R_{H,app}$ values for the polymer in the absence of surfactant are 10.9 nm and 73.0 nm for the fast and slow mode, respectively. The results of $R_{H,app}$ for the fast mode are shown in Figure 4.

FIGURE 4

Initially, for the fast mode in the systems HPC/SDS the $R_{H,app}$ increases with surfactant addition, reaching its maximum value about $[SDS] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; after that, there is a continuous decrease of $R_{H,app}$ to about 1-2 nm at higher surfactant content. The slow mode for the same system showed similar profile. If one compares to viscosity data, the behavior is in good agreement: the maximum of $R_{H,app}$ corresponds to the maximum of viscosity, and at higher SDS contents there is a decrease for η_{rel} . This behavior was previously explained (See viscosity results). In contrast, for the bile salt systems, the $R_{H,app}$ remains practically unchanged, within the experimental error, for both modes until $[CS] = [DC] = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, decreasing with increase of surfactant concentration. For HPC/CS this concentration limit coincides with its CAC whereas for DC/HPC with its PSP (See Table 1). In comparison to viscosity profile, this behavior of $R_{H,app}$ seems to be a discrepancy, once, at higher bile salt concentration, η_{rel} shows little increase. However, this divergence is apparent since the viscosity is sensitive to the number of particles.

FIGURE 5

The analysis of the ratio of the amplitudes of the slow to the fast mode (A_{slow}/A_{fast}) plotted as a function of the surfactant concentration may collaborate on the understanding of the aggregation of the systems (Figure 5). The value for this parameter for HPC 0.25% aqueous solution is 2.3. One verifies gradual increase of A_{slow}/A_{fast} for HPC/CS and HPC/SDS systems, reaching its maximum value in the vicinity of CAC. It can be also observed that the values of A_{slow}/A_{fast} are higher than the unity, indicating that the slow mode predominates over the fast one. On the other hand, the HPC/DC system shows an opposite trend, reaching a minimum value in the vicinity of CAC. Nevertheless, at higher surfactant content, the ratio decreases to values below the unity for all systems, denoting a higher contribution of the fast mode on the dynamics of the systems. Moreover for HPC/CS and HPC/SDS systems such prevailing contribution of the fast mode becomes evident in the vicinity of the respective PSP. This can be correlated to the fact that for the fast mode, the $R_{H,app}$ values converge to corresponding values of the free micelles, about 1-2 nm. At this point, one believes that for $[\text{surfactant}] \gg [\text{surfactant}]_{CAC}$ it occurs the formation of these free micelles. In addition, the study of the

relaxation time distributions by means of Repes Routine corroborates the previous supposition.

FIGURES 6 TO 8

Thus, the plots of the relaxation time distribution for the systems HPC/surfactant are displayed in Figures 6 to 8. Each group of curves is delimited by CAC, i.e. the first three curves HPC/surfactant (from bottom to top) are related to the pre-aggregation range while the others refer to the post-aggregation range. The bottom curve is always pure HPC 0.25% m/m.

A general feature for almost all curves is the absence of a second correlation mode, detected by two-exponential fit. This may be explained, considering that the relaxation time distributions are relatively large extending over more than a decade. Also, in some cases, the correlation times found by the two-exponential method are comparatively close to each other in a logarithm scale. In this way, when the Repes Routine is applied to the intensity autocorrelation functions both correlation modes would appear as a single one. In the plots, only one peak is detected with a broad distribution.

Another feature is that the addition of surfactant to the HPC 0.25% m/m solution dissolves the highest molecular mass fraction of the polymer (seen as a “shoulder” in the curve) as well as widens the distribution reflecting a higher mobility of the aggregates. The changes in the profile of the curves appear already at low concentrations for all systems. These are evidences that the interaction between the surfactants and the polymer already starts below the CAC. The addition of DC changes the distribution more drastically than CS or even SDS. At $[DC] = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ the former single peak splits into two ones being dominant the peak at longer correlation times which corresponds to the slow mode. This behavior indicates that interchain HPC/DC complexes begin to form at a concentration close to CAC but lower than it. These interchain complexes keep being formed and constitute the dominant mode up to $[DC] = 7 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. At $[DC] = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ which is not far from PSP of HPC/DC system (see Table 1), the right side of the distribution (longer times) is not dominant anymore, the left side prevails and indicates that faster structures dominate the dynamics. At $[DC] = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ the fraction at longer times has disappeared and a peak at shorter times

appears that can be assigned to free micelles as discussed below. At $[DC] = 6 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ the distribution becomes more complex and the free micelle peak more evident.

As stated before, SDS binds to HPC at concentrations lower than CAC (shoulder in HPC distribution disappears, the relaxation time of the maximum peak is slightly shifted to shorter times and the polydispersity increases (Figure 8)). Above CAC, at $[SDS] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ and $[SDS] = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ the distribution is also shifted to shorter times. At SDS concentrations higher than $3 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ the distribution becomes even wider and a high molecular mass fraction arises. All these evidences are in agreement with the viscosity behavior (Figure 3). If one observes now the curves for $[CS] = 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$; $[CS] = 7 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$; $[CS] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$; $[DC] = 6 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ and $[SDS] = 6 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, it is possible to identify a peak at shorter correlation times that is found about the same region in the scale. The calculated $R_{H,app}$ for these characteristic times is approximately 1 nm, corresponding to the value of the free micelles [55]. It is worth noting that Repes and the two-exponential methods give in general convergent results.

Conclusions

Fluorescence, conductivity, viscometry, turbidimetry and light scattering measurements have been employed to study the aggregation of different anionic surfactants (CS, DC and SDS) in dilute solutions of (hydroxypropyl)cellulose (0.25% m/m).

It is observed that the decrease of I_1/I_3 ratio for all surfactant systems, denoting the formation of micelles, is shifted in the presence of HPC to lower surfactant concentrations. This shift is more pronounced for HPC/SDS systems, indicating that the interaction HPC/SDS is stronger than HPC/bile salts studied here. The turbidimetry results corroborate with this interpretation. The changes in the cloud points of HPC/surfactant systems are a balance between hydrophobic and electrostatic interactions although the latter have little influence on the bile salts. In fact, the clouding behavior of HPC 0.5%/CS/NaCl 0.1 mol L^{-1} or HPC 0.5%/DC/NaCl 0.1 mol L^{-1} [16,17] is similar to the results found here, indicating that the electrostatic interactions may play a discreet role in the bile salt aggregations. The overall scenario for this behavior may be understood as an amphiphilic character of the polymer due to its hydrophobic and hydrophilic segments. In this way, the presence of HPC in aqueous surfactant solutions may screen the electrical density charges of the micelles, especially for SDS ones (hydrophilic character) in

combination with a hydrophobic attraction, contributing to the formation of polymer/surfactant mixed micelles. By conductivity, the values of ΔG_{mic}^0 for the systems HPC/SDS pointed out an interaction between the alkylsulphate and HPC more favorable than the bile salts and HPC as already demonstrated by fluorescence. The light scattering data evidenced the influence on the dynamics of HPC when a surfactant is added. The electric field autocorrelation functions fitted by two-exponential presented two correlation times (related to the slow mode and the fast mode), being both diffusive. At higher contents of surfactant, i.e. \geq PSP, the $R_{H,app}$ plots denoted the presence of free micelles in solution, verified by the low values of $R_{H,app}$. Such behavior was also observed in the relaxation time distribution curves in the region of shorter times. An important experimental evidence was the observation that the binding of the surfactants to HPC starts below its CAC as it may be seen in the Figures 6 to 8. Regarding the mechanism aggregation, one can infer from the overall results that the interaction between HPC and CS, DC and SDS may occur in two steps: 1) attachment of surfactant unimers to the HPC chain leading to the formation of aggregation nuclei; 2) further binding of surfactant micelle-like aggregates on it. The present study shows also that the strength of the interaction polymer-surfactant cannot be evaluated only by the decrease of CAC in comparison to CMC. As showed by the HPC/DC study, CAC is almost equal to CMC but the relaxation time distribution is drastically changed already when the DC concentration is in the vicinity of CAC.

Acknowledgments

Capes, CNPq, PIBIC-CNPq and Faperqs for financial support and fellowships.

Supplementary material: additional conductivity plots, relaxation rate vs. square of the scattering vector.

References

- [¹] Sundelöf LO, Nilsson S, Holmberg C (1995) *Colloid Polym Sci* 273:83 DOI:10.1007/BF00655678
- [²] Rodenas E, Sierra ML (1996) *Langmuir* 12:1600 DOI: 10.1021/la9505778
- [³] Miguel MD (2001) *Adv Coll Interf Sci* 89:1 Sp. Iss.
- [⁴] Berglund KD, Przybycien TM, Tilton RD (2003) *Langmuir* 19:2705 DOI: 10.1021/la026429g
- [⁵] Ananthapadmanabhan, KP (1993) *Surfactant Solutions: Adsorption and Aggregation Properties*. In: Goddard ED, Ananthapadmanabhan KP (Eds.) *Interactions of Surfactants with Polymers and Proteins*, chapter 2, CRC Press, New York a) p. 22 b) p. 40

- [6] Holmberg K, Jönsson B, Kronberg B, Lindman B (2003) *Surfactant and Polymers in Aqueous Solution*. John Wiley & Sons, 2nd edition, United Kingdom, pp. 197-201
- [7] Panmai S, Prud'homme RK, Peiffer DG, Jockusch S, Turro NJ (2002) *Langmuir* 18:3860 DOI: 10.1021/la020165g
- [8] Neumann MG, Schmitt CC, Imazaki ET (2003) *J Colloid Interface Sci* 264:490 DOI: 10.1016/S0021-9797(03)00455-7
- [9] Morimoto H, Hashidzume A, Morishima Y (2003) *Polymer* 44:943 DOI: 10.1016/S0032-3861(02)00897-2
- [10] Costa MFC, Froehner SJ, Ruzza AA, Santos SF, Zanette D (1998) *Quim Nova* 21:272
- [11] Zanette D, Soldi V, Romani AP, Gehlen MH (2002) *J Colloid Interface Sci* 246:387 DOI: 10.1006/jcis.2001.8088
- [12] Winnik MA, Bystryak SM, Chassenieux C, Strashko V, Macdonald P, Siddiqui J (2000) *Langmuir* 16:4495 DOI: 10.1021/la991553u
- [13] Wang SC, Wei SC, Chen WB, Tsao HK (2004) *J Chem Phys* 120:4980 DOI:10.1063/1.1644798
- [14] Roda A, Hofmann AF, Mysels KJ (1983) *J Biol Chem* 258:6362
- [15] Garidel P, Hildebrand A, Neubert R, Blume A (2000) *Langmuir* 16:5267 DOI: 10.1021/la9912390
- [16] Martins RM, Silva CA, Becker C, Samios D, Bica CID, Christoff M (2002) *Polímeros: Ciência e Tecnologia* 12:109
- [17] Martins RM, Silva CA, Becker C, Samios D, Christoff M, Bica CID *J Braz Chem Soc* *Submitted*
- [18] Christoff M, Silveira NP, Samios D (2001) *Langmuir* 17:2885 DOI: 10.1021/la001060I
- [19] Carlsson A, Karlstrom G, Lindman B, Stenberg O (1988) *Colloid Polym Sci* 266:1031 DOI:10.1007/BF01428813
- [20] Karlstrom G, Carlsson A, Lindman B (1990) *J Phys Chem* 94:5005 DOI:10.1021/j100375a045
- [21] Joabsson F, Rosen O, Thuresson K, Piculell L, Lindman B (1998) *J Phys Chem B* 102:2954 DOI: 10.1021/jp980108p
- [22] Kjoniksen AL, Nystrom B, Lindman B (1998) *Macromolecules* 31:1852 DOI: 10.1021/ma9714427
- [23] Nilsson S, Thuresson K, Lindman B, Nystrom B (2000) *Macromolecules* 33:6941 DOI: 10.1021/ma001203a
- [24] Lund R, Lauten RA, Nystrom B, Lindman B (2001) *Langmuir* 17:8001 DOI: 10.1021/la011072m
- [25] Hammarstrom A, Sundelof LO (1993) *Colloid Polym Sci* 271:1129 DOI:10.1007/BF00657067
- [26] Löfroth JE, Johansson L, Norman AC, Wettström K (1991) *Prog Colloid Polym Sci* 84:73
- [27] Kulicke WM, Arendt O, Berger M (1998) *Colloid Polym Sci* 276:617 DOI:10.1007/s003960050289
- [28] Nilsson, S (1995) *Macromolecules* 28:7837 DOI: 10.1021/ma00127a034
- [29] Avranas A, Tasopoulos V (2000) *J. Colloid Interface Sci* 221:223 DOI: 10.1006/jcis.1999.6574
- [30] Sovilj VJ, Petrovic LB (2005) *Colloid Polym Sci* 284:334 DOI:10.1007/s00396-005-1976-4
- [31] Suto S, Iwasawa I (1993) *J Polym Sci A* 31:1599 DOI:10.1002/pola.1993.080310630
- [32] Hormnirum P, Sirivat A, Jamieson AM (2000) *Polymer* 41:2127 DOI: 10.1016/S0032-3861(99)00415-2
- [33] Chu B (1991) *Laser Light Scattering: Applications of Photon Correlation Spectroscopy*. Academic Press, London, pp. 84-134
- [34] Jakes J (1995) *Collect Chech Chem Commun* 60:1781
- [35] Schillen K, Brown W, Johnsen RM (1994) *Macromolecules* 27:4825 DOI:10.1021/ma00095a025
- [36] Ahlnas T, Karlstrom G, Lindman B (1987) *J Phys Chem* 91:4030 DOI:10.1021/j100299a021
- [37] Roy S, Mohanty A, Dey J (2005) *Chem Phys Let* 414:23 DOI: 10.1016/j.cplett.2005.07.046
- [38] Thomas JK (1980) *Chem Rev* 80:283 DOI:10.1021/cr60326a001
- [39] Zana R, Guveli D (1985) *J Phys Chem* 89:1687 DOI:10.1021/j100255a028
- [40] Xia J, Dublin PL, Kim YJ (1992) *J Phys Chem* 96:6805 DOI:10.1021/j100195a050

- [41] Chari K (1992) J Colloid Interface Sci 151:294 DOI:10.1016/0021-9797(92)90259-O
- [42] Chari K, Antalek B, Lin MY, Sinhá SK (1994) J Chem Phys 100:5294 DOI:10.1063/1.467194
- [43] D'Alagni M, D'Archivio AA, Galantini L, Giglio E (1997) Langmuir 13:5811 DOI: 10.1021/la970337n
- [44] Santhanalakshmi J, Lakshmi GS, Aswal VK, Goyal PS (2001) Proc Indian Acad Sci 113:55
- [45] O'Connor CJ, Wallace RG (1985) Adv Colloid Interface Sci 22:1 DOI:10.1016/0001-8686(85)80002-6
- [46] Lee JN, Moroi Y (2004) J Colloid Interface Sci 273:645 DOI:10.1016/j.jcis.2004.01.079
- [47] Hiemenz PC, Rajagopalan R (1997) Principles of Colloid and Surface Chemistry. Dekker, New York, pp. 335-404
- [48] Mya KY, Sirivat A, Jamieson AM (2001) Macromolecules 34:5260 DOI: 10.1021/ma001795x
- [49] Wang G, Olofsson G (1995) J Phys Chem 99:5588 DOI:10.1021/j100015a049
- [50] Singh SK, Nilsson S (1999) J Colloid Interface Sci 213:152 DOI:10.1006/jcis.1999.6121
- [51] Thuresson K, Lindman B (1997) J Phys Chem B 101:6460 DOI:10.1021/jp9702053
- [52] Karlstrom G (1985) J Phys Chem 89:4962 DOI: 10.1021/269a016
- [53] Schulz L, Seger B, Burchard W (2000) Macromol Chem Phys 201:2008 DOI:10.1002/1521-3935(20001001)201:15<2008::AID-MACP2008>3.0.CO;2-H
- [54] Wittgren B, Porsch B (2002) Carbohydr Polymers 49:457 DOI: 10.1016/S0144-8617(01)00352-6
- [55] Schurtenberger P, Mazer N, Kanzig W (1983) J Phys Chem 87:308 DOI: 10.1021/j100225a028

Figure Legend

Figure 1. Dependence of the ratio I_1/I_3 on surfactant concentration in absence (open symbols) or with HPC 0.25% m/m (full symbols): CS (squares), DC (circles) and SDS (triangles). Temperature = 298 K.

Figure 2. Variation of the conductivity as a function of CS concentration at four temperatures. The plots have been shifted for a better visualization. The parallel bars indicate the region of both critical concentrations. S_1 , S_2 and S_3 represent the different slopes of the three straight lines indicated in the plot for the measurement at 308 K.

Figure 3. Relative viscosity, η_{rel} of HPC 0.25% as a function of surfactant concentration: CS (squares), DC (circles) and SDS (triangles). Temperature = 298 K. The lines are guides to the eyes.

Figure 4. Apparent hydrodynamic radius, $R_{H,app}$ of HPC 0.25% as a function of surfactant concentration for the fast mode: CS (squares), DC (circles) and SDS (triangles). Scattering angle = 90° . Temperature = 298 K.

Figure 5. Ratio A_{slow}/A_{fast} of the amplitudes of slow to fast correlation modes for HPC 0.25% solutions as a function of surfactant concentration: CS (squares), DC (circles) and SDS (triangles). Scattering angle = 90° . Temperature = 298 K.

Figure 6. Relaxation time distributions for the systems HPC 0.25%/CS. The surfactant concentration is indicated in each graph. Scattering angle = 90° . Temperature = 298 K.

Figure 7. Relaxation time distributions for the systems HPC 0.25%/DC. The surfactant concentration is indicated in each graph. Scattering angle = 90° . Temperature = 298 K.

Figure 8. Relaxation time distributions for the systems HPC 0.25%/SDS. The surfactant concentration is indicated in each graph. Scattering angle = 90° . Temperature = 298 K.

Table Title

Table 1. Critical concentrations from fluorescence and conductivity as well as micropolarity (μP) from fluorescence measurements. Temperature = 298 K.

Table 2. Thermodynamic parameters and the degree of counterion dissociation (α) for some of the studied systems at different temperatures.

Table 3. Cloud point values as a function of the surfactant concentration for HPC 0.25%/surfactant systems.

Table 1

System	CMC or CAC ($\text{mol L}^{-1} \times 10^3$)		PSP or CMC_2 (See text) ($\text{mol L}^{-1} \times 10^3$)	$\mu\text{P}^{(a)}$
	Fluorescence	Conductivity		
SDS/water	7.4	8.3	-	1.21
HPC 0.25% / SDS	1.2	1.3	8.5	1.18
CS/water	11.8	11.5	23.1	0.89
HPC 0.25% / CS	10.1	-	24.7	0.86
DC/water	4.3	-	21.9	0.81
HPC 0.25% / DC	4.0	-	11.6	0.68

(a) The uncertainty in μP values is ca. 2%.

Table 2

System	T / K	α	CMC or CAC ($\text{mol L}^{-1} \times 10^3$)	ΔG_{mic}^0 (kJ mol^{-1})	ΔH_{mic}^0 (kJ mol^{-1})	$T \Delta S_{mic}^0$ (kJ mol^{-1})
HPC 0.25% / SDS	278	0.43	0.78	- 39.8	- 27.2	12.6
	288	0.46	0.98	- 40.9	- 29.0	11.9
	298	0.44	1.3	- 40.7	- 30.7	10.0
	308	0.49	1.7	- 40.2	- 32.1	8.1
SDS / water	278	-	-	-	-	-
	288	0.34	8.7	- 34.8	- 4.4	30.4
	298	0.36	8.3	- 35.7	- 4.7	31.0
	308	0.38	8.6	- 36.4	- 4.9	31.5
CS / water	278	0.79	12.6	- 23.5	- 7.4	16.1
	288	0.85	8.7	- 24.1	- 7.5	16.6
	298	0.82	11.5	- 24.8	- 8.3	16.5
	308	0.82	12.6	- 25.3	- 8.8	16.5

Table 3

System	HPC 0.25% / Surfactant ^(a)														
	SDS			CS						DC					
[Surfactant] (mol L ⁻¹ x 10 ³)	3	5	10	16	20	30	40	70	100	10	16	20	24	30	40
Cloud Point / K	327	340	360	323	323	325	323	326	325	321	326	326	321	323	324

(a) The cloud point temperature for HPC 0.25% is 315 K.

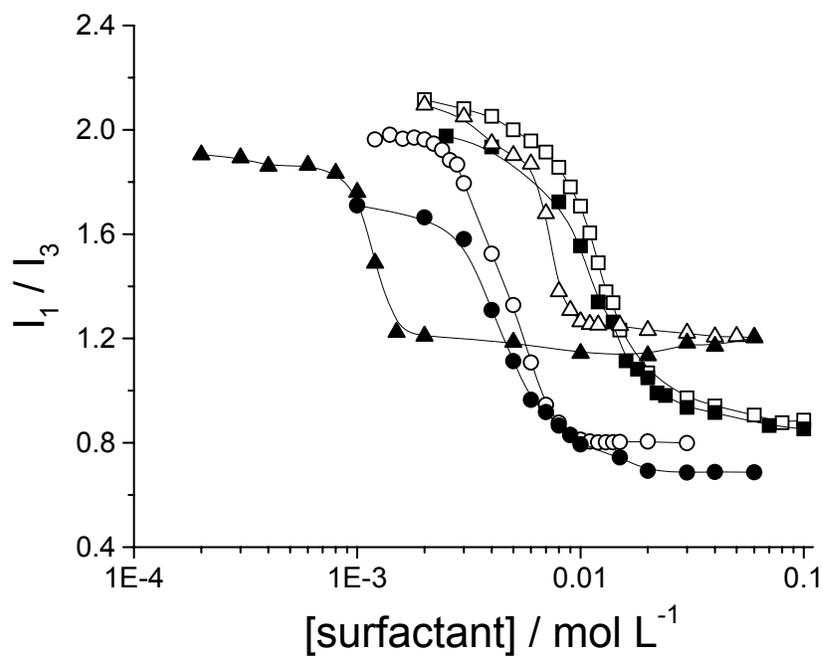


Figure 1

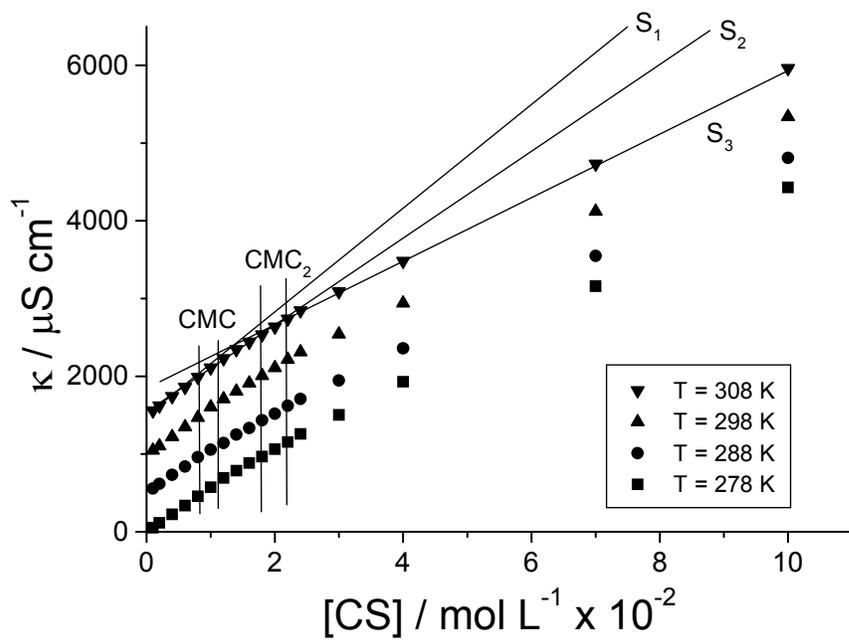


Figure 2

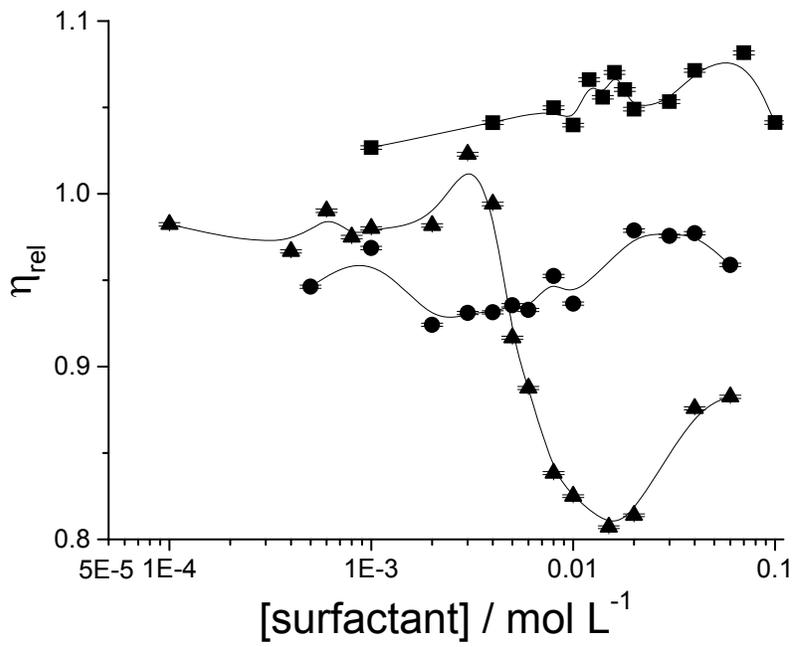


Figure 3

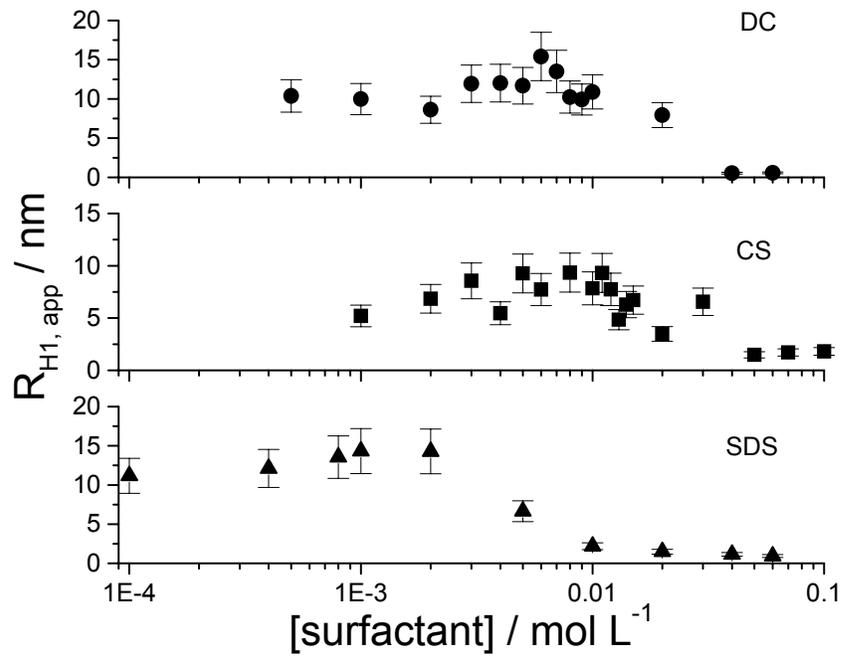


Figure 4

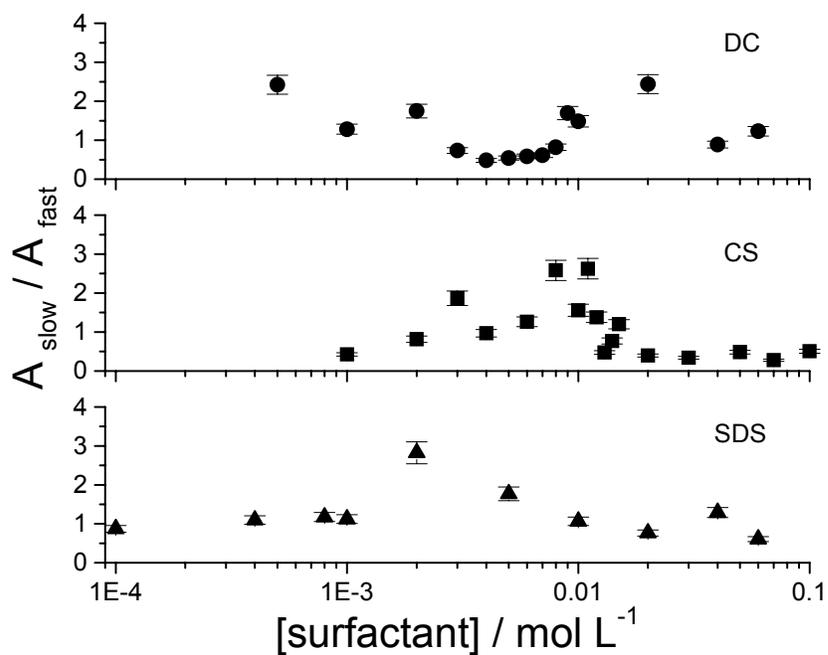


Figure 5

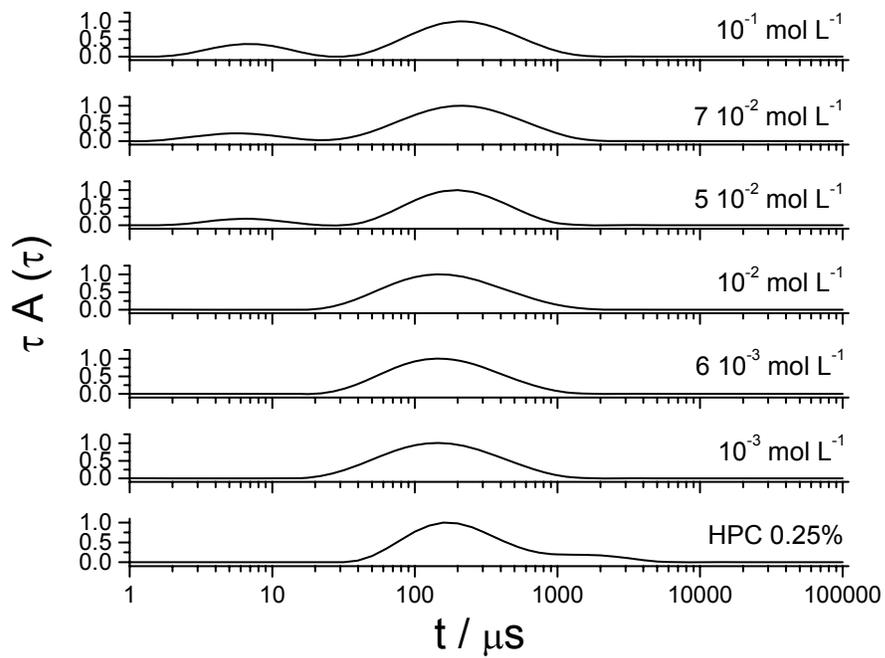


Figure 6

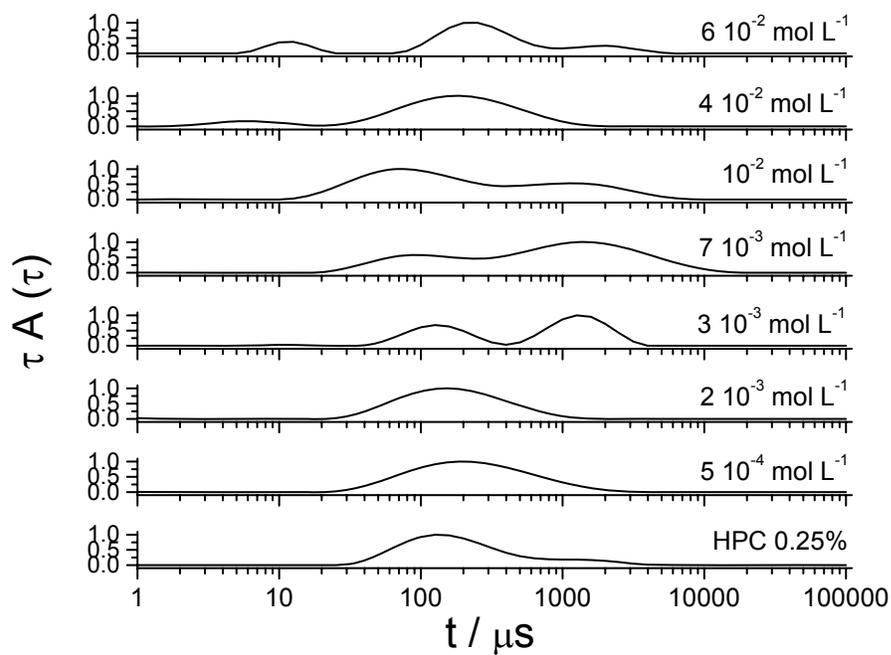


Figure 7

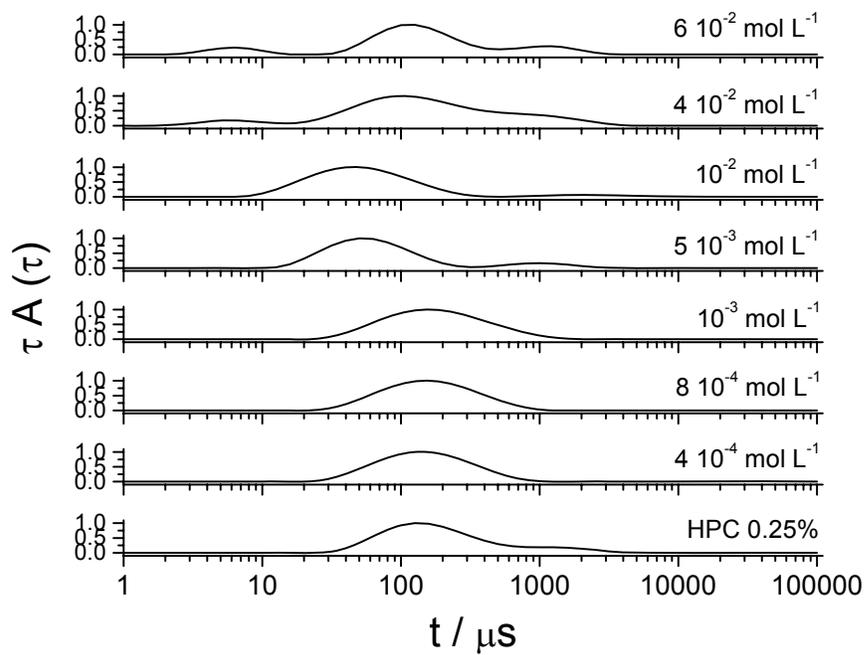
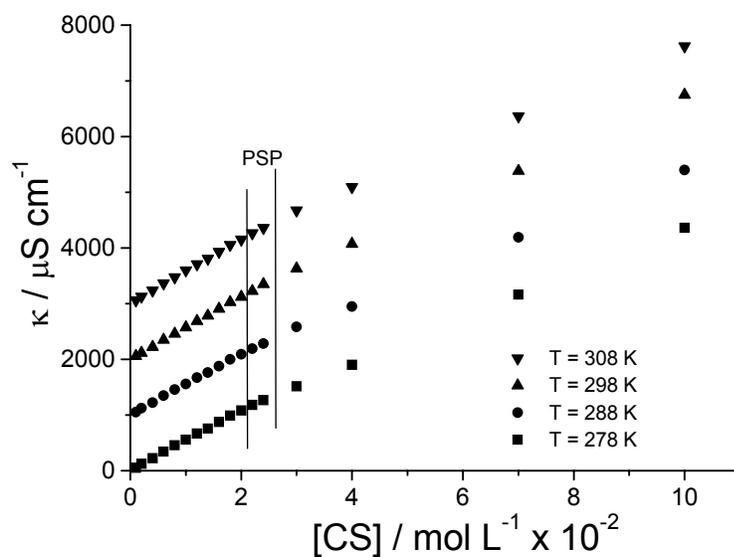
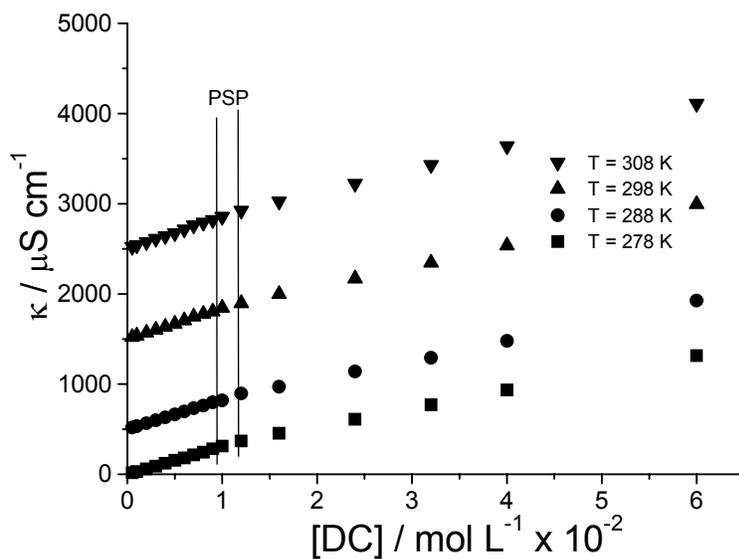


Figure 8

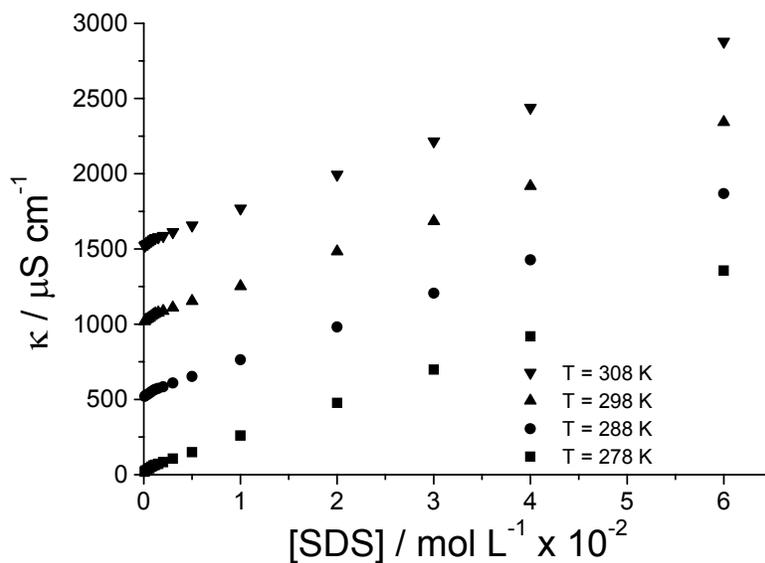
SUPPLEMENTARY MATERIAL



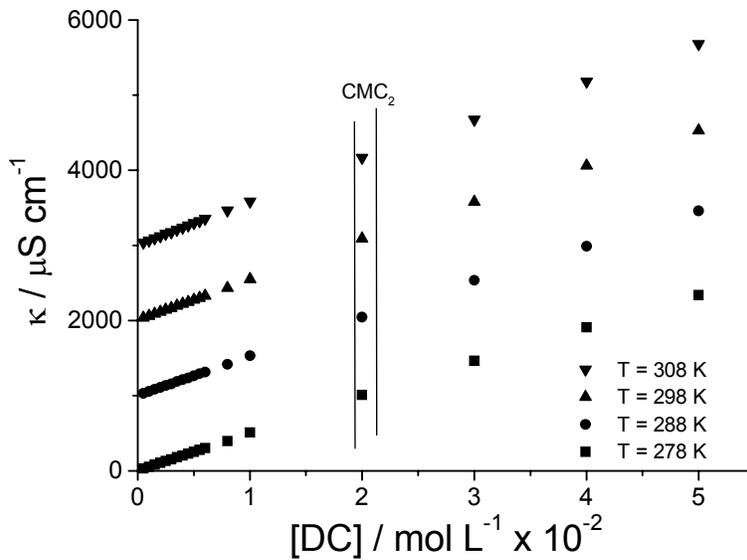
Supp. 1: Variation of the conductivity as a function of CS concentration in the presence of HPC 0.25% m/m at four temperatures. The plots have been shifted for a better visualization. The parallel bars indicate the region of both critical concentrations.



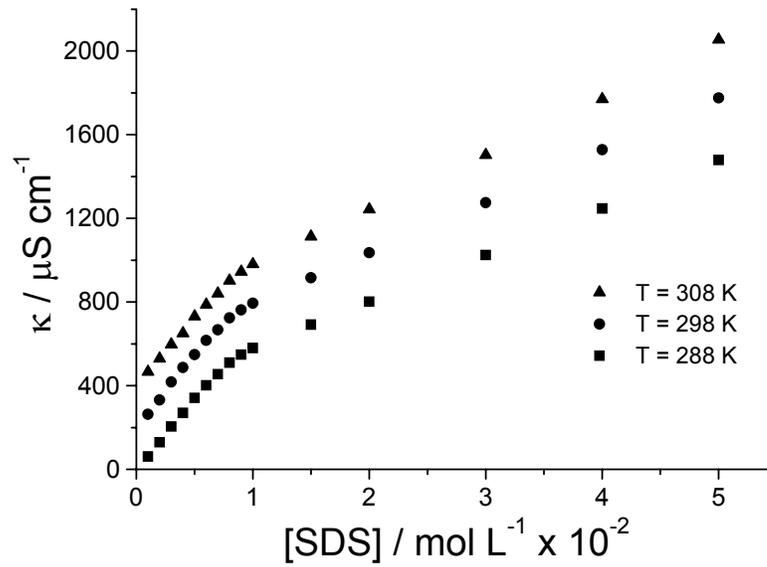
Supp. 2: Variation of the conductivity as a function of DC concentration in the presence of HPC 0.25% m/m at four temperatures. The plots have been shifted for a better visualization. The parallel bars indicate the region of both critical concentrations.



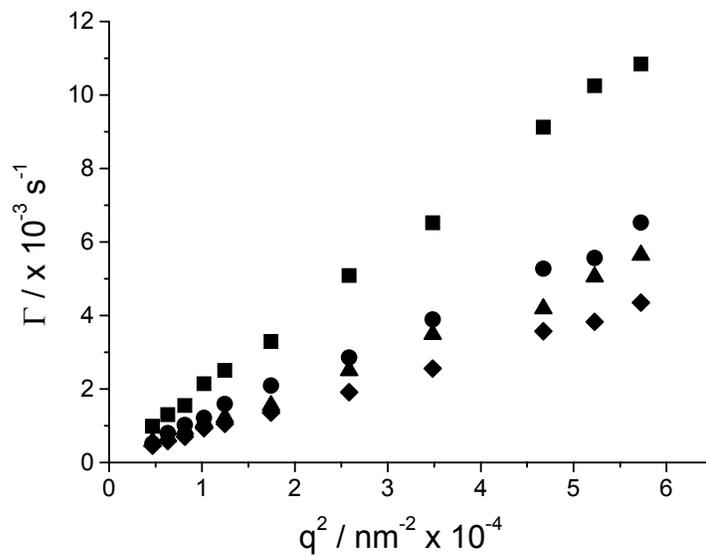
Supp. 3: Variation of the conductivity as a function of SDS concentration in the presence of HPC 0.25% m/m at four temperatures. The plots have been shifted for a better visualization.



Supp. 4: Variation of the conductivity as a function of DC concentration at four temperatures. The plots have been shifted for a better visualization. The parallel bars indicate the region of both critical concentrations.



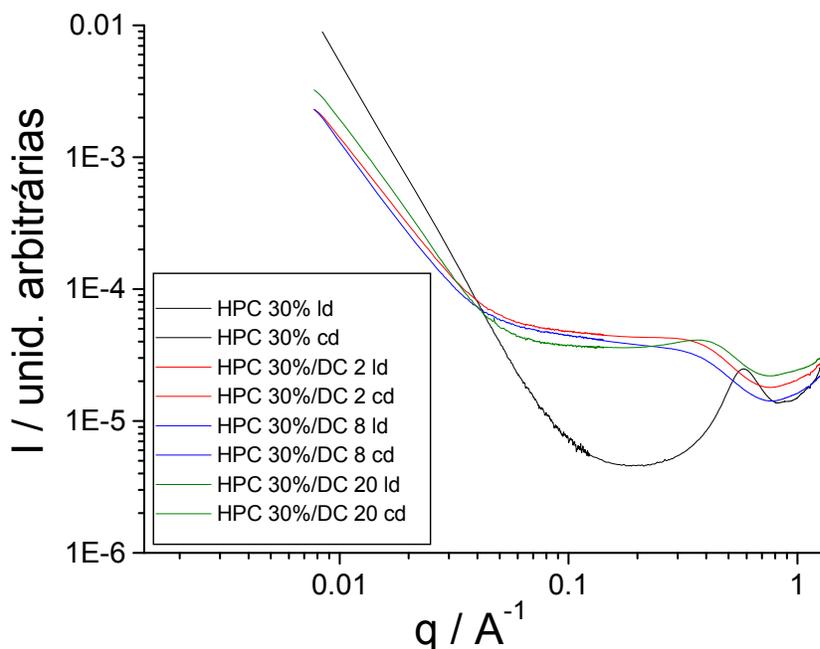
Supp. 5: Variation of the conductivity as a function of SDS concentration at three temperatures. The plots have been shifted for a better visualization. The parallel bars indicate the region of both critical concentrations.



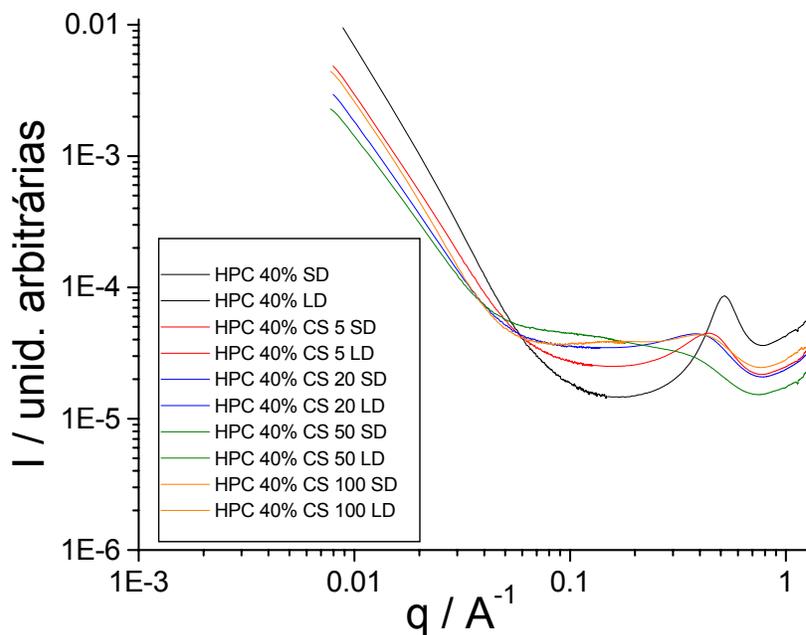
Supp. 6: Angle dependence of the relaxation rate of the fast mode, Γ , for 0.25% HPC (lozenges) plus SDS $10 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (up triangles), DC $40 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (circles) and CS $100 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (squares). $T = 298 \text{ K}$

ANEXO II

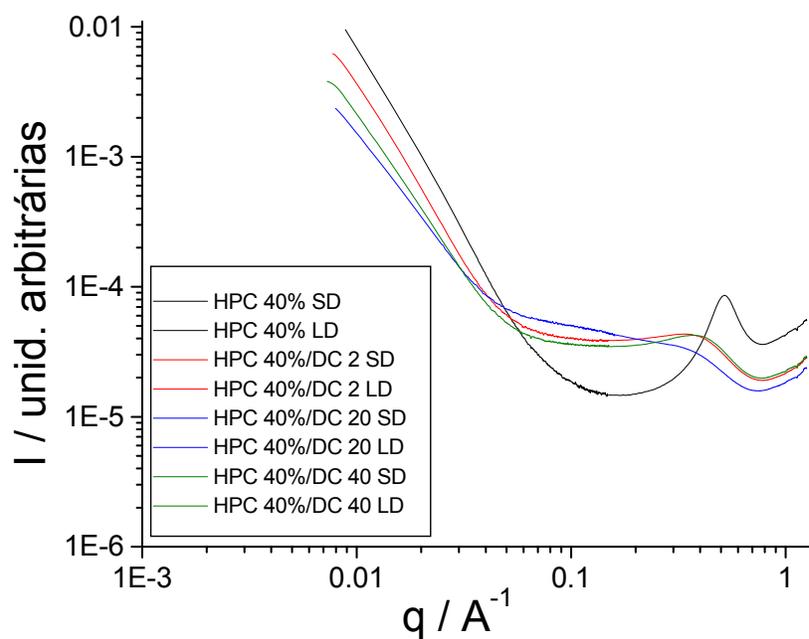
Gráficos



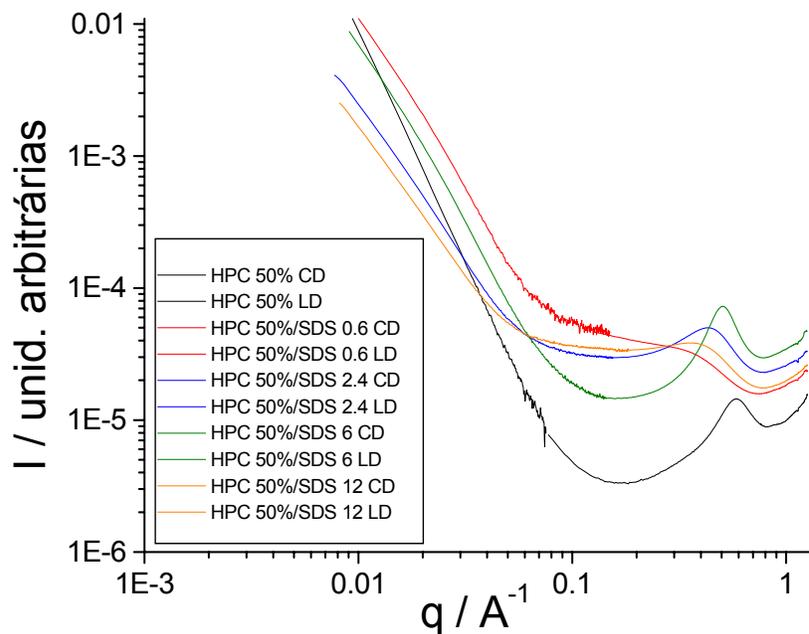
Graf. 1: Perfis de SAXS para os sistemas contendo o polímero HPC 30% (curva preta) juntamente com DC. As concentrações estão indicadas no gráfico (em mmol L^{-1}), sendo que está faltando a concentração em DC 10 vezes a CAC. $T = 298 \text{ K}$. CD = curta distância; LD = longa distância.



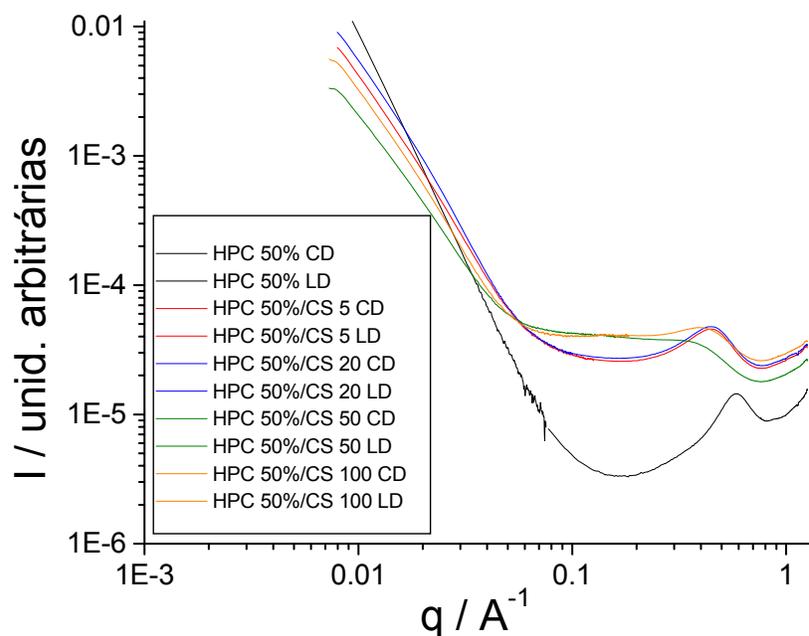
Graf. 2: Perfis de SAXS para os sistemas contendo o polímero HPC 40% (curva preta) juntamente com CS. As concentrações estão indicadas no gráfico (em mmol L^{-1}). $T = 298 \text{ K}$. CD = curta distância; LD = longa distância.



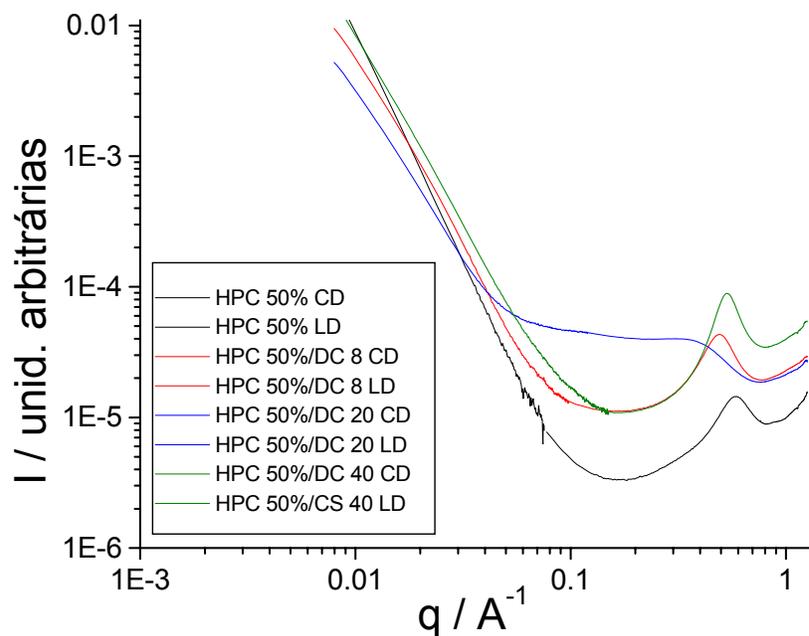
Graf. 3: Perfis de SAXS para os sistemas contendo o polímero HPC 40% (curva preta) juntamente com DC. As concentrações estão indicadas no gráfico (em mmol L^{-1}), sendo que está faltando a concentração em DC 2 vezes a CAC. $T = 298 \text{ K}$. CD = curta distância; LD = longa distância.



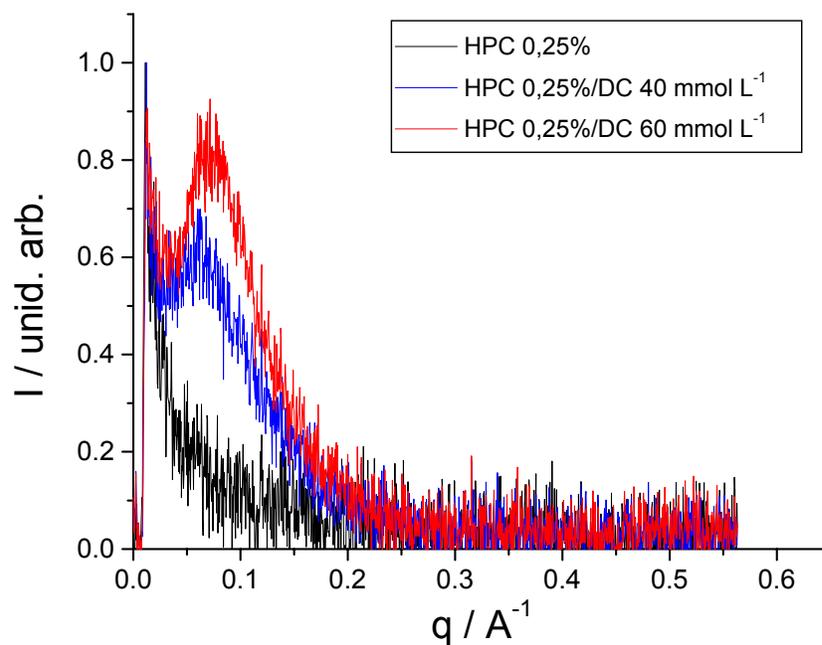
Graf. 4: Perfis de SAXS para os sistemas contendo o polímero HPC 50% (curva preta) juntamente com SDS. As concentrações estão indicadas no gráfico (em mmol L^{-1}). $T = 298 \text{ K}$. CD = curta distância; LD = longa distância.



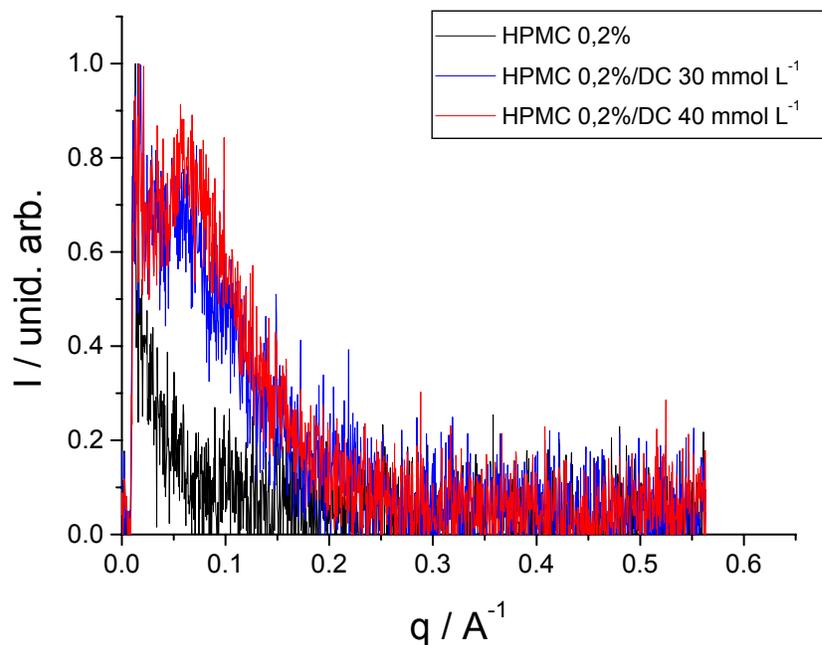
Graf. 5: Perfis de SAXS para os sistemas contendo o polímero HPC 50% (curva preta) juntamente com CS. As concentrações estão indicadas no gráfico (em mmol L^{-1}). $T = 298 \text{ K}$. CD = curta distância; LD = longa distância.



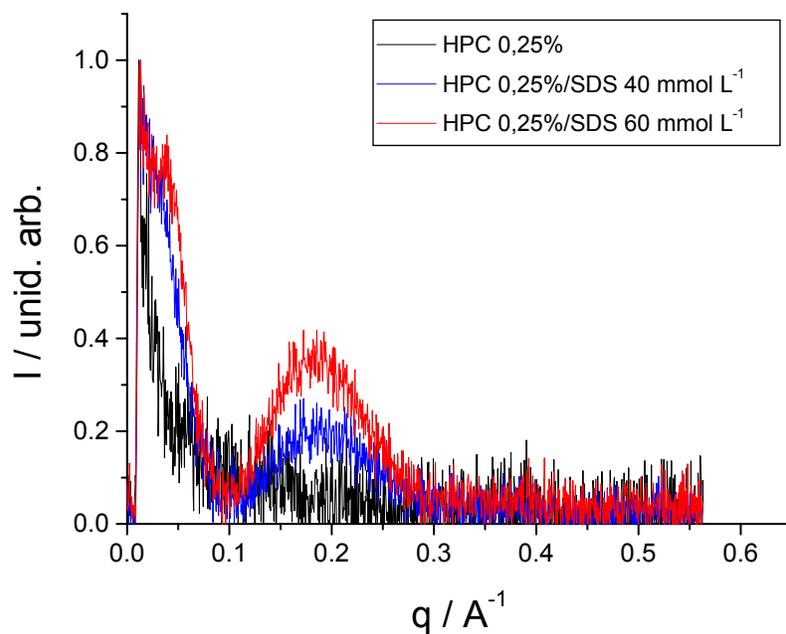
Graf. 6: Perfis de SAXS para os sistemas contendo o polímero HPC 50% (curva preta) juntamente com DC. As concentrações estão indicadas no gráfico (em mmol L^{-1}), sendo que está faltando a concentração em DC 0,5 vezes a CAC. $T = 298 \text{ K}$. CD = curta distância; LD = longa distância.



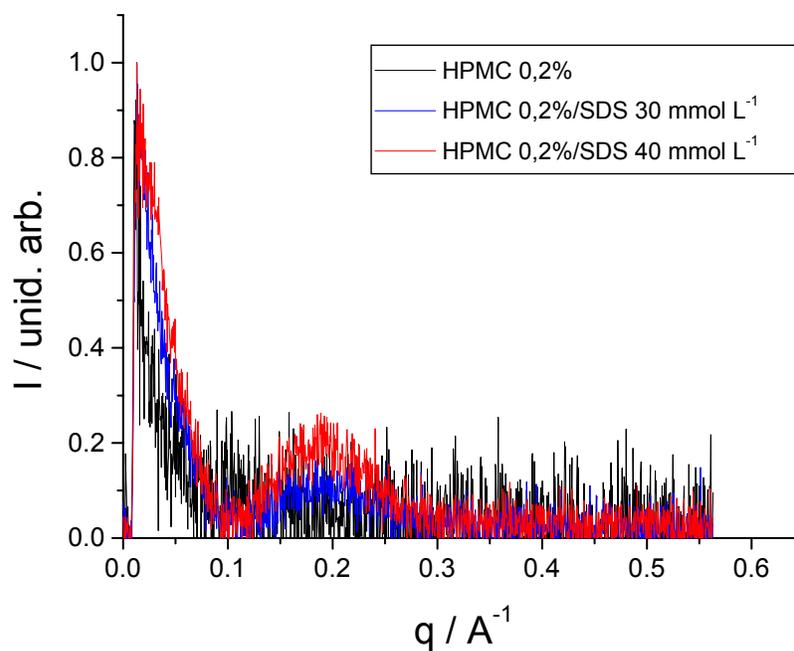
Graf. 7: Perfis de SAXS para os sistemas contendo o polímero HPC 0,25% (curva preta) juntamente com DC. As concentrações estão indicadas no gráfico. T = 298 K.



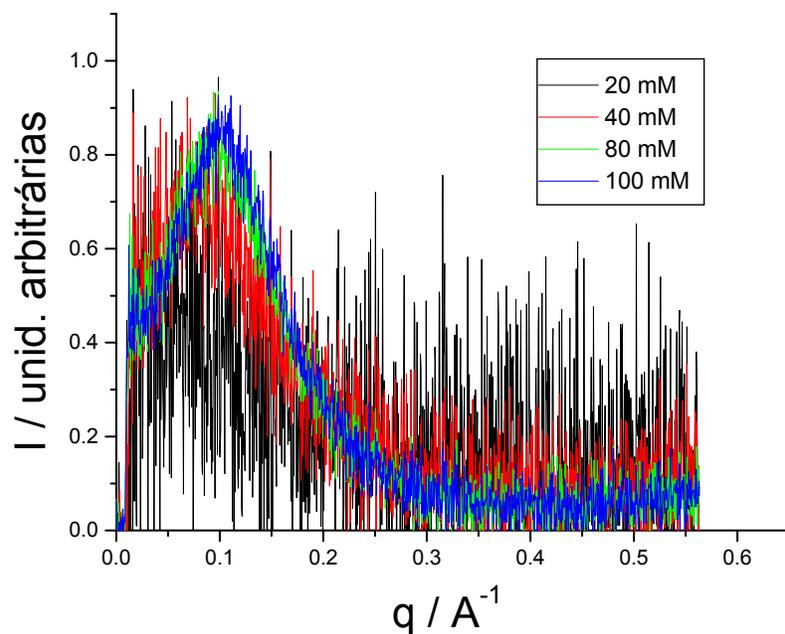
Graf. 8: Perfis de SAXS para os sistemas contendo o polímero HPMC 0,20% (curva preta) juntamente com DC. As concentrações estão indicadas no gráfico. T = 298 K.



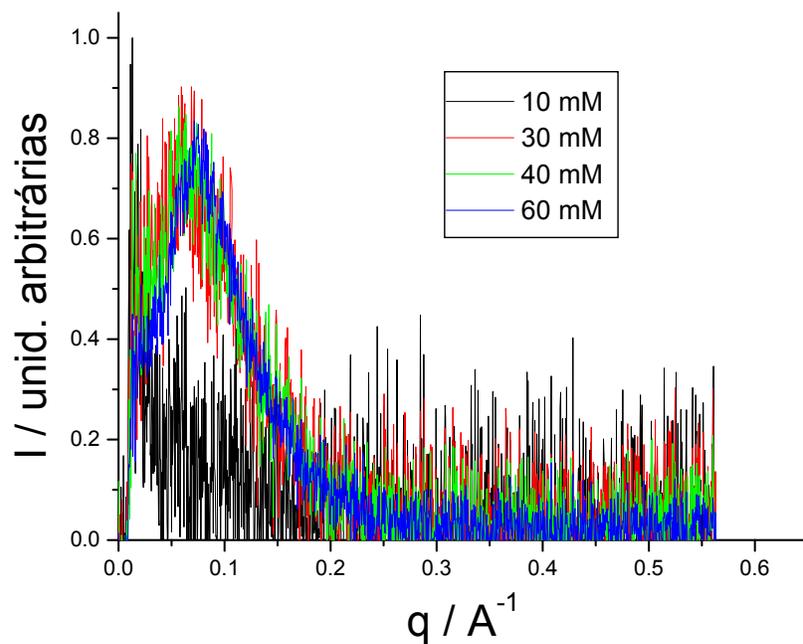
Graf. 9: Perfis de SAXS para os sistemas contendo o polímero HPC 0,25% (curva preta) juntamente com SDS. As concentrações estão indicadas no gráfico. T = 298 K.



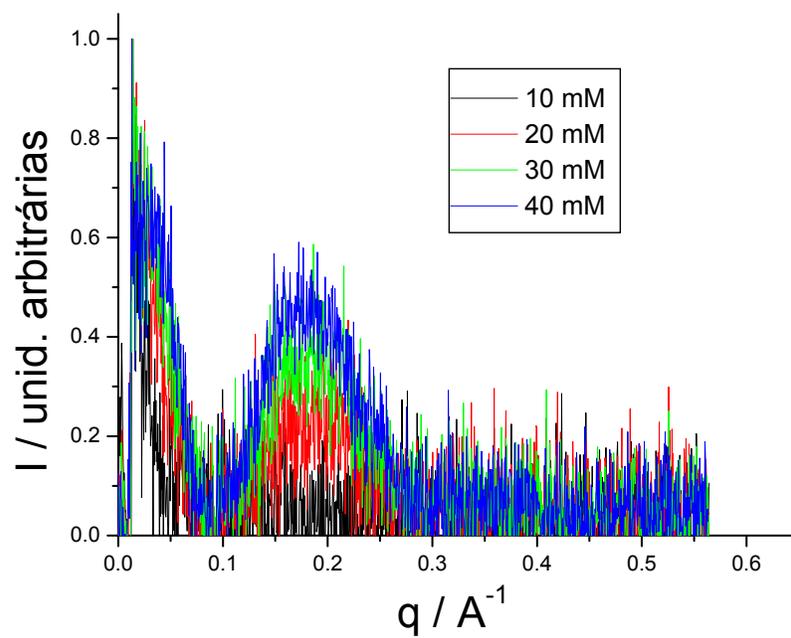
Graf. 10: Perfis de SAXS para os sistemas contendo o polímero HPMC 0,20% (curva preta) juntamente com SDS. As concentrações estão indicadas no gráfico. T = 298 K.



Graf. 11: Perfis de SAXS para os sistemas aquosos de colato de sódio. As concentrações estão indicadas no gráfico. $T = 298 \text{ K}$.



Graf. 12: Perfis de SAXS para os sistemas aquosos de deoxicolato de sódio. As concentrações estão indicadas no gráfico. $T = 298 \text{ K}$



Graf. 13: Perfis de SAXS para os sistemas aquosos de dodecilsulfato de sódio. As concentrações estão indicadas no gráfico. T = 298 K