



Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química
Departamento de Físico-Química



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ESTUDO TERMODINÂMICO DE ASSOCIAÇÃO DE SURFATANTES ZWITTERIÔNICOS E SUA INTERAÇÃO COM POLÍMEROS ATRAVÉS DE TITULAÇÃO CALORIMÉTRICA.

ALUNO: Cesar Brinatti Antonio

ORIENTADOR: Prof. Dr. Watson Loh

CAMPINAS

2011

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE
QUÍMICA DA UNICAMP**

An88e Antonio, Cesar Brinatti.
Estudo termodinâmico de associação de surfatantes zwitteriônicos e sua interação com polímeros através de titulação calorimétrica / Cesar Brinatti Antonio. -- Campinas, SP: [s.n], 2011.

Orientador: Prof. Dr. Watson Loh.

Mestrado - Universidade Estadual de Campinas,
Instituto de Química.

1. Surfatantes zwitteriônicos. 2. Polímeros.
3. Titulação calorimétrica. 4. Micelização. I. Loh, Watson.
II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de
Química. III. Título.

Título em inglês: Thermodynamic study of zwitterionic surfactants self-assembly and its interaction with polymers by calorimetric titration

Palavras-chaves em inglês: Zwitterionic surfactants, Polymers, Calorimetric titration, Micellization

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Mestre em Química na área de Físico-Química

Banca examinadora: Prof. Dr. Watson Loh (orientador), Profa. Dra. Inés Joekes (IQ-UNICAMP), Prof. Dr. Faruk José Nome Aguilera (DQ-UFSC)

Data de defesa: 28/07/2011

Dedico esta dissertação a todos os professores e sua batalha pela transmissão do conhecimento. Em especial minha primeira professora, “tia Jô”, que ao me alfabetizar abriu meus olhos para o mundo, com uma simples folha de papel e um lápis.

*“Para ser grande, sê inteiro: nada
Teu exagera ou exclui.
Sê todo em cada coisa. Põe quanto és
No mínimo que fazes.
Assim em cada lago a lua toda
Brilha, porque alta vive.”*

Ricardo Reis

Agradecimentos

Primeiramente, aos meus avós Marcos e Theresa, que me educaram e me amaram de todas as formas possíveis, fazendo que eu me tornasse o homem que sou hoje. “Se enxerguei mais longe que outros homens, é porque ambos me apoiaram”, parafraseando um grande homem. São meu porto seguro, para onde sempre posso retornar.

À minha mãe Rosana, por me tornar mais humano e me ensinar que a distância não é de todo um mal, e que o amor pode ser mais forte que a esperança.

Ao professor Watson Loh, que me “acolheu” ao fim da minha graduação. Foi quem me ajudou a dar meu primeiro passo em direção ao caminho que sigo hoje, e fico feliz por tê-lo como professor/ orientador/ companheiro nessa jornada.

À minha “irmãzinha” Mel, que sempre encontra um modo de me fazer sorrir.

Ao meu tio Sérgio, por ser a prova de que podemos mudar por amor, e minha tia Marina, uma das pessoas mais determinadas que conheço. Eu ganho pela insistência; ela, pela bravura.

Aos amigos com quem compartilhei boa parte de minha graduação, e ainda estão presentes. Renato Bacchi, Paulo Telles, Thiago Kurozawa, Daniel Cocco, Hugo Richard. Sempre teremos histórias, e por sorte, uns aos outros.

Ao pessoal do “Ted’s Club”, que são parte da minha infância e serão de minha vida, numa época em que achávamos ser deuses e heróis. Em especial, à Família Vettorazzo, Virgilio, Victor, Valentina, Miro, e a grande Gema, que partiu antes do combinado.

A Guilherme Hasegawa e Juliana Uehara, pelo companheirismo na época em que sai de casa, que perdura até hoje.

Ao laboratório B-135, minha primeira casa. Maira, Ana Maria, Lilian, Letícia, Renata, Márcio, Walker, Marcelo, Débora, Roberta, Marcus, Ito, Melissa, Rafael, Luiz Vitor, Gabriela, Elisa, Maíra, Bruno, Rafael, Amanda, Carol, Victor. Aos que já fizeram parte – Rogério, Eduardo, Kelly, Ana Paula, Larissa, Daniel, Fernanda. E àqueles que fazem a roda girar, Marina Novelli, que cuidava de tudo, e Henrique Piva, que assumiu a direção.

A Laura Bissoli, por ter dado início a este estudo e pelo tempo e treinamento dado para a utilização do calorímetro.

Ao amigo Rubens, de quem não pude me despedir. Ele sempre me incentivou a estudar, e sempre tinha uma história pra contar.

Aos professores Edvaldo Sabadini e Marcelo Ganzaroli, que compartilham o laboratório e com quem pude conhecer o trabalho (maravilhoso) de Carl Sagan.

A Carl Sagan, que me inspirou não somente a ser um profissional melhor, mas também um ser humano melhor. Seus livros me mostraram o quão frágeis somos nós e nosso planeta, e o quão perigosos podemos ser. Seus ensinamentos são um tesouro sem preço.

Ao escritor Neil Gaiman, que trouxe uma nova perspectiva do que os sonhos são feitos, e por me ensinar que devemos sempre mudar. E que histórias são importantes, e devem ser compartilhadas.

Aos desenhistas Nobuhiro Watsuki, Yoshihiro Togashi e Yoshitaka Amano, pelas belas ilustrações e histórias que me levaram a épocas e locais distantes quando criança.

Aos músicos que fazem parte da minha vida, tanto aqueles que já presenciei, quanto aqueles que já compartilhei acordes. Os livros trazem sabor e cor à vida; a música dá sentido à vida.

A todos aqueles que, de uma forma ou de outra, contribuíram indiretamente neste trabalho. Faxineiras, zeladores, seguranças, motoristas, cozinheiros, secretárias, todos os funcionários do Instituto de Química e da UNICAMP. Eles trabalham de modo que nossas vidas sejam mais fáceis, e sinto pensar que para isso a deles seja mais difícil. Espero poder retribuir algum dia.

Aos membros desta banca de dissertação: Faruk Nome, Inés Joekes, Pedro Volpe, Munir Skaf e Frank Quina, pelo tempo e disponibilidade prestados à minha pessoa.

Ao INCT- Catálise pelas discussões, sugestões, idéias e opiniões, que foram de grande valia para a composição deste trabalho.

Às agências CNPq e FAPESP, pelo suporte financeiro durante não apenas o meu trabalho, mas o de todos aqueles dedicados à pesquisa.

E a todos que um dia possam vir a ler este trabalho, e de algum modo, se beneficiar dele.

CURRICULUM VITAE

Cesar Brinatti Antonio

R. Bom Jesus, 550, Centro

CEP. 13630-105

Pirassununga, SP

e-mail: entropeople@gmail.com

Data de Nascimento: 25/08/1983

Nacionalidade: brasileira

Estado Civil: solteiro

Formação Acadêmica

Curso: Mestrado em Química

Instituição: Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)

Período: 08/2009 à 07/2011

Curso: Bacharelado em Química

Instituição: Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)

Período: 03/2004 à 06/2009

Produção Científica

Iniciação científica

“Estudo de sistemas contendo surfatantes catiônicos, utilizando-se de reologia oscilatória.”

Departamento de Físico- química.

Orientação: Prof. Dr. Watson Loh

Co-orientação: Prof. Dr. Edvaldo Sabadini

Jan/2009 – Jun/2009

Participações em congressos

Brinatti, C.; Loh, W.; “Estudo de interação entre surfatante zwitteriônico sulfobetaína SB 3-12 e polímeros iônicos e não- iônicos por titulação calorimétrica.”; 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Florianópolis – SC, Brasil (05/2011).

Brinatti, C.; Bissoli, L.; Loh, W.; “ Estudo termodinâmico de série homóloga de surfatante zwitteriônico e sua interação com polímeros através de titulação calorimétrica.”; AutoOrg 2010, São Pedro – SP, Brasil (09/2010).

Estágio

Programa de Estágio Docente da UNICAMP; Ago/2010 – Dez/2010; disciplina QF-632; Instituto de Química (IQ-UNICAMP), Departamento de Físico-Química.

Monitoria

Programa de Apoio Didático da UNICAMP; Ago/2008 – Dez/2008, disciplina QG-102; Instituto de Química (IQ-UNICAMP).

RESUMO

ESTUDO TERMODINÂMICO DE ASSOCIAÇÃO DE SURFATANTES ZWITTERIÔNICOS E SUA INTERAÇÃO COM POLÍMEROS ATRAVÉS DE TITULAÇÃO CALORIMÉTRICA.

As sulfobetaínas (SB) são uma classe de surfatantes zwitteriônicos. A presença de grupos carregados tanto positiva quanto negativamente na mesma molécula concede à sua cabeça polar uma hidrofiliabilidade intermediária entre surfatantes iônicos e não- iônicos. O estudo termodinâmico de associação da série homóloga de sulfobetaínas, bem como sua interação com polímeros iônicos e não- iônicos, foi feito utilizando a técnica de titulação calorimétrica isotérmica (ITC), em diferentes temperaturas. O aumento da temperatura leva a um valor mais negativo de energia livre de Gibbs de micelização $\Delta_{mic}G^\theta$, o que favorece a micelização. O termo entrópico $T\Delta_{mic}S^\theta$, embora sempre positivo, é o responsável pela micelização em baixas temperaturas. No entanto, com o aumento da temperatura este termo perde sua intensidade, enquanto o termo entálpico $\Delta_{mic}H^\theta$ inverte seu sinal, de positivo para negativo, superando em intensidade o termo entrópico, sendo então o responsável pela micelização em temperaturas elevadas. No estudo de interação com polímeros não- iônicos, o poli (ácido acrílico), PAA, induziu a formação de agregados de unímeros de surfatantes em concentrações abaixo de sua *cmc*, enquanto o poli (óxido de propileno), PPO, foi incorporado às micelas. Em relação aos polímeros iônicos, o polímero catiônico cloreto de poli (dialil-dimetilamônio), PDADMAC, e o polímero aniônico poli (acrilato de sódio), PAA, não apresentaram interação alguma com a sulfobetaína. Apenas o polímero aniônico poli (4-estireno sulfonato de sódio), PSS, induziu a formação de agregados de unímeros de surfatante em concentrações muito abaixo da *cmc*. Esta indução deve-se à interação eletrostática entre o grupo sulfonato ($-SO_3^-$) do PSS e o grupo amônio ($RN^+Me_2X^-$) da SB, auxiliada pela presença do grupo hidrofóbico estireno do polímero, que é incorporado às micelas.

ABSTRACT

THERMODYNAMIC STUDY OF ZWITTERIONIC SURFACTANTS SELF-ASSEMBLY AND ITS INTERACTION WITH POLYMERS BY CALORIMETRIC TITRATION.

Sulfobetaines (SB) are a class of zwitterionic surfactants. The presence of groups both positively and negatively charged in the same molecule renders an intermediate hydrophilicity between ionic and nonionic surfactants. The self-assembly thermodynamic study of a homologous series of sulfobetaines, as well as its interaction with ionic and nonionic polymers, was performed by isothermal titration calorimetry (ITC), in different temperatures. The increase in temperature leads to a more negative value of the Gibbs free energy of micellization $\Delta_{mic}G^\theta$, which favors micellization. The entropic term $T\Delta_{mic}S^\theta$, although always positive, is the responsible for the micellization in lower temperatures. However, with the increase in temperature this term loses its intensity, while the enthalpic term $\Delta_{mic}H^\theta$ changes its sign, from positive to negative, overcoming the entropic term in intensity, and therefore being the responsible for the micellization in higher temperatures. In the study of interaction with nonionic polymers, poly (acrylic acid), PAA, induced the formation of aggregates of surfactant monomers in concentrations below its *cmc*, while poly (propylene oxide), PPO, was incorporated to the micelles. Regarding ionic polymers, the cationic poly (diallyldimethylammonium chloride), PDADMAC, and the anionic polymer poly (sodium acrylate), PAA, didn't show any interaction with the sulfobetaine. Only the anionic polymer poly (sodium 4-styrenesulfonate), PSS, induced the formation of aggregates of surfactant monomers in concentrations well below its *cmc*. This induction is due to the electrostatic interaction between the sulfonate group ($-SO_3^-$) from the PSS and the ammonium group ($RN^+Me_2X^-$) from the SB, aided by the presence of the hydrophobic group styrene in the polymer, which is incorporated into the micelles.

ÍNDICE

Lista de Abreviaturas	xvii	
Lista de Tabelas	xix	
Lista de Figuras	xxi	
Introdução		
I. Surfatantes.....	1	
II. Misturas contendo surfatantes e polímeros.....	7	
III. Titulação Calorimétrica Isotérmica.....	12	
IV. Determinação de parâmetros termodinâmicos.....	15	
• cmc e $\Delta_{mic}G^\theta$	15	
• $\Delta_{obs}H^\theta$ e $\Delta_{mic}H^\theta$	18	
• $T\Delta_{mic}S^\theta$	21	
• cac e C_2	22	
• Efeito do número de átomos de carbono na cadeia alquílica e grupo polar do surfatante.....	23	
V. Objetivos	24	
Procedimento Experimental		
VI. Reagentes.....	25	
VII. Condições experimentais.....	28	
• Titulação calorimétrica no estudo de associação de surfatantes.....	28	
Resultados e Discussão		31
VIII. Termodinâmica de micelização.....	31	
Efeito do número de átomos de carbono na cadeia alquílica e do grupo polar do surfatante.....	48	
Interação entre sulfobetáínas e polímeros		
Interações entre SB 3-12 e Polímeros.....	57	
X. Interações entre SB 3-12 e os polímeros PEO e PPO.....	57	
XI. Interações entre SB 3-12 e o polímero PAA.....	59	
XII. Interações entre SB 3-12 e o polieletrólito catiônico PDADMAC.....	65	

	Interações entre SB 3-12 e o polieletrólito aniônico Poli (acrilato de sódio), PA, em pH alto.....	68
XIII.	Interações entre SB 3-12 e o polieletrólito aniônico PSS.....	71
XIV.	Interações entre SB 3-14 e Polímeros	
	Interações entre SB 3-14 e os polímeros PEO e PPO.....	80
XV.	Interações entre SB 3-14 e o polímero PAA.....	81
XVI.	Interações entre SB 3-14 e o polieletrólito catiônico PDADMAC.....	84
XVII.	Interações entre SB 3-14 e o polieletrólito aniônico Poli (acrilato de sódio), PA, . em pH alto.....	85
XVIII.	Interações entre SB 3-14 e o polieletrólito aniônico PSS.....	87
XIX.	Interações entre SB 3-16 e o polieletrólito aniônico PSS.....	93
XX.	Conclusão	95
	Bibliografia	96

Lista de Abreviaturas

ASB	amidosulfobetaínas
<i>cac</i>	concentração de agregação crítica
<i>cmc</i>	concentração micelar crítica
C_2	concentração de saturação
Cp	capacidade calorífica
C _n DHAB	brometo de (N-alkil-N-2-hidroxiethyl-N,N-dimetilamônio)
C _n HDAB	brometo de (N-alkil-N,N-2-dihidroxiethyl-N-metilamônio)
C _n DPO	óxido de alkildimetil-fosfina
CmG1	alkilglicosídeo
CHAPS	3-[(cholamidopropil)-dimetilamônio]-1-propanosulfonato
CPC	cloreto de cetilpiridíneo
C ₁₆ TAB	brometo de cetiltrimetilamônio
DPC	cloreto de dodecilpiridíneo
DPS	3-(dimetil dodecilamônio) propanosulfonato
DTAB	brometo de dodeciltrimetilamônio
F127	copolímero trí-bloco EO ₉₇ PO ₆₉ EO ₉₇
ITC	titulação calorimétrica isotérmica
PAA	poli (ácido acrílico)
PA	poli (acrilato de sódio)
PDADMAC	cloreto de poli (dialil- dimetilamônio)
PEO	poli (óxido de etileno)
PNIPAM	poli (N-isopropilacrilamida)
PPO	poli (óxido de propileno)
PSS	poli (4 – estireno sulfonato de sódio)
R'BzMe ₂ Cl	cloreto de (alkil-dimetilbenzilamônio)
RABzMe ₂ Cl	cloreto de benzil (2-acilaminoethyl-dimetilamônio)
RMN	ressonância magnética nuclear
SANS	espalhamento de nêutrons a baixo ângulo

SB	sulfobetaína
SDS	dodecilsulfonato de sódio
SDeS	decilsulfato de sódio
$\Delta_{mic}G$	energia livre de Gibbs de micelização
$\Delta_{mic}G^\theta$	energia livre de Gibbs de micelização normalizada
$\Delta_{mic}H$	entalpia de micelização
$\Delta_{dil}H^\theta$	entalpia de diluição normalizada
$\Delta_{obs}H^\theta$	entalpia de micelização observada normalizada
$\Delta_{mic}S$	entropia de micelização
$\Delta_{mic}S^\theta$	entropia de micelização normalizada
$\Delta\Delta_{mic}X^\theta_{CH_2}$	termo energético referente à transferência dos grupos metílenos do meio aquoso para o interior hidrofóbico da micela
$\Delta\Delta_{mic}X^\theta_{GP}$	termo energético referente à transferência do grupo polar em meio aquoso para a micela

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Classificação dos surfatantes segundo a natureza de sua parte hidrofílica (adaptado da Referência 19).....	5
Tabela 2 - Série homóloga de surfatantes estudados.....	25
Tabela 3 - Polímeros estudados, suas respectivas estruturas e classificação.....	27
Tabela 4 - Comparação dos valores de temperatura de micelização atérmica, obtidos pelos gráficos de $cmc \times T$ e $\Delta_{mic}H^\theta \times T$	44
Tabela 5 - Comparação de valores de $\Delta\Delta_{mic}H^\theta_{GP}$ obtidos por regressão linear, para diferentes tipos de surfatantes.....	52
Tabela 6 - Valores de n obtidos por diferentes métodos para o sistema SB 3-14 e PSS, em diferentes concentrações de polieletrólito, obtidos pelas curvas calorimétricas da Figura XIX.3.....	92

Lista de Figuras

Figura I.1 -	Representação de surfatante (adaptado da Referência 1).....	1
Figura I.2 -	Modelo de uma micela esférica de SDS, sem a presença de contra- íons e moléculas de solvente (adaptado da Referência 1).....	2
Figura I.3 -	Processo de micelização de surfatante iônico em meio aquoso (adaptado das Referências 4 e 5).....	3
Figura I.4 -	Estruturas formadas por surfatantes com o aumento da concentração. (a) Micela alongada; (b) Hexagonal; (c) Lamelar (adaptado das Referências 1 e 32).....	4
Figura I.5 -	Uma sulfobetaína, a n-decil-N,N-dimetil-3-amônio-1-propanosulfonato..	6
Figura I.6 -	Modelo de micela zwitteriônica, semelhante a um capacitor de esferas concêntricas (adaptado da Referência 45).....	7
Figura II.1 -	Diagramas ternários de separação de fases a) segregativa; b) associativa, em sistemas contendo polímeros P_1 e P_2 e solvente S (adaptado da Referência 50).....	8
Figura II.2 -	Representação esquemática da estrutura para o complexo polímero- surfatante, no qual há indução da formação de agregados a partir da <i>cac</i> (adaptado da Referência 49).....	9
Figura II.3 -	Representação da formação de micelas em solução após a saturação C_2 da cadeia polimérica (adaptado da Referência 49).....	10
Figura III.1 -	Interior de um calorímetro de compensação, juntamente com a seringa de injeção (adaptado da Referência 76).....	13
Figura III.2 -	Representação de duas injeções consecutivas em um calorímetro de titulação, ilustrando um processo exotérmico e endotérmico, respectivamente (adaptado da Referência 77).....	14
Figura IV.1 -	Curva de diluição obtida para o surfatante sulfobetaína SB 3-12, a 25 °C. Os valores de $\Delta_{dil}H^\theta$ foram convertidos de μcalmol^{-1} para kJmol^{-1} ..	15
Figura IV.2 -	Obtenção da <i>cmc</i> pela extrapolação das retas (adaptado da referência 20).....	16

Figura IV.3 -	Método da primeira derivada ($\partial\Delta_{dil}H^\theta/\partial C$) para obtenção da <i>cmc</i> do surfatante sulfobetaína SB 3-12, a 25 °C.....	17
Figura IV.4 -	Cálculo de $\Delta_{obs}H^\theta$, obtido pela prolongação das retas 1 e 3, no ponto de inflexão da curva.....	20
Figura IV.5 -	Curvas calorimétricas obtidas para a titulação de solução de SDS em água (□) e em solução de PNIPAM (■), adaptado da Referência ⁽⁷¹⁾	22
Figura VII.1 -	Microcalorímetro VP-ITC MicroCal Inc ⁽⁸³⁾	29
Figura VII.2 -	Termograma obtido a 25 °C para a sulfobetaína SB 3-12. Volumes de injeção de 5 e 10 µL, com intervalos de 5 min. entre cada injeção.....	30
Figura VIII.1 -	Curvas de titulação calorimétrica obtidas para o surfatante sulfobetaína SB 3-10, em diferentes temperaturas.....	31
Figura VIII.2 -	“Zoom” da curva de titulação a 25 °C, para visualização das barras de erro.....	32
Figura VIII.3 -	Curvas de titulação calorimétrica obtidas para o surfatante sulfobetaína SB 3-12, em diferentes temperaturas.....	33
Figura VIII.4 -	Curvas de titulação calorimétrica obtidas para o surfatante sulfobetaína SB 3-14, em diferentes temperaturas.....	33
Figura VIII.5 -	Curvas de titulação calorimétrica obtidas para o surfatante sulfobetaína SB 3-16, em diferentes temperaturas.....	34
Figura VIII.6 -	Cálculo de $\Delta_{obs}H^\theta$ para a SB 3-16, a 55 °C.....	35
Figura VIII.7 -	Curva calorimétrica da sulfobetaína SB 3-10, a 45 °C. A linha (-) é o ajuste feito pela Equação 12.....	36
Figura VIII.8 -	Gráfico de <i>cmc</i> de SB 3-10 em função da temperatura, obtido pela Equação 12.....	37
Figura VIII.9 -	F_{mic} em função de c_T/cmc (adaptado de Referência 20).....	38
Figura VIII.10 -	Gráfico de <i>cmc</i> de SB 3-12 em função da temperatura, obtido pelo método da primeira derivada.....	39
Figura VIII.11 -	Gráfico de <i>cmc</i> de SB 3-14 em função da temperatura, obtido pelo método da primeira derivada.....	40

Figura VIII.12 -	Gráfico de <i>cmc</i> de SB 3-16 em função da temperatura, obtido pelo método da primeira derivada.....	40
Figura VIII.13 -	Parâmetros termodinâmicos $\Delta_{mic}G^\theta$ (■), $\Delta_{mic}H^\theta$ (●) e $T\Delta_{mic}S^\theta$ (▲) para a sulfobetaína SB 3-10, em função da temperatura.....	42
Figura VIII.14 -	Parâmetros termodinâmicos $\Delta_{mic}G^\theta$ (■), $\Delta_{mic}H^\theta$ (●) e $T\Delta_{mic}S^\theta$ (▲) para a sulfobetaína SB 3-12, em função da temperatura.....	42
Figura VIII.15 -	Parâmetros termodinâmicos $\Delta_{mic}G^\theta$ (■), $\Delta_{mic}H^\theta$ (●) e $T\Delta_{mic}S^\theta$ (▲) para a sulfobetaína SB 3-14, em função da temperatura.....	43
Figura VIII.16 -	Parâmetros termodinâmicos $\Delta_{mic}G^\theta$ (■), $\Delta_{mic}H^\theta$ (●) e $T\Delta_{mic}S^\theta$ (▲) para a sulfobetaína SB 3-16, em função da temperatura.....	43
Figura VIII.17 -	Efeito da Compensação Entalpia x Entropia para toda a série homóloga.....	46
Figura IX.1 -	Variação do parâmetro $\Delta_{mic}G^\theta$ em função do número de átomos de carbono na cadeia alquílica, para a faixa de temperatura de 15 a 65 °C	48
Figura IX.2 -	Variação do parâmetro $\Delta_{mic}H^\theta$ em função do número de átomos de carbono na cadeia alquílica, para a faixa de temperatura de 15 a 65 °C	49
Figura IX.3 -	Variação do parâmetro $T\Delta_{mic}S^\theta$ em função do número de átomos de carbono na cadeia alquílica, para a faixa de temperatura de 15 a 65 °C	49
Figura IX.4 -	Contribuição do grupo polar GP da série homóloga para os parâmetros termodinâmicos $\Delta\Delta_{mic}G^\theta_{GP}$ (■), $\Delta\Delta_{mic}H^\theta_{GP}$ (●) e $\Delta T\Delta_{mic}S^\theta_{GP}$ (▲) na faixa de temperatura estudada.....	51
Figura IX.5 -	Óxido de alquildimetil-fosfina, C ₁₀ DPO.....	53
Figura IX.6 -	Contribuição dos grupos metileno (-CH ₂ -) da série homóloga para os parâmetros termodinâmicos $\Delta\Delta_{mic}G^\theta_{CH_2}$ (■), $\Delta\Delta_{mic}H^\theta_{CH_2}$ (●) e $\Delta T\Delta_{mic}S^\theta_{CH_2}$ (▲) na faixa de temperatura estudada.....	55
Figura X.1 -	Curvas de titulação calorimétrica obtidas a 25 °C de SB 3-12 em água (■) e em soluções de PEO 0,1% (●) e PPO 0,1% (▲).....	57
Figura XI.1 -	Gráfico de grau de ionização α em função do pH para o ácido acrílico (-) e para o PAA de diferentes massas molares. $M_w = 1.800 \text{ gmol}^{-1}$ (□); $M_w = 5.000 \text{ gmol}^{-1}$ (○); $M_w = 50.000 \text{ gmol}^{-1}$ (◁) (adaptado da Referência 103).....	59

Figura XI.2 -	Conformação adotada pelas cadeias de PAA com a diminuição do pH (adaptado da Referência 98).....	60
Figura XI.3 -	Curvas de titulação calorimétrica obtidas a 25 °C de SB 3-12 em água (■), e em solução de PAA 0,1% (●), em pH = 3,2. Destaque para a <i>cac</i> apontada no gráfico por uma seta.....	61
Figura XI.4 -	Representação esquemática da associação de surfatantes às cadeias poliméricas de PAA (adaptado da Referência 72).....	63
Figura XII.1 -	Curvas de titulação calorimétrica obtidas a 25 °C de SB 3-12 em água (■) e em soluções de PDADMAC 0,01% (●) e 0,1% (▲).....	65
Figura XII.2 -	Efeito da CHAPS na posição do máximo do espectro de fluorescência de vermelho Nilo. Solução de CHAPS em água (●), e em solução de PDAMAC 0,2% (■) e 0,5% (△), a 25 °C. Destaque para a <i>cac</i> (adaptado da Referência 38).....	67
Figura XIII.1 -	Curvas de titulação calorimétrica obtidas a 25 °C de SB 3-12 em água (■), e em solução de poli (acrilato de sódio) PA 0,1% em pH = 7,5 (●), em pH = 11,7 (▲).....	69
Figura XIII.2 -	Medidas de tensão superficial para DPS em água (○) e em solução de poli (acrilato de sódio) PA 0,05% (△) e PVP 0,05% (■), a 25 °C (adaptado da referência 37).....	70
Figura XIV.1 -	Curvas de titulação calorimétrica obtidas a 25 °C de SB 3-12 em água (■), e em solução de PSS 0,01% (●). Destaque para a C_2 apontada no gráfico por uma seta.....	71
Figura XIV.2 -	Obtenção do valor da <i>cac</i> na região A. Curvas de titulação de SB 3-12 em água (■), e em solução de PSS 0,01% (●).....	73
Figura XIV.3 -	Medidas de tensão superficial para DPS em água (○) e em solução de PSS 0,05% (■), a 25 °C. O ponto referente à <i>cac</i> é indicado por T_1 no gráfico. (Adaptado da referência 37).....	74
Figura XIV.4 -	Efeito da CHAPS na posição do máximo do espectro de fluorescência de vermelho Nilo. Solução de CHAPS em água (●), e em solução de PSS 0,05% (○), 0,1% (▲) e 0,2% (□), a 25 °C. Destaque para a <i>cac</i> (adaptado da Referência 38).....	75

Figura XV.1 -	Curvas de titulação calorimétrica obtidas a 15 °C de SB 3-14 em água (■) e em soluções de PEO 0,1% (●) e PPO 0,1% (▲).....	80
Figura XVI.1 -	Curvas de titulação calorimétrica obtidas a 15 °C de SB 3-14 em água (■), e em solução de PAA 0,1% (●) em pH = 3,7. Destaque para a <i>cac</i> apontada no gráfico por uma seta.....	82
Figura XVII.1 -	Curvas de titulação calorimétrica obtidas a 15 °C de SB 3-14 em água (■), e em soluções de PDADMAC 0,01% (●) e 0,1% (▲).....	84
Figura XVIII.1 -	Curvas de titulação calorimétrica obtidas a 15 °C de SB 3-14 em água (■), e em solução de poli (acrilato de sódio), PAA 0,1% em pH = 7,5 (●), em pH = 11,7 (▲).....	86
Figura XIX.1 -	Curvas de titulação calorimétrica obtidas a 15 °C de SB 3-14 em água (■), e em solução de PSS 0,002% (●). Destaque para a C_2 apontada no gráfico por uma seta.....	87
Figura XIX.2 -	Obtenção do valor da <i>cac</i> na região A. Curvas de titulação de SB 3-14 em água (■), e em solução de PSS 0,002% (●).....	89
Figura XIX.3 -	Curvas de titulação calorimétrica obtidas a 15 °C de SB 3-14 em água (■), e em solução de PSS 0,002% (●) e 0,01% (▲). Destaque para a C_2 apontada no gráfico por uma seta, para a solução de PSS 0,01%.....	90
Figura XX.1 -	Curvas de titulação calorimétrica obtidas a 35 °C de SB 3-16 em água (■), e em solução de PSS 0,0004% (●) e 0,01% (▲). Destaque para a C_2 apontada no gráfico por uma seta.....	93

INTRODUÇÃO

I. Surfatantes

Surfatante é o termo português originado da palavra inglesa “*surfactant*”, que é uma abreviação para “*surface active agent*”, que significa, literalmente, agente ativo na superfície. Um termo sinônimo utilizado é tensoativo. São moléculas anfifílicas (do grego *amphi* = ambos; *philos* = que ama) consistindo de duas partes: uma solúvel em um determinado solvente, a parte liofílica, e outra pouco solúvel, a parte liofóbica. No caso do solvente ser a água, tem-se um grupo hidrofílico, polar, e uma cadeia alquílica hidrofóbica, apolar, como representado na Figura I.1.

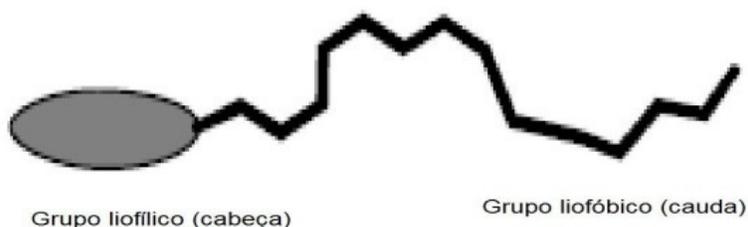


Figura I.1 - Representação de surfatante (adaptado da Referência 1).

Além do caráter anfifílico, para uma molécula ser considerada um surfatante deve possuir duas outras características: ser tensoativa, ou seja, possuir a tendência de migrar para superfícies e interfaces, sendo a força motriz para tal processo a diminuição da energia livre interfacial; e a capacidade de unímeros (moléculas não associadas) em solução se auto-associarem, formando agregados (geralmente de forma esférica) chamados de micelas. Este processo ocorre a partir de uma determinada concentração, conhecida como concentração micelar crítica (*cmc*) ⁽¹⁾. A Figura I.2 ilustra uma micela esférica.

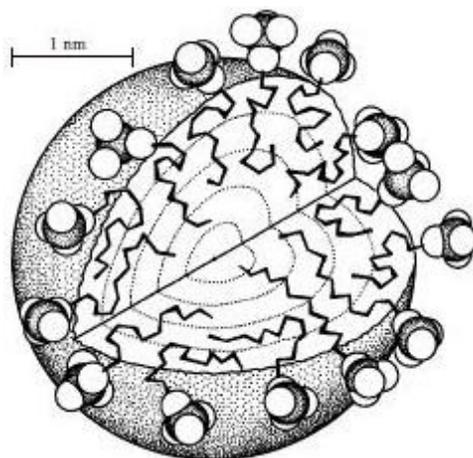


Figura I.2 - Modelo de uma micela esférica de SDS, sem a presença de contra- íons e moléculas de solvente (adaptado da Referência 1).

A micelização é um processo dirigido pelo efeito hidrofóbico, que é a tendência do surfatante em reduzir o contato da cadeia alquílica com a água, segregando sua porção hidrofóbica para o interior da micela ^(2,3). As moléculas de água ao redor da cadeia hidrofóbica possuem uma configuração que maximiza as ligações de hidrogênio entre si, restringindo suas orientações. A agregação das moléculas de surfatante ocasiona a liberação de tais moléculas para o interior da solução, conferindo-lhes um maior grau de liberdade. Conseqüentemente, a entropia do sistema aumenta. Isto é acompanhado por um aumento da capacidade calorífica (C_p) da solução. Acima desta concentração, a adição de surfatantes acarreta no aumento do número de micelas, e não em seu tamanho.

Na Figura I.3 a seguir há a representação do processo de auto-associação. Nota-se que a segregação das moléculas de surfatante em solução para o interior da micela não é completa, pois há ainda contato entre as cadeias alquílicas e o solvente (não mostrado no último quadro).

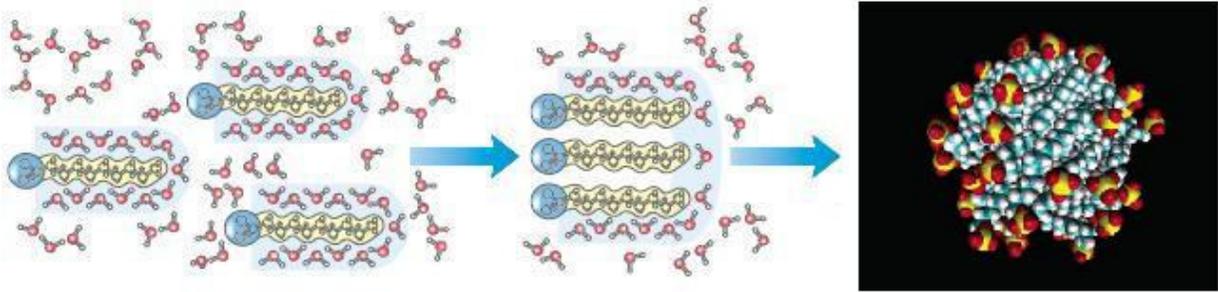


Figura I.3 - Processo de micelização de surfatante iônico em meio aquoso (adaptado das Referência 4 e 5).

A formação de micelas é um processo cooperativo, como pode ser visto na Figura acima. Há um balanço entre duas forças motrizes: as forças de repulsão Coulômbicas provenientes da aproximação dos grupos polares de mesma carga, para o caso de surfatantes iônicos, e a segregação da parte hidrofóbica da água para o interior do agregado. É este balanço que determina as características do agregado, como tamanho e forma. Para surfatantes iônicos, são encontrados valores maiores de *cmc* do que para não- iônicos. No caso destes, a presença de moléculas de água solvatando os grupos polares dificulta tal aproximação. A diferença entre agregados e micelas encontra-se na estabilidade termodinâmica destas, que possuem uma menor polidispersidade ⁽³⁾.

Este fenômeno pode ser acompanhado por uma variedade de técnicas experimentais, incluindo medidas de tensão superficial ⁽⁶⁻⁹⁾, condutividade ^(10,11), espalhamento de luz ^(12,13), titulação calorimétrica ⁽¹⁴⁻²²⁾, uso de eletrodos seletivos para surfatantes ⁽²³⁻²⁵⁾, além de estudos de modelos computacionais ^(26,27).

A micelização pode ser afetada por uma série de fatores, como a presença principalmente de eletrólitos ^(10,28,29), temperatura ^(19,30,31) e de co-solutos orgânicos ⁽³²⁾.

Há uma faixa de temperatura em que pode haver a coexistência de moléculas de surfatante dissolvidos em água juntamente com cristais hidratados de surfatante em solução. Esta faixa de temperatura é conhecida como Temperatura Kraft ^(1,3). Acima desta faixa pode haver uma fase homogênea ou uma mistura de duas fases de composições similares. Há uma dependência desta temperatura relacionada com o tamanho da cadeia hidrofóbica e o grupo polar, bem como o contra- íon presente em solução.

Nem todos os surfatante se agregam como micelas esféricas. Outras estruturas podem surgir naturalmente devido à estrutura química do próprio surfatante e a concentração em que

se encontra no meio, bem como por alterações na temperatura e presença de contra-íons. Com o aumento da concentração para surfatantes iônicos, aumenta-se também o número de contra-íons presentes em solução, responsável por blindar a repulsão entre os grupos polares, favorecendo um maior empacotamento, o que leva à formação de estruturas alongadas ou líquido-cristalinas (Figura I.4). Para o caso dos não-iônicos, um aumento na temperatura auxilia no empacotamento devido à diminuição do número de moléculas de água ao redor do grupo polar (geralmente composta de grupos EO) ^(1,3).

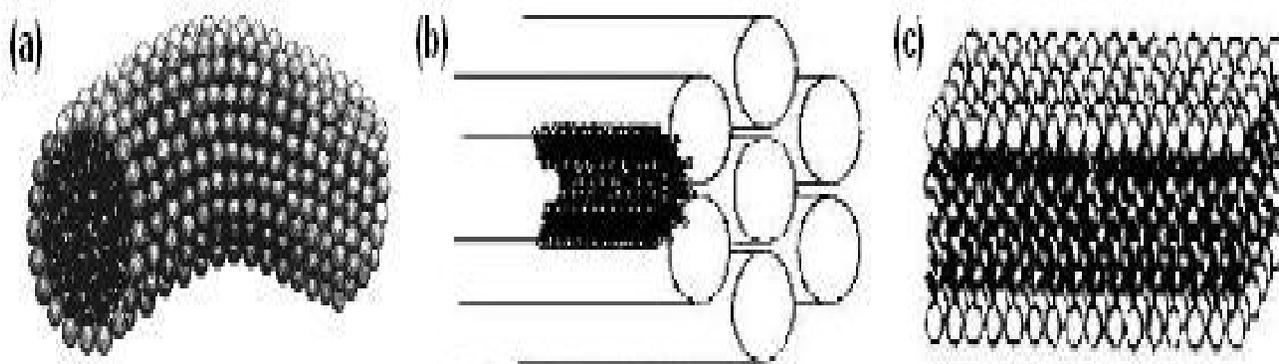


Figura I.4 - Estruturas formadas por surfatantes com o aumento da concentração. (a) Micela alongada; (b) Hexagonal; (c) Lamelar (adaptado das Referências 1 e 32).

Além do número de carbonos de sua cadeia alquílica e estrutura, a natureza da parte hidrofílica também determina as propriedades do surfatante ⁽³³⁾. Na Tabela I.1 a seguir encontra-se a classificação dos surfatantes, de acordo com seu grupo polar.

Tabela 1- Classificação dos surfatantes segundo a natureza de sua parte hidrofílica (adaptado da Referência 19).

Classificação	Comportamento em água	Exemplo
Aniônico	Dissocia com carga negativa	Alquilsulfato de sódio $R - SO_4^- Na^+$
Catiônico	Dissocia com carga positiva	Brometo de alquilamônio $R - NH_4^+ Br^-$
Zwitteriônico	Apresenta ambas as cargas	Alquilsulfobetainas $R_1 N^+ R_2 R_3 (CH_2)_x SOO^-$
Não - iônico	Não apresenta carga elétrica	Alquilpolietoxilados $R - (CH_2 - CH_2 - O)_x H$

Os surfatantes zwitteriônicos (do alemão *zwitter* = hermafrodita), são muito utilizados em produtos cosméticos ⁽³⁴⁾ dada sua compatibilidade com outros tipos de surfatante, baixa irritabilidade, suavidade à pele e olhos. Uma propriedade importante é o sinergismo apresentado quando em misturas com outros tipos de surfatantes. Comumente, emprega-se o uso em conjunto com surfatantes aniônicos e não- iônicos ⁽³³⁾. Por apresentar ambas as cargas na mesma molécula, é também chamado de “surfatante dipolar iônico”.

As sulfobetainas, tema deste estudo, são comumente chamadas de surfatantes “anfotéricos”; no entanto, este não é o termo correto, e não é o mesmo que zwitteriônico. Anfotéricos são aqueles que, partindo de valores de pH ácido para básico mudam de catiônicos para zwitteriônicos, e destes para aniônicos. Assim, são zwitteriônicos em apenas uma faixa de pH ⁽¹⁾. Em meio aquoso, as sulfobetainas são surfatantes zwitteriônicos em toda a faixa de pH.

A presença de grupos carregados tanto positiva quanto negativamente na mesma molécula concede ao seu grupo polar uma hidrofílicidade intermediária entre surfatantes iônicos e não- iônicos ⁽¹⁸⁾, como visto na Figura I.5. É possível alterar esta característica aumentando-se o número de grupos metílenos em seu grupo apolar, tornando-o menos hidrofílico. Dependendo do grupo espaçador, este pode conferir uma maior ou menor mobilidade ao seu grupo polar ⁽¹¹⁾.

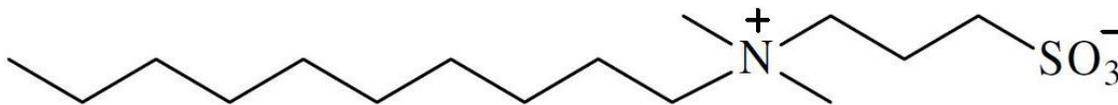


Figura I.5 - Uma sulfobetaina, a n-decil-N,N-dimetil-3-amônio-1-propanosulfonato.

Trabalhos envolvendo a formação de sistemas contendo surfatante zwitteriônico-polímeros foram realizados por Bakshi et al.⁽³⁵⁾ e Mahajan et al.⁽³⁶⁾, a respeito da formação de micelas mistas de sulfobetainas de tamanhos de cadeia diferentes com polímeros tri-bloco, avaliando o sinergismo do sistema; esse por voltametria cíclica, e aquele por fluorescência. Sistemas contendo surfatante zwitteriônico e polieletrólitos foram estudados por Ribera et al.⁽³⁷⁾ e Merchán et al.⁽³⁸⁾, os quais observaram interação com polieletrólitos de ambas as cargas.

Estudos de termodinâmica de micelização de surfatantes zwitteriônicos e adsorção em superfície de sílica foram feitos por Zajac et al.⁽¹⁴⁾.

Um estudo termodinâmico recente sobre amidosulfobetainas (ASB) feito por D'Andrea et al.⁽³⁹⁾ constatou a anisotropia das micelas contendo 14 e 16 carbonos em sua cadeia alquílica, devido ao formato prolato das mesmas.

Há também estudos envolvendo a formação de vesículas, feitos por Wang et al.⁽¹¹⁾ e por Feitosa et al.⁽⁴⁰⁾, sendo que este utilizou da mistura contendo um surfatante catiônico de duas cadeias alquílicas com surfatantes não-iônicos e zwitteriônicos.

Outro tipo de estudo com sulfobetainas está relacionado com suas propriedades de catálise de reações⁽⁴¹⁻⁴³⁾, pois apresenta uma característica de “camaleão” ao incorporar tanto cátions quanto ânions, sendo que estes são incorporados mais prontamente que aqueles. A força motriz deste fenômeno é a alta densidade de carga positiva presente na superfície⁽⁴⁴⁾.

Um modelo extremamente simplificado para a micela formada por sulfobetainas foi proposto por Baptista et al.⁽⁴⁵⁾. A micela consiste em um capacitor de esferas concêntricas, com a região interna possuindo uma carga positiva, e a externa possuindo carga negativa. Tal modelo foi feito apenas levando em conta as contribuições eletrostáticas das cargas presentes. O modelo não explica o porquê da especificidade entre cátions e ânions. Vale ressaltar que este desenho trata-se apenas de uma ilustração, e não pode ser considerado como algo fiel, sendo o mais correto representado á direita da Figura I.3.

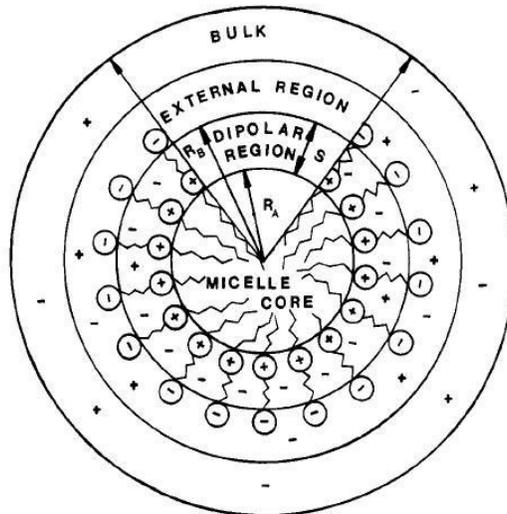


Figura I.6 - Modelo de micela zwitteriônica, semelhante a um capacitor de esferas concêntricas (adaptado da Referência 45).

II. Misturas contendo surfatantes e polímeros

Polímeros e surfatantes são usados extensivamente em uma variedade de produtos industriais, como por exemplo, em cosméticos, na fabricação de xampus e condicionadores, e em aplicações farmacêuticas, na fabricação de pomadas ^(1,46). Em muitos casos, a adição de um polímero ou surfatante em um produto industrial ocorre para uma específica função. Polímeros, por exemplo, são usados em formulações para controle das propriedades reológicas de soluções ⁽⁴⁷⁻⁴⁹⁾, de suspensões e também para alterar as propriedades interfaciais de sólidos. Quando juntos, polímeros e surfatantes podem interagir um com outro proporcionando significativas mudanças nas propriedades do sistema no qual se encontram. É importante compreender como se comportam ambos isoladamente, para poder prever o comportamento de ambos juntos.

O ganho entrópico ao se misturar polímeros em solução é baixo, podendo levar a uma separação de fases. Esta separação pode ocorrer de duas maneiras distintas ⁽⁵⁰⁾:

a) Caso haja interações desfavoráveis entre os polímeros, ou ambos possuem afinidade distinta pelo solvente, pode ocorrer uma separação de fases *segregativa*, com cada uma das fases rica em um polímero;

b) Havendo interações favoráveis entre os mesmos, ocorre uma separação de fases *associativa*, em que uma das fases é rica em ambos os polímeros, e a outra é composta principalmente por solvente.

Na Figura II.1 estão ilustrados ambos os tipos de separação de fases.

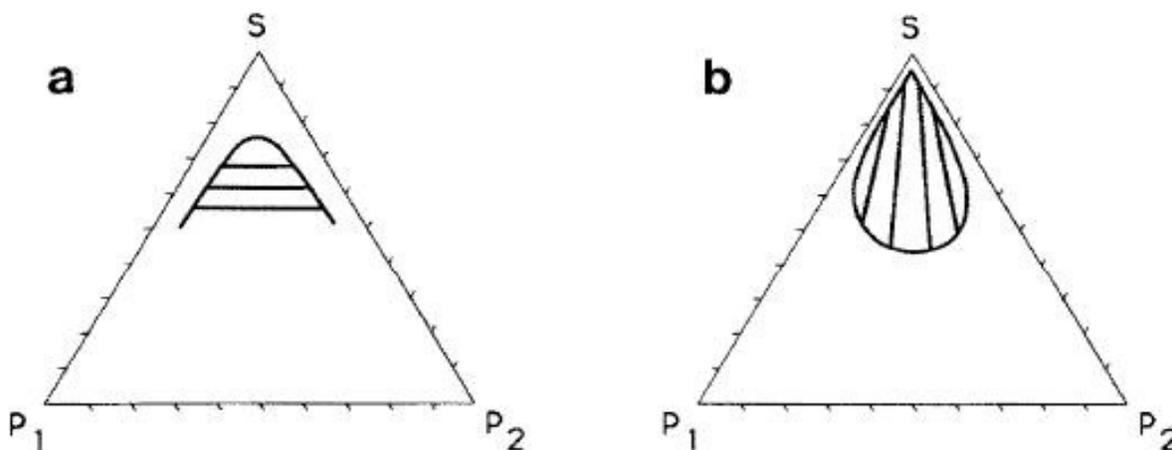


Figura II.1 – Diagramas ternários de separação de fases a) segregativa; b) associativa, em sistemas contendo polímeros P₁ e P₂ e solvente S (adaptado da Referência 50).

Polímeros carregados são chamados de polieletrólitos. Em solução eles se dissociam, formando um poli- íon e liberam contra- íons. Ocorre um aumento na entropia da mistura devido a essa liberação, tornando os polieletrólitos altamente solúveis.

A mistura de dois polímeros não- iônicos geralmente leva a uma separação de fases segregativa. Em sistemas contendo um polímero não- iônico e outro iônico (um polieletrólito) há uma forte dependência da adição de sal ao sistema. Para sistemas contendo polieletrólitos de mesma carga há tendência de separação dos poli- íons em fases distintas. Já nos casos de polieletrólitos de cargas opostas, esta forte atração faz o sistema tender a uma separação de fases associativa, na qual há um elevado ganho entrópico na liberação dos contra-íons em solução. A adição de sal pode fazer o que a separação de fases passe de associativa para segregativa ⁽⁵⁰⁾.

As interações que ocorrem em misturas contendo surfatantes e polímeros podem ser por vezes tratados como sistemas contendo polímero- polímero ^(51,52). As forças decorrentes

da interação com surfatante podem ser eletrostáticas, entre os grupos carregados e o grupo polar do surfatante (caso possuam carga); e forças hidrofóbicas, entre a cadeia alquílica do surfatante e as porções hidrofóbicas do polímero.

É conhecido que surfatantes iônicos interagem com polímeros não- iônicos na forma de agregados dos unímeros de surfatantes ⁽⁵³⁻⁵⁵⁾, em uma interação cooperativa similar à formação de micelas. O polímero no caso pode agir como um co- solvente ou como um co- surfatante. É importante lembrar que ambos, polímero e surfatante, este em maior grau do que aquele, podem mudar sua conformação para expor sua porção hidrofílica e esconder sua porção hidrofóbica em meio aquoso. Esta interação depende tanto da flexibilidade da cadeia quanto da densidade de carga presente no polímero ^(50,56).

A esta indução de agregação de unímeros de surfatante ao redor das cadeias poliméricas é atribuído um parâmetro termodinâmico conhecido como concentração de agregação crítica (*cac*). Usualmente, este parâmetro é menor que a concentração micelar crítica. A Figura II.2 ilustra o início deste processo.

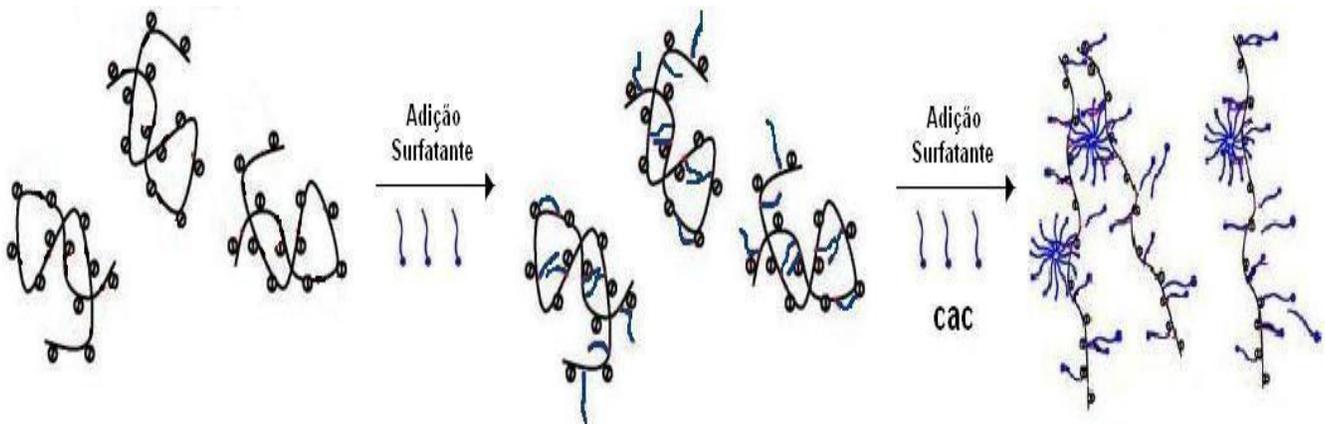


Figura II.2 - Representação esquemática da estrutura para o complexo polímero- surfatante, no qual há indução da formação de agregados a partir da *cac* (adaptado da Referência 49).

Pela Figura II.2 é possível notar que em concentrações muito baixas há interação entre as cadeias poliméricas com unímeros do surfatante; no entanto, a formação de agregados micelares ocorre somente quando a concentração de surfatante atinge o valor da *cac*. Isto pode ser visto como uma “nucleação” de agregados de surfatante, uma vez que seu tamanho

é menor do que o de uma micela “livre” em solução. Quanto menor a razão cac/cmc , mais forte é a interação polímero- surfatante.

Esta interação continua com o aumento da concentração de surfatante em solução. Este aumento leva a uma saturação da cadeia polimérica de agregados de surfatantes, seja pela repulsão entre os agregados já presentes (quando estes possuem carga), seja pela saturação de sítios disponíveis para a incorporação de unímeros adicionais. A este ponto é dado o nome de concentração de saturação, C_2 , a partir da qual a interação entre polímero e surfatante não mais ocorre. Neste ponto, há formação predominantemente de micelas “livres” em solução, ou seja, não mais ligadas às cadeias poliméricas, como visto na Figura II.3.

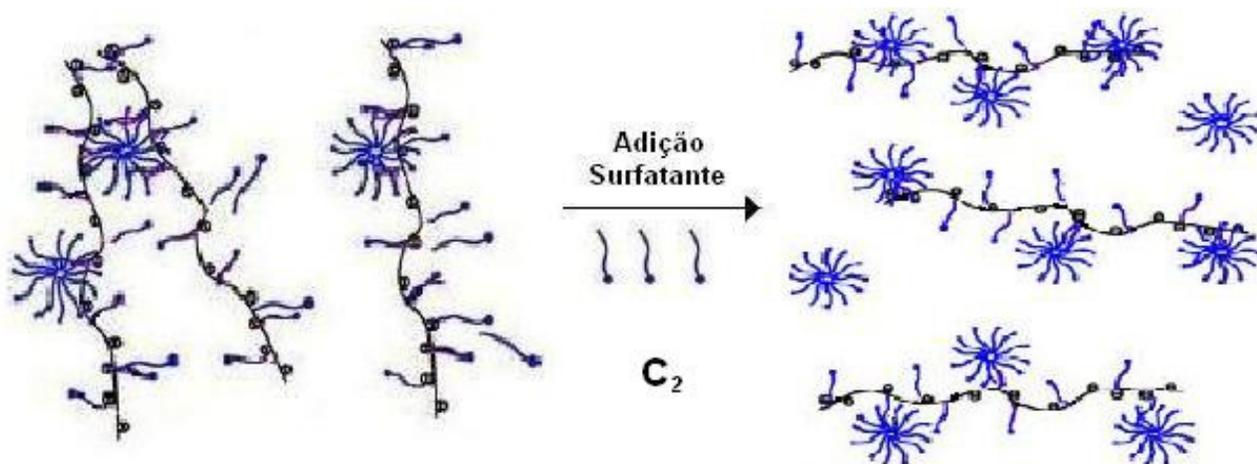


Figura II.3 – Representação da formação de micelas em solução após a saturação C_2 da cadeia polimérica (adaptado da Referência 49).

De uma forma geral, estudos vêm sendo feitos avaliando questões como a estrutura do complexo polímero/surfatante ^(49,53,57), o efeito da massa molar do polímero na formação do complexo ^(53,58,59), o tipo de contra-íon do surfatante ^(15,60), o efeito da temperatura ⁽⁵⁴⁾, e o efeito do pH ⁽⁶¹⁾ sobre esta interação.

Algumas das técnicas utilizadas no estudo de tal interação são tensão superficial ^(6,9), fluorescência ^(62,63), condutividade ⁽⁶⁴⁾, potenciometria ^(24,65), SANS ^(8,66), RMN ⁽⁴⁸⁾, dinâmica molecular ⁽⁶⁷⁾ e calorimetria ^(12,20,53,54,68-72).

Dentre as técnicas mencionadas anteriormente para análise de fenômenos auto-organizáveis, a técnica de titulação calorimétrica vem sendo amplamente usada no estudo de surfatantes e na interação do mesmo com polímeros. Estudos de diferentes aspectos deste processo de interação demonstram as capacidades desta técnica, como sua sensibilidade na determinação precisa dos parâmetros de interação, bem como a possibilidade de elucidação de aspectos do mecanismo de interação.

Uma série de estudos calorimétricos feita por diversos autores ajuda na elucidação de mecanismos na formação de complexos surfatante- polímero. O estudo de Wang e colaboradores ⁽⁷²⁾ mostrou que os mecanismos de interação entre poli (ácido acrílico), PAA, e C₁₆TAB (brometo de cetiltrimetilamônio) são distintos quando alterando a densidade de carga do polieletrólito. Loh et al. ⁽⁷¹⁾ mostrou o efeito da temperatura, hidrofobicidade e tamanho do grupo polar de surfatantes catiônicos na interação com o poli (N-isopropilacrilamida), PNIPAM. Estudos feitos entre surfatantes iônicos e polímeros tri-bloco capazes de se auto- agregar foram feitos por Jansson et al. ⁽¹⁷⁾ no qual há formação de dois complexos surfatante- polímero distintos, um rico e outro pobre em polímero uma faixa de concentração intermediária; Li et al. ^(25,65) averiguou a interação entre dodecilsulfato de sódio, SDS, e o polímero tri- bloco EO₉₇PO₆₉EO₉₇, também conhecido por “pluronic F127”, este último tanto em sua forma desagregada quanto em sua forma “micelar”, havendo mudança no perfil de energia do sistema; da Silva et al. ⁽⁷³⁾ estudaram sistemas semelhantes nos quais também há formação de complexos, bem como a mudança na temperatura de agregação do F127 por surfatante aniônico, mas não por catiônico; Thurn et al. ⁽⁷⁴⁾ estudou o sinergismo que ocorre na formação de complexos de SDS e F127, complementando os resultados de tensão superficial e potenciometria por experimentos calorimétricos.

Fechner et al. ⁽⁶¹⁾ utilizou um polieletrólito anfótero cuja carga varia em função do pH para analisar contribuições tanto hidrofóbicas quanto de carga na interação surfatante- polímero.

No entanto, ainda há poucos estudos ⁽³⁵⁻³⁸⁾ relacionados à interação entre surfatantes zwitteriônicos e polieletrólitos. E dentre os estudos feitos, não há utilização de técnicas calorimétricas na determinação dos parâmetros termodinâmicos, o que deixa um campo em aberto para pesquisas.

III. Titulação Calorimétrica Isotérmica

A técnica de Titulação Calorimétrica Isotérmica, do inglês ITC “Isothermal Titration Calorimetry”, consiste em fazer adições de pequenos volumes de uma solução em uma cela de reação, por meio de uma seringa, à temperatura constante. Como resultado, a concentração do complexo é conhecida em qualquer ponto da titulação. Esta técnica tem a vantagem de uma alta sensibilidade e precisão na determinação dos parâmetros termodinâmicos.

Como o nome sugere, a calorimetria usa a medida direta do calor de interação para sondar a extensão de associação (ou dissociação) entre moléculas. Compreender a termodinâmica dos equilíbrios que ocorrem em solução auxilia na elucidação da natureza das energias que governam um determinado processo ⁽⁷⁵⁾.

Os calorímetros de fluxo são assim chamados porque monitoram o fluxo de energia de uma reação. A cela de reação é imersa em um banho termostatizado, e o fluxo de energia é monitorado por termopilhas conectadas entre o banho e a cela de reação, como no caso dos calorímetros da TA Instruments (Spiutvagen, Jarfalla, Suécia) ⁽¹⁹⁾.

Já os calorímetros de compensação mantêm nula a diferença de temperatura entre a cela de reação e a cela de referência. O equipamento utilizado consiste basicamente de duas celas com formato de uma “moeda”: há a cela de reação, na qual está presente o meio reacional e onde são feitas as injeções; e outra é a cela de referência, que permanece inativa, contendo água. Ambas possuem, preferencialmente, a mesma capacidade calorífica e o mesmo volume, que geralmente varia de 1 a 4 mL, podendo ser usado volumes maiores ⁽²⁰⁾. A temperatura entre ambas as celas é monitorada, e seu valor calibrado eletricamente para unidades de potência pelo próprio software do aparelho. As injeções são feitas a partir de uma seringa de alta precisão.

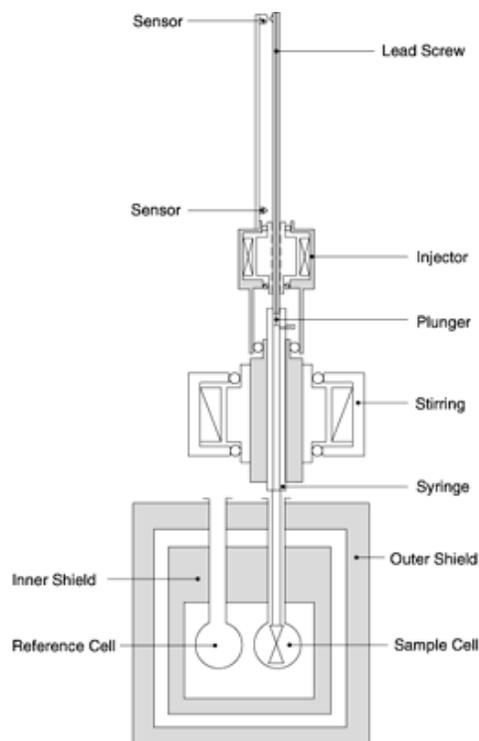


Figura III.1 - Interior de um calorímetro de compensação, juntamente com a seringa de injeção (adaptado da Referência 76).

O titulante é adicionado em pequenas alíquotas, com volume variando tipicamente entre 3 e 15 μL , para se obter um melhor controle das concentrações dos reagentes e melhor precisão na obtenção de dados. Com pequenos volumes, deve ser considerada a difusão do titulante, que está concentrado, quando em contato com a solução titulada. Em volumes maiores deve-se tomar cuidado para que a taxa de injeção seja baixa o suficiente, permitindo o equilíbrio térmico do titulante antes que este atinja a cela de reação ⁽²⁰⁾.

Quando não há reação química ou algum processo físico, não há alteração da diferença de potência entre as celas, e assim é obtida a linha base. Uma injeção que resulte em evolução de calor na cela de reação fará que haja uma mudança na linha base para valores negativos, uma vez que não há necessidade de haver uma retroalimentação por parte do aparelho. Isto caracteriza um processo *exotérmico*. O oposto é verdadeiro para processos *endotérmicos* ⁽⁷⁶⁾ (Figura III.2).

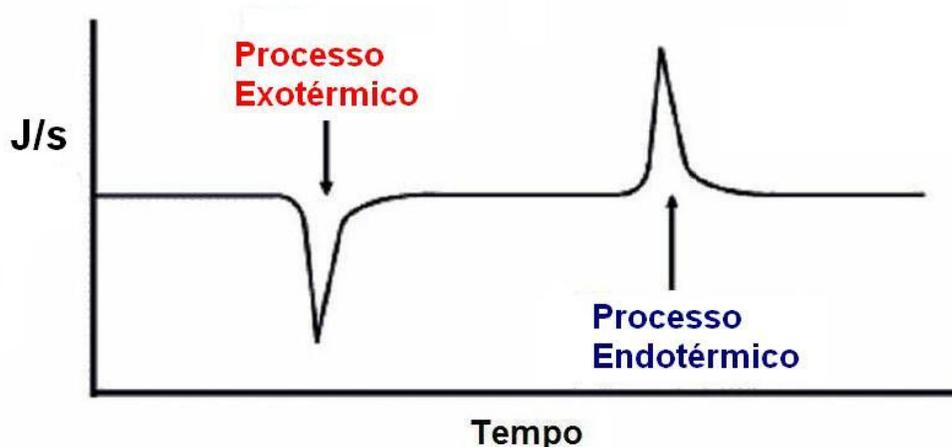


Figura III.2 – Representação de duas injeções consecutivas em um calorímetro de titulação, ilustrando um processo exotérmico e endotérmico, respectivamente (adaptado da Referência 77).

A integração da diferença de potência aplicada em função do tempo de duração do pico fornece a energia trocada durante o processo. Estes instrumentos possuem pequenas constantes de tempo, permitindo que o tempo necessário para se alcançar o equilíbrio seja curto, podendo ser feitas injeções consecutivas, com pouco tempo entre as mesmas. É necessário, no entanto, observar o tempo entre as injeções para que o sinal volte à linha base após o pico ⁽²⁰⁾.

O sinal obtido é proporcional à concentração da solução injetada na cela de reação. Quanto maior a concentração da seringa, maior será o sinal, uma vez que um maior número de mols é injetado na cela de reação.

Em apenas um experimento é possível obter diversos parâmetros termodinâmicos, tais como: a concentração micelar crítica, cmc , a energia livre de Gibbs de micelização, $\Delta_{mic}G$, a entalpia de micelização, $\Delta_{mic}H$, e a entropia de micelização, $\Delta_{mic}S$, quando se estuda a micelização de surfatantes em meio aquoso, assim como os parâmetros cac e C_2 , em se tratando do estudo de interação entre surfatante – polímero.

IV. Determinação de parâmetros termodinâmicos

- *cmc e $\Delta_{mic}G^\theta$*

A integração de cada um dos picos do termograma obtido fornece um valor de energia, q_i . Normalizando-se estes valores (razão da energia q_i pelo número de mols injetados n^{inj} de titulante), obtém-se um valor de $\Delta_{dil}H^\theta$.

$$\Delta_{dil}H^\theta = \frac{q_i}{n^{inj}} \quad \text{Equação 1}$$

É feito um novo gráfico a partir dos dados brutos, agora com valores de $\Delta_{dil}H^\theta$ em função da concentração de surfatante injetado na cela de reação.

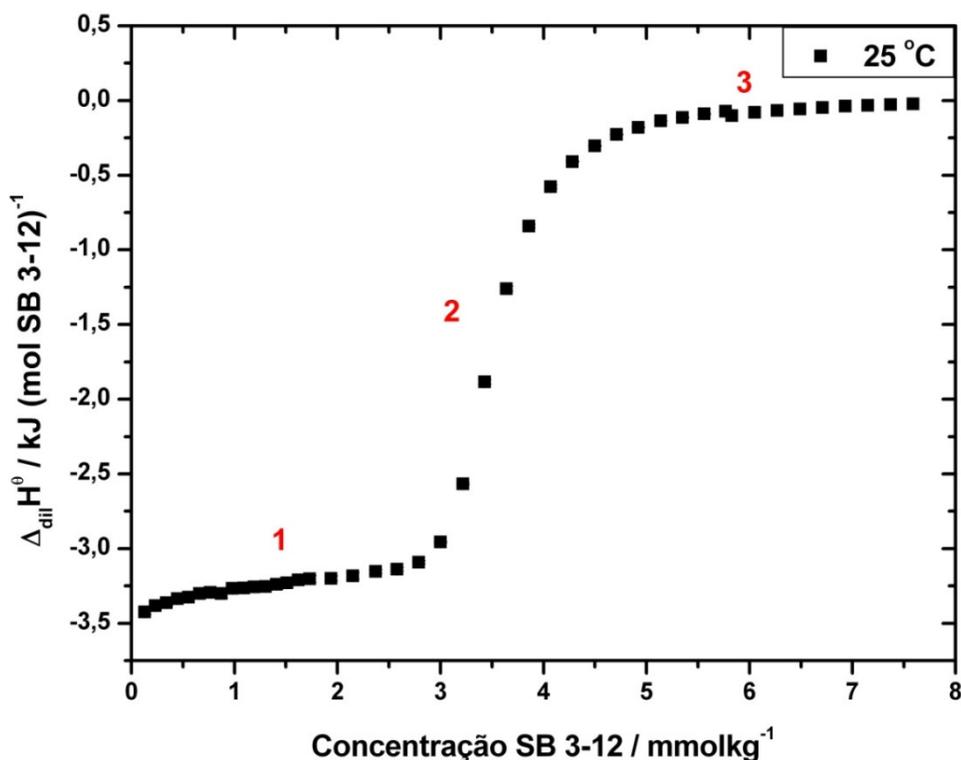


Figura IV.1 - Curva de diluição obtida para o surfatante sulfobetaina SB 3-12, a 25°C . Os valores de $\Delta_{dil}H^\theta$ foram convertidos de $\mu\text{cal mol}^{-1}$ para kJ mol^{-1} .

Na Figura IV.1, nota-se claramente três regiões distintas. Uma informação importante obtida dos resultados de diluição calorimétrica de surfatante é atribuída à Região 2. A esta faixa de concentração é atribuída a micelização do surfatante. Assim, a micelização é um processo contínuo, e não apenas um ponto, estando de acordo com a “Lei de Ação das Massas”. Além deste modelo, é também usado o modelo de “(Pseudo)-separação de Fases”, que considera a micelização como uma (pseudo) fase distinta, sendo a *cmc* a medida de saturação da fase unimérica. Os unímeros então adicionados afetam apenas a concentração de micelas ^(1,3).

Para alguns autores, o valor de *cmc* é tido como a concentração em que há o início da formação de micelas, obtido pela extrapolação das retas na Figura IV.2.

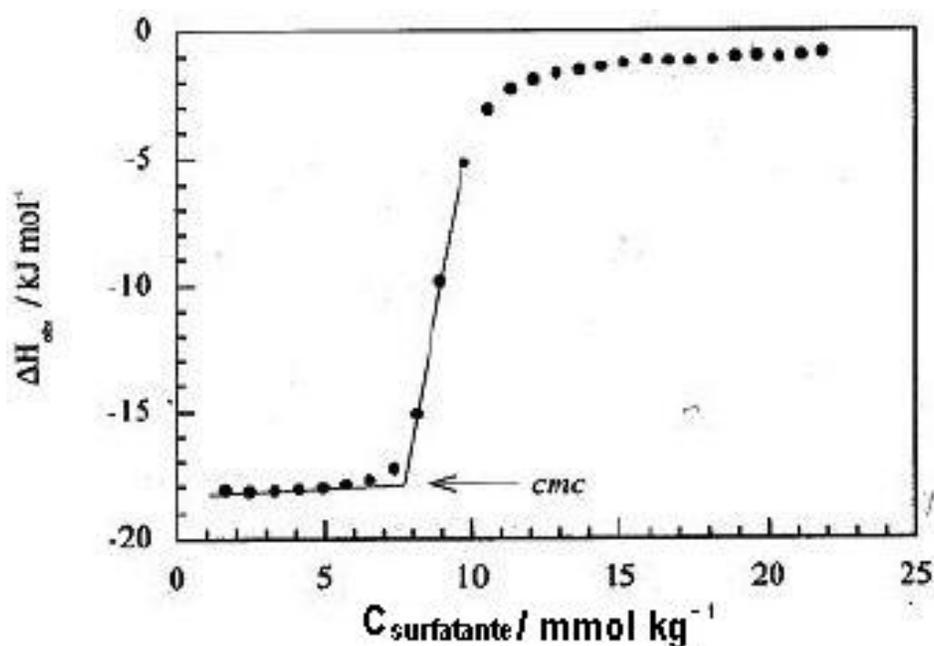


Figura IV.2 - Obtenção da *cmc* pela extrapolação das retas (adaptado da referência 20).

De acordo com as Referências ^(3,20), o cálculo da *cmc* é feito a partir do método da primeira derivada, $(\partial \Delta_{dil} H^{\theta} / \partial C)$, tomando-se o valor como sendo o ponto de inflexão obtido. Neste ponto, a probabilidade do unímero adicionado entrar na micela ou permanecer em

solução são as mesmas, segundo a “Lei de Ação das Massas”. Para o presente estudo, este será o método na determinação da *cmc*.

A Figura IV.3 mostra a primeira derivada referente à Figura IV.1.

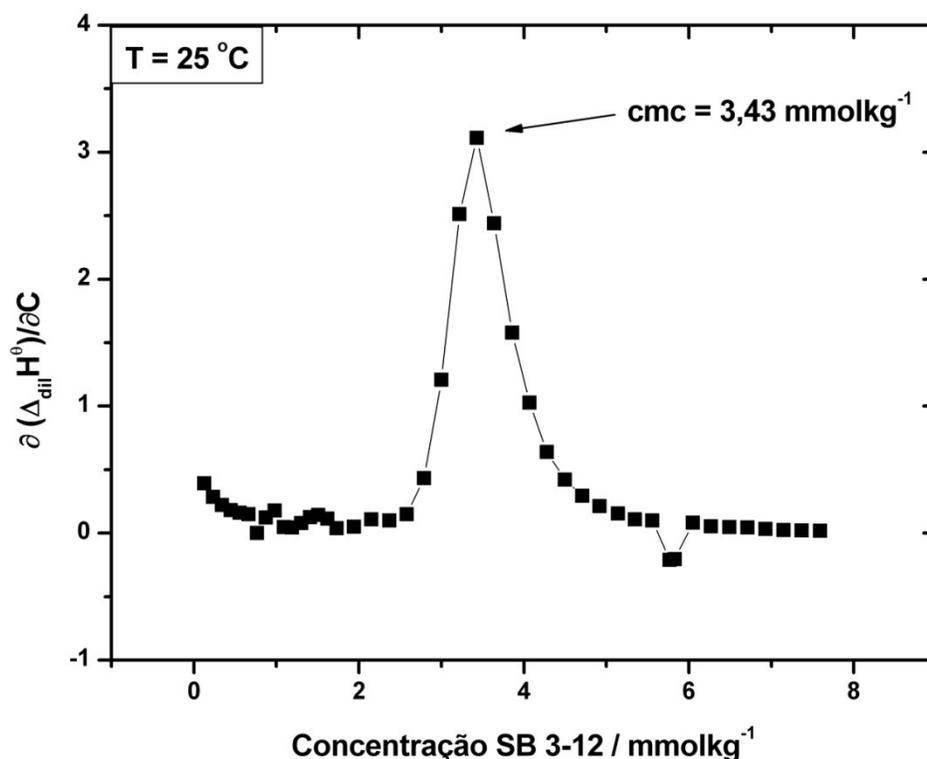


Figura IV.3 - Método da primeira derivada ($\partial\Delta_{dil}H^0/\partial C$) para obtenção da *cmc* do surfatante sulfobetaina SB 3-12, a 25 °C.

Para surfatantes zwitteriônicos, utiliza-se o tratamento presente nas Referências (20,78,79), referente à surfatantes não-iônicos, demonstrado brevemente aqui.

$$\mu^{\theta}_{(micela)} = \mu^{\theta}_{(surfatante)} + RT \ln a_{cmc} \quad \text{Equação 2a}$$

$$a_{cmc} \approx cmc \quad \text{Equação 2b}$$

$$\mu^{\theta}_{(micela)} - \mu^{\theta}_{(surfatante)} = RT \ln cmc \quad \text{Equação 2c}$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial n}\right)_{p,T} = \Delta G^\theta \quad \text{Equação 2d}$$

$$\Delta_{mic} G^\theta = RT \ln cmc \quad \text{Equação 3}$$

$\mu^\theta_{(micela)}$ = potencial químico do surfatante na micela;

$\mu^\theta_{(surfatante)}$ = potencial químico do surfatante na forma unimérica;

R = constante dos gases ideais;

T = temperatura;

a_{cmc} = atividade do surfatante na forma micelar;

$\Delta_{mic} G^\theta$ = variação da energia livre de Gibbs de micelização normalizada

• $\Delta_{obs} H^\theta$ e $\Delta_{mic} H^\theta$

Foi utilizado o review feito por Olofsson et al.⁽²⁰⁾ para a determinação destes parâmetros termodinâmicos.

Para a determinação da entalpia de micelização observada, $\Delta_{obs} H^\theta$, deve-se considerar as três regiões numeradas na Figura IV.1. Estas são respectivamente: 1. *Região Pré – Micelar*; 2. *Região Micelar*; 3. *Região Pós – Micelar*.

1. Região Pré – Micelar = nesta região inicial do gráfico ocorre a desmicelização da solução injetada em solvente puro, bem como há diluição da pequena fração unimérica de surfatante existente na solução inicial. A concentração da solução ao final desta faixa é menor do que a *cmc*. Assim, a variação de entalpia é a soma das contribuições da quebra de micelas e diluição de unímeros.

$$\Delta H^\theta_1 = \Delta_{desmicelização} H^\theta + \Delta_{diluição} H^\theta_{inicial} \quad \text{Equação 4a}$$

$$\Delta H^{\theta}_1 = \Delta_{dil} H^{\theta}_{inicial} \quad \text{Equação 4b}$$

2. Região Micelar = nesta região intermediária do gráfico, a concentração de surfatante atinge a região de micelização. Assim, apenas uma fração das micelas agora injetadas se desmiceliza na solução da cela, enquanto o restante das micelas é apenas diluído. A variação de entalpia é a soma das contribuições da desmicelização e da diluição das micelas.

$$\Delta H^{\theta}_2 = \Delta_{desmicelização} H^{\theta} + x \Delta_{diluição} H^{\theta} \quad \text{Equação 5a}$$

$$\Delta_{desmicelização} H^{\theta} = -\Delta_{micelização} H^{\theta} \quad \text{Equação 5b}$$

3. Região Pós – Micelar = nesta região final do gráfico, a solução de surfatante presente na cela encontra-se acima da *cmc*, havendo assim majoritariamente a diluição de micelas. A variação de entalpia provém da contribuição da diluição de micelas injetadas.

$$\Delta H^{\theta}_3 = \Delta_{diluição} H^{\theta}_{final} \quad \text{Equação 6a}$$

Subtraindo-se a *Equação 1* da *Equação 3* tem-se:

$$\Delta H^{\theta}_3 - \Delta H^{\theta}_1 = \Delta_{dil} H^{\theta}_{final} - \Delta_{dil} H^{\theta}_{inicial} \quad \text{Equação 7a}$$

$$(\Delta_{diluição} H^{\theta}_{inicial} - \Delta_{diluição} H^{\theta}_{final}) - \Delta_{desmicelização} H^{\theta} = \Delta_{obs} H^{\theta} \quad \text{Equação 7b}$$

$$(\Delta_{diluição} H^{\theta}_{inicial} - \Delta_{diluição} H^{\theta}_{final}) \approx zero \quad \text{Equação 7c}$$

$$\Delta_{dil}H^\theta = \Delta_{miceliza\c{c}ao}H^\theta$$

Equa\c{c}ao 8

Portanto, o valor de $\Delta_{dil}H^\theta$ \c{e} definido como a diferen\c{c}a de entalpia entre o surfatante em sua forma micelar e sua forma unim\c{e}rica. Faz-se a prolonga\c{c}ao das retas das Regi\c{o}es 1 e 3, e no ponto de inflex\c{a}o da curva, referente \c{a} *cmc*, calcula-se $\Delta_{obs}H^\theta$.

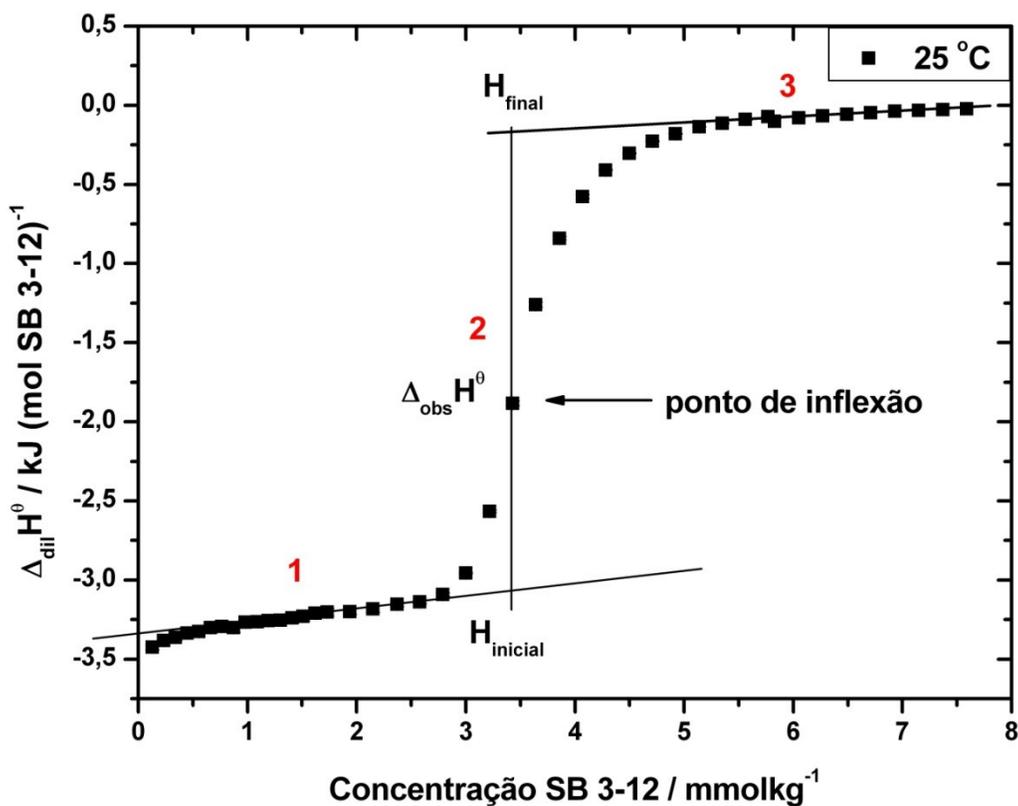


Figura IV.4 - C\c{a}lculo de $\Delta_{obs}H^\theta$, obtido pela prolonga\c{c}ao das retas 1 e 3, no ponto de inflex\c{a}o da curva.

Apesar da concentração inicial de surfatante na seringa ser muito maior do que sua *cmc* é preciso corrigir o valor encontrado para a entalpia de micelização, $\Delta_{mic}H^\theta$, a partir do valor de entalpia observado, $\Delta_{obs}H^\theta$, devido à fração unimérica presente em solução. Para tanto, usa-se a seguinte Equação:

$$\Delta_{mic}H^\theta = \Delta_{obs}H^\theta \times C_{inicial} / (C_{inicial} - cmc) \quad \text{Equação 9}$$

$\Delta_{obs}H^\theta$ = valor obtido pela prolongação das retas, no ponto de inflexão da curva;

$C_{inicial}$ = concentração da solução presente na seringa;

cmc = concentração obtida no ponto de inflexão da curva.

- $T\Delta_{mic}S^\theta$

O parâmetro termodinâmico $T\Delta_{mic}S^\theta$ é obtido indiretamente, pela Equação de Energia Livre de Gibbs:

$$\Delta_{mic}G^\theta = \Delta_{mic}H^\theta - T\Delta_{mic}S^\theta \quad \text{Equação 10a}$$

$$T\Delta_{mic}S^\theta = \Delta_{mic}H^\theta - \Delta_{mic}G^\theta \quad \text{Equação 10b}$$

Nesta dissertação será mantido o termo $T\Delta_{mic}S^\theta$ para comparação em mesma escala com os parâmetros termodinâmicos $\Delta_{mic}G^\theta$ e $\Delta_{mic}H^\theta$.

- ***cac* e C_2**

No estudo de interação entre surfatante e polímeros, o experimento procede da mesma maneira. Troca-se apenas o solvente da cela de reação (água) pela solução polimérica de interesse.

Para uma titulação de surfatante em solução polimérica, tem-se como exemplo a titulação de SDS em PNIPAM ⁽⁷¹⁾. O resultado obtido está na Figura IV.5, a qual mostra os parâmetros termodinâmicos *cac*, *cmc*, $\Delta_{mic}H$ e C_2 , os quais foram supra mencionados.

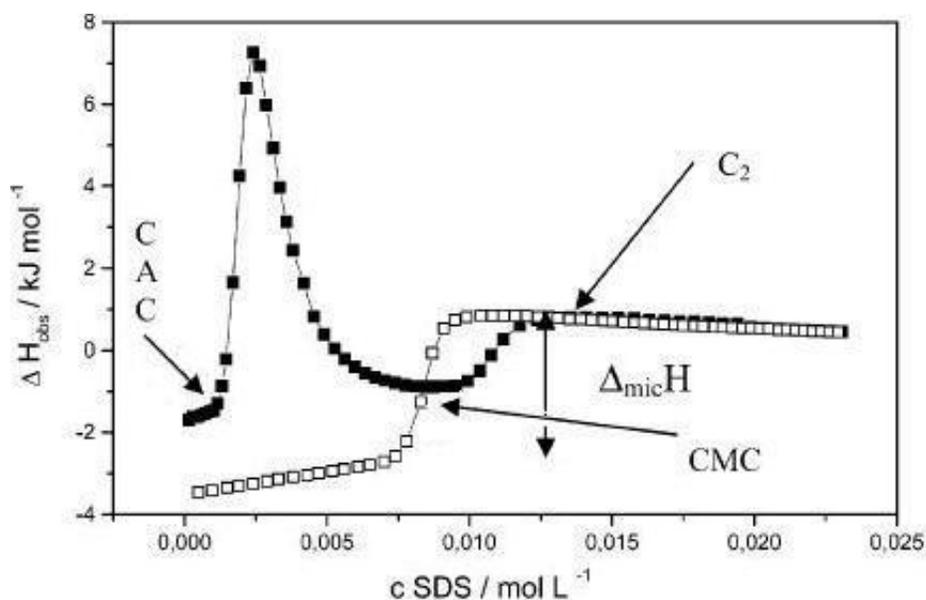


Figura IV.5 - Curvas calorimétricas obtidas para a titulação de solução de SDS em água (□) e em solução de PNIPAM (■), adaptado da Referência ⁽⁷¹⁾.

A determinação do valor de *cac*, diferente da *cmc*, é tomado pela extrapolação das retas no início da descontinuidade da curva de titulação de surfatante SDS em solução polimérica PNIPAM (■) como representado na Figura acima. Este método de determinação da *cac* foi usado em outros trabalhos de nosso grupo de pesquisa ^(54,55,71). Já o valor de C_2 é tomado como o ponto em que há o início da sobreposição de ambas as curvas de titulação ^(68,70).

- **Efeito do número de átomos de carbono na cadeia alquílica e grupo polar do surfatante**

É possível usar o “Princípio da Aditividade”, uma aproximação extra – termodinâmica, a qual assume que as contribuições de diferentes grupos da molécula às funções termodinâmicas são independentes e aditivas ⁽⁸⁰⁾, para calcular as contribuições separadas tanto da parte hidrofílica (grupo polar) quanto da parte hidrofóbica (cadeia alquílica) do surfatante. A decomposição das retas é feita da forma:

$$\Delta_{mic}X^{\theta} = GP + m\Delta_{mic}X_{CH_2} \quad \text{Equação 11}$$

$\Delta_{mic}X^{\theta}$ = grandeza termodinâmica medida;

GP = contribuição do grupo polar do surfatante;

m = número de carbonos alquílicos do surfatante;

$\Delta_{mic}X_{CH_2}$ = contribuição de cada grupo metileno na grandeza medida

Nota-se que a *Equação 11* é uma equação de reta ($y = a + bx$). Portanto, os valores obtidos pelo uso do Princípio da Aditividade são tomados a partir das regressões lineares das retas obtidas, na faixa de temperatura estudada, para as grandezas termodinâmicas $\Delta_{mic}G^{\theta}$, $\Delta_{mic}H^{\theta}$, e $T\Delta_{mic}S^{\theta}$.

V. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo utilizar a técnica de titulação calorimétrica isotérmica no estudo de auto- associação da série homóloga de surfatantes zwitteriônicos sulfobetaínas, bem como a obtenção dos parâmetros termodinâmicos $\Delta_{mic}G^\theta$, $\Delta_{mic}H^\theta$ e $T\Delta_{mic}S^\theta$, uma vez que não há trabalhos apresentados na literatura que se utilizem desta técnica.

Pela aproximação extra- termodinâmica, analisar a contribuição do grupo polar e o efeito do número de átomos de carbono presentes na cadeia apolar na contribuição dos parâmetros termodinâmicos supracitados.

Também pela técnica de titulação calorimétrica isotérmica, estudar a interação destas sulfobetaínas com os polímeros: **catiônico** - cloreto de poli (dialil- dimetilamônio), **PDADMAC**; **aniônicos** - poli (4 – estireno sulfonato de sódio), **PSS**; poli (acrilato de sódio), **PA**; e **não-iônicos** - poli (óxido de etileno), **PEO**; poli (óxido de propileno), **PPO**; e poli (ácido acrílico), **PAA**.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

VI. Reagentes

• Surfatantes

A série homóloga de surfatantes zwitteriônicos utilizados foi adquirida através da Anatrace[®], e não passou por nenhuma purificação. No texto será usada a abreviação SB 3-X. A sigla SB representa sulfobetaína; o 3 é referente número de carbonos contidos no grupo polar (grupo propanosulfonato), e X representa o número de carbonos da cadeia alquílica, variando de 10 a 16. A Tabela 2 a seguir apresenta os surfatantes estudados, bem como os valores de massa molar e *cmc* fornecidos pelo site do fabricante ⁽⁸¹⁾.

Tabela 2 - Série homóloga de surfatantes estudados

Surfatante	Massa Molar / gmol^{-1}	<i>cmc</i> / mmolL^{-1}
SB 3-10	307,6	~ 39
SB 3-12	335,5	~ 2,8
SB 3-14	363,6	~ 0,16
SB 3-16	391,7	0,01 - 0,06

• Polímeros

Todos os polímeros foram adquiridos através da Sigma-Aldrich®, utilizados conforme adquiridos pelo fabricante. Suas estruturas estão representadas na Tabela 3.

➤ Não - iônicos:

- Poli (óxido de etileno), **PEO**, $M_v = 100.000 \text{ g mol}^{-1}$;
- Poli (óxido de propileno), **PPO**, $M_n = 1.000 \text{ g mol}^{-1}$;
- Poli (ácido acrílico), **PAA**, $M_w = 2.000 \text{ g mol}^{-1}$;

➤ Iônicos:

➤ Catiônicos:

- Cloreto de Poli (dialil-dimetilamônio), **PDADMAC**, $M_w = 100.000 - 200.000 \text{ g mol}^{-1}$, 20% em água;

➤ Aniônicos:

- Poli (4 – estireno sulfonato de sódio), **PSS**, $M_w = 70.000 \text{ g mol}^{-1}$;
- Poli (acrilato de sódio), **PA**, $M_w = 2.000 \text{ g mol}^{-1}$.

Tabela 3 - Polímeros estudados, suas respectivas estruturas e classificação.

Polímero	Estrutura	Classificação
PEO		Não - iônicos
PPO		
PAA		
PDADMAC		Catiônico
PSS		Aniônicos
PA		

VII. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

- ***Soluções de surfatante.***

Todas as soluções de surfatante foram preparadas por massa, com precisão de 0,001 g. A água padrão usada foi Milli-Q ($18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$).

- ***Soluções poliméricas.***

Todas as soluções poliméricas foram preparadas por massa, com precisão de 0,1 g. A água padrão usada foi Milli-Q ($18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$).

Às soluções de PAA foi adicionada solução padronizada de NaOH $0,1 \text{ molL}^{-1}$ para atingir os valores de pH tanto em sua forma protonada, quanto em sua forma desprotonada. As titulações foram feitas utilizando o potenciômetro Titrino Plus 848, da Metrohm.

Não foi utilizada solução- tampão em nenhum dos experimentos.

- **Titulação calorimétrica no estudo de associação de surfatantes**

O calorímetro utilizado nas titulações foi o microcalorímetro VP-ITC MicroCal Inc. (Northampton, MA, U.S.A). Microcalorímetros são assim chamados por serem capazes de detectar valores muito pequenos de energia.

Estes aparelhos são calibrados eletricamente, através de resistências internas. É possível também fazer uma calibração química, com o uso de uma solução aquosa de 1-propanol 10% em massa ⁽²⁰⁾. A entalpia de diluição desta solução possui um valor conhecido da literatura ⁽⁸²⁾, de $(-1572 \pm 44) \text{ Jmol}^{-1}$.



Figura VII.1 - Microcalorímetro VP-ITC MicroCal Inc ⁽⁸³⁾ .

As temperaturas no estudo de auto-associação da série homóloga foram de **15 °C, 25 °C, 35 °C, 45 °C, 55 °C e 65 °C**. Não foram feitos experimentos a **15 °C e 25 °C** para o surfatante SB 3-16, uma vez que ele não é totalmente solúvel nessas temperaturas, já que se encontra abaixo de sua temperatura Kraft, de aproximadamente 28 °C.

A concentração das soluções de surfatante encontrava-se em torno de 10 a 15 vezes acima do valor da cmc fornecida pelo fabricante. Desta forma, a maior parte do surfatante encontra-se em sua forma micelizada, havendo uma pequena fração de surfatante que permanece em sua forma de únimero ⁽²⁰⁾.

Os experimentos envolvendo a interação entre surfatante e polímeros foram realizados nas temperaturas de **25 °C** para o surfatante SB 3-12 e **15 °C** para o SB 3-14. Não foram realizados experimentos com o surfatante SB 3-10, devido à grande quantidade necessária de surfatante para o preparo das soluções, nem com o surfatante SB 3-16, dada a baixa concentração de surfatante utilizada nos experimentos.

Todos os experimentos foram feitos ao menos em duplicata.

Para a obtenção dos parâmetros termodinâmicos citados na Seção IV, é feita uma titulação de uma solução concentrada de surfatante, o titulante, em solvente puro, no caso a

água. São feitas adições de pequenas alíquotas de titulante, com volume variando entre 3 e 15 μL , por meio de um injetor automático de 270 μL , em uma cela de reação de 1,4 mL.

O intervalo de tempo entre as adições deve ser suficiente para que o sinal possa voltar à linha base. Quanto maior o volume de injeção, maior é o tempo que o sinal leva para retornar à linha base. O tempo médio entre as adições foi de 5 minutos.

A Figura VII.2 ilustra o resultado bruto obtido para a diluição calorimétrica de um surfatante do presente estudo, a sulfobetaina SB 3-12, a 25 °C. A primeira injeção sempre é descartada, usando-se 1 μL , já que a solução da seringa está em contato com a cela de reação e pode haver diluição da mesma. Foram feitas 16 injeções de 5 μL a partir da primeira, e as demais foram de 10 μL .

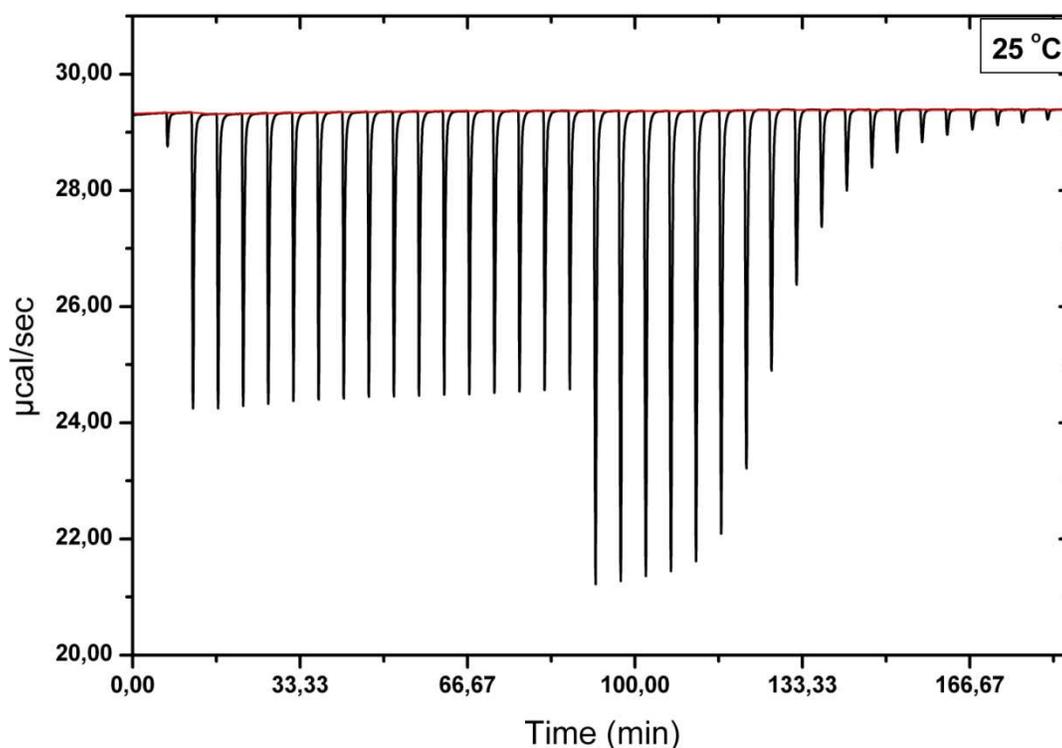


Figura VII.2 - Termograma obtido a 25 °C para a sulfobetaina SB 3-12. Volumes de injeção de 5 e 10 μL , com intervalos de 5 min. entre cada injeção.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

VIII. Termodinâmica de micelização

A Figura VIII.1 a seguir apresenta os resultados obtidos por titulação calorimétrica para a sulfobetaina SB 3-10, nas temperaturas de 15 a 65 °C.

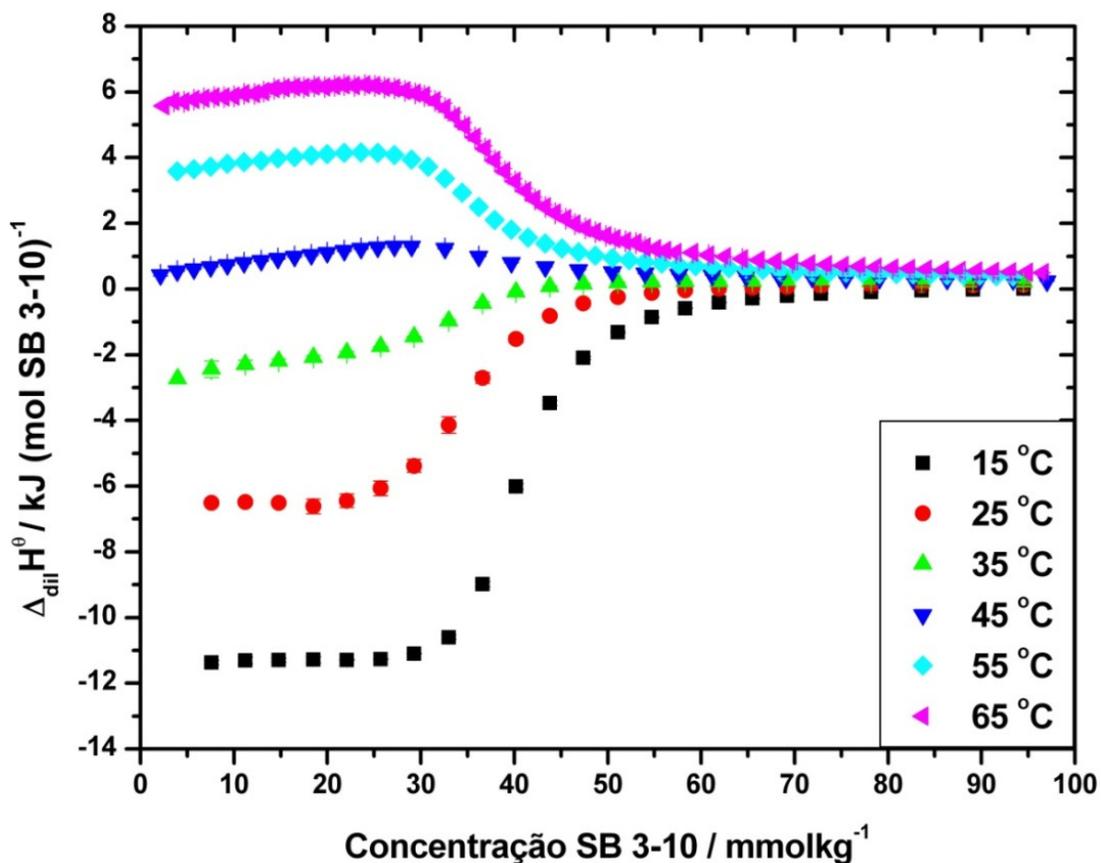


Figura VIII.1 – Curvas de titulação calorimétrica obtidas para o surfatante sulfobetaina SB 3-10, em diferentes temperaturas.

Como as barras de erro são muito pequenas em todos os experimentos, dada a alta reprodutibilidade dos resultados, a Figura VIII.2 apresenta um “zoom” da Figura VIII.1, na temperatura de 25 °C. O valor é de $\pm 0,2 \text{ kJmol}^{-1}$.

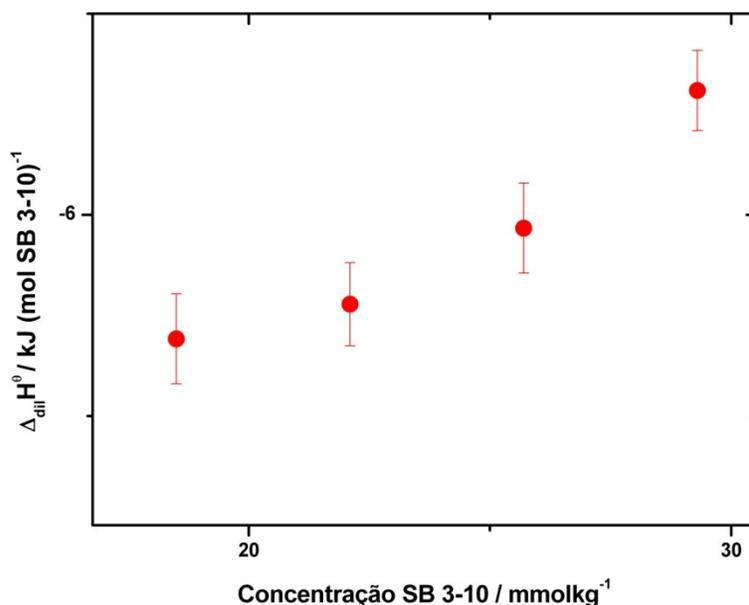


Figura VIII.2 – “Zoom” da curva de titulação a 25 °C, para visualização das barras de erro.

Como fora citado na seção III, o sinal obtido ($\mu\text{cal s}^{-1}$) é proporcional à concentração de solução injetada na cela de reação. A solução de SB 3-10 na seringa é a que apresenta a maior concentração, em torno de 520 mmol kg^{-1} , sendo o surfatante que apresentou os maiores picos. Isto facilita a integração dos mesmos, o que acarreta em uma maior reprodutibilidade, e por consequência um menor valor das barras de erro.

As Figuras VIII.3, VIII.4 e VIII.5 apresentam respectivamente os resultados obtidos para o restante da série homóloga de sulfobetaínas, as SB 3-12, SB 3-14 e SB 3-16.

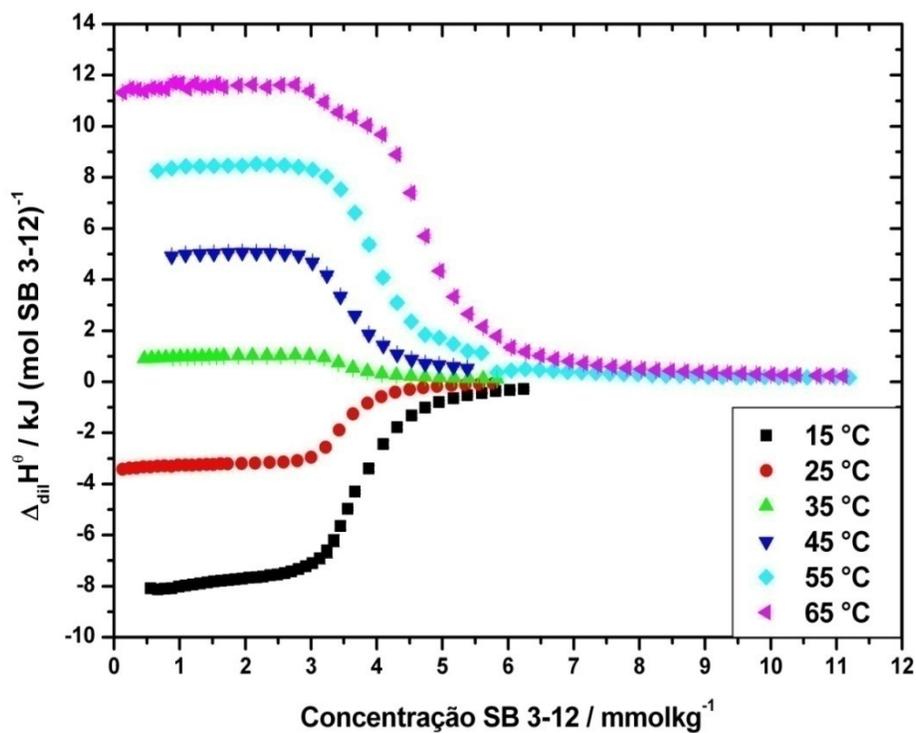


Figura VIII.3 - Curvas de titulação calorimétrica obtidas para o surfatante sulfobetaina SB 3-12, em diferentes temperaturas.

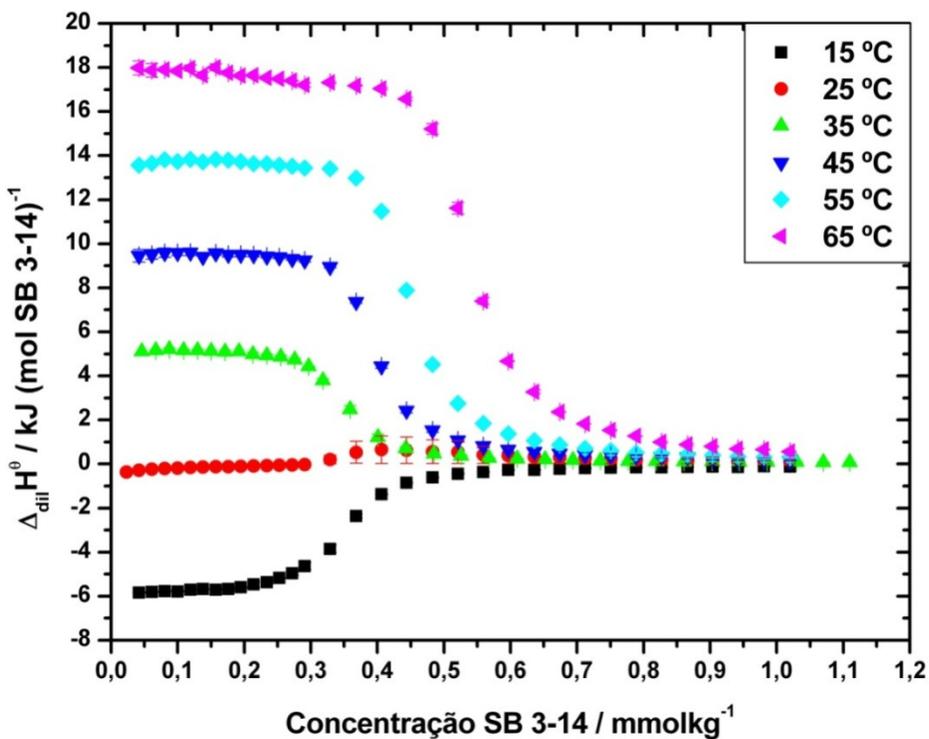


Figura VIII.4 - Curvas de titulação calorimétrica obtidas para o surfatante sulfobetaina SB 3-14, em diferentes temperaturas.

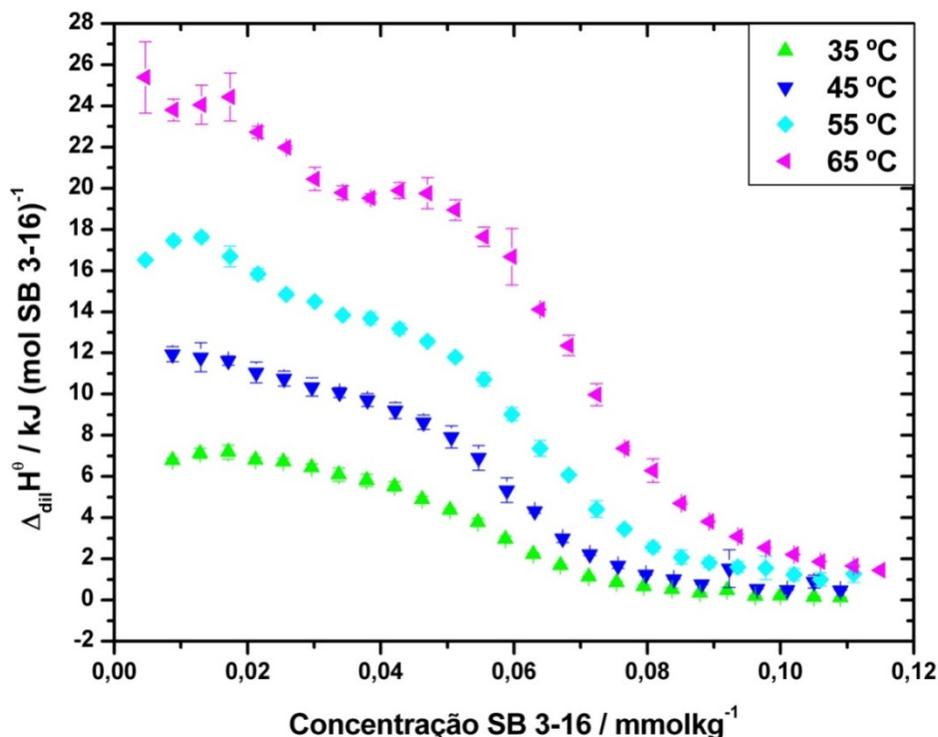


Figura VIII.5 - Curvas de titulação calorimétrica obtidas para o surfatante sulfobetaina SB 3-16, em diferentes temperaturas.

A Figura VIII.5 acima é a que apresenta barras de erro maiores do que o restante da série homóloga. Isto porque a quantidade de surfatante usada para os experimentos é diminuta, em torno de $0,6 \text{ mmolkg}^{-1}$, e conseqüentemente apresenta os menores valores de potência (μcals^{-1}) obtidos.

Para as temperaturas de 55 e 65 °C há o aparecimento de um “ombro” logo no início da titulação, que é reprodutível. No entanto, não se sabe a causa para tal aparecimento, já que nenhum outro sistema apresentou tal comportamento. Isto dificultou o cálculo de valores de entalpia iniciais, pois não há um platô bem definido nesta região. Assim, o cálculo de $\Delta_{obs}H^\theta$ foi feito excluindo-se este ombro, considerando apenas a região que antecede a queda da curva, como mostra a Figura VIII.6.

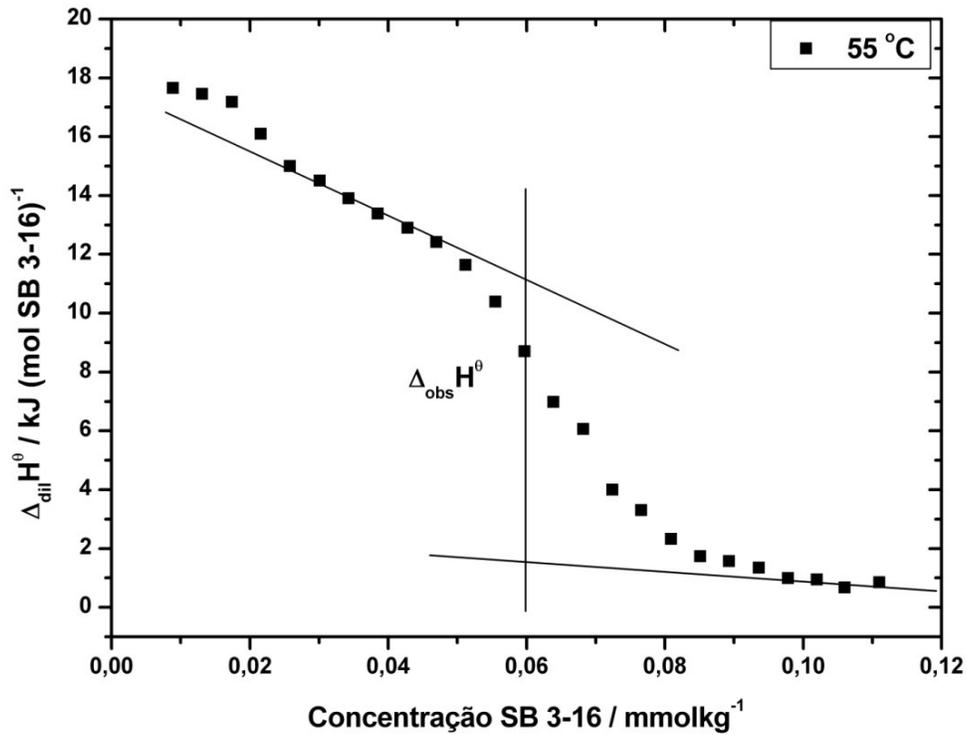


Figura VIII.6 - Cálculo de $\Delta_{\text{obs}} H^\circ$ para a SB 3-16, a 55°C.

O formato das curvas da sulfobetaína SB 3-10 é diferente das demais na região pré-micelar e pós-micelar, o que distorce a forma “sigmoideal” das curvas.

A Figura VIII.7 apresenta a curva de titulação calorimétrica para a sulfobetaína SB 3-10 a 45 °C.

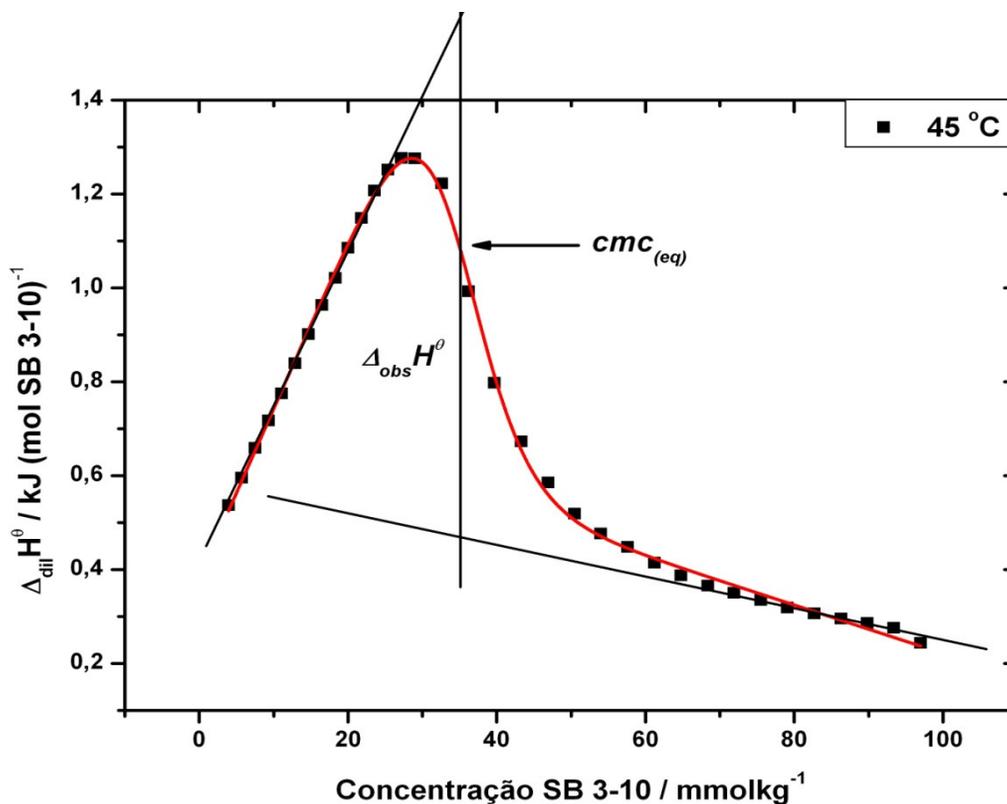


Figura VIII.7 - Curva calorimétrica da sulfobetaina SB 3-10, a 45 °C. A linha (-) é o ajuste feito pela Equação 12.

É possível notar a forma “sigmoidal” distorcida na Figura VII.7. Isto afeta na determinação da cmc , bem como nos demais parâmetros termodinâmicos desse surfatante. Para um ajuste mais acurado, foi utilizada a seguinte Equação 12^(13,18,84).

$$\Delta_{dil}H^{\theta} = \frac{a_1C+a_2}{1+\exp\left[\frac{C-a_3}{d_x}\right]} + a_4C + a_5 \quad \text{Equação 12}$$

$a_1 - a_5$ = parâmetros de ajuste;

C = concentração de surfatante;

$d_x = \Delta cmc = \pm 15\%$ valor da cmc ;

$a_2 = \Delta_{obs}H^{\theta}$

$a_3 = cmc$.

Na região pré- micelar, a inclinação da curva é bem acentuada, e o desvio do comportamento ideal é atribuído à interação entre as moléculas dos unímeros ^(20,22), dada a elevada concentração de surfatante utilizado. Tal inclinação não foi observada para o restante da série homóloga, devido às menores concentrações utilizadas.

A Figura VIII.8 apresenta o resultado de *cmc* em função da temperatura para a sulfobetaína SB 3-10.

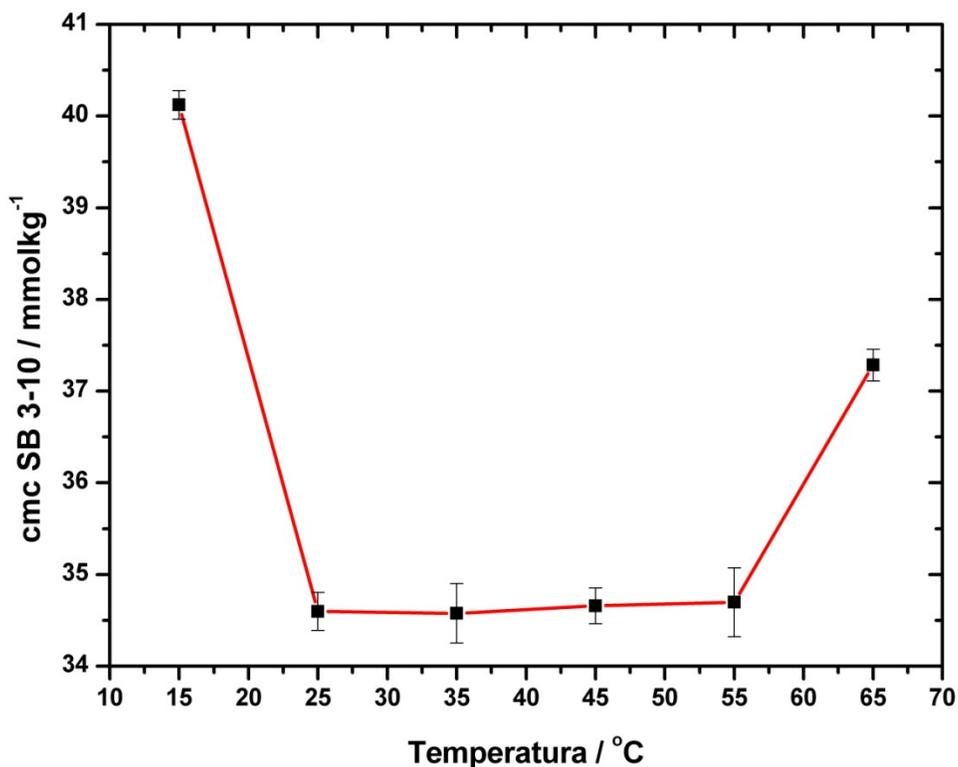


Figura VIII.8 - Gráfico de *cmc* de SB 3-10 em função da temperatura, obtido pela *Equação 12*.

Não há a observação de um mínimo definido para a sulfobetaína SB 3-10, e sim uma região “achatada” na faixa de temperatura de 25 a 55 °C. Isto indica que a micelização é um processo contínuo, gradual, explicado pela “Lei de Ação das Massas”.

$$nS_1 \leftrightarrow S_n \quad \text{Equação 12 a}$$

$$(S_n)/(S_1)^n = K \quad \text{Equação 12 b}$$

$$f_{mic} = d(N[S_n])/d[c_T] \quad \text{Equação 12 c}$$

A validade de tal modelo é implicada por um processo mais gradual, com baixo número de agregação ^(3,20).

A Figura VIII.9 mostra como a fração de surfatante convertida em micelas (f_{mic}) varia em função da concentração total de surfatante (c_T) com adição de unímeros, para diversos números de agregação (N). A c_T foi normalizada em relação à cmc (c_T/cmc).

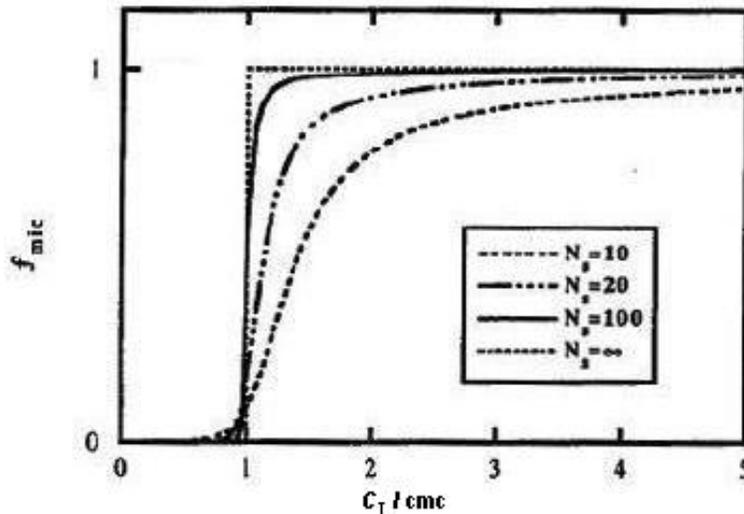


Figura VIII.9 – f_{mic} em função de c_T/cmc (adaptado de Referência 20).

Para valores baixos de N, o surfatante adicionado em concentração duas vezes a cmc permanece na forma unimérica.

O modelo de “(Pseudo)-separação de Fases” aplica-se quando o número de agregação N é elevado. Este modelo possui maior validade para as sulfobetaínas que possuem mais de

10 átomos de carbono em sua cadeia alquílica, que pode ser visto pelas curvas de titulação nas Figuras VIII.3 e VIII.4, cuja região de micelização é mais íngreme do que na Figura VIII.2. Estas curvas se assemelham às curvas da Figura VIII.9 quando tem-se valores de $N = 20$ ou maiores. Para um valor de $N = \infty$ tem-se um comportamento de “Separação de Fases verdadeiro”.

As curvas de titulação para a SB 3-16 também possuem este comportamento. No entanto, a escala de concentração usada é tão baixa que dá a falsa impressão de não possuir uma região íngreme de micelização.

Para as demais sulfobetaínas da série homóloga, a *cmc* foi obtida pelo método da primeira derivada ^(3,20). Os resultados para toda a série encontram-se nas Figuras VIII.10, VIII.11 e VIII.12.

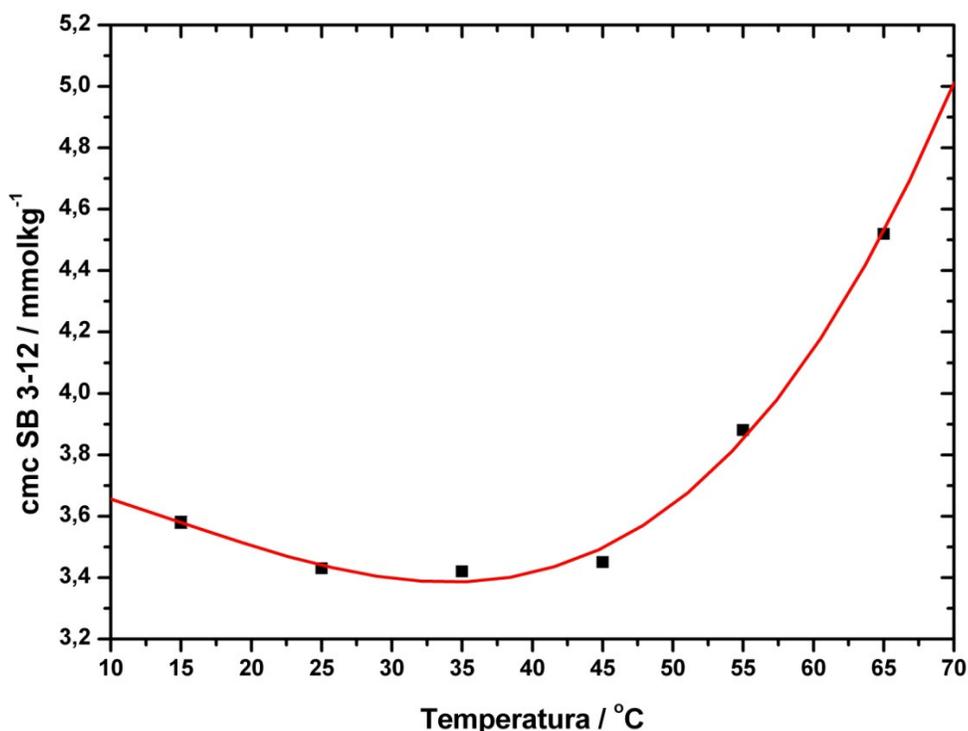


Figura VIII.10 - Gráfico de *cmc* de SB 3-12 em função da temperatura, obtido pelo método da primeira derivada.

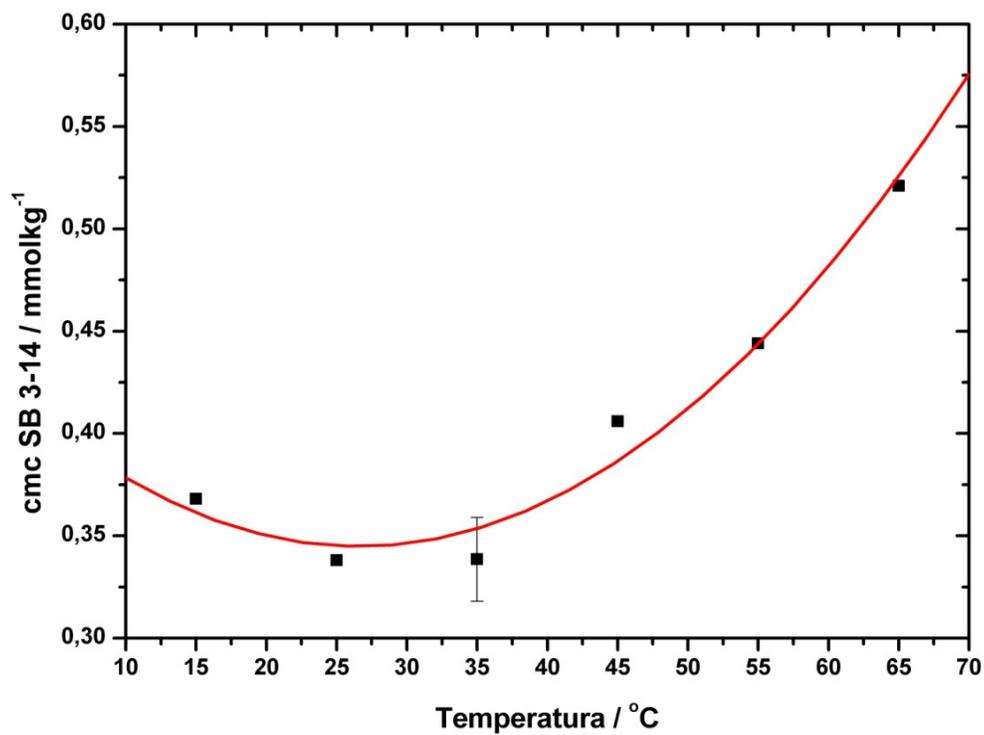


Figura VIII.11 - Gráfico de *cmc* de SB 3-14 em função da temperatura, obtido pelo método da primeira derivada.

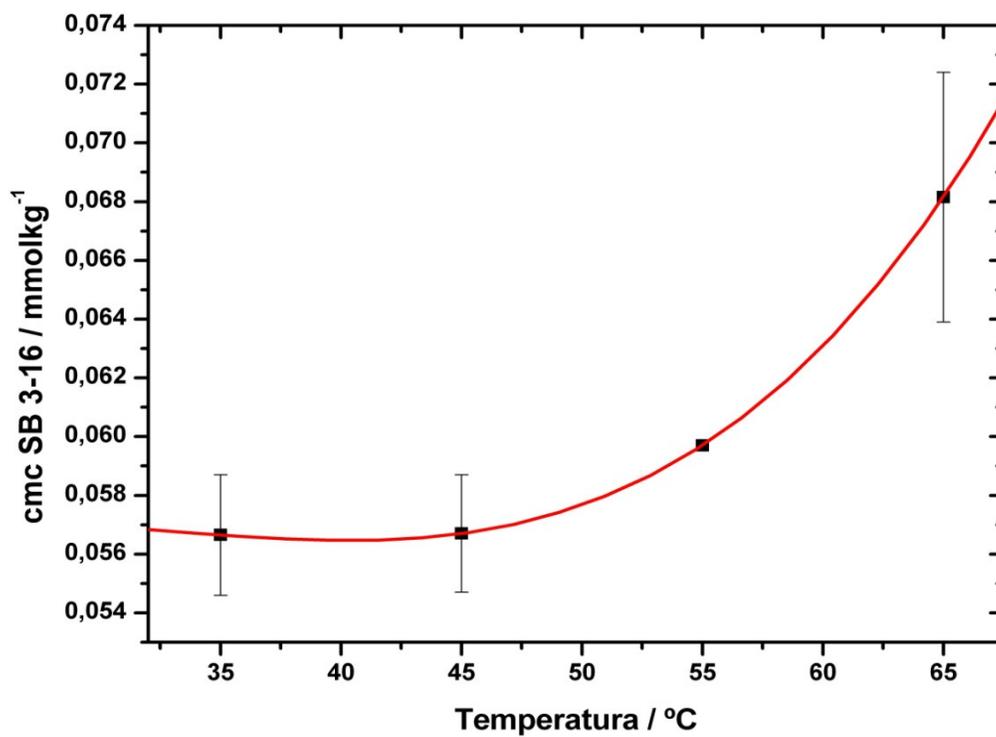


Figura VIII.12 - Gráfico de *cmc* de SB 3-16 em função da temperatura, obtido pelo método da primeira derivada.

Todas as Figuras acima apresentam suas barras de erro representadas nos gráficos. No entanto, o erro obtido para a SB 3-12 é tão pequeno que seu tamanho equipara-se ao tamanho do ponto.

Para as sulfobetaínas SB 3-12 e SB 3-14, a variação dos valores de *cmc* em função da temperatura decresce até atingir um mínimo, e depois aumenta. Para a sulfobetaína SB 3-16 não há experimentos em temperaturas menores do que 35 °C devido a sua temperatura Kraft. Assim, o valor aparente na curva de ajuste na Figura VIII.12 não pode ser considerado como um mínimo.

O ponto de mínimo é conhecido como ponto de micelização atérmico, correspondente à temperatura na qual o valor de $\Delta_{mic}H^\theta$ é nulo. Este valor não indica uma ausência de variação na entalpia de micelização, mas sim que o somatório de processos que ocorrem na cela de reação nesta temperatura se cancela.

A *cmc* é um processo cooperativo dependente da concentração de surfatante e da temperatura. O comportamento observado nos gráficos de *cmc* em função da temperatura pode ser visto como um índice de sua hidrofiliicidade, assim como o balanço hidrofílico-lipofílico. Uma diminuição na hidrofobicidade do surfatante, ou seja, a diminuição do tamanho de sua cadeia alquílica, faz a temperatura de micelização mínima aumentar ⁽⁸⁵⁾.

O aumento de temperatura diminui a hidratação do grupo polar do surfatante, devido à menor probabilidade da formação de ligações de hidrogênio entre as moléculas de água em temperaturas mais elevadas. Havendo uma menor hidratação dos grupos polares, a micelização é favorecida. Por outro lado, a estruturação das moléculas de água ao longo da cadeia hidrofóbica também é reduzida, pelo mesmo motivo, o que desfavorece a micelização. O equilíbrio entre estes dois efeitos é o que determina o decréscimo e aumento da *cmc* em uma determinada faixa de temperatura ^(33,85).

O aumento da cadeia alquílica acarreta no aumento da hidrofobicidade do surfatante, o que aumenta a tendência da mesma em segregar-se da água, característica do efeito hidrofóbico. Por consequência, menor será a concentração na qual tem início o processo de auto-associação. Para surfatantes zwitteriônicos, o aumento da cadeia alquílica em dois grupos metilenos ($-CH_2-$) acarreta em um decréscimo de aproximadamente 1/10 no valor da nova *cmc*. Já para os surfatantes iônicos, este valor é de aproximadamente 1/4. Este valor não mais se altera quando o surfatante possui 18 carbonos na cadeia ⁽³³⁾.

De posse dos valores de cmc obtidos, os parâmetros $\Delta_{mic}G^\theta$, $\Delta_{mic}H^\theta$ e $T\Delta_{mic}S^\theta$ foram determinados de acordo com a Seção IV para toda a série homóloga.

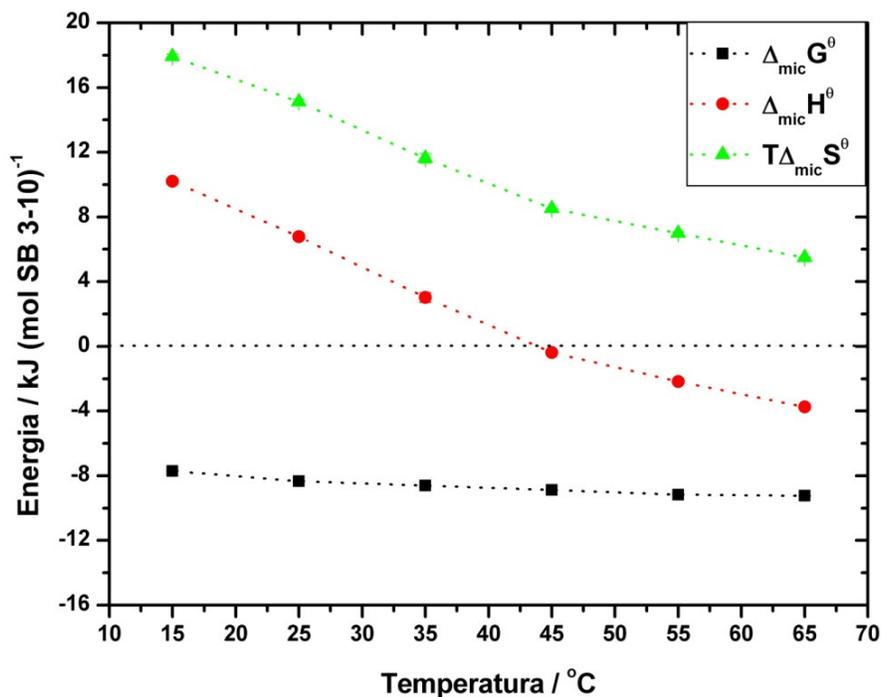


Figura VIII.13 - Parâmetros termodinâmicos $\Delta_{mic}G^\theta$ (■), $\Delta_{mic}H^\theta$ (●) e $T\Delta_{mic}S^\theta$ (▲) para a sulfobetaina SB 3-10, em função da temperatura.

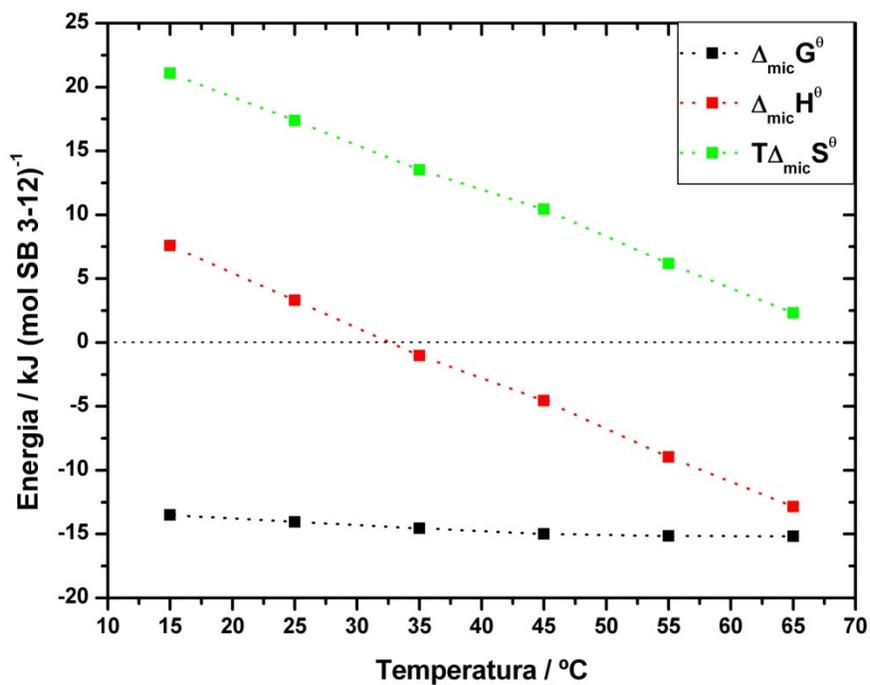


Figura VIII.14 - Parâmetros termodinâmicos $\Delta_{mic}G^\theta$ (■), $\Delta_{mic}H^\theta$ (●) e $T\Delta_{mic}S^\theta$ (▲) para a sulfobetaina SB 3-12, em função da temperatura.

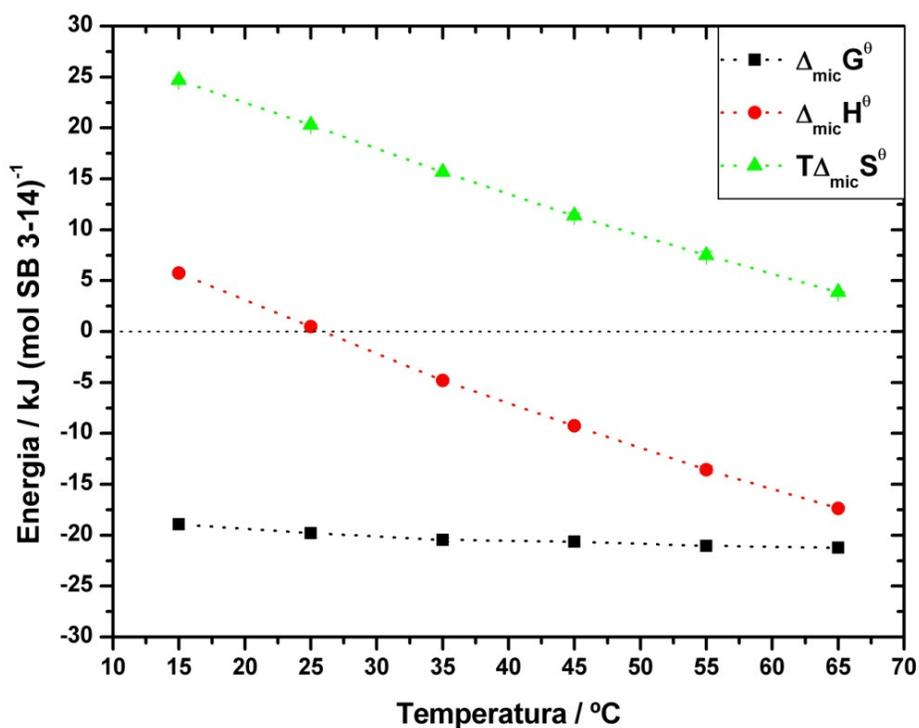


Figura VIII.15 - Parâmetros termodinâmicos $\Delta_{mic}G^\theta$ (■), $\Delta_{mic}H^\theta$ (●) e $T\Delta_{mic}S^\theta$ (▲) para a sulfobetaina SB 3-14, em função da temperatura.

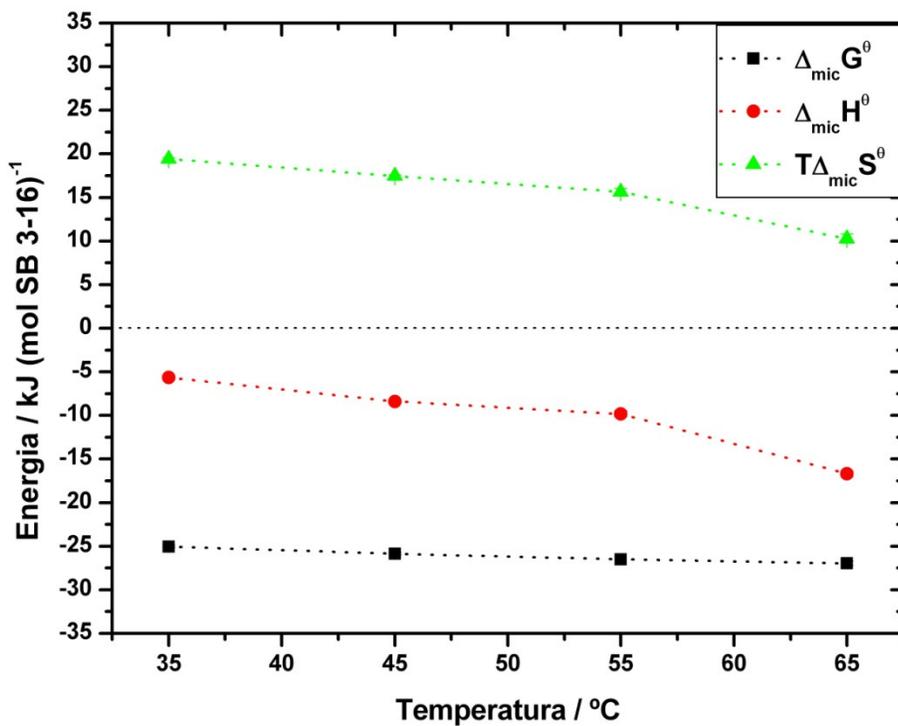


Figura VIII.16 - Parâmetros termodinâmicos $\Delta_{mic}G^\theta$ (■), $\Delta_{mic}H^\theta$ (●) e $T\Delta_{mic}S^\theta$ (▲) para a sulfobetaina SB 3-16, em função da temperatura.

Nas Figuras VIII.13 à VIII.16 foi traçada uma linha pontilhada para o valor de energia em zero, a fim de mostrar visualmente a temperatura de micelização atérmica, na qual o valor de $\Delta_{mic}H^\theta$ é nulo.

Considerando que o número de agregação das micelas formadas não seja muito pequeno e que não dependa fortemente da temperatura, e as atividades possam ser substituídas pelas concentrações ⁽⁷⁸⁾, o formato das curvas de $\Delta_{mic}H^\theta$ pode ser confirmado pela Equação de van't Hoff.

$$\Delta_{mic}G^\theta = RT \ln cmc \quad \text{Equação 3}$$

$$\left[\partial \left(\frac{\Delta_{mic}G^\theta}{T} \right) / \partial T \right]_{p,n} = - \frac{\Delta_{mic}H^\theta}{T^2} \quad (\text{Gibbs-Helmholtz}) \quad \text{Equação 13a}$$

$$\Delta_{mic}H^\theta = -RT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln cmc \quad (\text{van't Hoff}) \quad \text{Equação 13b}$$

Para toda a série, os parâmetros termodinâmicos variam linearmente com a temperatura, dentro do erro experimental, na faixa de temperatura estudada. Este comportamento foi observado em outros estudos ^(11,16,18,19,84-86), e indica não haver mudanças significativas tanto na estrutura quanto no tamanho da micela formada.

A Tabela 4 lista a comparação de valores de temperatura de micelização atérmica obtidos pelos gráficos de $cmc \times T$ e Energia \times Temperatura para todos os surfatantes.

Tabela 4 - Comparação dos valores de temperatura de micelização atérmica, obtidos pelos gráficos de $cmc \times T$ e $\Delta_{mic}H^\theta \times T$.

Surfatante	SB 3-10		Surfatante	SB 3-12	
Método	cmc x T	$\Delta_{mic}H^\theta \times T$	Método	cmc x T	$\Delta_{mic}H^\theta \times T$
$T_a / ^\circ\text{C}$	35	44	$T_a / ^\circ\text{C}$	32	33
Surfatante	SB 3-14		Surfatante	SB 3-16	
Método	cmc x T	$\Delta_{mic}H^\theta \times T$	Método	cmc x T	$\Delta_{mic}H^\theta \times T$
$T_a / ^\circ\text{C}$	26	26	$T_a / ^\circ\text{C}$	---	---

É importante notar que a temperatura de micelização atérmica diminui em cerca de 10 °C com o aumento da hidrofobicidade do surfatante, tomando-se como referência os gráfico de $\Delta_{mic}H^\theta$ em função da temperatura.

Há uma disparidade para os valores do SB 3-10 devido ao fato de sua variação de cmc em função da temperatura não possuir exatamente um ponto de mínimo, mas ser “achatada”. O valor mais correto é encontrado pelo gráfico de $\Delta_{mic}H^\theta \times T$. Já os valores para SB 3-12 e 3-14 são bem concordantes entre si. Para o surfatante SB 3-16, não há dados a temperaturas abaixo de 35 °C, o que impossibilita a determinação de tais valores

A micelização é um processo espontâneo, já que $\Delta_{mic}G^\theta$ é negativo em todo o intervalo de temperatura estudado. Como os valores de cmc diminuem à medida que há um aumento na cadeia alquílica da série homóloga, os valores em módulo de $\Delta_{mic}G^\theta$ tornam-se cada vez maiores. Apesar da cmc passar por um valor de mínimo e depois aumentar, os valores de $\Delta_{mic}G^\theta$ são sempre negativos, pois possuem uma dependência da temperatura, como mostra a *Equação 3*.

Em temperaturas mais baixas os valores de $\Delta_{mic}H^\theta$ são positivos, característico de um processo endotérmico; portanto, a força motriz que dirige o processo de micelização é o termo entrópico $T\Delta_{mic}S^\theta$, sempre positivo. Aumentando a temperatura, atinge-se o ponto de micelização atérmico. A partir deste valor o sinal de $\Delta_{mic}H^\theta$ inverte.

Com o aumento da temperatura, o termo $T\Delta_{mic}S^\theta$ perde sua intensidade, uma vez que as moléculas de água ao redor do surfatante possuem maior energia vibracional, permitindo que assumam outras configurações menos favoráveis e mais desordenadas, diminuindo o efeito hidrofóbico. O termo $\Delta_{mic}H^\theta$ favorece o processo de micelização, já que esta contribuição envolve tanto a hidratação dos grupos polares quanto a solvatação das cadeias alquílica. O processo passa então a ser exotérmico após a temperatura mínima de micelização.

Para as sulfobetaínas SB 3-12 e SB 3-14, a partir da temperatura de 55 °C o valor de $|\Delta_{mic}H^\theta| > |T\Delta_{mic}S^\theta|$, enquanto para a SB 3-16 esta temperatura é de 65 °C, o que indica que o processo agora é dirigido entalpicamente, e não mais entropicamente. Este valor mais negativo indica que as interações entre os surfatantes no interior da micela são mais

favoráveis do que os unímeros em solução, superando a energética proveniente da liberação de moléculas de água para o interior da solução.

Este comportamento, no qual o termo entálpico passa a ser o responsável pela micelização com o aumento da temperatura, enquanto o termo entrópico perde sua intensidade, é conhecido da literatura como Efeito de Compensação Entalpia x Entropia ^(85,87). A dependência da temperatura na *cmc* está de acordo ao se considerar tanto o modelo da “Lei de Ação das Massas”, quanto o modelo de “(Pseudo) Separação de Fases”. Esta compensação é apenas parcial, já que os valores de $\Delta_{mic}G^\theta$ são dependentes da temperatura. Caso fosse uma compensação total, a variação dos parâmetros $\Delta_{mic}H^\theta$ e $T\Delta_{mic}S^\theta$ seria a mesma.

Na Figura VIII.17 está ilustrado este efeito de compensação para toda a série homóloga.

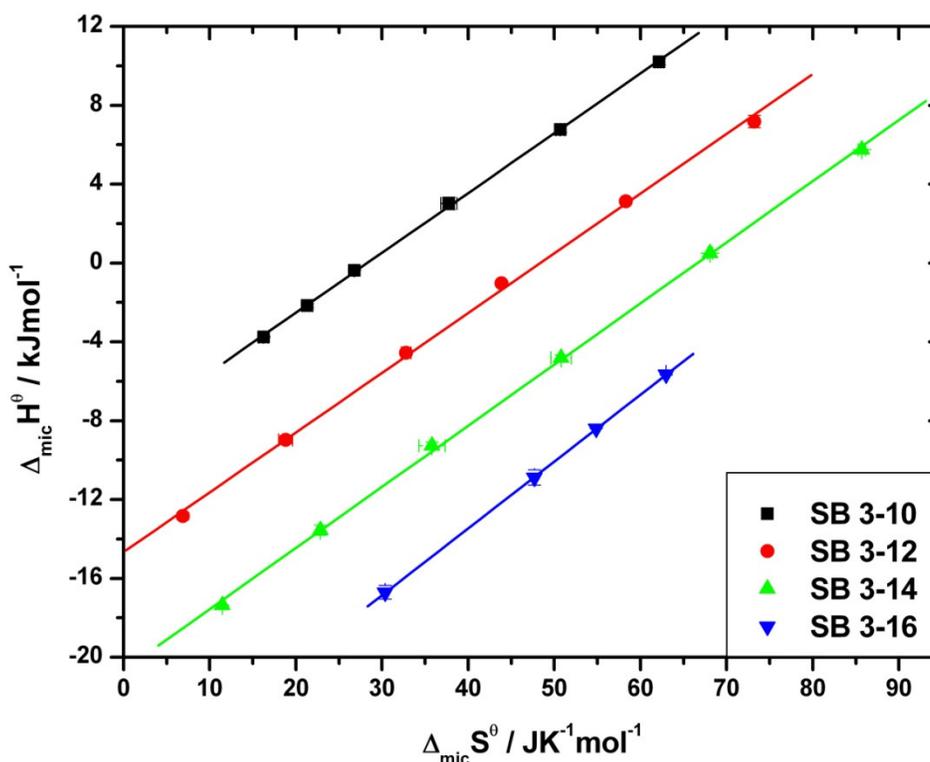


Figura VIII.17 - Efeito da Compensação Entalpia x Entropia para toda a série homóloga.

As retas da Figura acima podem ser descritas pela Equação:

$$\Delta_{mic}H^{\theta} = \Delta_{mic}H^{*} + T_c\Delta_{mic}S^{\theta} \quad \text{Equação 14}$$

$\Delta_{mic}H^{\theta}$ = variação da entalpia de micelização;

$\Delta_{mic}H^{*}$ = interação soluto-soluto, relacionado à interação entre as cadeias alquílicas na formação do agregado;

T_c = interações soluto-soluto e soluto-solvente, no processo de dessolvatação;

$\Delta_{mic}S^{\theta}$ = variação da entropia na micelização.

O termo $\Delta_{mic}H^{*}$ relaciona-se a energia de interação entre as cadeias (forças de van der Waals), proveniente da aproximação das mesmas. O aumento da cadeia alquílica leva ao favorecimento da micelização, já que há uma maior área de contato. Este valor decresce aproximadamente $6,2 \pm 0,2 \text{ kJmol}^{-1}$ com o aumento de duas unidades ($-CH_2-$) para a série homóloga estudada.

Já o fator T_c tem um valor de aproximadamente $315 \pm 14 \text{ K}$, indicando que o processo de dessolvatação independe do tamanho da cadeia na série homóloga. Este valor está de acordo com o encontrado por D'Andrea et al.⁽³⁹⁾ para amidosulfobetainas (ASB), em torno de 312 K, e ao encontrado por Chen et al.⁽⁸⁵⁾ para diversas séries homólogas de surfatantes iônicos e não- iônicos, que foi em torno de 325 K para não- iônicos e 308 K para iônicos, dentro do erro experimental.

IX. Efeito do número de átomos de carbono na cadeia alquílica e do grupo polar do surfatante.

As Figuras IX.1, IX.2 e IX.3 a seguir exibem o comportamento dos parâmetros termodinâmicos $\Delta_{mic}G^\theta$, $\Delta_{mic}H^\theta$, $T\Delta_{mic}S^\theta$ respectivamente, em função do número de carbonos da cadeia alquílica, obtidos em temperaturas de 15 a 65 °C.

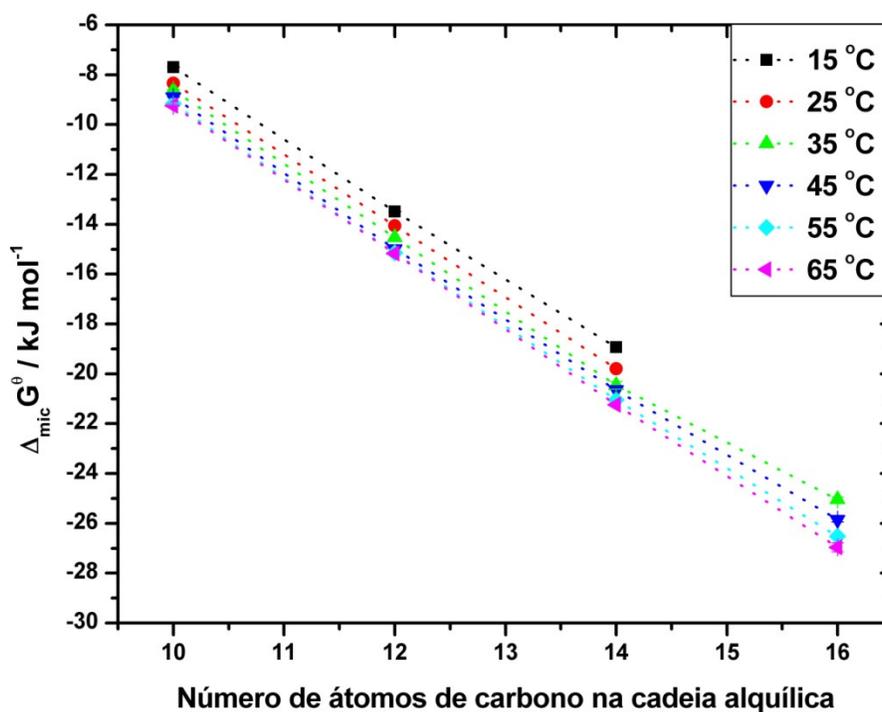


Figura IX.1 - Variação do parâmetro $\Delta_{mic}G^\theta$ em função do número de átomos de carbono na cadeia alquílica, para a faixa de temperatura de 15 a 65 °C.

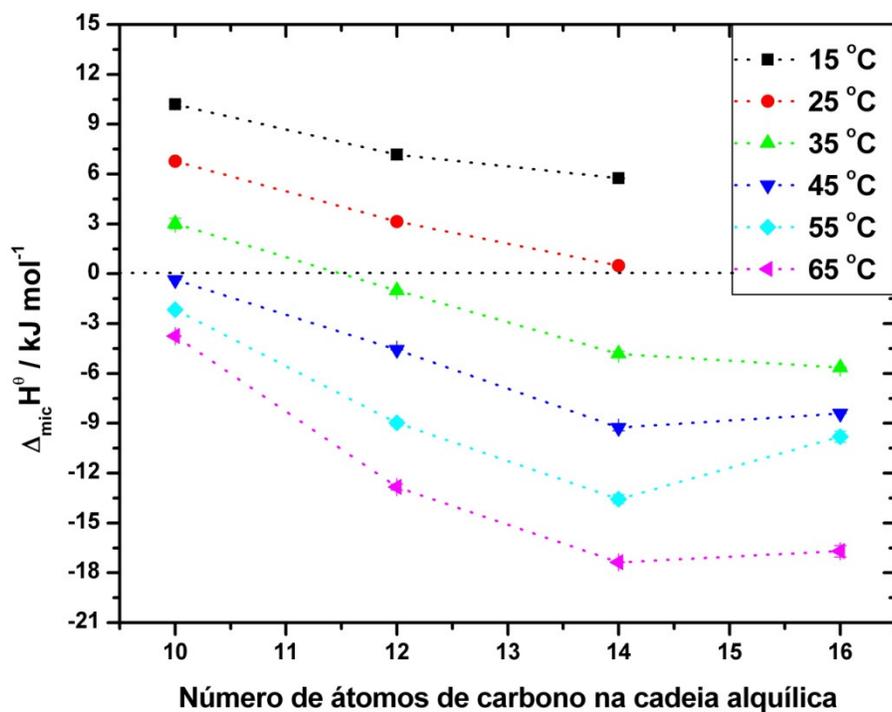


Figura IX.2 - Variação do parâmetro $\Delta_{mic} H^0$ em função do número de átomos de carbono na cadeia alquílica, para a faixa de temperatura de 15 a 65 °C.

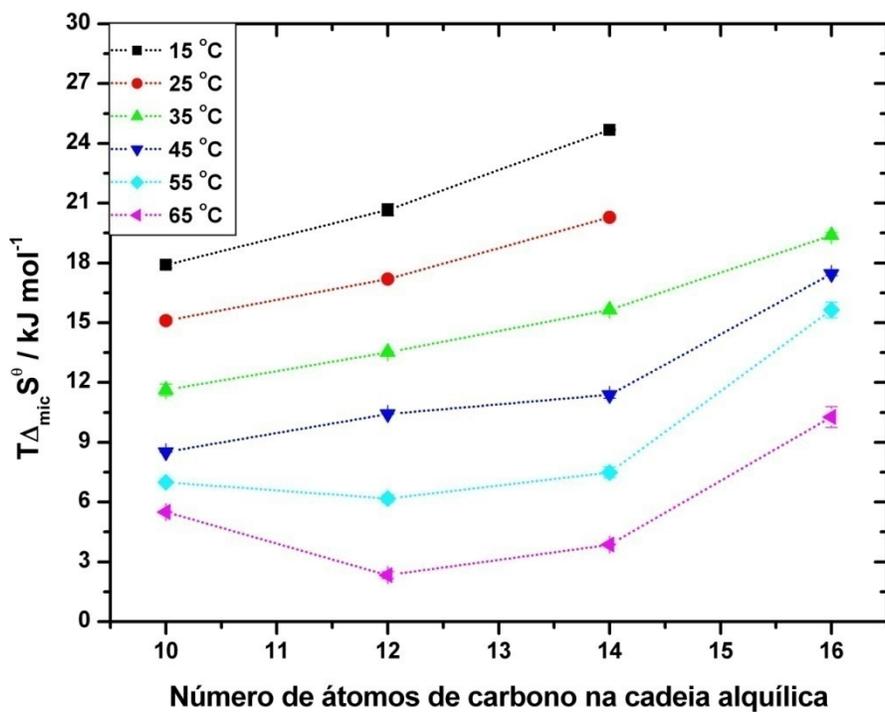


Figura IX.3 - Variação do parâmetro $T\Delta_{mic} S^0$ em função do número de átomos de carbono na cadeia alquílica, para a faixa de temperatura de 15 a 65 °C.

Para a Figura IX.2 foi traçada uma linha pontilhada com o intuito de visualizar o ponto em que $\Delta_{mic}H^\theta$ passa pelo zero e seu sinal se inverte. Como já discutido anteriormente, e com valores presentes na Tabela 4, o aumento da hidrofobicidade do surfatante, ou seja, aumento do número de carbonos de sua cadeia alquílica, leva a um decréscimo em torno de 10 °C da temperatura de micelização atérmica.

O termo entálpico reflete a energética de interações entre surfatante- surfatante e surfatante- solvente. Em temperaturas menores, de 15 a 25 °C, o efeito hidrofóbico é mais pronunciado, uma vez que as moléculas de água estão mais estruturadas ao longo da cadeia, que se reflete no parâmetro $T\Delta_{mic}S^\theta$. Os valores de $\Delta_{mic}H^\theta$ positivos podem também ser atribuídos a ligações de hidrogênio mais intensas entre as moléculas de água e o surfatante, caso este possua algum grupo capaz de formar tal ligação. Com o aumento da temperatura, o efeito hidrofóbico perde sua intensidade, e a micelização é então favorecida também pelo termo entálpico.

Há uma variação linear para todas as temperaturas, em função do tamanho da cadeia, até a SB 3-14. Esta linearidade indica que não há mudança estrutural significativa no formato e propriedade das micelas. Já para a SB 3-16, há um decréscimo do valor de $\Delta_{mic}H^\theta$, que pode ser um indício da formação de uma estrutura micelar distinta, uma vez que surfatantes de cadeia longa, como o C₁₆TAB, formam micelas alongadas ou assimétricas, e não esféricas.

Utilizando a *Equação 11*, as contribuições do grupo polar e dos grupos metilenos foram calculadas separadamente, para a faixa de temperatura estudada. A Figura IX.4 apresenta as contribuições do grupo polar em função da temperatura.

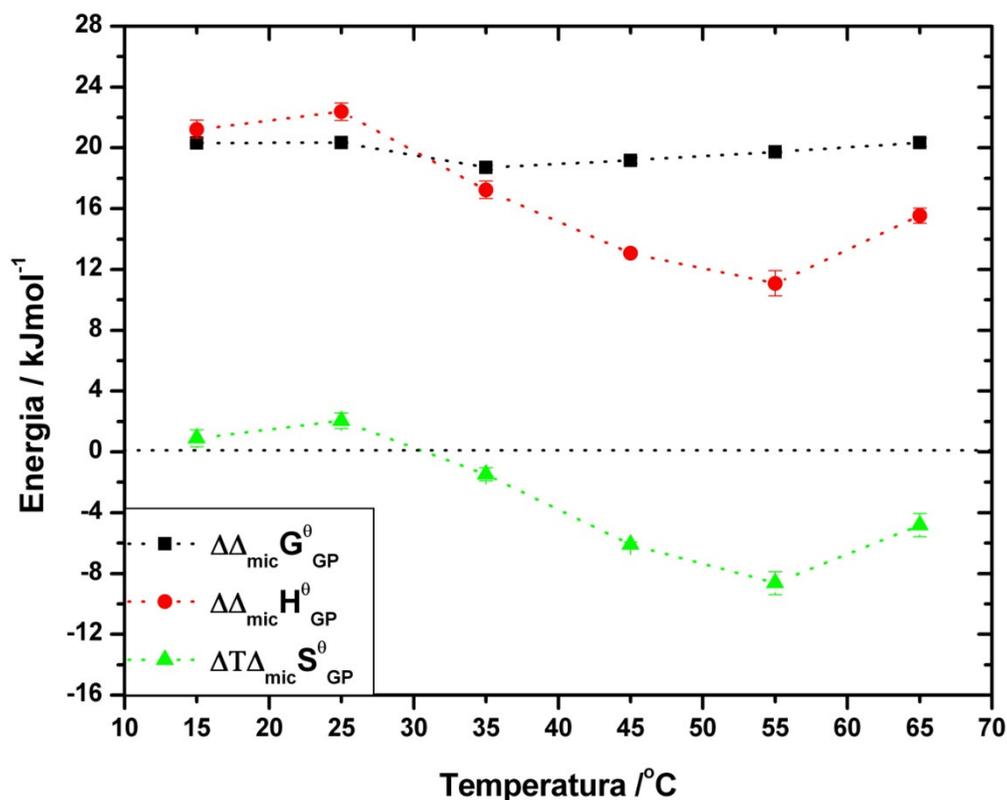


Figura IX.4 - Contribuição do grupo polar GP da série homóloga para os parâmetros termodinâmicos $\Delta\Delta_{mic}G^{\theta}_{GP}$ (■), $\Delta\Delta_{mic}H^{\theta}_{GP}$ (●) e $\Delta T\Delta_{mic}S^{\theta}_{GP}$ (▲) na faixa de temperatura estudada.

O termo " $\Delta\Delta_{mic}X^{\theta}_{GP}$ " é o termo energético referente à transferência do grupo polar em meio aquoso para a micela.

O termo $\Delta\Delta_{mic}H^{\theta}_{GP}$ é sempre positivo em toda a faixa estudada. É importante lembrar que este termo possui contribuições da energia de dessolvatação, da energia de interação entre os dipolos do grupo polar, e da energia de confinamento dos mesmos na micela. Há um decréscimo de seu valor com o aumento da temperatura, o que indica interações mais energéticas na superfície da micela do que em solução. Algumas prováveis causas para esta diminuição podem ser devidas tanto à menor solvatação da água ao redor dos grupos polares, uma vez que em temperaturas mais elevadas a probabilidade de formação de ligações de hidrogênio entre as moléculas de água fica reduzida, quanto um ganho de mobilidade pelos próprios grupos polares do surfatante. Tal mobilidade é conferida pela presença de um grupo propano sulfonato, e permite que os grupos polares possam assumir conformações que reduzam as interações menos desfavoráveis entre os dipolos.

Foi feita uma comparação entre resultados obtidos por outros autores para diferentes séries homólogas e o presente estudo, na temperatura de 25 °C. Tais valores foram obtidos com auxílio da *Equação 11*.

Tabela 5 - Comparação de valores de $\Delta\Delta_{mic}H^{\theta}_{GP}$ obtidos por regressão linear, para diferentes tipos de surfatantes, a 25 °C.

Autor	Surfatante	Classificação	$\Delta\Delta_{mic}H^{\theta}_{GP} / \text{kJmol}^{-1}$
<i>Angarten</i>	C_mG_1	<i>Não-iônico</i>	16,1 ⁽¹⁹⁾
<i>Kresheck</i>	C_nDPO	<i>Não-iônico</i>	23,5 ⁽¹⁶⁾
<i>Feitosa et al.*</i>	C_nTAB	<i>Catiônico</i>	33,8 ⁽²⁸⁾
<i>Tong et al.</i>	C_nHDAB	<i>Catiônico</i>	18,2 ⁽²¹⁾
	C_nDHAB		16,6 ⁽²¹⁾
<i>Shimizu et al.</i>	$RABzMe_2Cl$	<i>Catiônico</i>	16,4 ⁽¹⁸⁾
	$R'BzMe_2Cl$		19,2 ⁽¹⁸⁾
<i>Johnson et al.</i> <i>Király et al.; **</i>	SD_nS	<i>Aniônico</i>	10,0 ^(22,84)
<i>Wang et al.</i>	$SB\ 3-X$	<i>Zwitteriônico</i>	18,0 ⁽¹¹⁾
Este trabalho	$SB\ 3-X$	<i>Zwitteriônico</i>	22,3

* Dados obtidos a 30 °C. ** Valores de $\Delta_{mic}H^{\theta}$ tomados individualmente.

O valor de $\Delta\Delta_{mic}H^{\theta}_{GP}$ calculado no presente estudo a 25 °C é de **$22,3 \pm 0,5$** kJmol^{-1} , que está em concordância com o estudo feito por Kresheck ⁽¹⁶⁾. O surfatante C_nDPO é um óxido de alquildimetil-fosfina, cuja estrutura é representada na Figura abaixo.

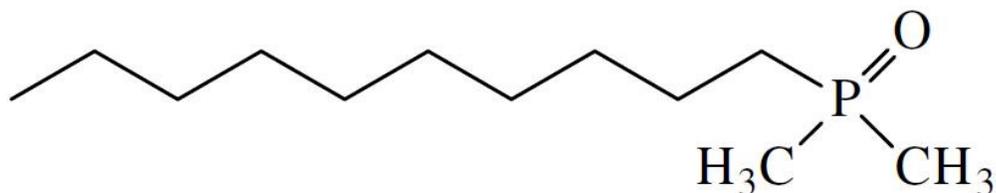


Figura IX.5 - Óxido de alquildimetil-fosfina, C₁₀DPO.

Tanto a SB 3-X quanto o C_nDPO são surfatantes que apresentam um momento de dipolo em seu grupo polar, já que as sulfobetaínas também são chamadas de surfatantes dipolares, o que pode explicar a concordância dos valores em $\Delta\Delta_{mic}H^{\theta}_{GP}$. Estes valores intermediários em comparação aos outros surfatantes podem ser atribuídos à interação dipolo- dipolo entre o grupo polar do surfatante e a água, e assim uma maior energia é necessária para haver a dessolvatação na formação de micelas.

No trabalho de Feitosa et al.⁽²⁸⁾, os valores de $\Delta_{mic}H^{\theta}$ para a série homóloga de surfatante catiônico C_nTAB foram tomados das referências^(88,89), cuja temperatura de estudo foi de 30 °C. São os surfatantes cuja contribuição proveniente do grupo polar menos contribui para a micelização, provavelmente ao fato dos contra- íons serem muito volumosos, já que os mesmos se localizam entre os grupos polares para minimizar a repulsão. Os surfatantes estudados por Tong et al.⁽²¹⁾ e o surfatante RABzMe₂Cl estudado por Shimizu et al.⁽¹⁸⁾ possuem em seu grupo polar grupos (–OH) que podem fazer ligações de hidrogênio entre si, o que contribui para a diminuição da repulsão entre os grupos polares carregados. Este tipo de ligação contribui com um termo exotérmico, que compensa em parte a dessolvatação das moléculas de água quando da micelização.

No estudo de Shimizu et al.⁽¹⁸⁾ foi considerado que as contribuições dos grupos (–CH₂–) e (–CH₃) são distintas na contribuição dos parâmetros termodinâmicos, sendo o termo (–CH₃) considerado juntamente com o grupo polar. Para a comparação com este estudo e os outros dados apresentados, foi recalculado o valor de $\Delta\Delta_{mic}H^{\theta}_{GP}$, considerando que a contribuição de ambos os grupos é a mesma. Isto foi feito com o intuito de separar as contribuições do grupo polar das contribuições provenientes da cadeia alquílica apolar, como também fora feito por Angarten⁽¹⁹⁾ em seu estudo.

Para a análise dos surfatante aniônicos, foram usados como referências os trabalhos de Király et al.⁽⁸⁴⁾ para o decilsulfato de sódio (SDeS), e de Johnson et al.⁽²²⁾ para o dodecilsulfato de sódio (SDS). Valores de $\Delta_{mic}H^\theta$ de série homóloga de surfatante aniônico não foram encontrados em um único estudo que utilizasse a calorimetria na obtenção de dados. O trabalho de Moroi et al.⁽⁹⁰⁾ utilizou-se de medidas de condutividade na determinação da *cmc* e da equação de van't Hoff para obtenção de $\Delta_{mic}H^\theta$. Apesar de apenas dois surfatantes, o valor encontrado por regressão linear é o mais baixo dentre os surfatantes. A diferença é atribuída também aos contra- íons que nesse caso são menos volumosos, ao contrário dos surfatantes catiônicos.

A disparidade entre as sulfobetaínas estudadas por Wang et al.⁽¹¹⁾ e as deste estudo deve-se ao fato de que no estudo daquele não há o valor de $\Delta_{mic}H^\theta$ para a SB 3-16. Assim, a regressão linear foi feita utilizando-se apenas 2 pontos. Comparando-se apenas a SB 3-12 e SB 3-14, os valores são próximos.

Os surfatantes C_nG_1 estudados por Angarten ⁽¹⁹⁾ possuem em seu grupo polar uma unidade glicosídica, capaz de fazer ligações de hidrogênio tanto com a água, quanto intermoleculares. Seu resultado está próximo do encontrado por Tong et al.⁽²¹⁾ e seu surfatante C_nDHAB , que possui dois grupos ($-OH$) também capazes de fazer o mesmo tipo de ligação.

O termo $\Delta T\Delta_{mic}S^\theta_{GP}$ é apenas positivo em baixas temperaturas (favorável à micelização), de 15 e 25 °C, e passa a ser negativo a partir de então com o aumento da temperatura. Isto pode ser atribuído uma vez mais à menor estruturação das moléculas de água que solvatam o grupo polar do surfatante em temperaturas mais elevadas, o que desfavorece a micelização. O ganho de graus de liberdade ao haver a liberação das moléculas de água dos grupos polares para o interior da solução já não é mais tão pronunciado.

Como mencionado anteriormente, há um Efeito de Compensação Entalpia x Entropia ^(85,87) que atua na série homóloga. Desta forma, enquanto o termo $\Delta\Delta_{mic}H^\theta_{GP}$ torna-se menos desfavorável à micelização, o termo $\Delta T\Delta_{mic}S^\theta_{GP}$ torna-se menos favorável. Por consequência, o termo $\Delta\Delta_{mic}G^\theta_{GP}$ praticamente não se altera, e permanece positivo em toda a faixa de temperatura. Assim, o processo de micelização possui uma contribuição não favorável por parte do grupo polar.

Tendo em conta que os parâmetros termodinâmicos referentes à transferência do grupo polar do surfatante do meio aquoso para a superfície da micela não são favoráveis a espontaneidade deste processo, e sabendo que a micelização é um processo espontâneo ($\Delta_{mic}G^\theta < zero$), deve-se analisar as contribuições da transferência dos grupos metilenos do meio aquoso para o interior hidrofóbico da micela, “ $\Delta\Delta_{mic}X^\theta_{CH_2}$.”

A Figura IX.6 apresenta as contribuições dos grupos $(-CH_2-)$ para as funções termodinâmicas de micelização.

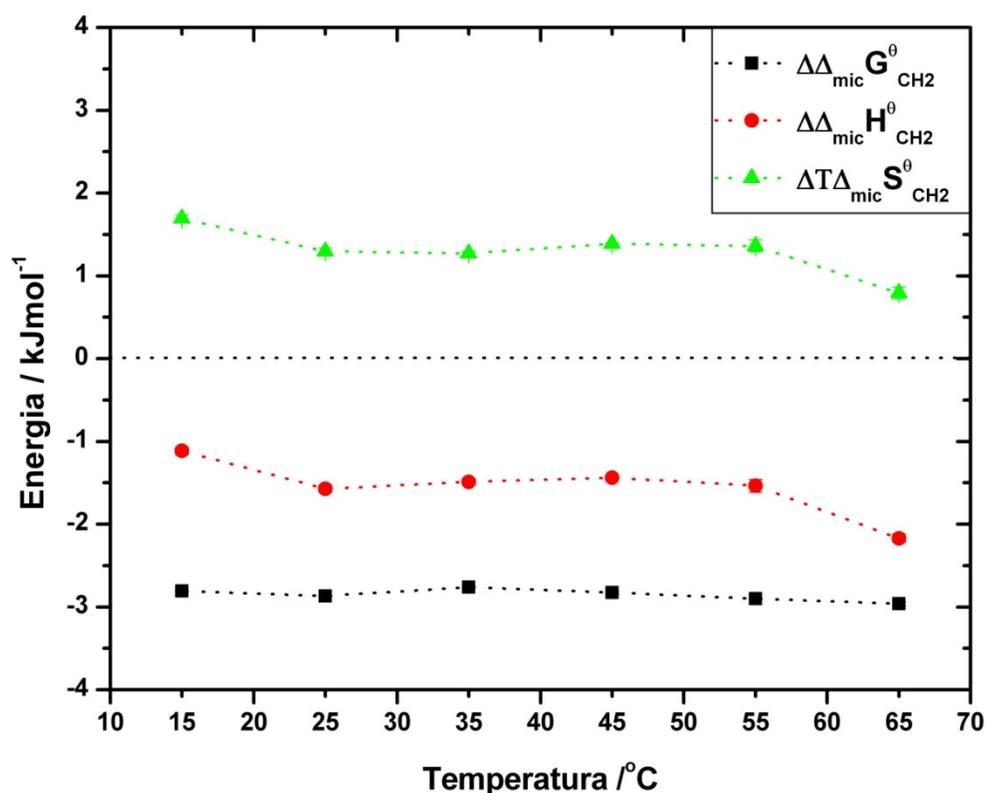


Figura IX.6 - Contribuição dos grupos metileno $(-CH_2-)$ da série homóloga para os parâmetros termodinâmicos $\Delta\Delta_{mic}G^\theta_{CH_2}$ (■), $\Delta\Delta_{mic}H^\theta_{CH_2}$ (●) e $\Delta T\Delta_{mic}S^\theta_{CH_2}$ (▲) na faixa de temperatura estudada.

Como mencionado para a contribuição do grupo polar do surfatante na micelização, o termo $\Delta\Delta_{mic}H^\theta_{CH_2}$ é um somatório de energias provenientes da dessolvatação das cadeias alquílicas, da energia de interação entre as cadeias alquílicas (por meio de forças de van de Waals), da energia de confinamento das cadeias ao interior da micela. A natureza

endotérmica das interações hidrofóbicas é compensada pela natureza exotérmica das ligações de hidrogênio feitas pelas moléculas de água liberadas para o interior da solução, tornando o termo entálpico negativo e favorecendo a micelização ⁽⁹¹⁾.

A contribuição do termo $\Delta T \Delta_{mic} S^{\theta}_{CH_2}$ é positiva para todo o intervalo estudado. Este termo está associado ao ganho de graus de liberdade pelas moléculas de água que deixam de solvatar as cadeias alquílicas. Mesmo o aumento da temperatura não acarreta em mudanças significativas no valor, sendo que apenas a 65 °C há um decréscimo. O aumento da energia térmica do sistema faz que as moléculas de água possuam uma maior energia cinética, capaz de assumirem conformações menos estáveis ao redor da cadeia alquílica, já que a formação de ligações de hidrogênio entre as mesmas é reduzida.

O termo $\Delta \Delta_{mic} G^{\theta}_{CH_2}$ corresponde à Energia Livre de Gibbs de transferência do grupo metileno do meio aquoso para o meio hidrofóbico, que se encontra no interior da micela.

Tal valor é negativo durante toda a faixa de temperatura estudada, quase não havendo variação em seu valor. Essa ausência de variação pode ser explicada pelo Efeito de Compensação Entalpia x Entropia ^(85,87). O valor médio obtido foi de **-2,9 ± 0,2** kJmol⁻¹.

Uma série de outros estudos na determinação de coeficientes de partição de transferência de uma série homóloga de compostos orgânicos da água para um meio hidrofóbico também obteve a valores semelhantes a este de **-3,0** kJmol⁻¹. Estes estudos foram feitos por Angarten ⁽¹⁹⁾ para a micelização de alquilglicosídeos; Beezer et al. ⁽⁸⁰⁾, da transferência de fenóis da água para heptano; Shimizu et al. ⁽¹⁸⁾ para a micelização de surfatantes catiônicos; Loh ⁽⁹²⁾ da transferência de fenóis para o interior de micelas e solventes apolares; e diversos estudos feitos por Corkill e colaboradores, da micelização de surfatantes não- iônicos ^(78,93-95) e iônicos ⁽⁹⁶⁾.

INTERAÇÃO ENTRE SULFOBETAÍNAS E POLÍMEROS

Interações entre SB 3-12 e Polímeros.

X. Interações entre SB 3-12 e os polímeros PEO e PPO.

Os resultados referentes ao estudo para avaliar o comportamento da sulfobetaina SB 3-12 em presença dos polímeros PEO e PPO a 25 °C são apresentados a seguir, na Figura X.1

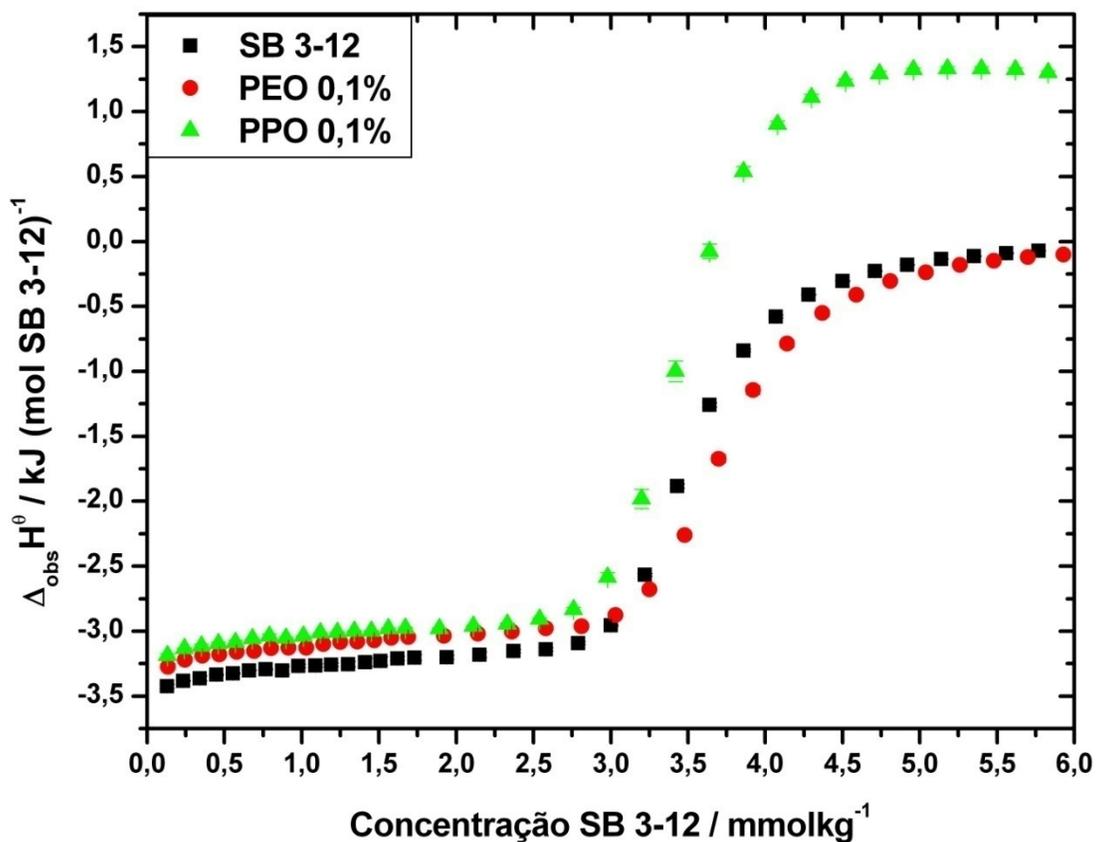


Figura X.1 - Curvas de titulação calorimétrica obtidas a 25 °C de SB 3-12 em água (■) e em soluções de PEO 0,1% (●) e PPO 0,1% (▲).

Nota-se que as curvas de titulação calorimétrica de SB 3-12 possuem um mesmo perfil, tanto em solução aquosa, quanto em soluções poliméricas. Em baixas concentrações, o valor de $\Delta_{obs}H^\theta$ pouco depende da concentração de surfatante adicionado, até aproximadamente a concentração de 2,50 mmolkg⁻¹, na qual há um aumento brusco nos valores de entalpia. Os valores passam a ser menos negativos a cada injeção na faixa entre 2,50 e 4,25 mmolkg⁻¹, e apresentam pequenas variações ao fim da titulação, com valores próximos de zero.

Tanto para o PEO quanto para o PPO, os valores de $\Delta_{obs}H^\theta$ na região inicial do gráfico são ligeiramente mais endotérmicos do que o valor para a titulação da SB 3-12 em água. Esta diferença é atribuída a interações entre as cadeias alquílicas da sulfobetaína e as regiões hidrofóbicas dos polímeros^(53,54). No entanto, é importante ressaltar que esta interação não está associada a uma agregação de unímeros nas cadeias poliméricas, que seria vista por uma mudança abrupta nos valores de entalpia das curvas na presença de polímero em baixas concentrações do surfatante. Assim, nenhum destes polímeros favorece a micelização da SB 3-12 em concentrações abaixo de seu valor de *cmc*, o que seria indicativo de uma *cac*.

Foram determinados também os valores da primeira derivada de ambas as curvas de titulação em presença de PEO e PPO. Não há disparidade relevante entre os valores obtidos, estando ambos na faixa de erro experimental, de $\pm 0,02$ mmolkg⁻¹.

A maior diferença encontrada está na faixa de concentração a partir da *cmc* para a titulação de SB 3-12 em PPO, que é um polímero mais hidrofóbico que o PEO. Os valores de $\Delta_{obs}H^\theta$ passam a ser positivos na concentração de 3,90 mmolkg⁻¹, havendo uma diferença de 1,40 kJmol⁻¹ entre as curvas (▲) e (■). Esta contribuição endotérmica é atribuída tanto à desidratação das unidades PO quanto sua incorporação nas micelas formadas. Entretanto, não há como discriminar estas contribuições energéticas. Diversos estudos feitos entre surfatantes iônicos e polímeros não- iônicos^(30,53,55,59,68,70,71,97) apresentam um comportamento semelhante ao observado aqui. Contudo, a interação observada em tais estudos é mais energética e ocorre em concentrações menores de surfatante, atribuída à formação de agregados micelares.

XI. Interações entre SB 3-12 e o polímero PAA.

O poli (ácido acrílico), PAA, é um polieletrólito fraco, uma vez que seu grau de dissociação varia em função do pH em soluções aquosas. Em faixas de pH ácido é considerado um “doador de ligações de hidrogênio”⁽⁹⁸⁾. Esta característica o faz muito usado na construção de filmes finos e revestimentos⁽⁹⁸⁻¹⁰⁰⁾, complexação com outros polímeros⁽¹⁰¹⁾ e vesículas⁽¹⁰²⁾. Tendo isso em mente, experimentos foram feitos alterando o pH do PAA, de ácido até básico, a fim de analisar sua interação com as sulfobetaínas.

O monômero do PAA é o ácido acrílico, de $MM = 72,06 \text{ g mol}^{-1}$, que possui um valor de $pKa = 4,75$ ⁽¹⁰³⁾. Já o poli (ácido acrílico) não possui apenas um valor, mas apresenta uma faixa de pKa que é dependente de seu tamanho⁽¹⁰³⁾. O valor de pKa no ponto em que há ionização de 50% dos grupos carboxílicos é de $5,98$ ⁽¹⁰³⁾, quando há um aumento da massa molar do polímero para um valor de $M_w = 1.800 \text{ g mol}^{-1}$. A Figura XI.1 ilustra a obtenção de valores de pKa para PAA de diferentes massas molares.

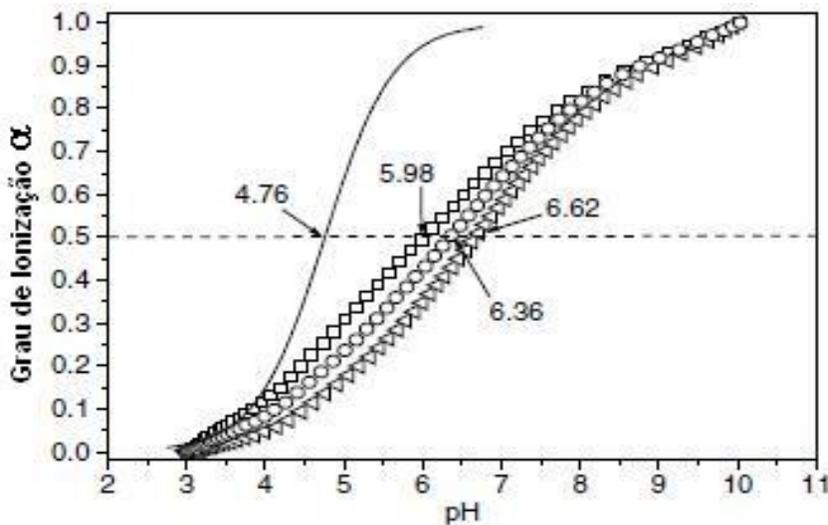


Figura XI.1 – Gráfico de grau de ionização α em função do pH para o ácido acrílico (-) e para o PAA de diferentes massas molares.

$M_w = 1.800 \text{ g mol}^{-1}$ (\square); $M_w = 5.000 \text{ g mol}^{-1}$ (\circ); $M_w = 50.000 \text{ g mol}^{-1}$ (\blacktriangle) (adaptado da Referência 103).

Em valores de $pK_a < 5,98$, os grupos carboxílicos (em sua maioria) estão em sua forma não- ionizada ($-COOH$), e uma pequena parte está em sua forma ionizada ($-COO^-$). Portanto, quanto menor for o pH da solução polimérica mais ligações de hidrogênio intermoleculares podem ser formadas, fazendo o polímero assumir uma forma globular. Esta forma maximiza suas interações intermoleculares e reduz seu contato com a água.

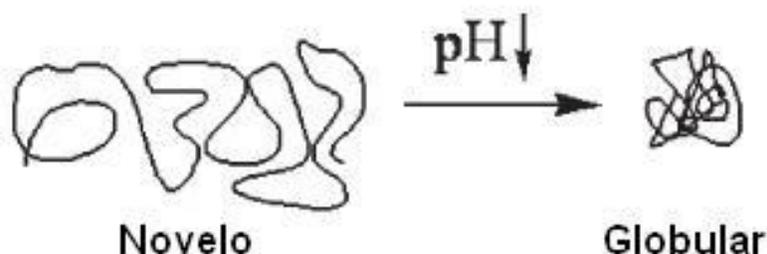


Figura XI.2 - Conformação adotada pelas cadeias de PAA com a diminuição do pH (adaptado da Referência 98).

Para a análise de sua interação na forma não-iônica, foi preparada uma solução em um valor de pH o menor possível. O valor de pH escolhido foi de 3,2, uma vez que soluções em pH menores do que 3,0 podem danificar a cela calorimétrica. A solução de PAA 0,1% de $M_w = 2.000 \text{ gmol}^{-1}$ ao ser preparada apresentou um valor de pH = 2,8, sendo então adicionada solução de NaOH $0,1 \text{ molL}^{-1}$, até atingir o valor desejado.

A Figura XI.3 apresenta a curva de titulação calorimétrica a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, da interação entre a SB 3-12 e o polímero PAA, em pH = 3,2.

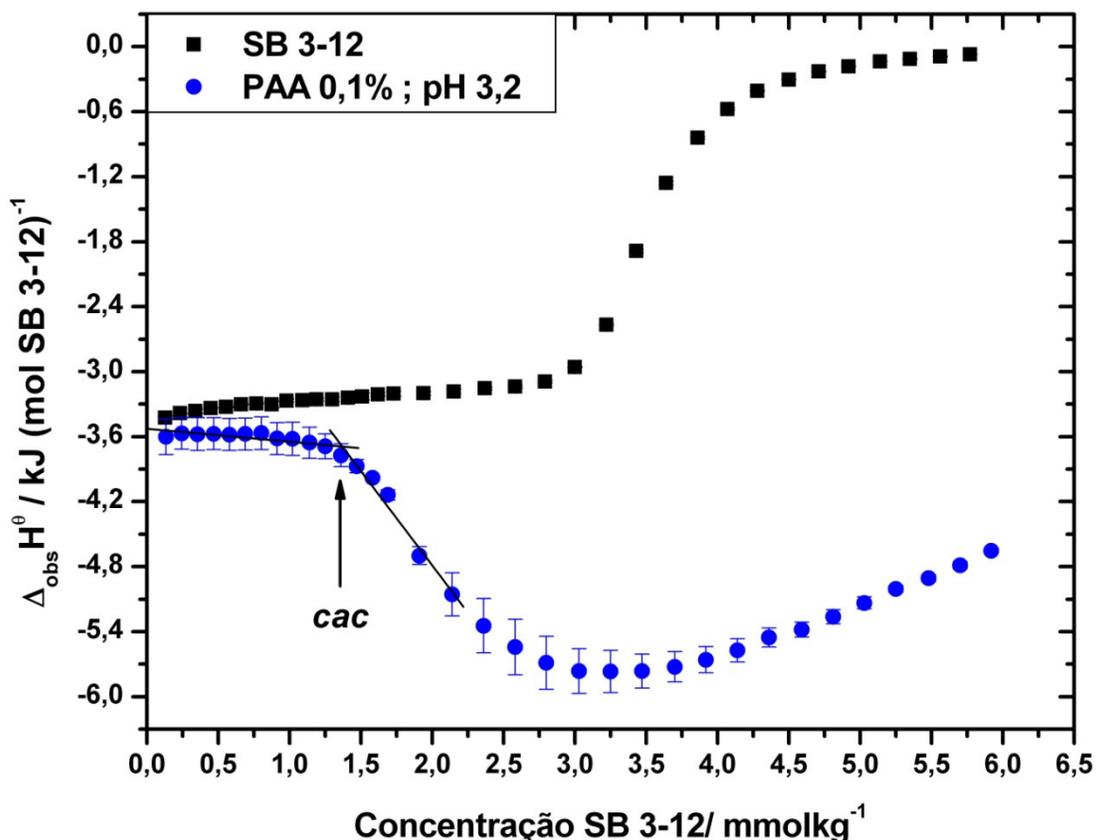


Figura XI.3 - Curvas de titulação calorimétrica obtidas a 25 °C de SB 3-12 em água (■), e em solução de PAA 0,1% (●), em pH = 3,2. Destaque para a *cac* apontada no gráfico por uma seta.

O perfil da curva de titulação de SB 3-12 em solução de PAA 0,1% é muito diferente dos outros polímeros não- iônicos estudados. Durante toda a faixa de concentração, a curva apresenta valores de $\Delta_{obs} H^\theta$ mais negativos do que a curva de diluição em água. Em torno de 1,50 mmol kg^{-1} , tem-se o início de uma queda para valores mais negativos, atingindo um valor de -5,70 kJ mol^{-1} , e depois começa a subir novamente. A essa queda abrupta é atribuído o início da formação de agregados micelares na cadeia polimérica, indicando a presença de uma *cac*, apontada por uma seta no gráfico.

A intensidade de interação do complexo formado pode ser medida através da Energia Livre de Gibbs para a interação polímero- surfatante ⁽⁷¹⁾, obtida pela *Equação 15*.

$$\Delta G_{PS} = RT \ln \left(\frac{cac}{cmc} \right)$$

Equação 15

ΔG_{PS} = energia livre de Gibbs de interação do complexo.

Quanto mais negativo o valor obtido, mais intensa será a interação polímero-surfatante, e mais favorecida será a formação do complexo. Este valor também reflete a hidrofobicidade do agregado micelar formado na cadeia polimérica. O valor obtido é $-2,30 \pm 0,20 \text{ kJmol}^{-1}$.

Apesar das interações entre as cadeias alquílicas e as cadeias poliméricas possuírem um caráter endotérmico, o que se nota é que algum outro tipo de interação de caráter exotérmico supera a energética das interações hidrofóbicas. Como mencionado anteriormente, o PAA neste pH possui a capacidade de fazer ligações de hidrogênio entre cadeias poliméricas e outras estruturas como o PVP⁽¹⁰⁰⁾ e PEO⁽¹⁰¹⁾.

Uma primeira explicação seria que os grupos carboxílicos protonados ($-COOH$) façam ligações de hidrogênio com os grupos sulfonatos ($-SO_3^-$) presentes no grupo polar da sulfobetaina. Este tipo de interação auxilia os unímeros de surfatante a se agregarem nas cadeias, formando agregados micelares. Quanto mais surfatante adicionado, mais agregados são formados, e o número de sítios disponíveis vai diminuindo, o que é visto pela diminuição dos valores de $\Delta_{obs}H^\theta$ com o aumento da concentração.

Neste experimento não ocorre a saturação das cadeias poliméricas, já que a curva de titulação em polímero continua tornando-se cada vez menos exotérmica, sem chegar a se encontrar com a curva de diluição da sulfobetaina. A concentração de polímero é maior neste estudo, o que explica o porquê de não ter ocorrido atingido a concentração de saturação C_2 na faixa de concentração estudada, pois mais sítios estão disponíveis para a formação de agregados.

Outra explicação é dada no estudo feito por Wang e colaboradores⁽⁷²⁾. Foi observado que o surfatante catiônico brometo de dodeciltrimetilamônio, DTAB, interage com o PAA por meio de interações hidrofóbicas. As cadeias poliméricas com grupos carboxílicos protonados assumem conformações mais compactas de formato globular, pois há a possibilidade da formação de ligações de hidrogênio intermoleculares. Ao assumir esta conformação, suas

interações intermoleculares são maximizadas, enquanto as interações com a água são reduzidas, e assim domínios hidrofóbicos são formados em solução. A presença desses domínios hidrofóbicos favorece a formação de agregados micelares em torno das cadeias poliméricas, que por possuírem carga tornam o PAA menos hidrofóbico, o que leva a uma expansão das cadeias. Esta expansão possibilita a formação de ligações de hidrogênio com outras cadeias. A esta máxima interação intermolecular é atribuído o mínimo do pico exotérmico, no qual ocorre a precipitação do complexo.

Com o aumento da concentração de surfatante no meio, novos agregados são formados, e a repulsão eletrostática sentida pelos mesmos faz as cadeias se desenrolarem e se afastarem, enfraquecendo as ligações de hidrogênio. Neste ponto a concentração de saturação chamada C_2 é atingida, e o complexo se redissolve. A Figura XI.4 ilustra o processo.

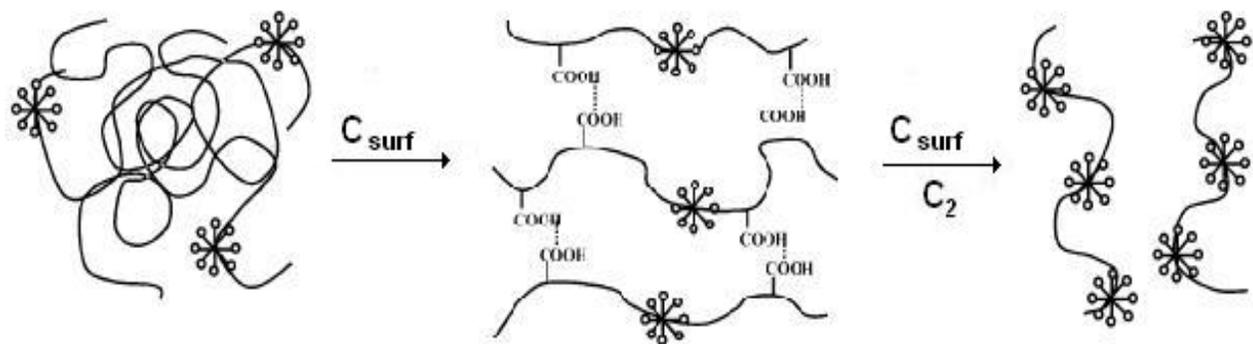


Figura XI.4 - Representação esquemática da associação de surfatantes às cadeias poliméricas de PAA (adaptado da Referência 72).

Uma estimativa pode ser feita em qual valor seria atingida a concentração de saturação C_2 , usando a seguinte Equação:

$$\frac{(C_2 - cac)}{C_{mon\u00f4mero}} = n \quad \text{Equa\u00e7\u00e3o 16}$$

C_2 = concentração de saturação;

cac = concentração de agregação crítica;

$C_{monômero}$ = concentração de monômeros de polímero na cela de reação.

n = número de mols de surfatante ligados por número de mols de monômero de polímero.

Assumindo que o valor de n seja de no máximo 1, uma vez que os estudos de da Silva et al.⁽⁵⁵⁾ e Loh et al.⁽⁷¹⁾ não apresentam valores obtidos maiores do que este, tem-se que o valor de C_2 seria em torno de $15,3 \text{ mmolkg}^{-1}$. Este valor de concentração é aproximadamente 2,5 vezes a concentração do último ponto medido nos experimentos da Figura XI.3.

Apesar dos agregados micelares da SB 3-12 formados não possuírem uma carga líquida, estes conferem também certa hidrofiliçidade às cadeias, que vão se expandindo. Há um aumento no volume ocupado pelos agregados, que auxilia na abertura das cadeias poliméricas, o que enfraquece as ligações de hidrogênio formadas. Esta continua abertura é vista pelos valores de $\Delta_{obs}H^\theta$ que vão se tornando cada vez menores.

A diferença entre este estudo e o feito por Wang está na carga do surfatante, e principalmente na massa molar do polímero ($M_w = 64.900 \text{ g mol}^{-1}$), um valor muito maior do que o do presente estudo ($M_w = 2.000 \text{ g mol}^{-1}$). No entanto, Hao et al.⁽¹⁰¹⁾ menciona em seu trabalho que estudos mostram ser possível a formação de ligações de hidrogênio em soluções de PEO e PAA mesmo em valores muito menores de massa molar.

XII. Interações entre SB 3-12 e o polieletrólito catiônico PDADMAC

Os resultados referentes ao estudo para avaliar o comportamento da sulfobetaina SB 3-12 em presença do polieletrólito PDADMAC a 25 °C são apresentados a seguir, na Figura XII.1.

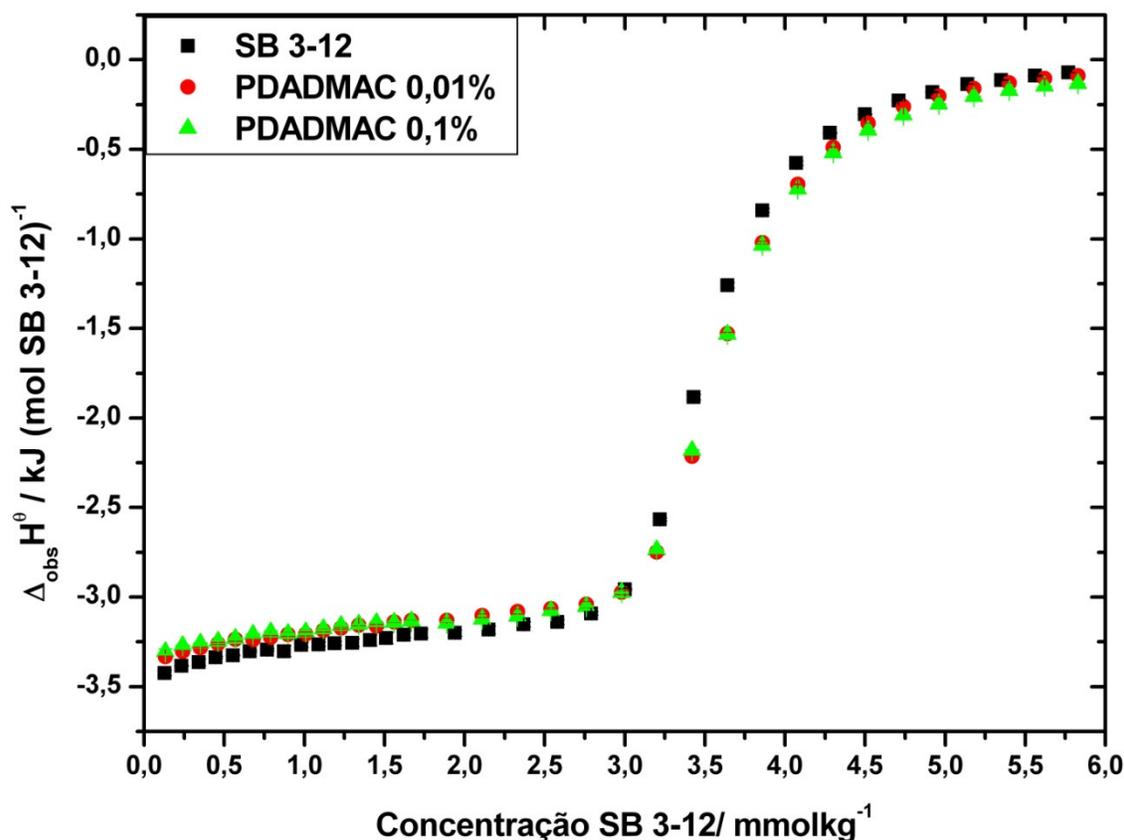


Figura XII.1 - Curvas de titulação calorimétrica obtidas a 25 °C de SB 3-12 em água (■) e em soluções de PDADMAC 0,01% (●) e 0,1% (▲).

O comportamento das curvas de titulação de SB 3-12 tanto em água quanto em solução de polieletrólito é o mesmo, por toda a faixa de concentração estudada. Há uma pequena diferença de $\Delta_{obs}H^{\theta}$ em concentrações mais baixas para as soluções de polieletrólitos, com valores um pouco mais endotérmicos. A diferença é atribuída à interação hidrofóbica entre as cadeias alquílicas da sulfobetaina e as cadeias do polieletrólito ^(53,54). No

entanto, esta diferença é menor do que a observada no estudo de interação entre a SB 3-12 e os polímeros PEO e PPO, que não possuem carga elétrica.

Foi calculado o valor da primeira derivada para as curvas de SB 3-12 em presença de PDADMAC, e o valor de *cmc* encontrado foi de $3,43 \text{ mmolkg}^{-1}$, dentro da faixa de erro para a titulação em água. Deste modo, é possível afirmar que a presença de polieletrólito catiônico não interfere na micelização da sulfobetaína. A presença de uma carga positiva no polieletrólito poderia ser atraída pela carga negativa presente no grupo polar da sulfobetaína, o que poderia ser indicado pela presença de uma *cac*. No entanto, a sobreposição das curvas de titulação indica que não há tal interação.

Esta constatação não está de acordo com o estudo feito por Merchán et al.⁽³⁸⁾, o qual utilizou a sulfobetaína 3-[(cholamidopropil)-dimetilamônio]-1-propanosulfonato, CHAPS.

Esta sulfobetaína apresenta uma cadeia alquílica muito maior e mais hidrofóbica do que a SB 3-12, mas possui a mesma estrutura em seu grupo polar. Merchán e colaboradores encontraram valores de concentração de micelização da CHAPS em presença do PDADMAC de $1,3 \text{ mmolL}^{-1}$, sendo tal valor atribuído a *cac*, independente da concentração de polieletrólito utilizado (Figura XII.2). Este ponto foi destacado na Figura para facilitar a visualização.

Há presente em concentrações baixas de CHAPS um desvio em cada uma das curvas em presença de polieletrólito, que foram marcadas no gráfico por setas com o símbolo “?”, pois não foram mencionados em momento algum estes valores. Estes pontos poderiam também ser atribuídos a valores de *cac*, já que se situam em concentrações de surfatante muito menores do que o valor atribuído à *cmc*. Mesmo o ponto tomado com sendo a *cac* não possui um desvio tão pronunciado como estes aqui citados.

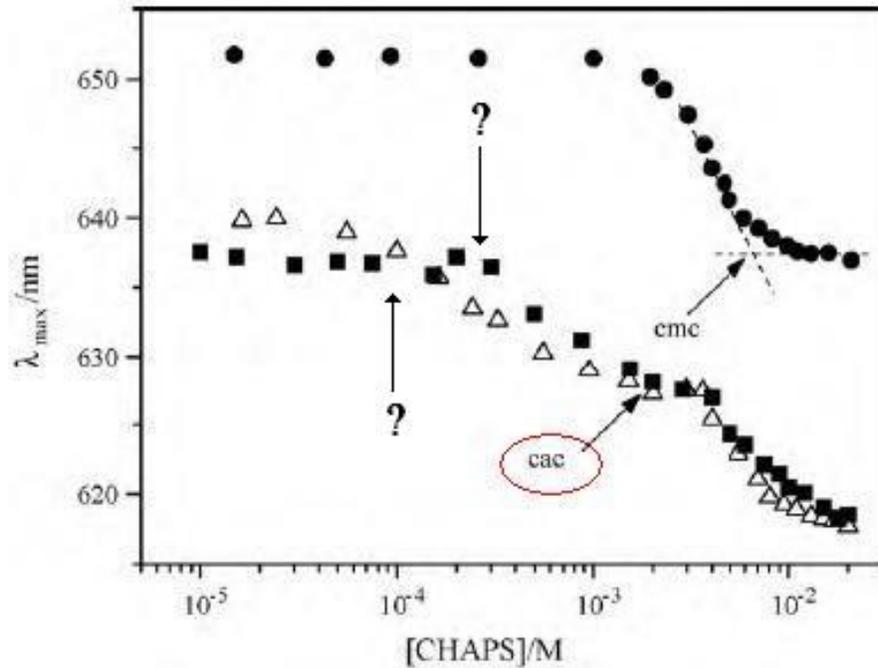


Figura XII.2 - Efeito da CHAPS na posição do máximo do espectro de fluorescência de vermelho Nilo. Solução de CHAPS em água (●), e em solução de PDAMAC 0,2% (■) e 0,5% (▲), a 25 °C. Destaque para a *cac* (adaptado da Referência 38).

Em seu trabalho, os pesquisadores atribuem esta formação de agregados a interações eletrostáticas entre o grupo sulfonato ($-SO_3^-$) da sulfobetaina e o grupo amônio (RN^+Me_2) do polieletrólito, além da estrutura mais hidrofóbica da cadeia alquílica do surfatante ser mais hidrofóbica, resultando em interações mais específicas.

É importante ressaltar que, além da estrutura dos surfatantes zwitteriônicos utilizados, as técnicas utilizadas neste estudo e no de Merchán et al. são distintas; neste foi utilizada a calorimetria, e naquele foi utilizada a fluorescência, utilizando vermelho Nilo como sonda, devido a sensibilidade à mudanças na polaridade do solvente.

Mesmo assim, técnicas distintas podem ser usadas complementarmente na compreensão de processos os quais possam ser detectados pelas mesmas, como nos estudos de interação surfatante- polímeros feitos por Courdec- Azouani et al.⁽¹⁰⁴⁾, Griffiths et al.⁽⁸⁾, Bloor et al.^(23,105), Li et al.⁽⁶⁵⁾, nos quais técnicas distintas são utilizadas para um mesmo sistema. Portanto, o suposto desacordo deste trabalho e o de Merchán et al. pode estar muito mais relacionado com o tipo de estrutura química do surfatante, e por consequência as interações surfatante- polieletrólito, do que com a técnica em si.

XIII. Interações entre SB 3-12 e o polieletrólito aniônico poli (acrilato de sódio), PA, em pH alto.

Como dito anteriormente, o poli (ácido acrílico) é um polieletrólito fraco em solução aquosa, já que seu grau de dissociação varia em função do pH. Desta forma, é possível utilizá-lo tanto como um polímero não- iônico (na forma ácida), quanto um polieletrólito (na forma básica). Para analisar sua interação na forma iônica, uma solução de PA foi preparada em duas faixas de pH, respectivamente 7,5 e 11,7. As soluções inicialmente ácidas foram tituladas com NaOH 0,1 molL⁻¹, até que o valor atingido fosse o desejado. Tomando-se o valor de $pK_a = 5,98$ para o PAA, um valor de pH = 7,5, o grau de ionização α está em torno de 70%, de acordo com a Figura XI.1 para o polímero de $M_w = 1.800 \text{ gmol}^{-1}$. Isto significa que há apenas 30% de grupos carboxílicos ($-COOH$) na forma ácida. Já na faixa de pH = 11,7 praticamente todos os grupos carboxílicos encontram-se em sua forma ionizada, chamado agora de poli (acrilato de sódio).

A Figura XIII.1 apresenta a curva de titulação calorimétrica, a 25 °C, da interação entre a SB 3-12 e o polieletrólito PA em ambos os valores de pH.

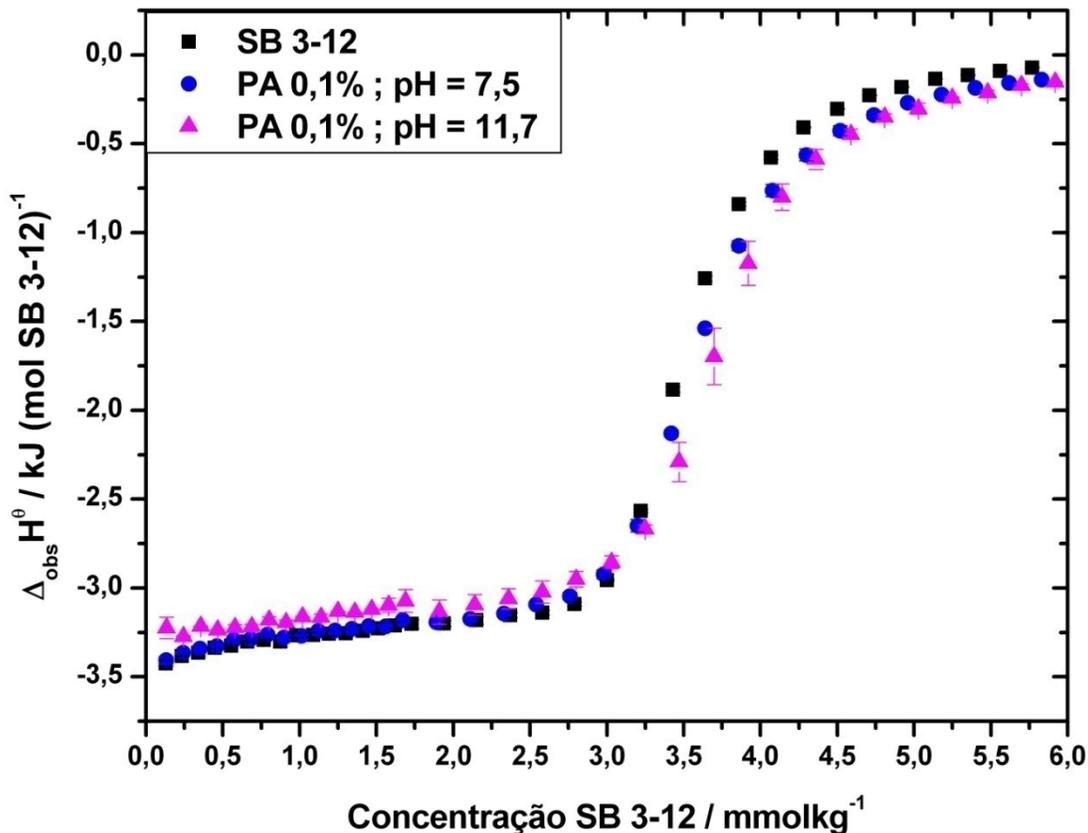


Figura XIII.1 - Curvas de titulação calorimétrica obtidas a 25 °C de SB 3-12 em água (■), e em solução de poli (acrilato de sódio) PA 0,1% em pH = 7,5 (●), em pH = 11,7 (▲).

As curvas de titulação de SB 3-12 em solução de PA em meio básico são semelhantes à curva de titulação em solução aquosa.

Para a solução em pH = 7,5 (●) há uma sobreposição das curvas até a concentração de 3,0 mmol kg⁻¹. Os valores a partir daí são um pouco mais exotérmicos do que a curva de diluição de SB 3-12 (■), até o fim da faixa de concentração estudada. Pelo método da primeira derivada, não há variação no valor de 3,4 ± 0,1 mmol kg⁻¹ para a *cmc*.

Para a solução em pH = 11,7 (▲) há uma pequena diferença nos valores de $\Delta_{obs}H^\theta$ em baixas concentrações, sendo o valor menos negativo. A partir da região de *cmc* em diante, os valores de $\Delta_{obs}H^\theta$ são um pouco menores em comparação aos valores da solução em pH = 7,5.

Como no estudo feito com polieletrólito catiônico, o comportamento da sulfobetaína SB 3-12 em presença de polieletrólito aniônico PA não se altera, independente do pH da solução

de polieletrólito. Tal resultado está de acordo com o estudo feito por Ribera et al.⁽³⁷⁾, que também utilizou uma SB 3-12, a qual chamou de “DPS”, cuja sigla refere-se a 3- (dimetil dodecilamônio) propanosulfonato. Em seu trabalho, a interação entre surfatante e polieletrólito foi averiguada por tensão superficial, na temperatura de 25 °C (Figura XIII.2).

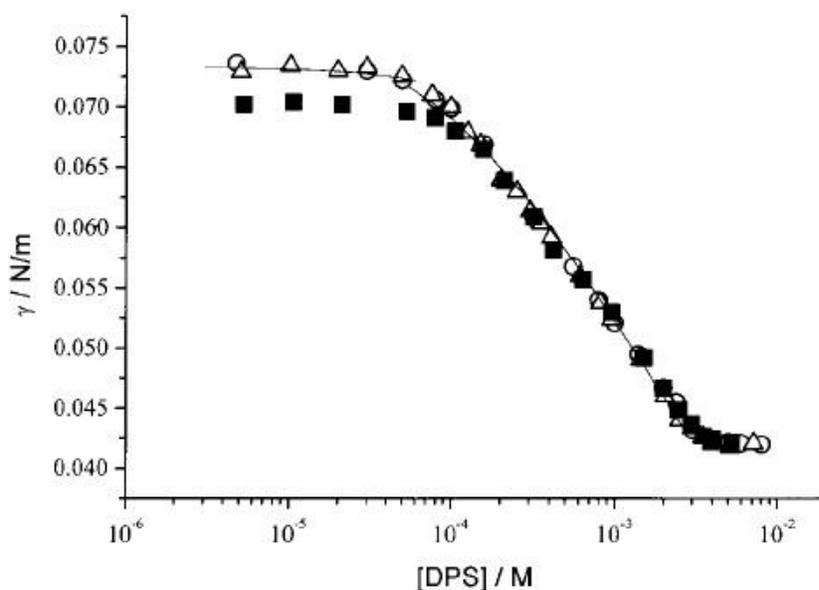


Figura XIII.2 - Medidas de tensão superficial para DPS em água (O) e em solução de poli (acrilato de sódio) PA 0,05% (Δ) e PVP 0,05% (■), a 25 °C (adaptado da referência 37).

Em seu trabalho, o pH da solução de PA estava em 9,5, um valor intermediário ao estudado aqui, além de apresentar um valor de $M_w = 20.000 \text{ gmol}^{-1}$. Apesar da interação eletrostática entre as cadeias do polieletrólito e o grupo polar do surfatante, Ribera e colaboradores atribuem a “não interação” à presença de grupos carboxílicos protonados presentes em solução. Contudo, os estudos feitos com PAA em sua forma não-iônica no presente trabalho mostram haver interação entre surfatante- polieletrólito possivelmente devido à formação de ligações de hidrogênio “doadas” pelo PAA e “aceitas” pela SB 3-12, ou devido à formação de ligações de hidrogênio intermoleculares no PAA, o que induziria a formação de agregados micelares em torno de sua cadeia ⁽⁷²⁾.

Os resultados obtidos para os polieletrólitos catiônicos e aniônicos mostram que apenas a presença de carga oposta a uma das cargas desta sulfobetaína não é suficiente

para haver interação. Deve haver então algum outro fator, neste caso estrutural, necessário para que haja a indução da formação de agregados micelares na cadeia do polieletrólito. Para tanto, foi feito um estudo com outro polieletrólito aniônico, o poli (4- estireno sulfonato de sódio), PSS, que possui um grupo hidrofóbico em sua cadeia. O estudo de Ribera et al.⁽³⁷⁾ também utilizou este polieletrólito em seu estudo, confirmando a interação entre polieletrólito e surfatante zwitteriônico, que será mostrado na próxima seção.

XIV. Interações entre SB 3-12 e o polieletrólito aniônico PSS

Dentre os polieletrólitos estudados, o PSS apresentou um comportamento distinto. A Figura XIV.1 apresenta a curva de titulação calorimétrica a 25 °C, da interação entre a SB 3-12 e o polieletrólito PSS em água, sem controle de pH.

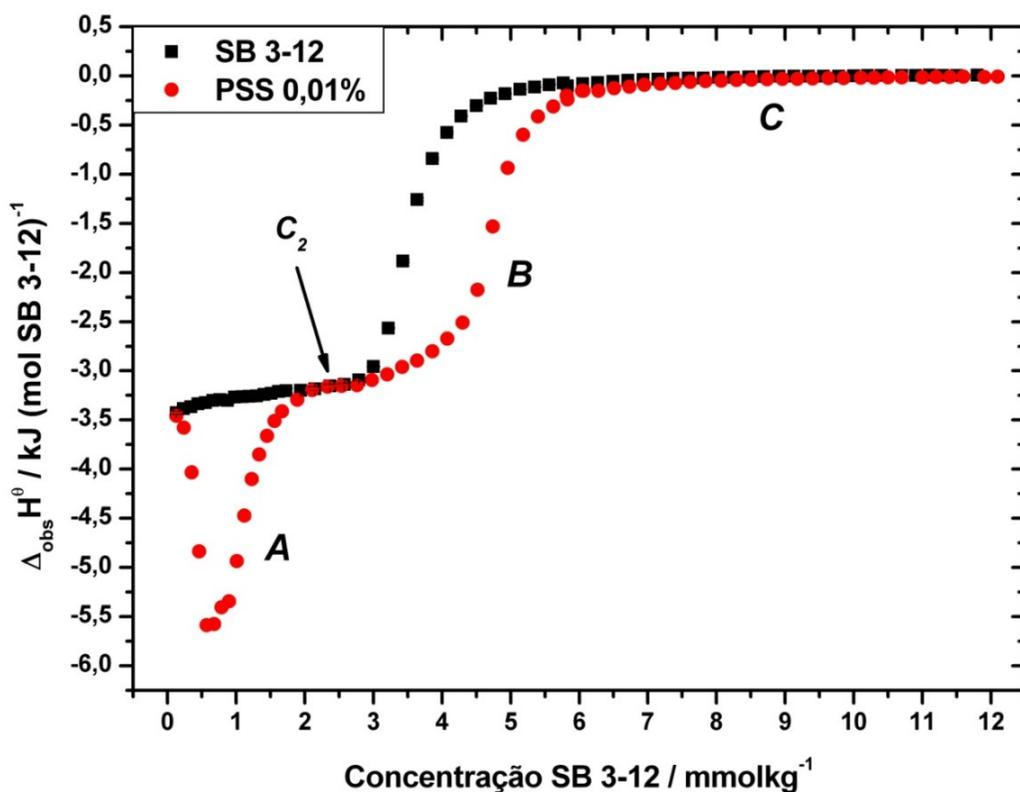


Figura XIV.1 - Curvas de titulação calorimétrica obtidas a 25 °C de SB 3-12 em água (■), e em solução de PSS 0,01% (●). Destaque para a C_2 apontada no gráfico por uma seta.

A curva de titulação apresenta três regiões distintas, denominadas **A**, **B** e **C**, representadas na Figura XIV.1 para facilitar a visualização.

A região **A** consiste de um pico exotérmico em baixas concentrações de surfatante, na faixa de zero a aproximadamente $2,1 \text{ mmolkg}^{-1}$. A região **B** vem logo em seguida, consistindo de uma diminuição de valores de $\Delta_{obs}H^\theta$ em função da concentração, na faixa de $2,1$ a $8,0 \text{ mmolkg}^{-1}$. A região **C** tem início a partir de $8,0 \text{ mmolkg}^{-1}$, em que os valores de entalpia agora são muito próximos a zero. Há uma semelhança de comportamento entre as regiões **B** e **C** com a curva de titulação da SB 3-12 em água, como se a curva (•) fosse a curva (■) apenas deslocada para faixas de concentração maiores.

Cada região será explicada em detalhes a seguir.

- *Região A – formação de complexo surfatante- polieletrólito, início da agregação (cac).*

A Figura XIV.2 a seguir é um “zoom” feito da região **A**. Como a curva de titulação de SB 3-12 em PSS já se inicia em uma queda, um novo experimento foi feito utilizando uma concentração de SB 3-12 em $1/10$ da concentração inicial presente na seringa. A solução inicial da seringa agora em torno de $3,15 \text{ mmolkg}^{-1}$ não apresenta micelas, e sim apenas unímeros em solução. Isto não é um problema, já que a indução da agregação de surfatantes em presença de polieletrólitos se dá em concentrações abaixo da *cmc*.

Deste modo foi possível analisar com uma maior precisão qual valor de concentração pode ser atribuído à *cac*. Os valores de $\Delta_{obs}H^\theta$ são distintos porque o estado inicial agora é diferente, pois há apenas a diluição de unímeros em solução, e não mais a quebra de micelas em unímeros como nos experimentos anteriores.

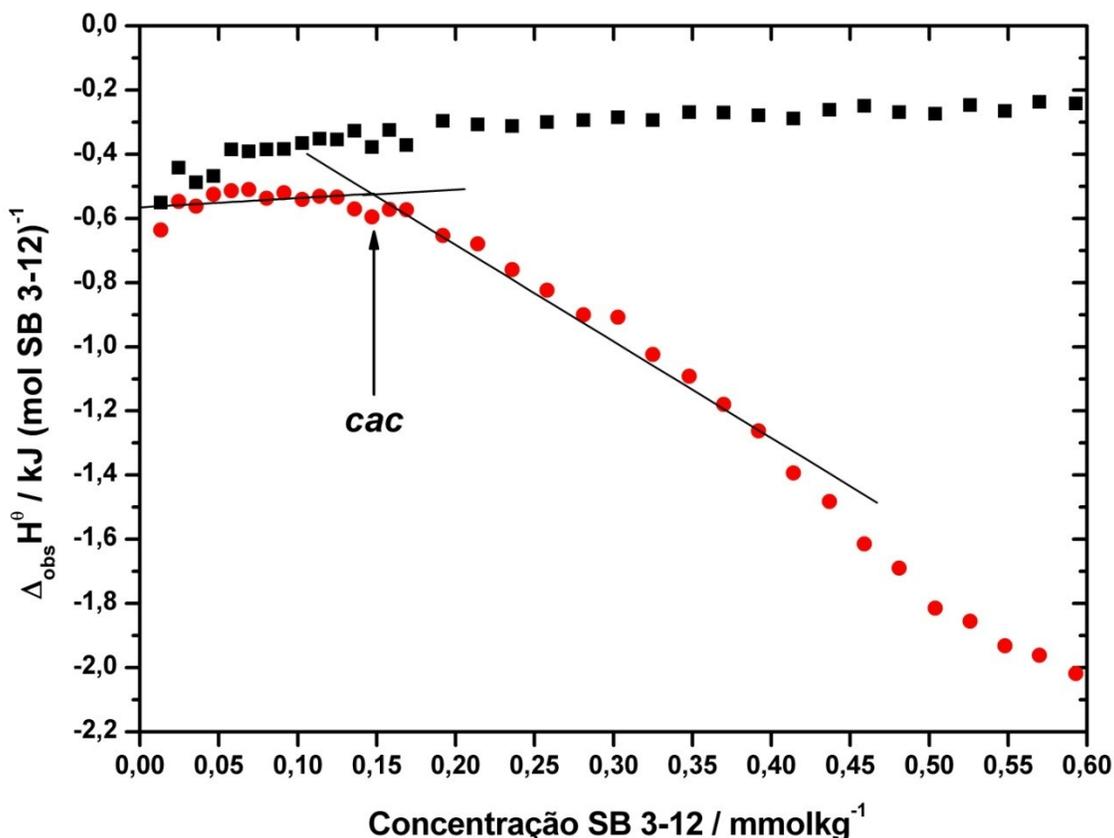


Figura XIV.2 - Obtenção do valor da *cac* na região A. Curvas de titulação de SB 3-12 em água (■), e em solução de PSS 0,01% (●).

O valor da *cac* foi tomado no ponto em que o valor de $\Delta_{obs}H^\theta$ começa a mudar, tornando-se mais negativo, indicado por uma seta no gráfico. Este valor foi tomado como o ponto de encontro das retas, como indicado na Figura acima. A concentração nesse ponto é de $0,147 \text{ mmol kg}^{-1}$, um pouco mais alta do que o primeiro ponto obtido na Figura XIV.1, de $0,132 \text{ mmol kg}^{-1}$. Este valor tão baixo indica que há uma interação cooperativa muito favorável entre a SB 3-12 e o PSS.

Utilizando a *Equação 15* para verificar a intensidade de interação do complexo formado obteve-se um valor de $\Delta G_{PS} = -8,2 \pm 0,2 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Estudos feitos anteriormente em que se verificou a interação entre sulfobetaínas e PSS encontraram valores distintos de *cac*.

No trabalho de Ribera et al.⁽³⁷⁾ a interação entre surfatante e polieletrólito foi averiguada por tensão superficial, e o valor de *cac* obtido foi de $0,67 \text{ mmol L}^{-1}$, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figura XIV.3). No

gráfico, esta concentração recebe a nomenclatura de “ T_1 ” presente na primeira “quebra” da curva (■), e está destacada para facilitar a visualização.

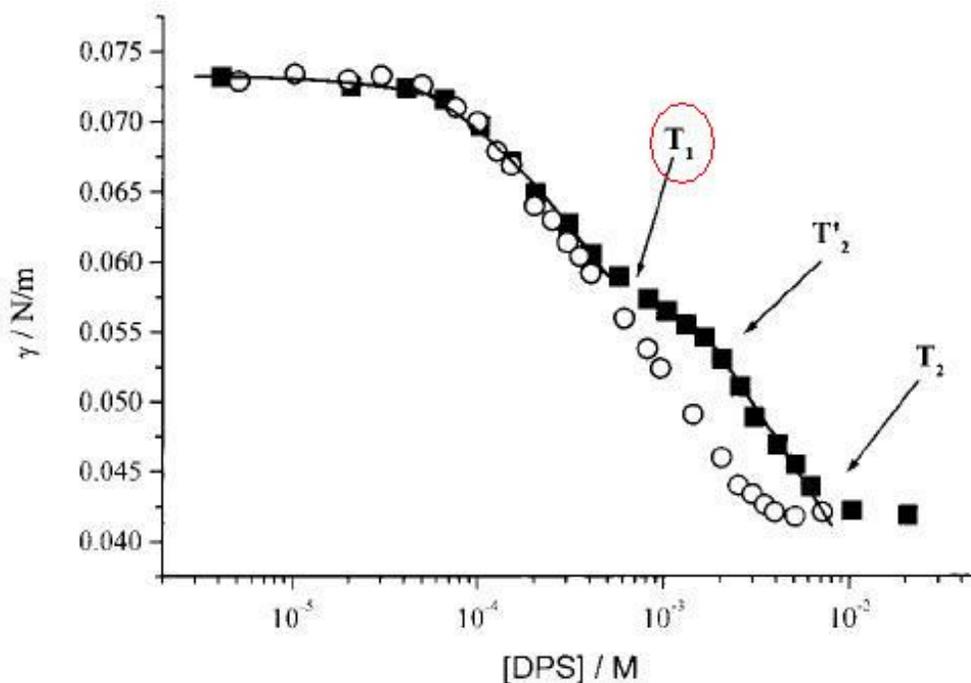


Figura XIV.3 – Medidas de tensão superficial para DPS em água (O) e em solução de PSS 0,05% (■), a 25 °C. O ponto referente à *cac* é indicado por T_1 no gráfico. (Adaptado da referência 37).

Merchán et al.⁽³⁸⁾ utilizou-se de fluorescência, usando o vermelho Nilo como sonda em seu trabalho, e o surfatante foi a sulfobetaína 3-[(cholamidopropil)-dimetilamônio]-1-propanosulfonato, CHAPS. O valor de *cac* encontrado foi de $0,4 \text{ mmolL}^{-1}$, a 25 °C (Figura XIV.4). Este ponto também está destacado para facilitar a visualização.

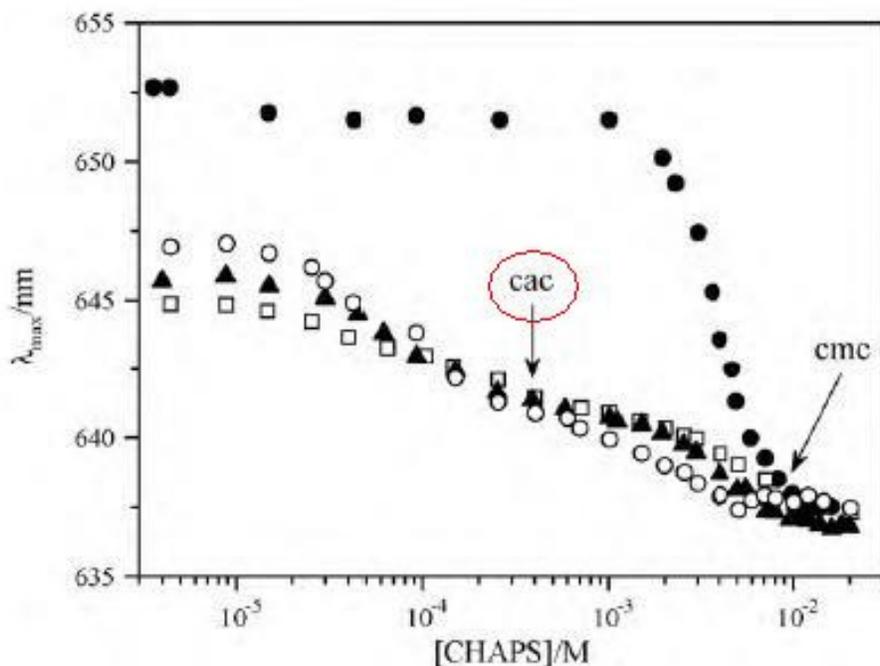


Figura XIV.4 - Efeito da CHAPS na posição do máximo do espectro de fluorescência de vermelho Nilo. Solução de CHAPS em água (●), e em solução de PSS 0,05% (○), 0,1% (▲) e 0,2% (□), a 25 °C. Destaque para a *cac* (adaptado da Referência 38).

Em ambos os trabalhos, os valores encontrados são maiores do que o presente estudo. Ambos os eixos referente à concentração de sulfobetaínas para estes trabalhos estão em escala logarítmica. A visualização do ponto atribuído à *cac* é mais clara nos experimentos feitos por calorimetria quando comparada aos experimentos feitos por tensão superficial ou fluorescência. Talvez estes valores obtidos por Ribera e Merchán estejam de acordo com o presente estudo, dentro da faixa de erro. No entanto, não foram apresentados os erros experimentais nesses trabalhos.

O estudo de Wang et al.⁽¹⁰⁶⁾ mostra que o polieletrólito PSS de $M_w = 70.000 \text{ gmol}^{-1}$ pode formar uma estrutura semelhante a agregados micelares em solução, reduzindo o contato de suas cadeias alquílicas com a água. Desta forma, há a presença de domínios hidrofóbicos nas cadeias do PSS que podem induzir a formação de agregados de surfatante em torno de suas cadeias. Há também a contribuição eletrostática proveniente da atração dos grupos sulfonato ($-SO_3^-$) do PSS e do grupo amônio ($RN^+Me_2X^-$) da sulfobetaína, que também auxilia na interação. Ambas as contribuições se refletem na acentuada queda da curva vermelha em baixas concentrações de surfatante adicionado.

Esta hipótese de que a atração ocorra entre o grupo positivo da sulfobetaína está de acordo com os trabalhos feitos por Tondo et al.⁽⁴¹⁾ e Farruhk et al.⁽⁴²⁾, os quais mostram a preferência dos surfatantes zwitteriônicos em se associarem a ânions, já que o grupo sulfonato da sulfobetaína estaria fortemente hidratado, reduzindo sua interação com cátions.

O pico exotérmico atinge um mínimo de $-5,6 \text{ kJmol}^{-1}$, na concentração de $0,7 \text{ mmolkg}^{-1}$, no qual há máxima cooperatividade.

À medida que mais agregados vão se formando envolvendo as cadeias do polieletrólito, os sítios disponíveis para a formação de agregados micelares vão diminuindo, visto pela “subida” da curva vermelha. Estes valores são cada vez menos negativos até alcançar a curva de titulação em água, em aproximadamente $2,1 \text{ mmolkg}^{-1}$.

Estudos feitos por Winnik et al.⁽¹²⁾, Fechner et al.⁽⁶¹⁾, Wang et al.⁽⁷²⁾ e Wang et al.⁽¹⁰⁶⁾ apresentaram curvas calorimétricas semelhantes ao deste trabalho, estudando sistemas de surfatantes e polieletrólitos de cargas opostas. Em todos os trabalhos mencionados há um pico exotérmico logo no início da titulação, em concentrações bem abaixo da *cmc*. Todos consideram que a repulsão eletrostática entre os agregados micelares formados e os unímeros em solução é um processo endotérmico, responsável pela “subida” das curvas após o mínimo exotérmico.

Como discutido anteriormente, não foi observado tal comportamento no estudo de interação entre o PA em pH básico, no qual se encontra majoritariamente ionizado, e a SB 3-12, apesar da presença de carga tanto no polímero quanto no surfatante. A diferença entre os polieletrólitos estudados está em sua cadeia. O PSS possui um caráter muito hidrofóbico devido ao grupo estireno em sua estrutura. Este grupo então auxiliaria na formação de agregados micelares, servindo como uma “âncora” que se situa entre as cadeias alquílicas das sulfobetaínas.

Um estudo feito por Skerjanc et al.⁽⁶⁹⁾ entre os surfatantes catiônicos cloreto de dodecilmiridíneo (DPC) e cloreto de cetilpiridíneo (CPC) e PSS aponta as contribuições hidrofóbicas da interação entre cadeias alquílicas e o esqueleto do polieletrólito na formação de agregados como a contribuição mais significativa do que a contribuição eletrostática.

Outro estudo, feito por Hansson et al.⁽⁶²⁾ também envolvendo interações entre os surfatantes catiônicos DTAB e polieletrólitos PA e PSS mostrou que os sistemas contendo PSS possuem uma grande contribuição da parte hidrofóbica do polieletrólito, que na verdade

seria a contribuição dominante neste tipo de interação. O estireno se posiciona na região dos dois grupos metílicos da cadeia alquílica próximos aos grupos polares do surfatante, dentro da micela. Os valores de *cac* obtidos para o sistema DTAB- PSS são menores dos que os obtidos para DTAB- PA, refletindo uma interação mais forte naquele sistema.

➤ *Região B – saturação das cadeias de polieletrólito (C_2) e micelização em água.*

A região **B** se situa na faixa de concentração entre 2,1 e 8,0 mmolkg⁻¹. Como fora mencionado, tanto esta região quanto a região **C** possuem forma semelhante à curva de titulação em água, apenas deslocadas para concentrações mais elevadas.

Parte-se do princípio que no ponto em que na primeira sobreposição das curvas vermelha (●) e preta (■), apontado por uma seta na Figura XIV.1, tem-se a concentração de saturação das cadeias de polieletrólito C_2 , e por consequência há o início da formação de micelas livres em solução ^(67,69).

A explicação para que esta saturação seja em concentrações abaixo da *cmc* é devido à baixa concentração de polieletrólito em solução, apenas 0,01%. Quando há a saturação do polieletrólito, ele não mais interage com as moléculas de surfatante adicionadas a partir de então. Todo o surfatante adicionado formará micelas não ligadas ao polieletrólito, consideradas “livres” em solução. A concentração de saturação C_2 portanto tem um valor de 2,1 mmolkg⁻¹.

Para ser válida a consideração acima, deve-se assumir que todo o surfatante adicionado à solução interagiu com o polieletrólito e a ele se ligou. No entanto, sabe-se que tal afirmação não é de todo correta, já que uma fração não se liga. A determinação desta quantidade pode ser obtida por “isotermas de binding” pela técnica de potenciometria, por exemplo ⁽⁵⁸⁾.

Assumindo então que todo o surfatante está ligado, não há mais unímeros em solução para que novas micelas “livres” sejam formadas, sendo que uma quantidade maior de surfatante deve ser adicionada para que a micelização ocorra. O surfatante agora adicionado pode interagir com o complexo em solução, mas não se liga ao mesmo. Mesmo os valores de

$\Delta_{obs}H^\theta$ são os mesmos, bem como o valor de $\Delta_{mic}H^\theta$ tanto para a micelização em água quanto em solução contendo o complexo surfatante- polieletrólito formado. O que ocorre é que a micelização é agora “atrasada” para concentrações maiores, sendo a “nova” *cmc* obtida em $4,7 \text{ mmolkg}^{-1}$. Tal processo continua até que se atinja a região **C**.

Para o cálculo da razão *n* de mol surfatante por monômero de polieletrólito, foi utilizada a *Equação 16*.

Este cálculo foi feito de duas maneiras:

Método “a”. Considerando que a quantidade de surfatante ligado ao polieletrólito seja representada por $(C_2 - cac)$, o valor de *n* encontrado é de $4,5 \pm 0,2$.

Método “b”. Considerando que a quantidade de surfatante ligado ao polieletrólito seja o quão deslocada está a curva de titulação em PSS (●) em relação à curva de diluição em água (■), na região **B**. O valor de *n* é de $2,3 \pm 0,1$.

Em ambas as metodologias usadas o valor de *n* é maior que 1, o que indica que há “excesso” de mol de surfatante ligado por mol de monômero.

➤ *Região C – diluição de micelas em solução.*

O início da região **C** foi tomado como sendo o ponto em que não mais há variação dos valores de $\Delta_{obs}H^\theta$ para ambas as curvas, sendo um valor de difícil determinação. O ponto escolhido foi de $8,0 \text{ mmolkg}^{-1}$, no qual não há mais variação das curvas.

A partir desta concentração a ocorre a diluição de micelas em solução.

O estudo feito por Ribera et al.⁽³⁷⁾ encontrou um valor para concentração de saturação C_2 de $7,6 \text{ mmolL}^{-1}$, para o PSS 0,05%, obtido pelo método de tensão superficial, que está localizado nesta região **C** do presente estudo. Na Figura XIV.3 recebe a nomenclatura de “T₂”, indicado por uma seta.

Este valor difere em muito do obtido no presente estudo, apesar dos valores referentes à *cac* serem semelhantes. Enquanto a técnica calorimétrica mede valores de energia em

solução, a técnica de tensiometria analisa fenômenos que ocorrem na interface solução- ar. Uma hipótese é que o complexo polieletrólito- surfatante formado também pode apresentar propriedades tenso-ativas, o que interfere na análise.

Interações entre SB 3-14 e polímeros

Os resultados obtidos para a titulação de SB 3-14 em polímeros não- iônicos e iônicos são semelhantes aos obtidos para a SB 3-12, à exceção das curvas de titulação calorimétrica em presença de PSS. O tratamento dado aos resultados foi o mesmo.

Para a SB 3-14 foi escolhida a temperatura de 15 °C para os experimentos, já que a curva de titulação calorimétrica nesta temperatura é semelhante à curva de titulação da SB 3-12 a 25 °C, o que possibilita uma melhor comparação.

XV. Interações entre SB 3-14 e os polímeros PEO e PPO.

Os resultados referentes ao estudo para avaliar o comportamento da sulfobetaina SB 3-14 em presença dos polímeros PEO e PPO a 15 °C são apresentados a seguir, na Figura XV.1.

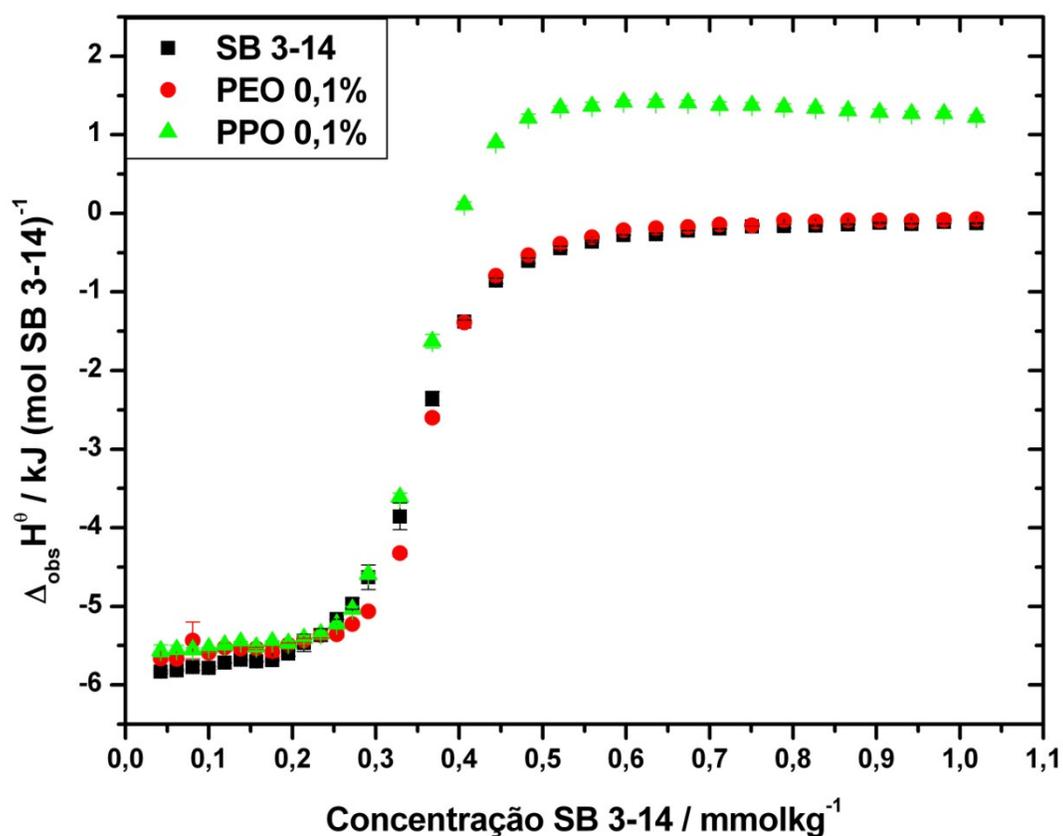


Figura XV.1 - Curvas de titulação calorimétrica obtidas a 15 °C de SB 3-14 em água (■) e em soluções de PEO 0,1% (●) e PPO 0,1% (▲).

As curvas de titulação calorimétrica de SB 3-14 possuem um mesmo perfil, tanto em solução aquosa, quanto em soluções poliméricas. Em baixas concentrações, o valor de $\Delta_{obs} H^\theta$ pouco depende da concentração de surfatante adicionado, até aproximadamente a concentração de 0,25 mmol kg^{-1} , na qual há um aumento brusco nos valores de entalpia. Os

valores passam a ser menos negativos a cada injeção na faixa entre 0,25 e 0,50 mmolkg⁻¹, e apresentam pequenas variações ao fim da titulação, com valores próximos de zero.

Tanto para o PEO quanto para o PPO, os valores de $\Delta_{obs}H^\theta$ na região inicial do gráfico são ligeiramente mais endotérmicos do que o valor para a titulação da SB 3-14 em água. Esta diferença é atribuída a interações entre as cadeias alquílicas da sulfobetaína e as regiões hidrofóbicas dos polímeros^(53,54).

Não houve variação nos valores de *cmc* determinados pelo método da primeira derivada para ambos os polímeros, cujo valor é de $0,37 \pm 0,01$ mmolkg⁻¹.

A partir da concentração de 0,40 mmolkg⁻¹ os valores de $\Delta_{obs}H^\theta$ para a curva de titulação de SB 3-14 em PPO passam a ser positivos, com uma diferença de 1,5 kJmol⁻¹ entre as curvas (▲) e (■). Este valor é muito próximo ao encontrado para a SB 3-12, de 1,4 kJmol⁻¹. Esta contribuição endotérmica está associada à desidratação dos grupos PO e sua incorporação às micelas formadas^(30,53,55,59,68,70,71,97). Entretanto, a interação observada em tais estudos é mais energética e ocorre em concentrações menores de surfatante, atribuída à formação de agregados micelares.

XVI. Interações entre SB 3-14 e o polímero PAA.

Para a análise de sua interação na forma não-iônica, foi preparada uma solução em um valor de pH o menor possível. O valor de pH escolhido foi de 3,7, uma vez que soluções em pH menores do que 3,0 podem danificar a cela calorimétrica. A solução de PAA 0,1% de $M_w = 2.000$ gmol⁻¹ ao ser preparada apresentou um valor de pH = 2,8, sendo então adicionada solução de NaOH 0,1 molL⁻¹ previamente padronizada, até atingir o valor desejado.

A Figura XVI.1 apresenta a curva de titulação calorimétrica a 15 °C, da interação entre a SB 3-14 e o polímero PAA, em pH = 3,7.

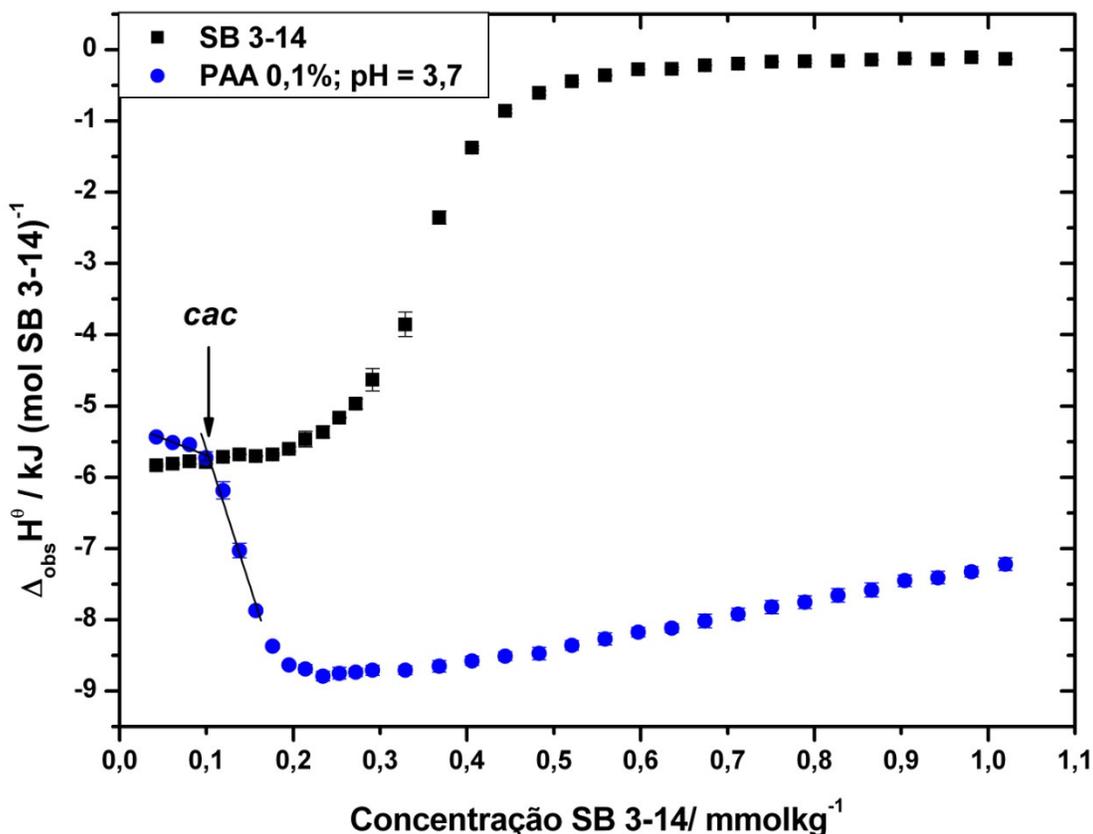


Figura XVI.1 - Curvas de titulação calorimétrica obtidas a 15 °C de SB 3-14 em água (■), e em solução de PAA 0,1% (●) em pH = 3,7. Destaque para a *cac* apontada no gráfico por uma seta.

O perfil da curva de titulação de SB 3-14 em solução de PAA 0,1% é muito diferente dos outros polímeros não- iônicos estudados, e semelhante ao perfil de titulação da SB 3-12 em PAA na forma ácida (Figura XI.3).

Em torno de 0,080 mmolkg⁻¹ tem-se o início de uma queda da curva (●) para valores mais negativos, atingindo um valor de -8,8 kJmol⁻¹, e depois começa a subir novamente. A essa queda abrupta é atribuído o início da formação de agregados micelares na cadeia polimérica, indicando a presença de uma *cac*, apontada por uma seta no gráfico.

Utilizando a *Equação 15* obteve-se um valor de $\Delta G_{pS} = -3,6 \pm 0,1 \text{ kJmol}^{-1}$. Este valor é mais negativo se comparado com a SB 3-12, indicando uma interação mais intensa entre SB 3-14 e PAA. A hidrofobicidade dos agregados micelares da SB 3-14 formados na cadeia polimérica é maior do que nos agregados formados para a SB 3-12, segundo um estudo de Loh et al.⁽⁷¹⁾.

As explicações dadas para o comportamento observado para a SB 3-12 também se aplicam a este sistema. Pode haver a formação de ligações de hidrogênio entre os grupos carboxílicos ($-COOH$) do polímero com os grupos sulfonatos ($-SO_3^-$) presentes no grupo polar da sulfobetaina, o que caracteriza o pico exotérmico observado. Quanto mais surfatante é adicionado, mais agregados micelares vão sendo formados, e os sítios disponíveis na cadeia polimérica vão diminuindo, visto pela diminuição dos valores de entalpia. A curva de titulação em presença de polímero não chega a se encontrar com a curva de diluição da SB 3-12 na faixa de concentração estudada, não atingindo a concentração de saturação C_2 .

Outra proposta feita por Wang et al.⁽⁷²⁾ é de que o PAA em solução assume uma conformação globular neste valor de pH, devido à probabilidade de formação de ligações de hidrogênio intermoleculares, maximizando as interações entre as cadeias e reduzindo as interações com a água. Esta conformação possibilita a formação de domínios hidrofóbicos que induzem a agregação de surfatante em concentrações abaixo de sua *cmc*. Dado o volume ocupado por estes agregados, as cadeias poliméricas começam a assumir conformações mais expandidas, favorecendo a formação de ligações de hidrogênio intermoleculares. O máximo desta interação reflete-se no ponto de $-8,8 \text{ kJmol}^{-1}$. A contínua formação de agregados aumenta a expansão das cadeias, enfraquecendo as ligações de hidrogênio formadas. Deste modo, o processo torna-se cada vez menos exotérmico.

Como feito para a SB 3-12, é possível estimar o valor de concentração de saturação C_2 , usando a *Equação 16*, assumindo-se também que o valor para n seja de no máximo 1. Esta concentração está em torno de $14,0 \text{ mmolkg}^{-1}$, um valor 14 vezes maior do que a concentração do último ponto no experimento.

XVII. Interações entre SB 3-14 e o polieletrólito catiônico PDADMAC

Os resultados referentes ao estudo para avaliar o comportamento da sulfobetaina SB 3-14 em presença do polieletrólito PDADMAC a 15 °C são apresentados a seguir, na Figura XVII.1.

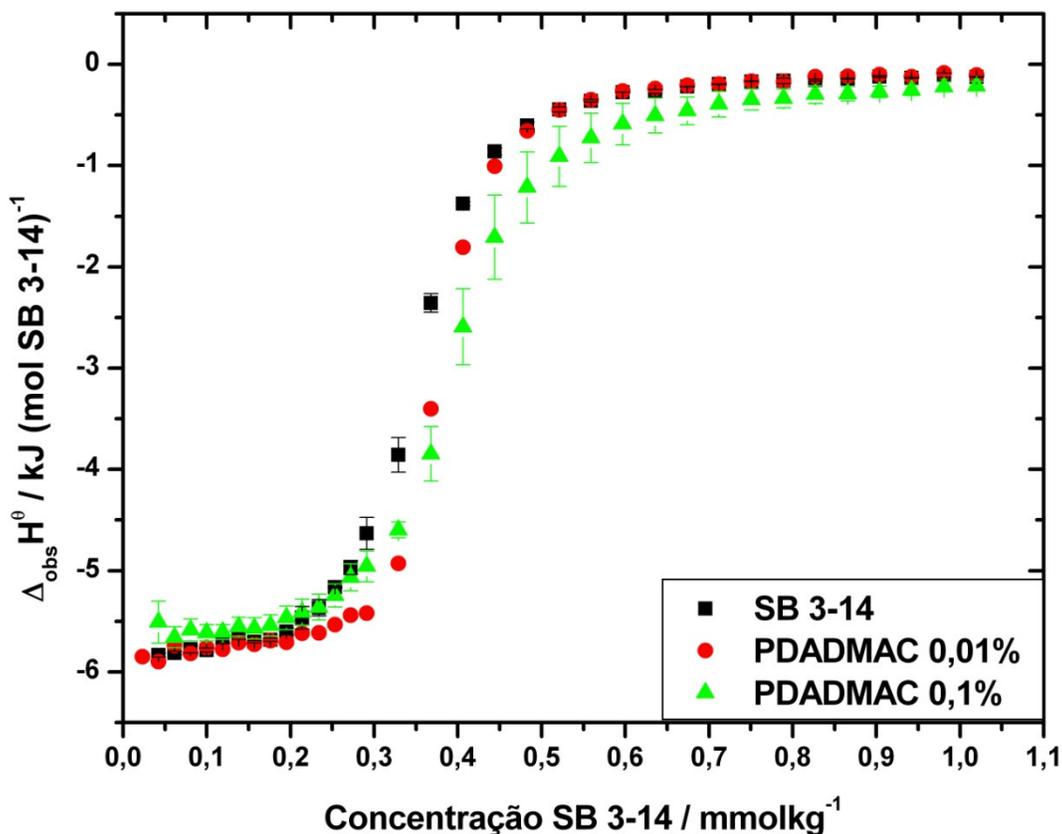


Figura XVII.1 - Curvas de titulação calorimétrica obtidas a 15 °C de SB 3-14 em água (■), e em soluções de PDADMAC 0,01% (●) e 0,1% (▲).

O comportamento das curvas de titulação de SB 3-12 tanto em água quanto em solução de polieletrólito é o mesmo, por toda a faixa de concentração. Praticamente não há diferença de $\Delta_{obs}H^\theta$ em concentrações mais baixas para as soluções de polieletrólitos. Portanto, pode-se afirmar que não há indução da agregação de unímeros de surfatante em concentrações abaixo da *cmc*.

Apenas a curva de PDADMAC 0,1% apresentou valores de $\Delta_{obs}H^\theta$ menores a partir da concentração de $0,30 \text{ mmolkg}^{-1}$.

Foi calculado o valor da primeira derivada para as curvas de SB 3-14 em presença de PDADMAC, e o valor de *cmc* encontrado foi de $0,37 \pm 0,30 \text{ mmolkg}^{-1}$, dentro da faixa de erro para a titulação em água. Deste modo, é possível afirmar que a presença de polieletrólito catiônico não interfere na micelização da sulfobetaína. A presença de uma carga positiva no polieletrólito poderia ser atraída pela carga negativa presente no grupo polar da sulfobetaína, o que poderia ser indicado pela presença de uma *cac*. No entanto, a sobreposição das curvas de titulação indica que não há tal interação.

Assim como mencionado para a SB 3-12, o estudo de interação entre a SB 3-14 e o PDADMAC não está de acordo com o trabalho feito por Merchán et al.⁽³⁸⁾, cuja sulfobetaína possui uma cadeia alquílica muito mais hidrofóbica.

XVIII. Interações entre SB 3-14 e o polieletrólito aniônico poli (acrilato de sódio), PA, em pH alto.

Como feito para a SB 3-12, foram feitos experimentos com o PA em dois valores distintos de pH, de 7,5 e 11,7. As soluções inicialmente ácidas foram tituladas com NaOH $0,1 \text{ molL}^{-1}$, até que o valor atingido fosse o desejado. Para a solução de pH = 7,5 apenas 30% dos grupos carboxílicos estão em sua forma não- ionizada ($-COOH$), tomando como referência a curva da Figura XI.1, para o PAA de $M_w = 1.800 \text{ gmol}^{-1}$. Já em pH = 11,7 praticamente todos os grupos carboxílicos encontram-se em sua forma ionizada ($-COO^-$), chamado agora de poli (acrilato de sódio), PA.

A Figura XVIII.1 apresenta a curva de titulação calorimétrica a $15 \text{ }^\circ\text{C}$, da interação entre a SB 3-14 e o polieletrólito PA em ambos os valores de pH.

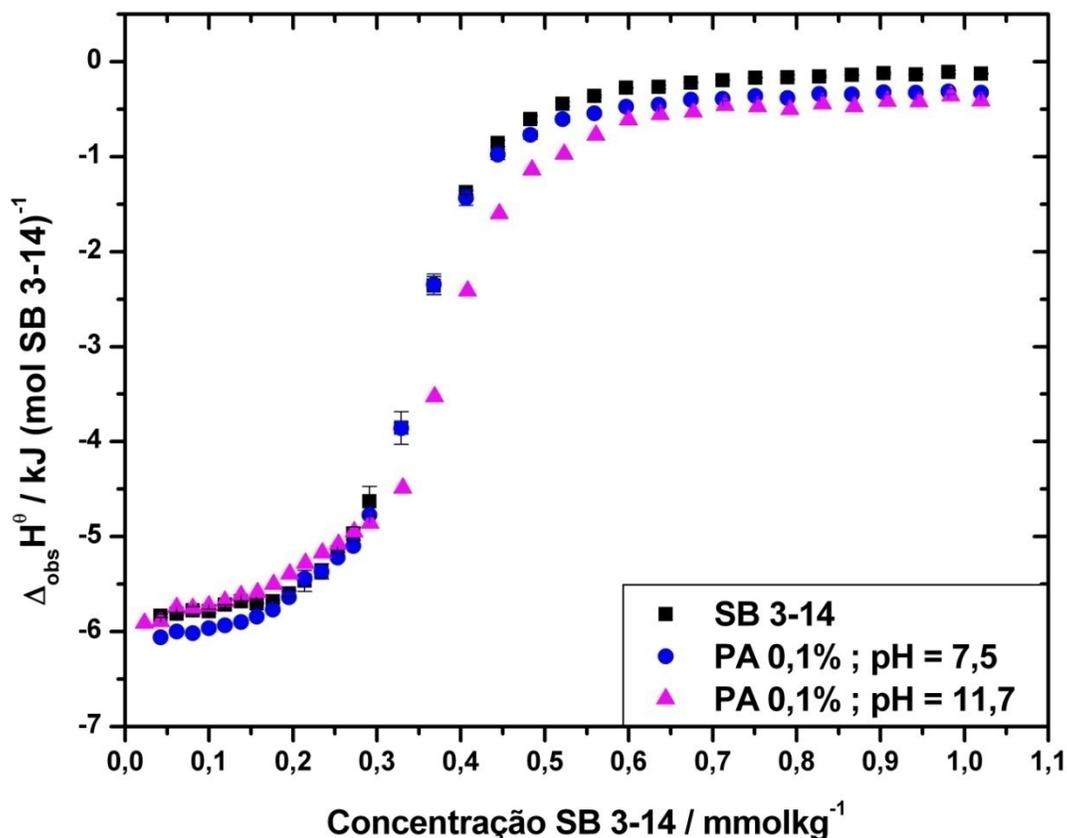


Figura XVIII.1 - Curvas de titulação calorimétrica obtidas a 15 °C de SB 3-14 em água (■), e em solução de poli (acrilato de sódio), PAA 0,1% em pH = 7,5 (●), em pH = 11,7 (▲).

As curvas de titulação de SB 3-14 em solução de PA em meio básico são semelhantes à curva de titulação em solução aquosa. Há uma sobreposição quase que total, havendo apenas uma pequena variação ao final da curva, a partir de $0,50 \text{ mmolkg}^{-1}$, com valores que ficam menos negativos à medida que o pH da solução aumenta.

Os valores de *cmc* obtidos em solução de PA foram de $0,37 \pm 0,30 \text{ mmolkg}^{-1}$, dentro da faixa de erro experimental. Assim como para a SB 3-12, os valores de $\Delta_{obs}H^{\theta}$ para a solução de PAA em pH = 11,7 são menores a partir da concentração de $0,30 \text{ mmolkg}^{-1}$.

Os resultados obtidos para os polieletrólitos catiônicos e aniônicos mostram que apenas a presença de carga oposta a uma das cargas da sulfobetaina não é suficiente para haver interação, mesmo para a SB 3-14.

Assim como na SB 3-12, foi feito um estudo com outro polieletrólito aniônico, o poli (4-estireno sulfonato de sódio), PSS, que possui um grupo hidrofóbico em sua cadeia, que é mostrado a seguir.

XIX. Interações entre SB 3-14 e o polieletrólito aniônico PSS

A Figura XIX.1 apresenta a curva de titulação calorimétrica a 15 °C, da interação entre a SB 3-14 e o polieletrólito PSS em água, sem controle de pH. A curva obtida é similar à da SB 3-12.

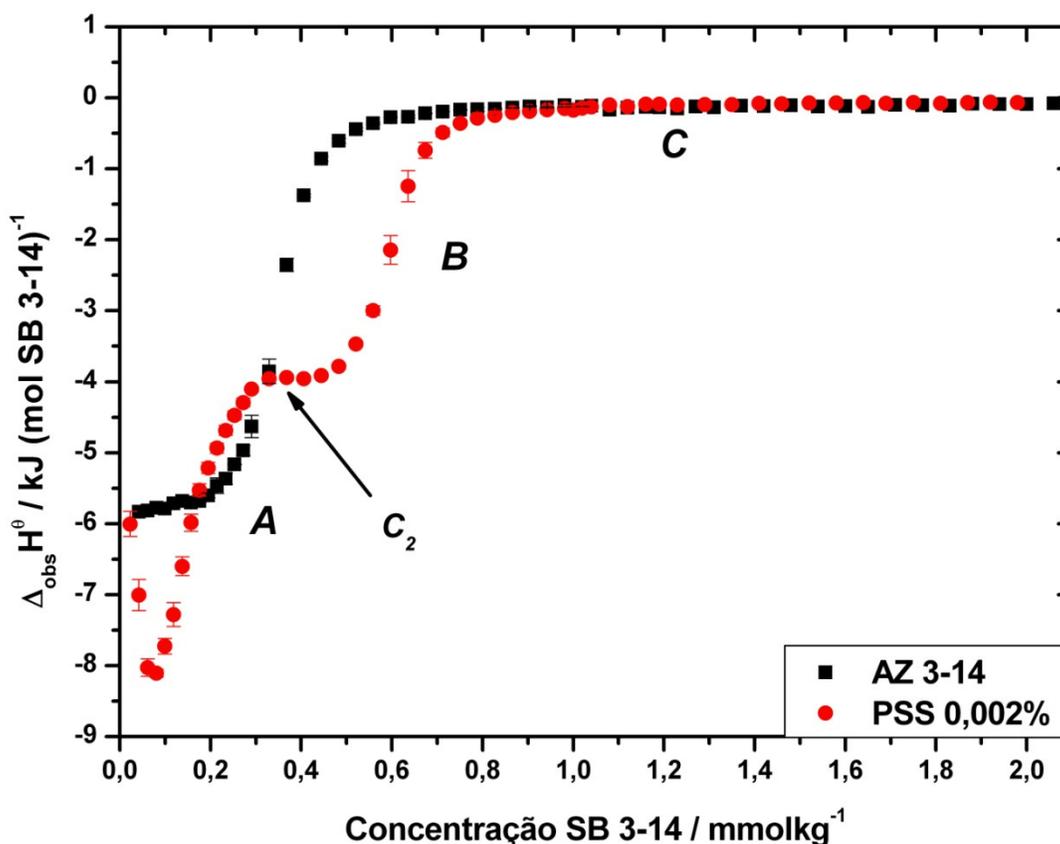


Figura XIX.1 - Curvas de titulação calorimétrica obtidas a 15 °C de SB 3-14 em água (■), e em solução de PSS 0,002% (●). Destaque para a C₂ apontada no gráfico por uma seta.

A curva de titulação apresenta três regiões distintas, denominadas **A**, **B** e **C**, representadas na Figura XIX.1.

A região **A** consiste de um pico exotérmico em baixas concentrações de surfatante, na faixa de zero a aproximadamente $0,33 \text{ mmolkg}^{-1}$. A região **B** vem logo em seguida, consistindo de uma diminuição de valores de $\Delta_{obs}H^\theta$ em função da concentração, na faixa de $0,33$ a $1,0 \text{ mmolkg}^{-1}$. A região **C** tem início a partir de $1,0 \text{ mmolkg}^{-1}$, em que os valores de entalpia agora são muito próximos a zero. Há uma semelhança de comportamento entre as regiões B e C com a curva de titulação da SB 3-14 em água, como se a curva (•) fosse a curva (■) apenas deslocada para faixas de concentração maiores, com valores de entalpia menos negativos.

- *Região A – formação de complexo surfatante- polieletrólito, início da agregação (cac).*

A Figura XIX.2 a seguir é um “zoom” feito da região **A**, assim como foi feito para a SB 3-12. A solução inicial, em torno de $0,55 \text{ mmolkg}^{-1}$ não apresenta micelas, e sim apenas unímeros em solução. Aqui também os valores de $\Delta_{obs}H^\theta$ são distintos, uma vez que o estado inicial agora é diferente, como para a SB 3-12.

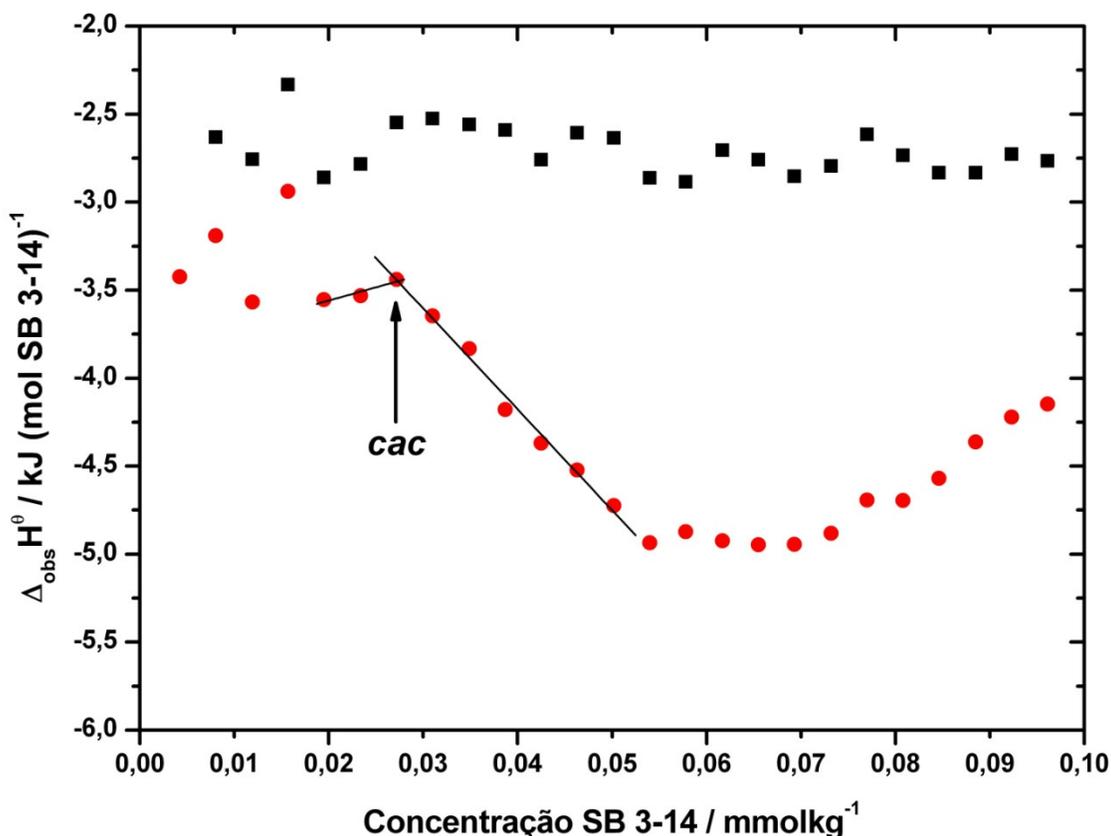


Figura XIX.2 - Obtenção do valor da *cac* na região A. Curvas de titulação de SB 3-14 em água (■), e em solução de PSS 0,002% (●).

O valor da *cac* foi tomado no ponto em que o valor de $\Delta_{obs} H^\theta$ começa a mudar, tornando-se mais negativo, indicado por uma seta no gráfico. A concentração nesse ponto é de $0,03 \text{ mmol kg}^{-1}$.

Utilizando a *Equação 15* para verificar a intensidade de interação do complexo formado obteve-se um valor de $\Delta G_{PS} = -6,5 \pm 0,2 \text{ kJ mol}^{-1}$. Este valor é menos negativo se comparado com a SB 3-12 e, portanto, a interação é menos intensa. A hidrofobicidade dos agregados micelares da SB 3-14 formados na cadeia polimérica é menor do que nos agregados formados para a SB 3-12. Esperava-se o oposto, dado o aumento da hidrofobicidade do surfatante com o aumento da cadeia alquílica ⁽⁷¹⁾.

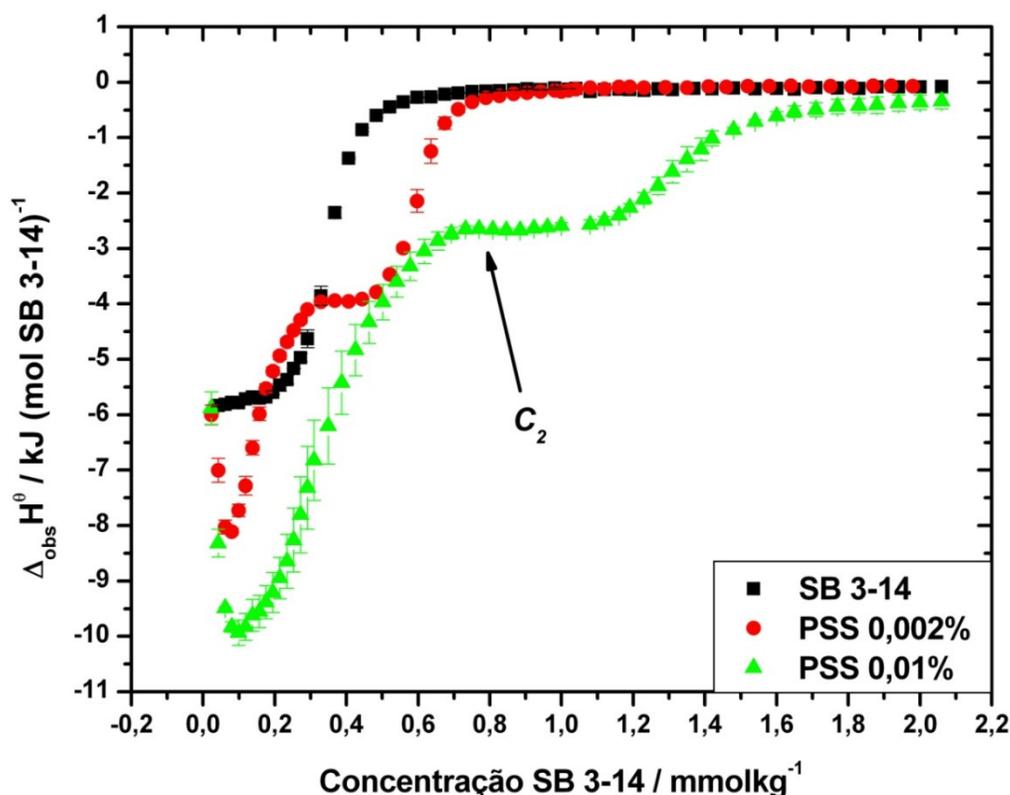
Este pico exotérmico é atribuído, assim como para a SB 3-12, da contribuição eletrostática proveniente da atração dos grupos sulfonato ($-SO_3^-$) do PSS e do grupo amônio ($RN^+Me_2X^-$) da sulfobetaína, bem como a nucleação de agregados micelares em torno da cadeia de polieletrólito, devido à presença de domínios hidrofóbicos no PSS. Os grupos

estirenos servem como uma “âncora”, a qual favorece a aproximação das cargas elétricas opostas mencionadas acima e favoreceria a formação de agregados micelares em concentrações de surfatante mais baixas.

O pico exotérmico atinge um mínimo de $-8,1 \text{ kJmol}^{-1}$, na concentração de $0,080 \text{ mmolkg}^{-1}$, no qual há máxima cooperatividade. À medida que mais agregados vão se formando na cadeia do polieletrólito, os sítios disponíveis para a formação de agregados micelares vão diminuindo, visto pela “subida” da curva vermelha.

O que mais chama a atenção é que a curva vermelha (●) começa a apresentar valores menos negativos após este mínimo, encontra a curva preta (■) na concentração de $0,18 \text{ mmolkg}^{-1}$ e continua a subir, atingindo o primeiro platô indicado por uma seta apenas em $-4,0 \text{ kJmol}^{-1}$, diferente do que ocorreu para a SB 3-12.

Um experimento comparativo foi feito aumentando a concentração do PSS para 0,01%, mesma concentração usada para a SB 3-12. Na Figura XIX.3 estão as curvas de titulação obtidas em ambas as concentrações.



O comportamento das curvas é similar. Com aumento da concentração de polieletrólito há um aumento do pico exotérmico para $-9,9 \text{ kJmol}^{-1}$, mas a concentração em seu ponto mínimo praticamente não se altera. Já a largura é maior, e também a região de “subida” para valores menos exotérmicos do que as curvas (■) e (●), atingindo o platô (indicado por uma seta no gráfico) em $-2,6 \text{ kJmol}^{-1}$, uma diferença de $1,4 \text{ kJmol}^{-1}$ para a solução menos concentrada.

Por ser um processo cooperativo a interação entre surfatante- polieletrólito, a presença de mais cadeias de polieletrólito em solução leva a uma quantidade maior de surfatante adicionado. O platô agora para esta solução de PSS 0,01% só é alcançado em uma concentração duas vezes maior que a *cmc* do surfatante em água, em $0,73 \text{ mmolkg}^{-1}$. Após este platô, a inclinação da curva não é tão íngreme quanto a curva de diluição de surfatante em água (■) ou em PSS 0,002% (●), mostrando que o processo de formação de micelas “livres” em solução agora não é mais tão cooperativo.

Assim como para a SB 3-12, a região do primeiro platô para ambas as curvas contendo polieletrólito é atribuída à concentração de saturação C_2 , apesar de neste caso as curvas não se sobreporem. Estas regiões estão marcadas nas Figuras XIX.1 e XIX.3 por setas.

➤ *Região B – saturação das cadeias de polieletrólito (C_2) e micelização em água.*

A região **B** se situa na faixa de concentração entre $0,33$ e $1,0 \text{ mmolkg}^{-1}$. Como fora mencionado, tanto esta região quanto a região **C** possuem forma semelhante à curva de titulação em água, apenas deslocadas para concentrações mais elevadas e de valores menos negativos de entalpia.

Assumindo então que todo o surfatante está ligado, não há mais unímeros em solução para que novas micelas sejam formadas, sendo que uma quantidade maior de surfatante deve ser adicionada para que a micelização ocorra. Desta forma a micelização é “deslocada” para concentrações maiores, em $0,60$ e $1,35 \text{ mmolkg}^{-1}$, para as concentrações de PSS 0,002 e 0,01% respectivamente. Tal processo continua até que se atinja a região **C**.

No entanto, sabe-se que nem todo o surfatante adicionado se liga ao polieletrólito. Uma fração adicionada continua em solução sem se ligar. A questão neste caso é o porquê da

suposta entalpia de formação de micelas “livres” em solução possuir valores menores. Para a SB 3-12, não há alteração deste valor.

Outra hipótese foi levantada: segundo um estudo feito por D'Andrea et al.⁽³⁹⁾, as amidosulfobetaínas estudadas, ASB 3-14 e ASB 3-16 podem formar micelas de estruturas prolatas (alongadas) e não esféricas. O mesmo seria possível para a SB 3-14, que então formaria complexos de estrutura distinta com o polieletrólito, o que levaria a um valor menor de $\Delta_{obs}H^\theta$ observado.

No entanto, não sabe a causa deste comportamento, já que está presente apenas para a SB 3-14.

Assim como para a SB 3-12, o cálculo da razão n de mol surfatante por monômero de polieletrólito, foi utilizada a *Equação 16*. Os valores obtidos estão na Tabela 6. Para o cálculo da razão com a solução de PSS 0,01%, considerou-se o mesmo valor de cac obtido para a solução de PSS 0,002%, uma vez que estudos ^(20,53,54,57-59) mostram que este valor pouco depende da concentração ou do tamanho da cadeia do polímero.

Tabela 6 - Valores de n obtidos por diferentes métodos para o sistema SB 3-14 e PSS, em diferentes concentrações de polieletrólito, obtidos pelas curvas calorimétricas da Figura XIX.3

	PSS 0,002%	PSS 0,01%
Método “a”	3,3 ± 0,2	1,6 ± 0,1
Método “b”	2,4 ± 0,1	1,7 ± 0,1

Assim como para a SB 3-12, todos os valores de n são maiores do que os encontrados nas referências ^(55,71), em que o a razão encontrada é sempre menor do que 1. O maior valor obtido foi para a solução de PSS 0,002% pelo método “a”, que significa que a cada monômero de PSS estão ligadas 3 moléculas de surfatante.

➤ *Região C – diluição de micelas em solução.*

O início da região **C** foi tomado como sendo o ponto em que não mais há variação dos valores de $\Delta_{obs}H^\theta$ para ambas as curvas, sendo um valor arbitrário, pela dificuldade de saber realmente em qual ponto isto ocorre. O ponto escolhido foi de $1,0 \text{ mmolkg}^{-1}$, no qual não há mais variação das curvas.

A partir desta concentração a ocorre a diluição de micelas em solução.

XX. Interações entre SB 3-16 e polieletrólito aniônico PSS.

Foi feito um experimento com a SB 3-16 e diferentes concentrações de PSS, de 0,0004% e 0,01%, a 35°C , para fazer uma comparação com um surfatante de cadeia mais hidrofóbica. Os resultados são apresentados na Figura XX.1.

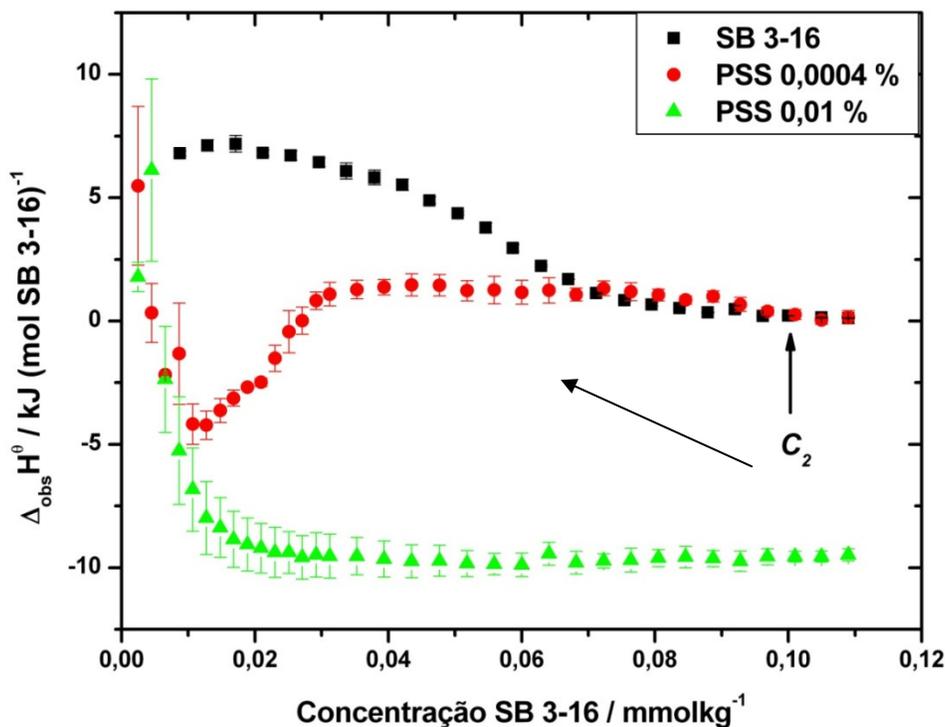


Figura XX.1 - Curvas de titulação calorimétrica obtidas a 35°C de SB 3-16 em água (■), e em solução de PSS 0,0004% (●) e 0,01% (▲).

Destaque para a C_2 apontada no gráfico por uma seta.

A solução de PSS 0,0004% foi preparada a partir de uma diluição de uma solução de PSS 0,1%.

Não é possível obter o valor da *cac* para este sistema, uma vez que a concentração de surfatante presente na seringa de injeção é muito baixa, em torno de $0,6 \text{ mmolkg}^{-1}$.

A explicação do comportamento observado neste sistema é a mesma que para os demais sistemas.

Os valores de entalpia são distintos para a curva de diluição em água (■) em relação à SB 3-12 e SB 3-14, uma vez que o processo de micelização para a SB 3-16 é exotérmico na temperatura de $35 \text{ }^\circ\text{C}$. Não foram feitos experimentos em temperaturas menores de 15 e $25 \text{ }^\circ\text{C}$ devido à temperatura Kraft do surfatante.

Para a titulação de SB 3-16 em PSS 0,0004%, há também a presença de um pico exotérmico em baixas concentrações de surfatante, cujo ponto de mínimo se situa em $0,013 \text{ mmolkg}^{-1}$, com um valor de $\Delta_{obs}H^\theta$ de $-4,2 \text{ kJmol}^{-1}$. Após este ponto de mínimo, os valores tornam-se cada vez menos negativos, chegando até valores positivos na concentração de $0,030 \text{ mmolkg}^{-1}$. Estes valores permanecem constantes, passando pela curva de diluição em água, e vindo a se encontrar com esta na concentração de $0,10 \text{ mmolkg}^{-1}$. A região de concentração em que as curvas se tocam é atribuída à concentração de saturação C_2 , que se localiza entre as setas na Figura XX.1. Não é possível estimar um único valor, mas sim uma faixa de concentração. A partir desta faixa, há a formação de micelas “livres” em solução.

O experimento em que se utiliza a concentração de PSS 0,01% apresenta um comportamento distinto, com apenas a presença de um pico exotérmico em baixas concentrações de surfatante, atingindo um ponto mínimo em $0,025 \text{ mmolkg}^{-1}$, com um valor de $\Delta_{obs}H^\theta$ igual a $-9,4 \text{ kJmol}^{-1}$. Os valores de entalpia permanecem constantes por toda a faixa de concentração estudada.

CONCLUSÕES

A técnica de titulação calorimétrica auxilia no entendimento de processos que ocorram em solução, sejam estes de auto-associação de surfatantes, ou em misturas contendo surfatantes e polímeros. É possível determinar quais as energias motrizes responsáveis por tais fenômenos, utilizando-se de parâmetros termodinâmicos obtidos em um único experimento. Mesmo processos em que a liberação ou absorção de energia seja muito pequena podem ser detectados pelo aparelho.

Contudo, a sensibilidade da técnica não permite a discriminação de cada processo individualmente que possa ocorrer na cela de reação, sendo que a energia mensurável é um somatório de todos os processos.

O termo $\Delta\Delta_{mic}H^{\theta}_{GP}$, referente à transferência do grupo polar do meio aquoso para o interior da micela, é sempre positivo para a série homóloga estudada. Seu valor é intermediário aos surfatantes aniônicos, que possuem os menores valores, e aos catiônicos, que possuem os maiores valores.

O valor de $-2,9 \text{ kJmol}^{-1}$ obtido para o termo $\Delta\Delta_{mic}G^{\theta}_{CH_2}$, referente à Energia Livre de Gibbs de transferência de um grupo metileno do meio aquoso para o interior hidrofóbico da micela, está de acordo com estudos feitos por diversos autores que também utilizaram séries homólogas de surfatantes.

Em relação aos estudos de interação entre as sulfobetaínas e polímeros, apenas os polímeros mais hidrofóbicos apresentaram algum tipo de interação significativa. Para o PPO, atribui-se as diferenças de entalpia observadas nas curvas de titulação à desidratação e incorporação dos grupos PO nas micelas. Para o PAA em sua forma ácida, foi observada a formação de agregados micelares em torno das cadeias poliméricas em concentrações de surfatante abaixo da *cmc*, característicos de uma *cac*. Este processo é atribuído tanto a possibilidade da formação de ligações de hidrogênio com a sulfobetaína quanto à presença de domínios hidrofóbicos intermoleculares.

Os estudos feitos entre as sulfobetaínas e polieletrólitos mostraram que apenas os polieletrólitos aniônicos que possuem grupos hidrofóbicos em sua cadeia alquílica, como o PSS, induziram a formação de agregados micelares em torno das cadeias de polieletrólito, em concentrações de surfatante abaixo da *cmc*.

BIBLIOGRAFIA

1. Homberg, K.; Jönsson, B.; Kronberg, B.; Lindman, B.; Em *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*, 1st Ed., John Wiley & Sons, London, 1998, cap 1,2,13.
2. Tanford, C.; *Science* **1978**, *200*, 1012.
3. Evans, D.F.; Em *The Colloidal Domain: Where Physics, Chemistry, Biology and Technology Meet*, 1st Ed., VCH Publishers, New York, 1994, cap 1,4.
4. Nelson, D.L.; Cox, M.M.; Em *Princípios de Bioquímica de Lehninger*, 4^a Ed., Sarvier, São Paulo, 2006, cap. 1.
5. Stephenson, B.C.; Beers, K.J.; Blankschtein, D.; *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 1063.
6. Maltesh, C.; Somasundaran, P.; *Langmuir* **1992**, *8*, 1926.
7. Zana, R.; *Langmuir* **1996**, *12*,1208.
8. Griffiths, P.C.; Fallis, I.A., Teerapornchaisit, P., Grillo, I.; *Langmuir* **2001**, *17*, 2594.
9. Péron, N.; Mészáros, R.; Varga, I.; Gilányi, T.; *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *313*, 389.
10. Jiang, N.; Li, P.; Wang, Y.; Wang, J.; Yan, H.; Thomas, R.K.; *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *286*, 755.
11. Wang, Y.; Huang, X.; Li, Y.; Wang, J.; Wang, Y.; *Colloids Surf., A* **2009**, *333*, 108.
12. Winnik, M.A.; Bystryak, S.M.; Chassenieux, C.; Strashko, V.; Macdonald, P.M.; Siddiqui, J.; *Langmuir* **2000**, *16*, 4495.
13. Galgano, P.D.; El Seoud, O.A.; *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *345*, 1.
14. Zajac, J.; Chorro, C.; Lindheimer, M.; Partyka, S.; *Langmuir* **1997**, *13*, 1486.
15. Wang, Y.; Han, B.; Yan, H.; Cooke, D.J.; Lu, J.; Thomas, R.K.; *Langmuir* **1998**, *14*, 6054.
16. Kresheck, G.; *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10964.
17. Jansson, J.; Schillén, K.; Olofsson, G.; da Silva, R.C.; Loh, W.; *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 82.
18. Shimizu, S.; Pires, P.A.R.; Loh, W.; El Seoud, O. A.; *Colloid Polym. Sci.* **2004**, *282*, 1026.
19. Angarten, R.G., *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2007.
20. Olofsson, G.; Loh, W.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2009**, *20*, 577.
21. Tong, W.; Zheng, Q.; Shao, S.; Lei, Q.; Fang, W.; *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 3766.
22. Jonhson, I.; Olofsson, G.; Jönsson, B.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1987**, *83*, 3331.
23. Bloor, D.M.; Li, Y.; Wyn-Jones, E.; *Langmuir* **1995**, *11*, 3778.
24. Bloor, D.M.; Mwakibete, H.K.O.; Wyn-Jones, E.; *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, *178*, 334.
25. Li, Y.; Xu, R.; Courdec, S.; Bloor, D.M.; Wyn-Jones, E.; Holzwarth, J.F.; *Langmuir* **2001**, *17*, 183.
26. Drach, M.; Andrzejewska, A.; Narkiewicz- Michalek, J.; *Appl. Surf. Sci.* **2005**, *252*, 730.
27. Cheong, D.W.; Panagiotopoulos, A.Z.; *Langmuir* **2006**, *22*, 4076.
28. Feitosa, E.; Brazolin, M.R.S.; Naal, R.M.Z.G.; Del Lama, M.P.F.M.; Lopes, J.R.; Loh, W.; Vasilescu, M.; *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *299*, 883.
29. Kresheck, G.; *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6732.
30. Wang, G.; Olofsson, G.; *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 5588.
31. Golub, T.P.; de Keizer, A.; *Langmuir* **2004**, *20*, 9506.

32. Ray, A.; Némethy, G.; *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 809.
33. Rosen, M. J., Em *Surfactants and Interfacial Phenomena*; 3rd Ed.; John Wiley & Sons Inc., New Jersey, 2004, cap 3.
34. Rahman, M.A.; Wu, S.; Garret, P.R.; Rahman, M.; Garret, P.R.C., Garret, P.; WO 9412467-A1, **1994**.
35. Bakshi, M.S.; Kaur, G.; Kaura, A.; *Colloids Surf., A* **2005**, *269*, 72.
36. Mahajan, R.K.; Vohra, K.K.; Shaheen, A.; Aswal, V.K.; *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *326*, 89.
37. Ribera, R.; Velázquez, M. M.; *Langmuir* **1999**, *15*, 6686.
38. Merchán, M.D.; Velázquez, M.M.; *Colloids Surf., A* **2010**, *366*, 12.
39. D'Andrea, M.G.; Cleyton, C.D.; Malheiros, S.V.P.; Neto, F.G.; Barbosa, R.S.; Itri, R.; Almeida, F.C.L.; de Paula, E.; Bianconi, M.L.; *Langmuir* **2011**, *27*, 8248.
40. Feitosa, E.; Bonassi, N.M.; Loh, W.; *Langmuir* **2006**, *22*, 4512.
41. Tondo, D.W.; Priebe, J.M.; Souza, B.S.; Priebe, J.P.; Bunton, C.A.; Nome, F.; *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 11867.
42. Farrukh, M.A.; Beber, R.C.; Priebe, J.P.; Satnami, M.L.; Micke, G.A.; Costa, A.C.O.; Fiedler, H.D.; Bunton, C.A.; Nome, F.; *Langmuir* **2008**, *24*, 12995.
43. Priebe, J.P.; Souza, B.S.; Micke, G.A.; Costa, A.C.O.; Fiedler, H.D.; Bunton, C. A.; Nome, F.; *Langmuir* **2010**, *26*, 1008.
44. Baptista, M.S.; Politi, M.J.; *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 5936.
45. Baptista, M.S.; Cuccovia, I.; Chaimovich, H.; Politi, M.J.; Reed, W.F.; *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 6442.
46. Kwak, J.C.T.; Em *Polymer-Surfactant Systems Surfactant Science Series*, V. 77, Marcel Dekker, Inc., New York, 1998, cap 1.
47. Persson, K.; Wang, G.; Olofsson, G.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1994**, *90*, 3555.
48. Nilsson, S.; Thuresson, K., Lindman, B., Nyström, B.; *Macromolecules* **2000**, *33*, 9641.
49. Bu, H.; Kjøniksen, A-L.; Elgsaeter, A.; Nyström, B.; *Colloids Surf., A* **2006**, *278*, 166.
50. Piculell, L.; Lindman, B.; *Adv. Colloid Interface Sci.* **1992**, *41*, 149.
51. Piculell, J.; Bergfeldt, K.; Gerdes, S.; *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 3675.
52. Bergfeldt, K.; Piculell, L.; *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 5935.
53. Dai, S.; Tam, K. C., *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 10759.
54. da Silva, R.C; Loh, W.; Olofsson, G.; *Thermochim. Acta* **2004**, *417*, 295.
55. Niemiec, A.; Loh, W.; *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 727.
56. Hansson, P.; Lindman, B.; *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, *1*, 604.
57. Dai, S; Tam, K.C.; Jenkins, R.D.; *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 10189.
58. Mészáros, R.; Varga, I.; Gilányi, T.; *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 13538.
59. Dai, S.; Tam, K.C.; *Colloids Surf., A* **2006**, *289*, 200.
60. Benrraou, M.; Bales, B.; Zana, R.; *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *267*, 519.
61. Fechner, M.; Kosmella, S.; Koetz, J.; *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *345*, 384.
62. Hansson, P.; Almgren, M.; *Langmuir* **1994**, *10*, 2115.

63. Ortona, O.; D'Errico, G.; Paduano, L.; Vitagliano, V.; *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *301*, 63.
64. Kamenka, N.; Zana, R.; *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, *188*, 130.
65. Li, Y.; Xu, R.; Bloor, D.M.; Holzwarth, J.F.; Wyn-Jones, E.; *Langmuir* **2000**, *16*, 10515.
66. Sidhu, J.; Bloor, D.M.; Courdec-Azouani, S.; Penfold, J.; Holzwarth, J.F.; Wyn-Jones, E.; *Langmuir* **2004**, *20*, 9320.
67. Shang, B.Z.; Wang, Z.; Larson, R.G.; *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 15170.
68. Wang, G.; Olofsson, G.; *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 9276.
69. Skerjanc, J.; Kogej, K.; Vesnaver, G.; *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 6382.
70. Olofsson, G.; Wang, G.; *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 527.
71. Loh, W.; Teixeira, L.A.C.; Lee, L.T.; *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 3196.
72. Wang, C.; Tam, K.C.; *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 8976.
73. da Silva, R.C.; Olofsson, G.; Schillén, K.; Loh, W.; *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 1239.
74. Thurn, T.; Courdec, S.; Sidhu, J.; Bloor, D.M.; Penfold, J.; Holzwarth, J.F.; Wyn-Jones, E.; *Langmuir* **2002**, *18*, 9267.
75. Ladbury, J.E.; Doyle, M.L.; Em *Biocalorimetry II: Applications of Calorimetry in the Biological Sciences*, John Wiley & Sons Ltd., New York, 2004, cap 1.
76. VP-ITC MicroCalorimeter User's Manual, Northampton, MA **2001**.
77. <http://www.ecu.edu/cs-cas/chem/Anne-Spuches-ITC.cfm>, acessado em Fevereiro de 2011.
78. Corkill, J.M.; Goodman, J.F.; Harrold, S.P.; *Trans. Faraday Soc.* **1964**, *60*, 202.
79. Shick, M.J.; *Nonionic Surfactants Physical Chemistry*, 2nd Ed., Marcel Dekker Inc., New York, 1987.
80. Beezer, A.E.; Volpe, P.L.O.; Hunter, W.H.; *J. Chem. Soc. Faraday* **1986**, *82*, 2863.
81. http://www.affymetrix.com/estore/browse/level_three_category_and_products.jsp;jsessionid=E3D0E196561E64FA9237546B0BC0D9F7?category=35633&categoryIdClicked=35633&expand=true&parent=35683; acessado em Julho de 2009.
82. Olofsson, G.; Berling, D.; Markova, N.; Molund, M.; *Thermochim. Acta* **2000**, *347*, 31.
83. <http://www.microcal.com/products/itc/vp-itc.asp>, acessado em fevereiro de 2011.
84. Király, Z.; Dekány, I.; *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *242*, 214.
85. Chen, L.-J.; Lin, S.-Y.; Huang, C.-C.; Chen, E.-M.; *J. Phys. Chem.* **1998**, *102*, 4350.
86. Garidel, P.; Hildebrand, A.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2005**, *82*, 483.
87. Liu, L.; Guo, Q. X.; *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 673.
88. Bergstrom, S.; Olofsson, G.; *Thermochim. Acta* **1986**, *109*, 155.
89. Majhi, P.R.; Moulik, S.P.; *Langmuir* **1998**, *14*, 3968.
90. Moroi, Y.; Nishikido, N.; Uehara, H.; Matuura, R.; *J. Colloid Interface Sci.* **1975**, *50*, 254.
91. Némethy, G.; Scheraga, H.A.; *J. Chem. Phys.* **1962**, *66*, 1773.
92. Loh, W.; *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 1992.
93. Corkill, J.M.; Goodman, J.F.; Ottewill, R.H.; *Trans. Faraday Soc.* **1961**, *57*, 1627.
94. Corkill, J.M.; Goodman, J.F.; Tate, J.R.; *Trans. Faraday Soc.* **1964**, *60*, 996.

95. Corkill, J.M.; Goodman, J.F.; Robson, P.; Tate, J.R.; *Trans. Faraday Soc.* **1966**, 62, 987.
96. Corkill, J.M.; Goodman, J.F.; Harrold, S.P.; Tate, J.R.; *Trans. Faraday Soc.* **1966**, 62, 994.
97. Bao, H.; Li, L.; Gan, L.H.; Zhang, H.; *Macromolecules* **2008**, 41, 9406.
98. Yang, S.; Zhang, Y.; Zhang, X.; Xu, J.; *Soft Matter* **2007**, 3, 463.
99. Seo, J.; Lutkenhaus, J.L.; Kim, J.; Hammond, P.T.; Char, K.; *Langmuir* **2008**, 24, 7995.
100. Lu, Y.; Choi, Y.J.; Lim, H.S.; Kwak, D.; Shim, C.; Lee, S.G.; Cho, K.; *Langmuir* **2010**, 26, 17749.
101. Hao, J.; Yuan, G.; He, W.; Cheng, H.; Han, C.C.; Wu, C.; *Macromolecules* **2010**, 43, 2002.
102. Chieng, Y.Y.; Chen, S.B.; *J. Phys. Chem B* **2010**, 114, 4828.
103. Laguecir, A.; Ulrich, S.; Labille, J.; Fatin-Rouge, N.; Stoll, S.; Buffle, J.; *Eur. Polym. J.* **2006**, 42, 1135.
104. Courdec-Azouani, S.; Sidhu, J.; Thurn, T.; Xu, R.; Bloor, D.M.; Penfold, J.; Holzwarth, J.F.; Wyn-Jones, E., *Langmuir* **2005**, 21, 10197.
105. Bloor, D.M.; Holzwarth, J.F.; Wyn-Jones, E.; *Langmuir* **1995**, 11, 2312.
106. Wang, H.; Wang, Y.; *J. Phys. Chem. B* **2010**, 114, 10409.