



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE
CAMPINAS**

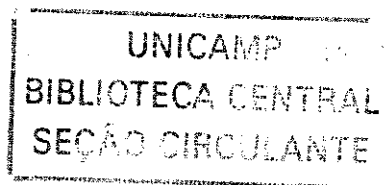
Instituto de Química
Departamento de Físico-Química

Tese de Doutorado

**APLICAÇÃO DE CALORIMETRIA AO
ESTUDO DA INTERAÇÃO ENTRE
POLÍMEROS NÃO
IÔNICOS E SURFATANTES IÔNICOS**

Aluno: Rodrigo Cardoso da Silva

Orientador: Prof. Dr. Watson Loh



Agosto de 2002 ✓

UNIDADE	BC
Nº CHAMADA	T/UNICAMP
	Si38a
V	EX
TOMBO BC	65400
PROC.	16-86-05
C	☐
D	☒ A
PREÇO	16-86-05
DATA	24-8-05
Nº CPD	-

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

Bib.id. 361793

Si38a

Silva, Rodrigo Cardoso da.

Aplicação de calorimetria ao estudo da interação entre polímeros não iônicos e surfatantes iônicos / Rodrigo Cardoso da Silva. -- Campinas, SP: [s.n], 2002.

Orientador: Watson Loh.

Tese – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Calorimetria. 2. Copolímero bloco. 3. Surfatantes.
4. Interação. I. Loh, Watson. II. Instituto de Química.
III. Título.

* 3. Agentes ativos de superfícies.

Título em inglês: Calorimetric application to study of interaction of non ionic polymers and ionic surfactants.

Palavras-chave em inglês: Calorimetry, Block copolymer, Surfactants, Interaction.

Área de concentração: Físico-Química.

Titulação: Doutor em Físico-Química.

Banca examinadora: Prof. Dr. Watson Loh (orientador), Prof. Dr. Marcelo Enrique Gehlen (IQ-USP), Profa Dra. Maria Elisabete Darbello Zaniquelli (FFCLRP/USP), Prof. Dr. Fred Yukio Fujiwara (IQ-UNICAMP); Profa. Dra. Maria Isabel Felisberti (IQ-UNICAMP).

Data de defesa: 16/08/2002.

"É melhor tentar e falhar, que preocupar-se a ver a vida passar. É melhor tentar, ainda que em vão, que sentir-se fazendo nada até o final. Eu prefiro na chuva caminhar, que em dias tristes em casa me esconder. Prefiro ser feliz, embora louco, que em conformidade viver."

Martin Luther King

Dedico esta tese aos meus pais Nelson e Raí por todo o incentivo que me deram durante esse período da minha vida.

...e principalmente àqueles que eu lembrava a todo o momento enquanto eu estava na Suécia (Felipe) ou de volta ao Brasil (Anna).

AGRADECIMENTOS

Eu gostaria de expressar toda a minha gratidão por aqueles que me ajudaram tanto nesses últimos quatro anos.

Em especial para:

- meu orientador Watson, que soube me incentivar, ajudar e criar oportunidades para o desenvolvimento deste projeto
- minhas duas co-orientadoras, Gerd e Karin, pelos conselhos, idéias e todo tipo de ajuda que me deram na Suécia.
- meus amigos daqui da Unicamp, Josias, Mika, Déia, Antonio Carlos (Vascão), Luiz Henrique, Nara, Priscilla, Marcos (gaúcho), Marcos P., Luciana, Laís, Rogério, Eduardo e Evandro, Paula, Euler, Denise, Fabiana O., Walter (capivara).
- meus amigos “suecos”: Cecília, Paula, Pedro, Rita, José (Pepe), Yoshi, Alex, Iseult, Alan, Maria K., Martin, Jorgen, Steffi, Anna S., Andrei, Ania, Vitali, Yulia S., Yulia Y., Gema, Fernando, Daisuke, Cesare.
- professor Cajá por ter me ajudado com todos os “macetes” do calorímetro.
- CAPES pela bolsa de doutorado-sanduiche concedida no período de janeiro de 2000 a abril de 2001.
- governo sueco pela bolsa concedida no período de maio a dezembro de 2001.

Curriculum Vitae

RODRIGO CARDOSO DA SILVA

1. Bacharel em Química Tecnológica – Universidade Estadual de Campinas

- Março de 1991 a dezembro de 1995.

2. Mestrado em Físico-Química – Universidade Estadual de Campinas -

Março de 1996 a Julho de 1998, trabalho desenvolvido com o Prof. Dr. Watson Loh, com suporte financeiro concedido pelo CNPq.

3. Doutorado em Ciências – Universidade Estadual de Campinas

- Início em outubro de 1998, sob orientação do Prof. Dr. Watson Loh, com suporte financeiro concedido pelo CNPq. Estágio com o grupo de calorimetria da Universidade de Lund, Suécia, durante o período de janeiro de 2000 a dezembro de 2001, sob a orientação da Prof. Dra. Gerd Olofsson.

4. Programa de Auxiliar Didático

- QF431 - Físico-Química I - março a junho de 1998.

-QA213 - Química Analítica -agosto a novembro de 1998.

-QG109 – Química Geral; março a junho de 2002.

5 - Apresentação de trabalhos em Congressos (últimos 4 anos)

Participações em congressos, como painéis e apresentações orais, sendo nove nacionais e onze internacionais (Canadá, EUA, Suécia, Portugal, Grécia e Dinamarca).

6. Cursos

- **Modelagem Molecular em Química**, 19º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, MG, maio de 1996.
- **Surfactants in Technical Applications**, 36º Congresso Brasileiro de Química, São Paulo, SP, agosto de 1996.
- **Nanopartículas e Sistemas Organizados**, 20º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, MG, maio de 1997
- **DSC – basic principles and applications to phase studies**, Lund University, Suécia, outubro de 2000.

7. Trabalhos Publicados

- da Silva, R. C.; Loh, W. “Effect of Additives on the Cloud Points of Aqueous Solutions of Ethylene-Propylene-Ethylene Block Copolymers”, *J. Colloid Interface Sci.*, 1998, **202**, 385.
- da Silva, R. C.; Spitzer, M.; da Silva, L. H. M.; Loh, W. “Investigations on the Mechanism of Aqueous Solubility Increase Caused by some Hydrotropes”, *Thermochimica Acta.*, 1999, **328**, 161.
- da Silva, R. C.; Olofsson, G.; Schillén, K.; Loh, W. “Influence of Ionic Surfactants on the Aggregation of Poly(Ethylene Oxide)-Poly(Propylene Oxide)-Poly(Ethylene Oxide) Block Copolymers Studied by Differential Scanning and Isothermal Titration Calorimetry”, *Journal Physical Chemistry B*, 2002, **106**, 1239.

APLICAÇÃO DE CALORIMETRIA AO ESTUDO DA INTERAÇÃO ENTRE POLÍMEROS NÃO IÔNICOS E SURFATANTES IÔNICOS

A formação de interações entre polímeros não iônicos (PEO e copolímeros bloco EO-PO-EO) com surfatantes catiônicos (dodecilsulfato de sódio, brometo de dodeciltrimetilamônio e cloreto de hexadeciltrimetilamônio) foi estudada através de técnicas calorimétricas (titulação calorimétrica isotérmica e calorimetria diferencial de varredura).

Os estudos deste trabalho foram divididos em três etapas: interação entre PEO e surfatantes, agregação dos copolímeros em água, e interação entre copolímeros e surfatantes. De modo geral a interação PEO-surfatante envolve processos de desidratação e/ou re-hidratação dos polímeros, sendo possível analisar a eficiência dos surfatantes em função das variações da entalpia do sistema. Com relação ao PEO foi possível verificar que a massa molar do polímero e o grupo polar do surfatante influenciam o processo de interação.

Os copolímeros utilizados apresentaram diferentes composições (tamanho dos grupos EO e PO), a partir do estado de agregação das soluções de copolímeros (unímeros e agregados) e dos grupos polares dos surfatantes pôde-se avaliar as suas respectivas influências sobre a interação surfatante-copolímero. Em todos os sistemas analisados foi verificada a formação do complexo copolímero-surfatante, sendo observada eficiência semelhante entre os surfatantes para a formação de interações com os copolímeros.

CALORIMETRIC APPLICATION TO STUDY OF INTERACTIONS OF NON IONIC POLYMERS AND IONIC SURFACTANTS

Interaction of non ionic polymers (PEO and block copolymers) with ionic surfactants (sodium dodecylsulfate ,dodecyltrimethylammonium bromide and hexadecyltrimethylammonium chloride) was carried out by calorimetric techniques (isothermal titration calorimetry and high sensitivity differential scanning calorimetry).

This project was divided in three parts: PEO and surfactants interaction, aggregation of block copolymers in water and interaction between copolymers and surfactants. In general, the interaction of PEO with surfactants showed processes of dehydration and/or hydration of the polymers. The intensity of those interactions are stronger for anionic than for cationic surfactants. Molar mass of PEO and the polar head group of the surfactants has a significant influence over the interaction process.

Block copolymers used possessed different compositions (number of EO and PO groups). It was possible to evaluate their respective influences over the surfactant-copolymer interaction from the aggregation state of the copolymers solutions (unimers and aggregates) and the surfactants polar head group. All systems analyzed were formed by the complexation of copolymers and surfactants with similar efficiency for the interaction formation of the copolymers among the surfactants.

ÍNDICE

1 - INTRODUÇÃO

1.1 – PEO e PPO.....	1
1.2 – Copolímeros bloco EO-PO-EO.....	3
1.3 – Misturas de polímero e surfatante	
1.3.1 - PEO e PPO-surfatante.....	9
1.3.2 – Misturas de copolímero bloco e surfatante.....	14
Bibliografia.....	17

OBJETIVOS.....	20
----------------	----

2 - PARTE EXPERIMENTAL

2.1 – Reagentes.....	21
2.2 – Preparo das soluções.....	22
2.2.1 – Soluções para experimentos de HSDSC.....	23
2.2.2 – Soluções para experimentos de ITC.....	24
2.3 - Equipamentos	
2.3.1 – Calorimetria Diferencial de Varredura de Alta	
Sensibilidade (HSDSC).....	24
2.3.2 – Titulação Calorimétrica Isotérmica (ITC).....	28
Bibliografia.....	33

3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 – PEO - Surfatantes	
3.1.1 – PEO-SDS	
3.1.1.1 – Efeito da massa molar do polímero.....	34

3.1.1.2 – Cac e C ₂	38
3.1.1.3 – Efeito da concentração do polímero.....	41
3.1.2 – PEO-DTAB	
3.1.2.1 – Efeito da massa molar do polímero.....	45
Bibliografia.....	52
3.2 – Copolímero bloco	
3.2.1 – HSDSC.....	53
3.2.2 – ITC.....	60
3.2.3 – Efeito da velocidade de varredura do HSDSC para soluções de L121.....	63
3.2.4 – P105.....	66
3.2.5 – Estudos com copolímeros da série 1.....	72
Bibliografia.....	80
3.3 – Copolímeros-surfatante	
3.3.1 – Copolímero-SDS	
3.3.1.1 – P123.....	81
3.3.1.2 – F127.....	90
3.3.1.3 – L121.....	94
3.3.1.4 – Comparação entre os copolímeros.....	97
3.3.2 – Copolímero-CTAC	
3.3.2.1 – P123.....	98
3.3.2.2 – F127.....	101
3.3.2.3 – L121.....	103
3.3.3 – Copolímeros-DTAB.....	106
3.3.4 – Surfatantes catiônicos.....	110
3.3.5 – Discussão geral sobre a diferença dos surfatantes.....	111
3.3.6 – Efeito do NaCl.....	116

3.3.7.1 – SDS.....	116
3.3.7.2 – CTAC.....	121
3.3.7.3 – Análise do efeito do NaCl.....	125
Bibliografia.....	127
CONCLUSÃO.....	129

1 - INTRODUÇÃO

O estudo de sistemas contendo polímeros e surfatantes trata de processos da auto-associação e interação entre moléculas, separação de fases, ou seja, os processos que podem ser envolvidos quando duas espécies diferentes de compostos são colocados dentro do mesmo sistema em condições específicas de concentração e temperatura.

Para que seja obtido um melhor entendimento deste trabalho, há a necessidade da definição de alguns termos que serão utilizados neste texto:

- monômero: unidade de repetição do polímero.
- unímero: molécula livre de polímero, não associada.
- agregado: conjunto de unímeros que se auto-associam.
- micela: agregado com estrutura e número de moléculas definidas, formada por compostos amfifílicos.
- cmc: concentração na qual podem ser observadas a formação de micelas de compostos amfifílicos;
- cac: concentração a partir de onde ocorre a formação de agregados entre um composto amfifílico e polímero, geralmente abaixo da cmc.
- cmt: temperatura a qual há o início do processo de micelização.

1.1 - Poli(óxido de etileno), PEO e Poli(óxido de propileno), PPO

Poli(óxido de etileno) e poli(óxido de propileno) são compostos que contêm o grupo funcional éter em sua estrutura polimérica principal, e são derivados de monômeros que são óxidos cíclicos vicinais, epóxidos ou oleofinas alifáticas¹.

Estes polímeros são produzidos em uma ampla faixa de massas moleculares, desde poucas centenas até milhões de g mol^{-1} . Dependendo de

sua massa molar, poli(óxido de etileno) apresentam-se na forma de líquidos viscosos (200 a 700 g mol⁻¹), semisólidos (ao redor de 1000 g mol⁻¹), pastas duras (3000 a 20000 g mol⁻¹) até plásticos (massa molar de vários milhões de g mol⁻¹).

A estrutura do PEO faz com que ele seja solúvel em água em temperaturas moderadas (ao redor de 25°C ou menos) com uma ampla variação de massa molar (desde oligômeros até polímeros com pelo menos 7 x10⁶ g mol⁻¹). Este comportamento é devido à semelhança entre as estruturas de PEO e água, proporcionando uma perfeita acomodação das cadeias de PEO na estrutura hexagonal da água². Porém, esta interação podendo ser prejudicada em temperaturas elevadas ou com o aumento de sua massa molar, pode ocorrer o favorecimento de uma conformação menos polar das moléculas de PEO^{3, 4}, atribuindo um comportamento do tipo UCST (upper critical solution temperature).

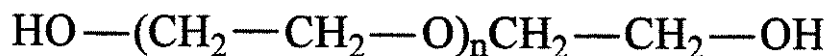


Figura 1.1: Estrutura genérica de poli(óxido de etileno), PEO.

O comportamento do PPO em água é similar ao PEO, porém devido à sua diferente estrutura, um grupo CH₃ a mais, causará um determinado impedimento estérico suficiente para diminuir a sua solubilidade em água, em comparação ao PEO. De modo análogo ao PEO, PPO também apresentará uma diminuição de sua temperatura de separação de fase (UCST) com o aumento da massa molar do polímero. Uma solução de poli(óxido de propileno) de 1000 g mol⁻¹, por exemplo, começa a separar fase a 35°C⁵.

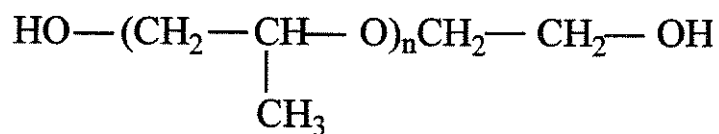


Figura 1.2: Estrutura genérica de poli(óxido de propileno), PPO.

Após atingir a temperatura na qual PEO e PPO tornam-se insolúveis em água, haverá a separação de fases, porém sem que haja formação de micelas ou agregados.

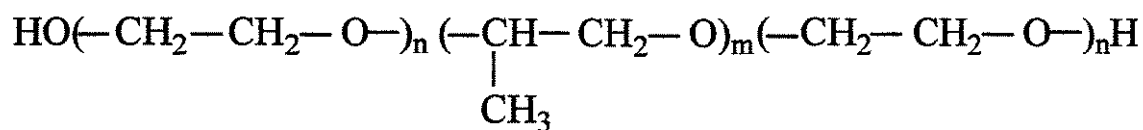
A grande variação de solubilidade para o PEO e PPO, torna-os úteis numa vasta aplicação industrial e científica, podendo ser mencionado: fabricação de surfatantes não iônicos, polióis para espumas de uretana e elastômeros, antiespumantes, fluidos criogênicos, lubrificantes têxteis, lubrificantes de motores dois tempos, fluidos hidráulicos¹.

Além disto, associado à grande solubilidade do PEO está a sua baixa toxidez, biodegradabilidade e fácil excreção dos organismos vivos fazendo com que este polímero seja largamente aplicado em compostos contendo drogas ou proteínas, formando compostos conjugados, ou seja, constituindo uma parte polímero e outra moléculas biologicamente ativas (proteínas, enzimas e medicamentos químicos)⁶.

1.2 – Copolímeros bloco EO-PO-EO

Copolímeros bloco EO-PO-EO são compostos anfifílicos produzidos a partir de uma parte com características hidrofílicas (óxido de etileno, EO) e outra com características hidrofóbicas (óxido de propileno, PO). De acordo com a composição destes copolímeros, isto é, a quantidade de grupos EO e PO, haverá uma considerável variação no balanço hidrofílico-hidrofóbico

proporcionando ampla aplicação industrial, como: formulações de cosméticos, farmacêuticas e tintas, detergentes, emulsificantes, anti-espumantes, dispersantes em defensivos agrícolas ⁷.



n = número de grupos EO

m = número de grupos PO

Figura 1.3: Estrutura genérica de copolímero bloco, EO-PO-EO.

Estes copolímeros bloco também podem ser encontrados numa determinada faixa de massas molares (1000 a 14000 g mol⁻¹) e quantidades de PEO e PPO. Através da Figura 1.4, pode-se verificar como são organizados estes copolímeros, a sua nomenclatura é realizada em função do seu estado físico (L = líquidos, P = pasta, e F = flocos), quantidade de grupos PO (quanto maior o número, maior a quantidade de PO no copolímero), e porcentagem de grupos EO no copolímero.

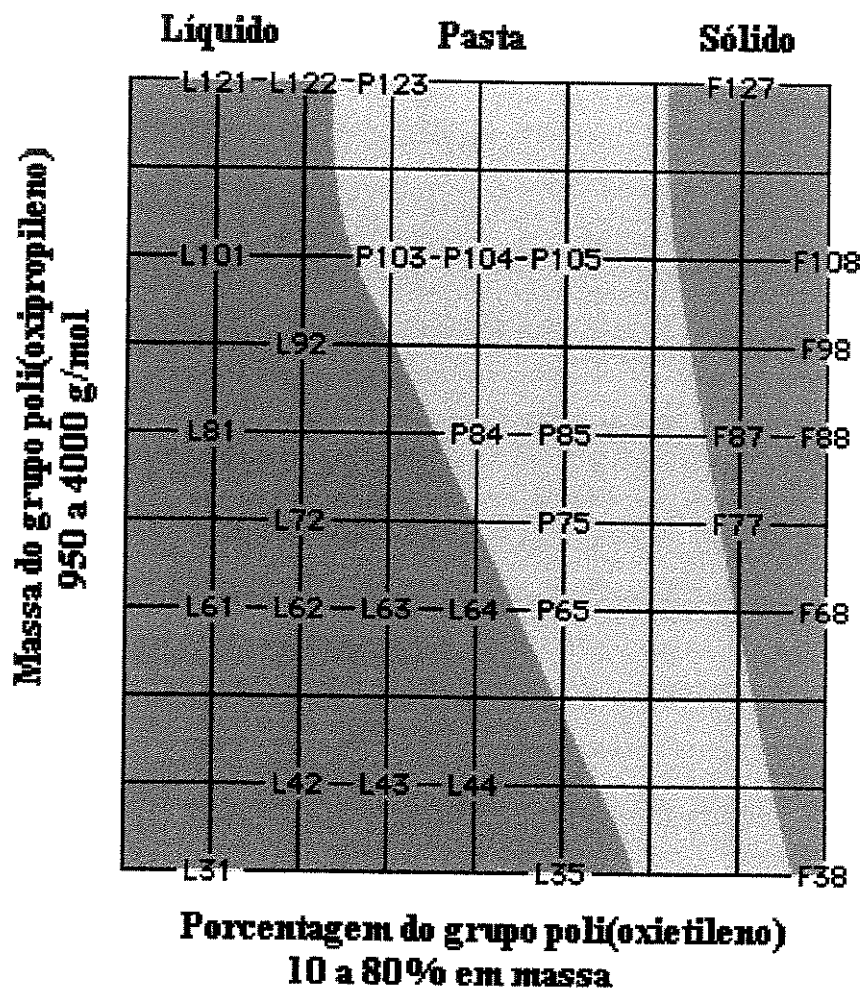


Figura 1.4: Esquema representativo sobre a quantidade de grupos PO e porcentagem dos grupos EO nos copolímeros⁷.

Em baixas temperaturas, o grupo PO dos copolímeros bloco apresenta apenas fracas propriedades hidrofóbicas, ao dissolverem-se os copolímeros bloco em água, eles permanecerão como unímeros até maiores concentrações. A baixa hidrofobicidade é resultado da hidratação dos grupos PO, ao aumentar a hidrofobicidade dos grupos PO (através do aumento de temperatura) haverá a formação de agregados a partir dos unímeros (temperatura chamada de cmt). A hidrofobicidade do grupo PO pode ser alterada através da variação de pressão do sistema: ao aumentá-la haverá um favorecimento da hidratação dos

copolímeros e conseqüentemente levará a uma mudança no equilíbrio agregado-unímero, em direção ao unímero⁸.

Os copolímeros bloco apresentam comportamento de surfatantes e podem formar micelas ou fases de cristais líquidos liotrópicos, como mostra a Figura 1.5. A formação destes agregados é geralmente acompanhada de um processo endotérmico (grande $\Delta_{\text{trs}}H$), o qual pode ser detectado através de técnicas calorimétricas. Assume-se que a energia entálpica de agregação é referente à desidratação do grupo PO⁹. Utilizando várias técnicas de análise, como: RMN, espalhamento de luz dinâmico e estático, reologia e fluorescência, pode-se verificar que o núcleo destes agregados consiste por grupos PO, assumindo que este núcleo hidrofóbico contém pouca quantidade de água, enquanto que os grupos EO a sua volta estão hidratados⁸.

De modo análogo aos homopolímeros PEO e PPO, os copolímeros também apresentam diminuição de solubilidade em função da temperatura, causando separação de fases¹⁰, como pode ser verificado para os diagramas de fase dos copolímeros L121, L122, P123 e F127 (Figura 1.5).

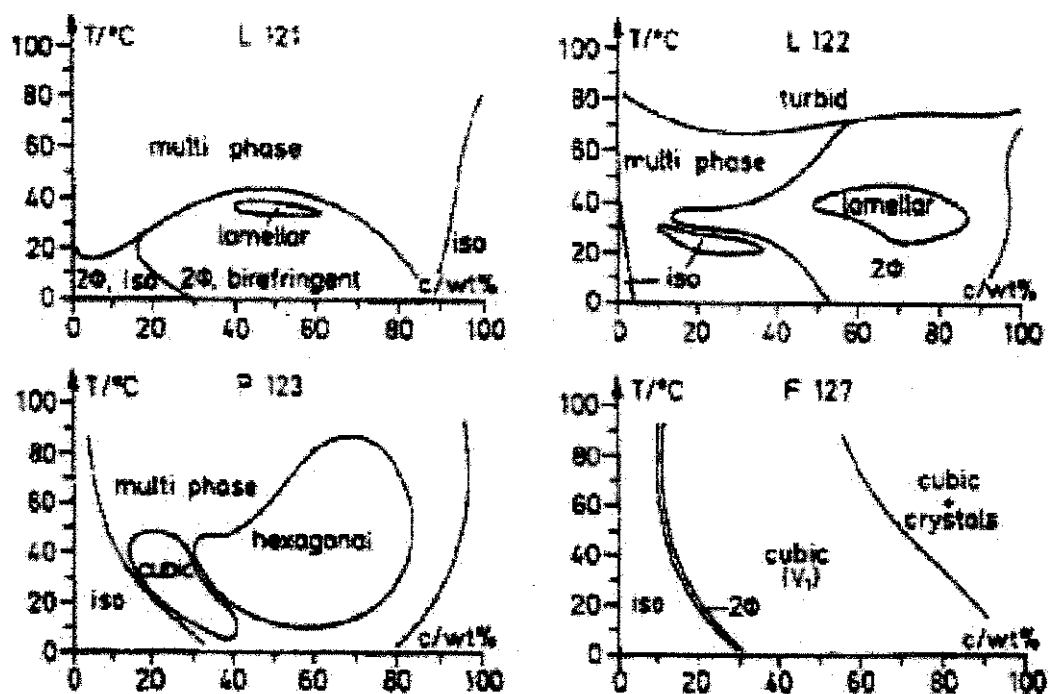


Figura 1.5 : Diagramas de fase para os copolímeros bloco: L121, L122, P123 e F127⁸.

As transições de fase destas soluções poliméricas podem significar a agregação dos polímeros, e serem estudadas através de dois modelos¹¹:

- micelas: no qual há uma relação com o equilíbrio de associação-dissociação por parte das micelas e moléculas não agregadas.
- separação de fases: os agregados formam uma outra fase após atingir a cmc ou cmt.

A composição do copolímero irá influenciar a formação de agregados (micelas)^{12, 13} ou a separação de fases (mesofase lamelar)^{14, 15, 8}, ou seja, quanto maior a hidrofobicidade do copolímero maior a probabilidade que haja separação de fases.

Contudo, mesmo nestes diferentes modos de agregação, o copolímero bloco apresenta semelhante conformação em água, a parte mais hidrofóbica do

polímero (PO) fica posicionada no interior da estrutura, e o grupo EO situa-se ao seu redor, como uma coroa em contato com a água (Figura 1.6). A presença do EO ao redor do núcleo mais hidrofóbico faria uma blindagem do PPO e reduzindo suas interações com a água. Estudos teóricos¹⁶ e experimentais (envolvendo medidas de SANS) sobre a micelização de copolímeros bloco e comprovam esta distribuição dos grupos PO e EO nos agregados¹⁷.

A utilização de medidas de espalhamento dinâmico de luz em soluções contendo o polímero P104 (61 unidades de PO e 54 de EO) mostra o aumento do número de moléculas de copolímero que formam a micela, com o aumento da temperatura do sistema, porém o tamanho da micela não sofre alguma variação¹⁸. Experimentos de espectroscopia de emissão com sonda de pireno (usando a razão entre as bandas de emissão de I_1/I_3), mostraram que o núcleo hidrofóbico da micela sofre desidratação com o aumento de temperatura, contra-balanceando o aumento da quantidade de copolímeros e mantendo constante o tamanho da micela¹⁸.

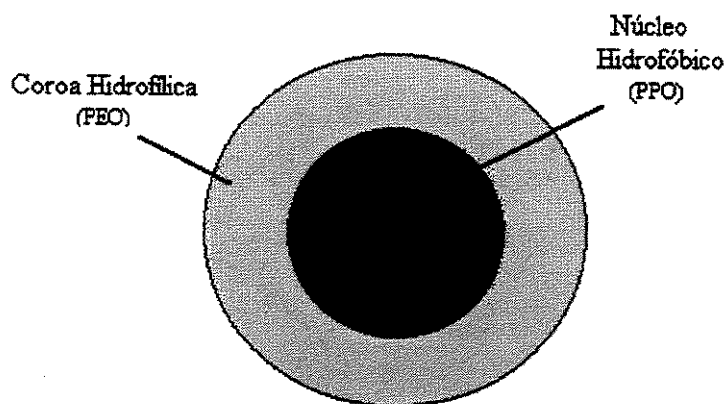


Figura 1.6: Desenho esquemático da estrutura de um agregado de copolímero

1.3 – Misturas de polímero e surfatante

1.3.1 - PEO e PPO-surfatante

O efeito da diminuição da solubilidade em função do aumento de temperatura pode ser minimizado ao se utilizar em compostos chamados de hidrótropos, ou seja, capazes de aumentar a solubilidade em água de um soluto. Dentre os compostos utilizados como hidrótropos pode-se citar: uréia, cloreto de guanidínio, nicotinamida, tetralquil haletos, sulfonatos aromáticos e tiocianato de sódio. Silva e colaboradores¹⁹ realizaram estudos sobre o aumento da solubilidade em água de copolímeros bloco com a utilização de hidrótropos, investigando três hipóteses que poderiam explicar esta alteração na solubilidade dos copolímeros.

- atuação sobre a estrutura da água, mudando-a e aumentando a solubilidade do soluto em água.
- formação de agregados dos aditivos, através de auto-associação, atuando como se fossem micelas ao aumentar a solubilidade de outros solutos em água.
- interação entre soluto e aditivo, formando algo similar a complexos que apresentariam maior solubilidade em água.

Justamente a terceira hipótese pode ser relacionada à atuação de surfatantes sobre a solubilidade em água de polímeros (PEO, PPO e copolímeros EO-PO-EO). A formação de interações entre polímeros não iônicos e surfatantes iônicos é um assunto amplamente estudado e de relevante importância comercial, visto a utilização destes polímeros em formulação de cosméticos e tintas, solubilização de drogas e estabilização de dispersantes, entre outros^{7, 20}.

Esta interação polímero-surfatante pode ser melhor entendida ao se considerar a estrutura do surfatante em água. A presença de uma parte apolar (cadeia carbônica) neste composto irá tornar desfavorável a variação de energia livre para sua solubilização neste sistema. Portanto, será necessário que esta parte hidrofóbica permaneça “escondida” da água, ou seja, sejam formadas micelas de surfatante, Figura 1.7, nas quais as partes hidrofóbicas estarão em seu interior e as hidrofílicas (grupo polar) estarão em contato com a água e podendo sofrer repulsão eletrostática entre si²¹.

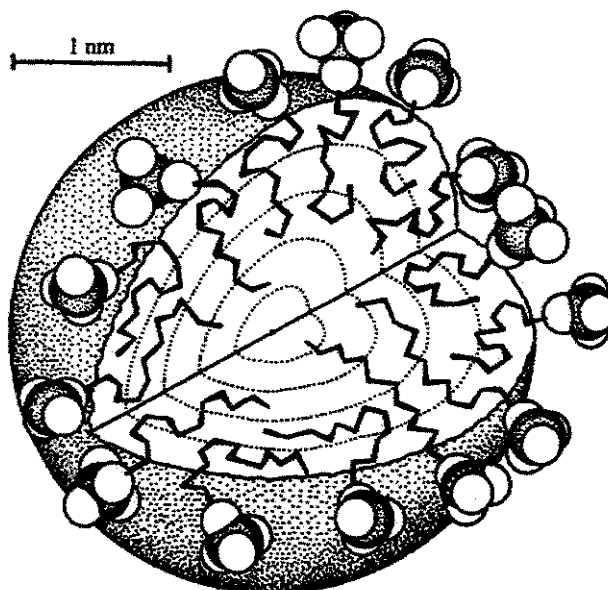


Figura 1.7: Desenho esquemático de uma micela de surfatante aniônico em água²².

Em soluções contendo polímeros não iônicos, as micelas de surfatante poderão realizar interações com o polímero de modo que sejam “envolvidas” pela cadeia polimérica (Figura 1.8), este modelo de interação foi proposto por Cabane²³, a partir de estudos de RMN no sistema poli(óxido de etileno) e dodecilsulfato de sódio (SDS).

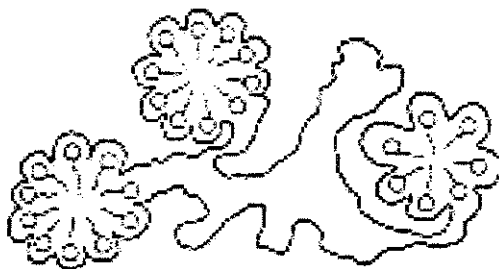


Figura 1.8: Desenho esquemático sobre a interação de polímero e surfatante²¹.

O processo de interação polímero-surfatante foi também amplamente estudado através de técnicas calorimétricas, sendo possível estudar a variação de entalpia do sistema. Wang e Olofsson^{24, 25} observaram que esta interação está associada à desidratação da cadeia polimérica, e de modo análogo ao que foi descrito por Cabane, as moléculas de surfatante fazem interações com o polímero. Porém, a interação polímero-surfatante pode ser analisada como o resultado entre interações hidrofóbicas e eletrostáticas, onde a agregação e o grupo polar dos surfatantes proporcionam uma influência considerável nesses processos. A intensidade de interação entre surfatantes catiônicos (com grupos polares como o alquiltrimetilamônio) e polímeros não iônicos (PEO) apresenta um valor consideravelmente menor do que o SDS em relação ao PEO. Uma possível explicação para essa diferença seria o volumoso grupo polar (alquiltrimetilamônio) que evitaria que a penetração dos polímeros na micela de surfatante²⁶.

Mesmo utilizando polímeros hidrofílicos (como PEO) é possível aumentar a interação PEO-surfatante catiônico ao aumentar a sua hidrofobicidade. Este polímero torna-se menos hidrofílico em temperaturas superiores a 35°C, onde a cadeia assume uma forma mais compacta, devido à pobre solvatação do PEO e influencia com mais intensidade do que qualquer

fraca repulsão eletrostática^{26, 27}. Estudos utilizando técnicas de fluorescência e condutividade elétrica observaram um maior grau de interação entre PEO e tetradeciltrimetilamônio (TTAB) em altas temperaturas (60°C)²⁶. Devido à hidrofobicidade do polímero e do aumento de hidrofobicidade do PEO nessa temperatura, a interação polímero-surfatante torna-se mais efetiva do que em 25°C.

Portanto, se faz necessário considerar, além da interação realizada através da formação de micelas, a influência da hidratação que é formada ao redor do grupo polar²⁸.

Estudos realizados anteriormente, mostraram como o contra-íon pode influenciar a interação, a presença de tiocinonato (SCN⁻) num surfatante catiônico proporciona uma maior interação com o polímeros não iônicos, PVP e poli(lacetato de vinila)²⁹, ou mesmo contra-íons (Cl⁻) apresentam uma maior interação com PEO em comparação ao observado com os íons brometo (Br⁻)⁵.

Esta influência do grupo polar sobre a interação com PEO pode ser comprovada ao observar interações entre surfatantes contendo apenas o grupo amônio (cloreto de dodecil amonio) e o polímero etil(hidroxietil) celulose. Ao utilizar este surfatante com grupo polar menos volumoso, ocorre um aumento considerável da intensidade de interação em comparação a outros surfatantes contendo o grupo alquil trimetil amônio³⁰.

Mesmo em sistemas polímero-surfatante aniônico é observada a influência dos grupos polares e seus contra-íons, onde soluções contendo dodecilsulfato de lítio (LiDS), dodecilsulfato de sódio (SDS) e dodecilsulfato de cézio (CsDS) mostraram que a diminuição do tamanho do contra-íon provoca um aumento no seu raio de hidratação, fortalecendo a interação entre o contra-íon e o grupo polar da micela, estabilizando a micela e diminuindo o potencial superficial micelar. Causa também uma diminuição na interação

entre o polímero e o grupo polar do surfatante. A partir dessa discussão, pode-se indicar que a interação entre polímero e surfatantes contendo diferentes contra-íons diminui na ordem:



Utilizando o polímero poli(óxido de propileno), PPO, no estudo de interação com surfatantes, pode-se verificar a influência que um polímero menos hidrofílico faria neste processo.

Em análises análogas às utilizadas para misturas de PEO e surfatantes, pôde-se verificar a influência deste grupo mais hidrofóbico. Porém, este polímero apresenta uma solubilidade em água bastante baixa, limitando a utilização de PPO com massa molecular de no máximo 1000 g mol^{-1} . Wang e Olofsson²⁵ mostraram que a utilização de diferentes concentrações para o PPO aumenta a energia entálpica envolvida no processo, assemelhando-se com o que foi verificado para o sistema PEO $1500000 \text{ g mol}^{-1}$ e SDS, ou seja, processos endotérmicos em uma ampla faixa de concentração de SDS e com alta intensidade. A utilização de surfatantes catiônicos do grupo alquiltrimetilamônio mostrou um considerável processo endotérmico ao em soluções contendo PPO 1000 g mol^{-1} , indicando interação entre polímero e surfatante²⁵. Estudos com PPO 425 e brometo de hexadeciltrimetilamônio, por técnicas condutividade e tensão superficial evidenciaram a ocorrência de interação entre eles, e a independência desta com a massa molar de PPO³².

Armstrong e colaboradores³³ realizaram experimentos com diferentes concentrações e tamanhos para o PPO em solução aquosa, onde foi possível indicar a uma etapa de agregação do polímero antes do processo de separação de fase. Com o aumento da massa molar do PPO ocorre um aumento da

variação de entalpia do sistema e diminuição da temperatura máxima da transição (T_m), comprovando que este processo envolve associação.

1.3.2. – Misturas de copolímero bloco e surfatante

A interação entre copolímeros bloco EO-PO-EO com surfatantes mostra algumas similaridades ao apresentado pelos homopolímeros PEO e PPO, ou seja, há a presença de processos endotérmicos (neste caso referente à desidratação do grupo PO). Porém, como foi dito anteriormente estes copolímeros podem formar agregados dependendo da concentração de copolímero ou temperatura da solução, sendo que a presença destes agregados poderá influenciar o mecanismo da interação copolímero-surfatante.

Hecht e Hoffmann³⁴ estudaram as interações entre o copolímero bloco EO-PO-EO F127 e os surfatantes brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB), dodecilsulfato de sódio (SDS) e óxido de dimetil-1-tetradecilamina (C_{14} DMAO) através de experimentos envolvendo medidas de birrefringência elétrica, espalhamento estático de luz, tensão superficial e calorimetria diferencial de varredura de alta sensibilidade (HSDSC). Naquele estudo foi possível verificar que os polímeros iônicos, SDS e CTAB começam a fazer interações com o F127 em concentrações abaixo de sua cmc, sendo que as moléculas destes surfatantes apresentam uma preferência por interagir com as partes hidrofóbicas do copolímero (PO), visualizado na Figura 1.9. Este estudo também verificou a variação causada pelo aumento da concentração de SDS, que suprimiu completamente a agregação o F127, pode-se concluir que houve uma forte interação entre surfatante (SDS, CTAB ou C_{14} DMAO) e F127.

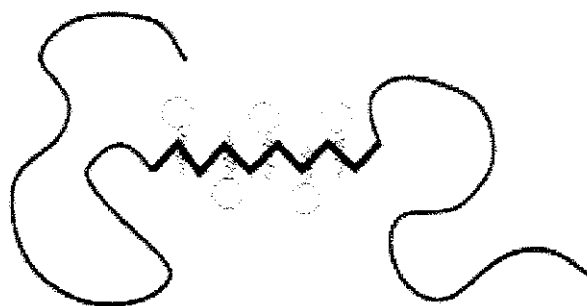


Figura 1.9: Desenho esquemático sobre a interação de copolímero-bloco EO-PO-EO com dodecilsulfato de sódio (zigzag = PO)³⁴.

Um estudo semelhante foi realizado por Dai e colaboradores³⁵ para a interação entre o copolímero bloco 25R4 (copolímero reverso do tipo PO-EO-PO), verificando que o aumento da concentração de SDS na solução aquosa polimérica aumentou a intensidade do processo de desidratação dos grupos PO.

Estudos anteriores realizados por Li e colaboradores³⁶ mostraram que o aumento da temperatura da solução do copolímero para o experimento de titulação calorimétrica isotérmica (ITC) de SDS em F127 alterou o processo de interação entre copolímero e surfatante. Em temperaturas mais baixas (15°C), em que há somente a presença de SDS e unímeros de F127, verificaram que estes unímeros interagem com o SDS de modo similar à interação entre polímeros não iônicos e SDS, ou seja, apresentando um processo endotérmico. Ao aumentar a temperatura para 35°C, o copolímero bloco aparece na forma de agregados e observa-se a presença de um processo exotérmico durante a adição de SDS. A presença deste processo exotérmico está relacionado com a re-hidratação do grupo PO através da quebra de seus agregados.

Através de estudos como os descritos acima é possível sugerir hipóteses sobre o mecanismo de interação entre copolímeros e surfatantes, como exemplo pode-se mostrar a hipótese levantada por Daí e colaboradores³⁵, na qual o posicionamento do polímero ao redor do surfatante, de modo similar a uma camada externa, Figura 1.10. Deste modo, o grupo PO seria desidratado e causaria uma mudança na conformação do agregado de polímero, formando o complexo polímero-surfatante.

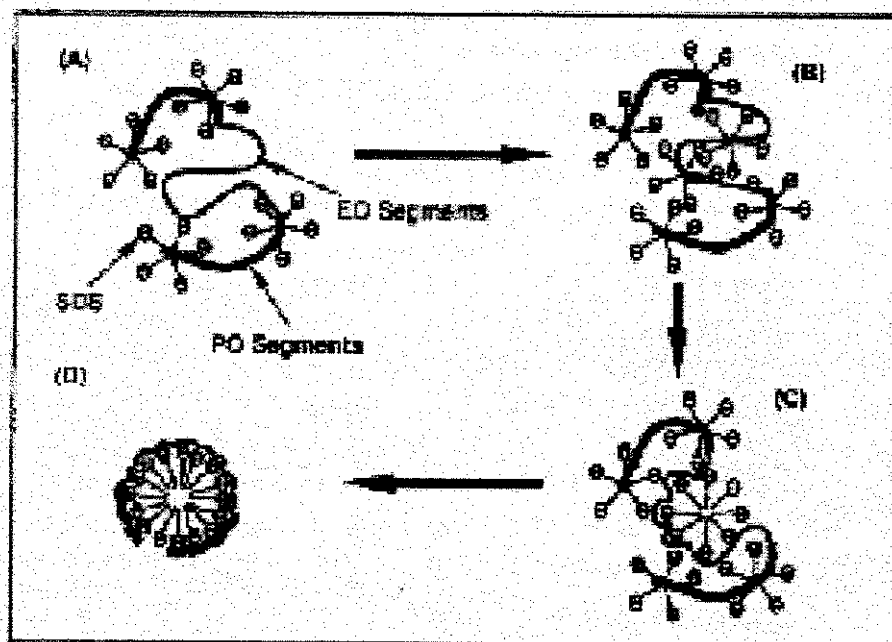


Figura 1.10: Diagrama esquemático sobre o processo de interação copolímero-SDS³⁵.

Contudo, o estudo sobre o comportamento de polímeros em solução e a influência causada pela adição de surfatantes, ainda não está totalmente esclarecido. Necessitando que sejam estudados outros sistemas, contendo diferentes composições de polímeros e surfatantes, conforme será discutido em mais detalhes ao apresentarmos os resultados obtidos nesta tese.

Bibliografia

1. Bailey, F. E.; Koleske, J. V.; *Alkilene oxides and their polymers*, Marcel Decker, 1991, cap. 1.
2. Kjellander, R.; Florin, E. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 1981, **77**, 2053.
3. Karlstrom, G., *J. Phys. Chem.* 1985, **89**, 4962.
4. Saeki, S., Kuwahara, N., Nakata, M., and Kaneko, M., *Polymer*, 1976, **17**, 685.
5. Schild, H. G.; Tirrel, D.A., *J. Phys. Chem.* 1990, **94**, 4352.
6. Alexandridis, P. *Curr. Opinion Colloid Interface Sci.* 1996, **1**, 490.
7. Alexandridis, P.; Hatton, T. A. *Colloids Surfaces A*. 1995, **96**, 1.
8. Wanka, G.; Hoffmann, H.; Ulbricht, W. *Macromolecules* 1994, **27**, 4145.
9. Beezer, A. E.; Loh, W.; Mitchell, J. C.; Royall, P. G.; Smith, D. O.; Tute, M. S.; Armstrong, J. K.; Chowdhry, B. Z.; Leharne, S. A.; Eagland, D.; Crowther, N. J. *Langmuir* 1994, **10**, 4001.
10. da Silva, R. C.; Loh, W. *J. Colloid Interface. Sci.* 1998, **202**, 385.
11. Alexandridis, P.; Holzwarth, J. F.; Hatton, T.A. *Macromolecules* 1994, **27**, 2414.
12. Wanka, G.; Hoffmann, H.; Ulbricht, W. *Colloid Polym. Sci.* 1990, **268**, 101.
13. Hecht, E.; Hoffmann, H. *Colloids Surf. A*. 1995, **96**, 181.
14. Schillén, K.; Bryskhe, K.; Mel'nikova, Y. S. *Macromolecules* 1999, **32**, 6885.
15. Bryskhe, K.; Schillén, K.; Löfroth, J. E.; Olsson, U. *Phys. Chem.. Chem. Phys.* 2001, **3**, 1303.
16. Linse, P. *Macromolecules* 1993, **26**, 4437.
17. Mortensen, K.; Pedersen, J. S. *Macromolecules* 1993, **26**, 805.

-
18. Nivaggioli, T.; Alexandridis, P.; Hatton, T. A.; Ahmad, Y.; Winnik, M. A. *Langmuir* 1995, **11**, 730.
 19. da Silva, R. C.; Spitzer, M.; da Silva, L. H. M.; Loh, W. *Thermochim. Acta* 1999, **328**, 161.
 20. Mao, G.; Sukumaran, S.; Beaucage, G.; Saboungi, M. L.; Thiyagarajan, P. *Macromolecules* 2001, **13**, 4666.
 21. Goddard, E. D. *JAOCs* 1994, **71**, 1.
 22. Jönsson, B.; Lindman, B.; Holmberg, K.; Kronberg, B. *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution* John Wiley & Sons Ltd, West Sussex, 1998, p. 37.
 23. Cabane, S. *J. Phys. Chem.* 1977, **81**, 1639.
 24. Olofsson, G.; Wang, G.; *Pure Appl. Chem.* 1994, **66**, 527.
 25. Wang, G.; Olofsson, G. *J. Phys. Chem. B.* 1998, **102**, 9276.
 26. Anthony, O.; Zana, R. *Langmuir* **10**, 1994, 4048.
 27. Mya, K. Y.; Jamielson, A. M.; Sirivat, A. *Langmuir* **16**, 2000, 6131.
 28. Witte, F. M.; Engberts, J. B. F. N. *Colloids Surf.* 1989, **36**, 417.
 29. Hayakawa, K., Kwak, J. C. T. *Cationic Surfactants*, Surfactant Science Series, Rubingh, D. N., Holland, P., Eds., M. Decker Inc., New York, 1991, vol. 37, Chapter 5, p189.
 30. Wang, G.; Olofsson, G. *J. Phys. Chem.* 1995, **99**, 5588.
 31. Wang, Y.; Lu, D.; Yan, H.; Thomas, R. K. *J. Phys. Chem. B* 1997, **101**, 3953.
 32. Sierra, M. L.; Rodenas, E. *J. Phys. Chem.* 1993, **97**, 12387.
 33. Armstrong, J.; Chowdhry, B.; O'Brien, R.; Beezer, A.; Mitchell, J.; Leharne, S. *J. Phys. Chem.* 1995, **99**, 4590.
 34. Hecht, E.; Hoffmann, H., *Langmuir* 1994, **10**, 86.

-
35. Dai, S.; Tam, K.C.; Li, L. *Macromolecules* 2001, **34**, 7049.
36. Li, Y.; Xu, R.; Courdec, S.; Bloor, D. M.; Wyn-Jones, E.; Holzwarth, J. F.; *Langmuir* 2001, **17**, 183.

OBJETIVOS

Este projeto de doutorado apresenta como principal objetivo o estudo da interação de polímeros não iônicos e surfatantes iônicos, através de técnicas calorimétricas. Ao utilizar diferentes polímeros (homopolímeros, copolímeros bloco) e surfatantes (aniônicos, catiônicos) torna-se possível um melhor detalhamento deste sistema, relacionando todas as características dos polímeros e surfatantes que possam influenciar o processo de interação.

Portanto, os objetivos deste trabalho podem ser divididos em:

- influência da variação da massa molar e composição dos polímeros sobre a interação com os surfatantes.
- efeito que os grupos polares dos surfatantes podem causar sobre a interação com os polímeros.
- relevância ao se utilizar calorimetria no estudo de interações entre polímeros e surfatantes.

2 - PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - REAGENTES

Polímeros:

- Poli (óxido de etileno), com massas molares nominais: 600, 3350, 10000 (Sigma), 4600 e 100000 g mol⁻¹ (Aldrich). Todos utilizados sem tratamento prévio.
- Copolímeros bloco óxido de etileno-óxido de propileno-óxido de etileno (EO-PO-EO), L31, L61, L81, L101, L121, P123, P105 e F127. Adquiridos através da BASF e utilizados sem tratamento prévio.

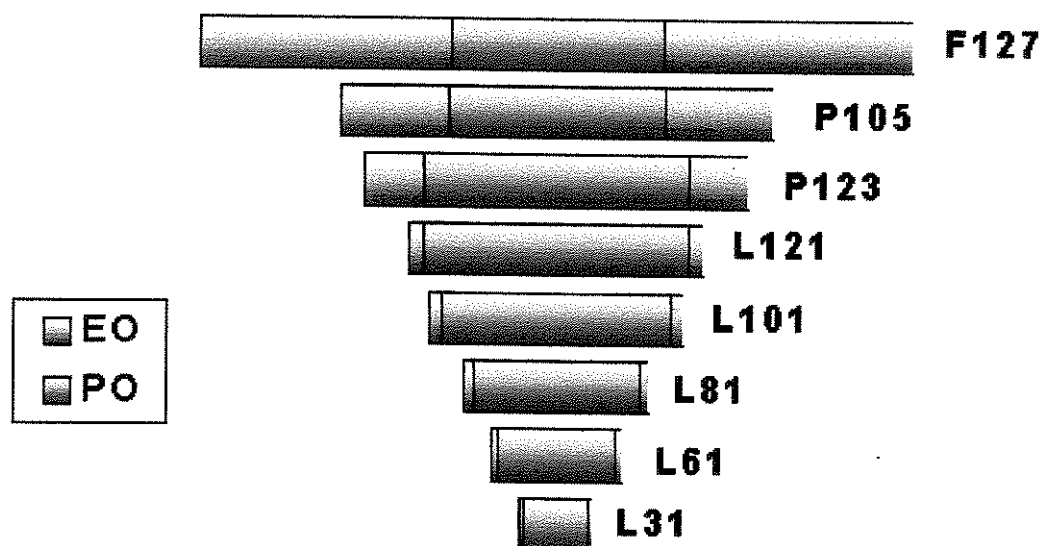


Figura 2.1: Desenho esquemático sobre o tamanho relativo das partes EO e PO dos copolímeros bloco ¹

Tabela 2.1: Características físicas dos copolímeros bloco ¹

Copolímero	n EO	n PO	Massa molar nominal / g mol ⁻¹
L 31	2 x 1	17	1100
L 61	2 x 2	31	2000
L 81	2 x 3	43	2750
L 101	2 x 4	59	3800
L 121	2 x 5	68	4400
P 123	2 x 20	69	5750
P 105	2 x 37	56	6500
F 127	2 x 100	65	12600

n EO = número de unidades de EO por moléculas de polímero

n PO = número de unidades de PO por moléculas de polímero

Surfactantes

- Dodecil sulfato de sódio (SDS), 99% de pureza, Sigma.
- Brometo de dodeciltrimetilamônio (DTAB), 99% de pureza, Aldrich.
- Cloreto de hexadeciltrimetilamonio (CTAC), 99% de pureza, TCI-EP.

Todos foram utilizados sem tratamento prévio.

Foram preparadas soluções de copolímeros e surfatantes contendo NaCl (Aldrich, 99,99% de pureza), o qual foi utilizado sem tratamento prévio.

2.2 - Preparo das soluções

As soluções poliméricas utilizadas foram preparadas a partir de uma solução estoque, a fim de agilizar e manter um melhor controle sobre o procedimento experimental. Durante a preparação foi utilizada água deionizada e filtrada (aparelho Milipore Milli-Q plus 185), sendo todas as soluções contendo polímeros preparadas com 24 horas de antecedência e armazenadas sob refrigeração.

A concentração padrão atribuída para todas as soluções poliméricas deste estudo foi de 0,1% em massa, porém, para os polímeros P123 e F127 foram utilizadas soluções contendo 1% em massa. A escolha para essa concentração padrão pode ser explicada devido ao comportamento dos copolímeros em água, alguns deles apresentam turvação e posterior separação de fase macroscópica a 25°C (L31, L61, L81, L101 e L121), portanto, foi escolhida a concentração de 0,1% onde foi observado apenas o processo de turvação. Polímeros contendo maior quantidade de polioxipropileno (PPO) apresentam baixas temperaturas de turvação, estando para alguns polímeros diretamente relacionados com a sua respectiva concentração². Testes preliminares com L121 mostraram que em concentrações acima de 0,5% em massa há sedimentação do polímero.

Determinados procedimentos foram tornados padrões durante o preparo das soluções:

- certificar sobre aparência límpida da solução (ausência de fungos).
- retirar as soluções estoque de polímero somente no momento de sua utilização.
- manter as soluções polímero-surfatante no refrigerador durante pelo menos 1 hora, até o momento de sua utilização.

A quantidade de polímero e surfatante necessários em cada solução variou de acordo com a técnica calorimétrica utilizada.

2.2.1 – Soluções para os experimentos de Calorimetria Diferencial de Varredura de Alta Sensibilidade (HSDSC)

A faixa de concentração de surfatantes nas soluções foi determinada a partir de suas respectivas concentrações micelares críticas, cmc, a 25°C,

indicando a faixa do limite máximo. Desse modo foi possível realizar um estudo sistemático desde baixas concentrações (contendo apenas unímeros de surfatante na solução) até concentrações mais elevadas onde há a presença de micelas.

A preparação destas soluções foi realizada através de pesagem de surfatante e diluição direta da solução estoque de polímero, a variação da concentração de surfatante nas soluções foi obtida ao diluir essa solução com a solução estoque de polímero.

2.2.2 – Soluções para os experimentos de Titulação Calorimétrica Isotérmica (ITC)

Nestes experimentos houve a necessidade de se utilizar altas concentrações para as soluções de surfatante, 10% em massa, sendo possível percorrer uma maior faixa de concentração de surfatante e verificar o início e fim de todos os processos entálpicos presentes. O preparo destas soluções seguiu o mesmo procedimento das soluções poliméricas, preparando-as com antecedência de algumas horas antes de sua utilização, e armazenamento em temperatura ambiente.

2.3 - EQUIPAMENTOS

2.31 - Calorimetria Diferencial de Varredura de Alta Sensibilidade (HSDSC)

O princípio de funcionamento de um HSDSC, também chamado DSC de alta sensibilidade - (esquematizado na Figura 2.1) é semelhante ao utilizado por instrumentos convencionais de compensação de calor (DSC).

Neste aparelho são dispostas duas celas idênticas, uma para a amostra e outra para referência (contendo uma solução inerte). O sensor (termopilha) situa-se entre as celas, e todo esse conjunto é montado num vaso adiabático, como é mostrado na Figura 2.2.

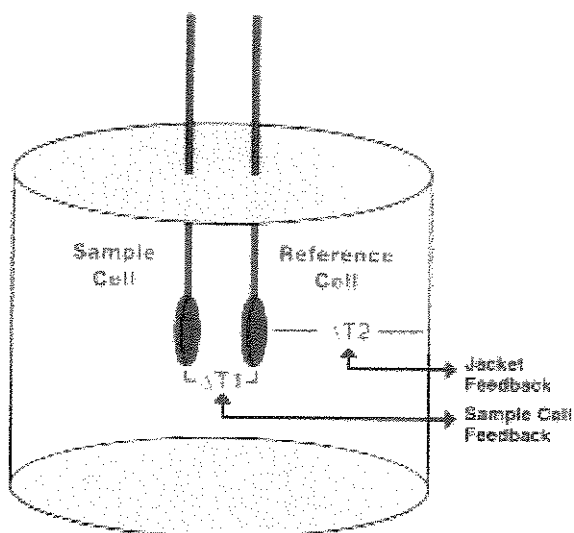


Figura 2.2: Esquema de funcionamento de um HSDSC ³.

Os detectores de fluxo de energia, termopilhas, monitoram a potência necessária para manter a mesma temperatura entre as celas ($\Delta T1$) enquanto a temperatura é aumentada a uma velocidade constante, e também a variação de temperatura ($\Delta T2$) entre a cela da amostra e o canal que a envolve indicando quanto de energia está envolvida na reação^{4, 5}.

A transição de um processo é acompanhada pela variação de potência, $\Delta P(T)$, em função da temperatura, e a conversão para a capacidade calorífica de excesso ($C_{p_{ex}}$) é realizada ao dividir a variação de potência a cada temperatura, através da velocidade de aquecimento (equação 2.1)⁶.

$$Cp_{ex} = \frac{\Delta P}{\left(\frac{dT}{dt} \right)} \quad (2.1)$$

Um determinado processo (endotérmico ou exotérmico) pode ser visualizado através de uma curva (ΔCp_{ex} versus temperatura), Figura 2.3, este conjunto de dados podem proporcionar uma série de parâmetros a serem analisados:

- linha base inicial e final: faixa de temperatura antes e depois do processo a ser estudado, ao subtraí-las pode ser observada a variação de Cp da solução.
- curva do processo: evento a ser estudado através de HSDSC (separação de fases, micelização, entre outros), com a qual pode-se calcular a variação de entalpia.

A posição da transição das soluções, pode ser visualizada através de parâmetros que estejam relacionados ao processo estudado, desse modo, pode-se escolher entre dois pontos característicos das curvas: temperatura máxima da curva (T_m) e intersecção entre linha base inicial e inclinação da curva (T_{onset} ou cmt). Ao utilizar a T_m e o T_{onset} para a análise da variação da posição da curva de HSDSC com o aumento da quantidade de polímero, observam-se resultados similares, portanto, foi escolhido a utilização da T_m que pode ser determinado com mais precisão devido ao fato de algumas soluções não apresentarem linha de base inicial bem definida.

O parâmetro $\Delta T_{1/2}$ corresponde à largura da curva de HSDSC referente à metade do Cp_{ex} máximo (Figura 2.3).

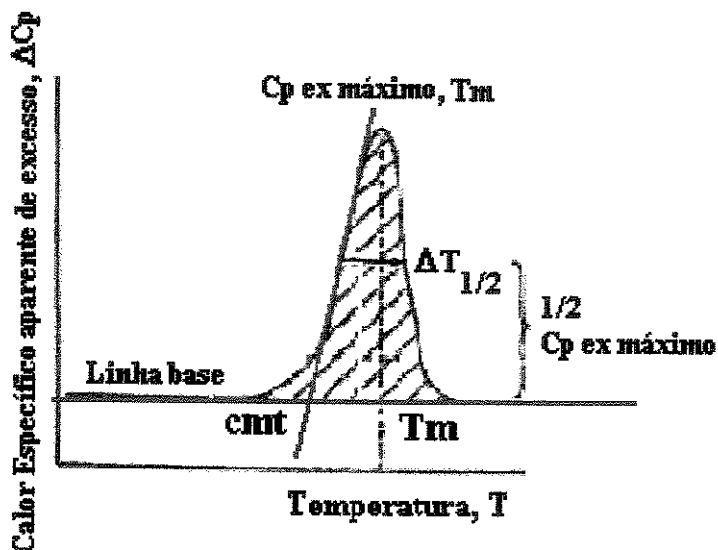


Figura 2.3: Desenho esquemático de uma curva de HSDSC, indicando os parâmetros utilizados para analisar os dados⁴.

A partir da integração da curva de capacidade calorífica versus variação de temperatura, onde $H(T) = \Delta H$, pode-se obter a variação de energia entálpica envolvida no processo⁴.

$$H(T) = \int_{T_0}^T Cp(T) dT + H(T_0) \quad (2.2)$$

Os experimentos envolvendo medidas de variação da capacidade calorífica (C_p) com a varredura da temperatura foram realizados utilizando o equipamento Microcal (modelo MC-2, em Lund e VP-DSC, em Campinas). O volume de solução foi mantido como a quantidade máxima dentro da cela do aparelho, respectivamente (1,18 ou 0,542 mL) e utilizando uma faixa de temperatura entre 5 e 90 °C, a uma velocidade de aquecimento de 60°C/h.

Para cada amostra foram realizadas duas corridas nesta faixa de temperatura, para certificar a reversibilidade da transição estudada.

Antes do início dos experimentos, foi fixado em 20 minutos o tempo necessário para a estabilização da solução na temperatura inicial de 5°C, todas as amostras injetadas na cela calorimétrica estavam com aspecto límpido, mesmo as soluções contendo polímeros mais hidrofóbicos, evitando qualquer possibilidade de se injetar uma amostra que não fosse homogênea.

Não houve necessidade de degasar as amostras, somente foi tomado cuidado de não criar bolhas de ar ao colocá-las dentro da cela.

Uma série de experimentos com o copolímero L121 foi realizada variando a concentração de polímero (1 a 10% em massa) e velocidade de aquecimento (10, 30 e 60°C/h).

2.3.2 – Titulação Calorimétrica Isotérmica (ITC)

A liberação ou absorção de calor pode ser medida através de equipamentos que possibilitem a sua detecção, ao utilizar a técnica de titulação calorimétrica isotérmica (ITC) pode-se verificar a variação do fluxo de energia durante um determinado processo. O microcalorímetro TAM modelo 2277 detecta este fluxo de calor através de termopilhas posicionadas ao lado do vaso calorimétrico, Figura 2.4.

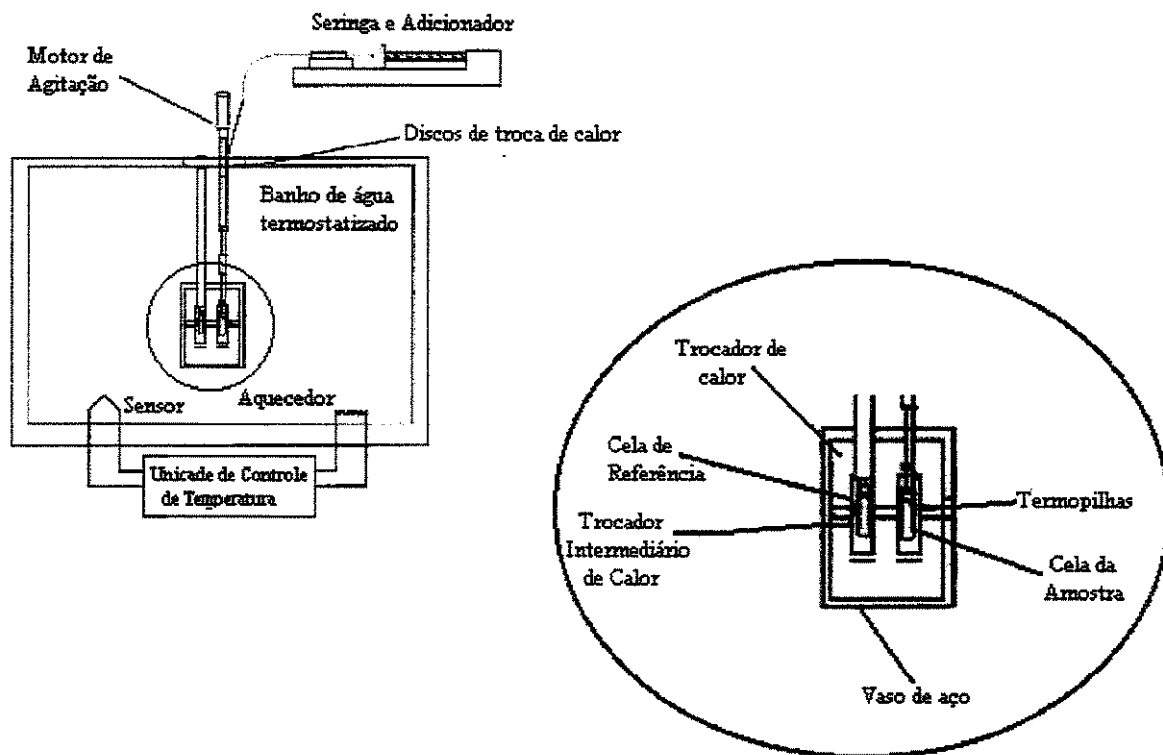


Figura 2.4: Esquema de funcionamento de um calorímetro de isotérmico de titulação, ITC ⁷

Neste equipamento são utilizados dois canais de titulação, um contendo a cela para a amostra e outra uma cela de referência (preferencialmente com material inerte ou possuindo a mesma capacidade calorífica e condutividade térmica). Os calorímetros isotérmicos podem ser chamados de calorímetro de condução ou calorímetros de fluxo de calor. Neste tipo de equipamento, a energia é liberada (ou absorvida) na cela de reação para (ou a partir de) um trocador de calor que fica à sua volta, geralmente um bloco de alumínio. O fluxo de calor é registrado pelas termopilhas posicionadas entre a amostra e o trocador de calor. A diferença de temperatura entre a amostra e o trocador de calor irá gerar um potencial elétrico (U) sobre a termopilha. Considerando que a temperatura da cela da amostra e do trocador de calor são constantes, o

potencial térmico liberado na cela da reação é calculada através da equação de Tian (equação 2.3)⁸.

$$P = \varepsilon [U + \tau (dU/dt)] \quad (2.3)$$

onde: $P = dq/dt$ é o potencial térmico

ε = constante de calibração

τ = constante de tempo para o instrumento

dU/dt = derivada do potencial térmico em função do tempo

U = potencial elétrico

A mistura das soluções foi realizada através de titulações de uma determinada solução (seringa) em outra (cela calorimétrica), Figura 2.5. O volume inicial dentro da cela foi estipulado como sendo 2,7 mL (em uma cela com capacidade máxima de 3mL). A homogeneidade da amostra durante a titulação foi realizada com a utilização de agitação (110 rpm).

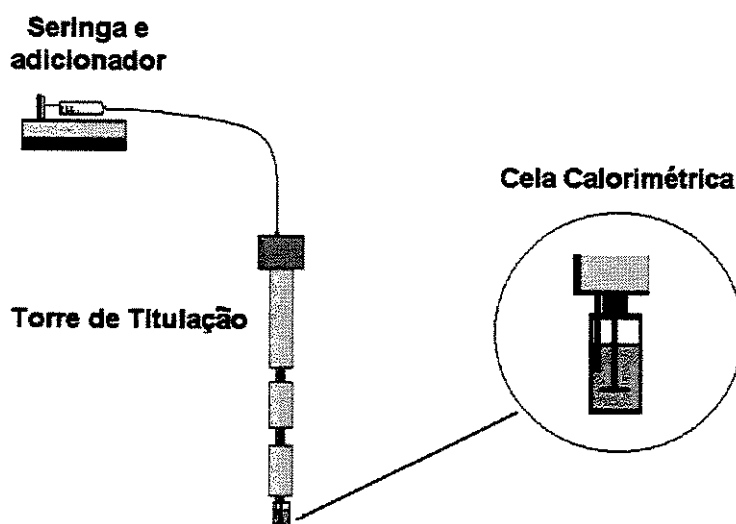


Figura 2.5: Desenho esquemático do conjunto seringa-torre de titulação

As adições de solução na amostra, alíquotas de 2,5 a 20 μL , foram feitas automaticamente através de uma seringa Hamilton gas-tight (contendo um capilar de aço) conectada a um adicionador (estando interfaceado ao programa central de controle do calorímetro). Foi escolhido utilizar o método de adições rápidas, com 10 minutos entre cada injeção, as curvas referentes a esse processo foram deconvoluídas baseadas na equação de Tian⁹ (equação 2.3).

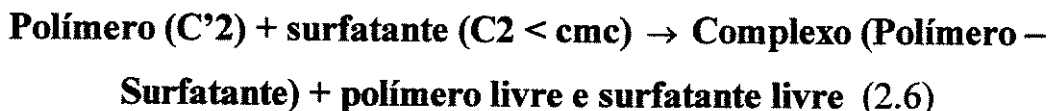
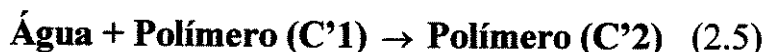
Devido ao sistema estudado, foram utilizadas três temperaturas, 15°C, 25°C; e 40°C, para a realização dos experimentos.

Para verificar a precisão e exatidão desse aparelho, foi realizada calibração química, que consistiu na diluição de 10 μL de n-propanol (para HPLC 99,8% de pureza) em 2,7 mL de água. Foi obtido o resultado de $-1536 \pm 0,007 \text{ kJ mol}^{-1}$, o qual se verificou estar em concordância aos valores da literatura, $-1544 \pm 0,009 \text{ kJ mol}^{-1}$ ^{10, 11}.

Ao utilizar esta técnica calorimétrica para a análise da variação de entalpia num determinado sistema, há a necessidade de um detalhamento do possível processo envolvido, relacionando o que pode ocorrer entre as soluções titulantes e tituladas. Cada experimento de mistura polímero-surfatante pode ser dividido em etapas:

- diluição do surfatante: a solução de surfatante encontra-se acima da cmc dentro da seringa, as micelas serão quebradas em monômeros.
- diluição do polímero: durante a titulação serão adicionados volumes de solução de surfatante, causando uma diminuição da concentração da solução polimérica.
- interação entre polímero e surfatante:

Estas três etapas podem ser melhor visualizadas e entendidas através do ciclo termodinâmico:



onde: mic: micelização

C1: concentração inicial

C2: concentração final

A variação de entalpia referente à diluição do surfatante em água (equação 2.4), e a da solução de polímero pela água (equação 2.5), devem ser descontadas da entalpia observada na interação polímero-surfatante (equação 2.6), a fim de obter somente a energia da interação polímero-surfatante.

Experimentalmente, foi verificado que a variação de entalpia de mistura água-PEO não é significativa, ou seja, apresenta uma ordem de grandeza similar ao ruído da energia liberada durante a mistura SDS-PEO (aproximadamente 0,5 μW) Portanto, foram analisadas somente as etapas referentes a diluição do surfatante em água (equação 2.4) e a mistura SDS-PEO (equação 2.6).

Bibliografia

1. Catálogo da BASF
2. da Silva, R. C.; Loh, W. J. *Colloid Interface. Sci.* 1998, **202**, 385.
3. Catálogo MicroCal, Inc., Estados Unidos.
4. Chowdhry, B. Z.; Cole, S. C. *Trends. Biotechnol.* 1989, **7**, 1.
5. Wang G. *Tese de doutorado*, Universidade de Lund, Suécia, 1997.
6. Hinz, H. J.; Schwarz, F. P. *Pure Appl. Chem.* 2001, **73**, 745.
7. Barreleiro, P. C. A. *Tese de Doutorado*, Universidade de Lund, Suécia, 2001.
8. Olofsson, G.; Wang, G. Polymer-Surfactant Systems, Kwak, J. C. T. eds, Marcel Decker, Nova York, 1998, cap8.
9. Bäckman, P.; Bastos, M.; Hallén, D; Lönnbro, P.; Wadsö, I. *J. Biochem. Biophys. Methods* 1994, **28**, 85.
10. Brignner, L. E.; Wadsö, I. *J. Biochem. Biophys. Methods* 1991, **22**, 101.
11. Olofsson, G.; Berling, D.; Markova, N.; Molund, M.; *Thermochim. Acta* 2000, **347**, 31.

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - Poli(óxido de etileno) - Surfatantes

A interação entre PEO e surfatantes iônicos (SDS e DTAB) foi estudada a fim de obter informações sobre o mecanismo presente nesse sistema. Utilizando a técnica calorimétrica de titulação isotérmica (ITC) foi possível determinar a variação da entalpia durante o processo de interação polímero-surfatante e identificar os possíveis estágios presentes.

3.1.1- Poli (óxido de etileno) – Dodecilsulfato de sódio (SDS)

3.1.1.1 - Efeito da massa molar do polímero

A massa molar do polímero utilizado pode influenciar o fenômeno observado. A análise do comportamento do PEO durante a interação com SDS pode mostrar a variação de conformação do polímero em três etapas distintas:

- PEO em água
- PEO-unímeros de SDS.
- PEO-agregados de SDS.

Os polímeros utilizados apresentam uma ampla variação de massa molar (600 a 100000 g mol⁻¹), sendo possível realizar um estudo sistemático sobre a variação observada da interação polímero-surfatante em função do tamanho de PEO.

Através da Figura 3.1 pode-se verificar uma clara tendência da variação da entalpia observada (ΔH_{obs}) em função da concentração final de SDS na cela. Esta variação pode ser decorrente de como esses polímeros realizam interações com o SDS, ou seja, como o surfatante irá se acomodar na cadeia polimérica e o que isso poderá causar na conformação do polímero.

Analisando somente o PEO 600, não se observa significativa alteração da variação de entalpia pelo aumento da quantidade de SDS, ou seja, comparando com a diluição de SDS em água (curva vermelha) não se percebe diferença. Uma possível explicação para esta quase nula variação de entalpia pode ser devido à pequena massa molar dos polímeros, a natureza hidrofílica do polímero será mais atuante e nenhuma interação com o SDS será realizada¹.

Com polímeros ligeiramente maiores, PEO 1500, pode-se notar a presença de somente um processo, endotérmico. Este processo indica a interação entre o polímero e os monômeros de SDS. Porém, este polímero não apresenta o tamanho suficiente para que haja a interação entre o polímero e os agregados de SDS, o que impossibilita a presença do processo exotérmico.

Comparando com o PEO 600, com quem não ocorre algum processo a não ser a própria diluição de SDS, pode-se determinar o PEO 1500 como sendo o limite mínimo para que ocorra qualquer processo de interação entre polímero e surfatante, concordando com o que foi verificado recentemente².

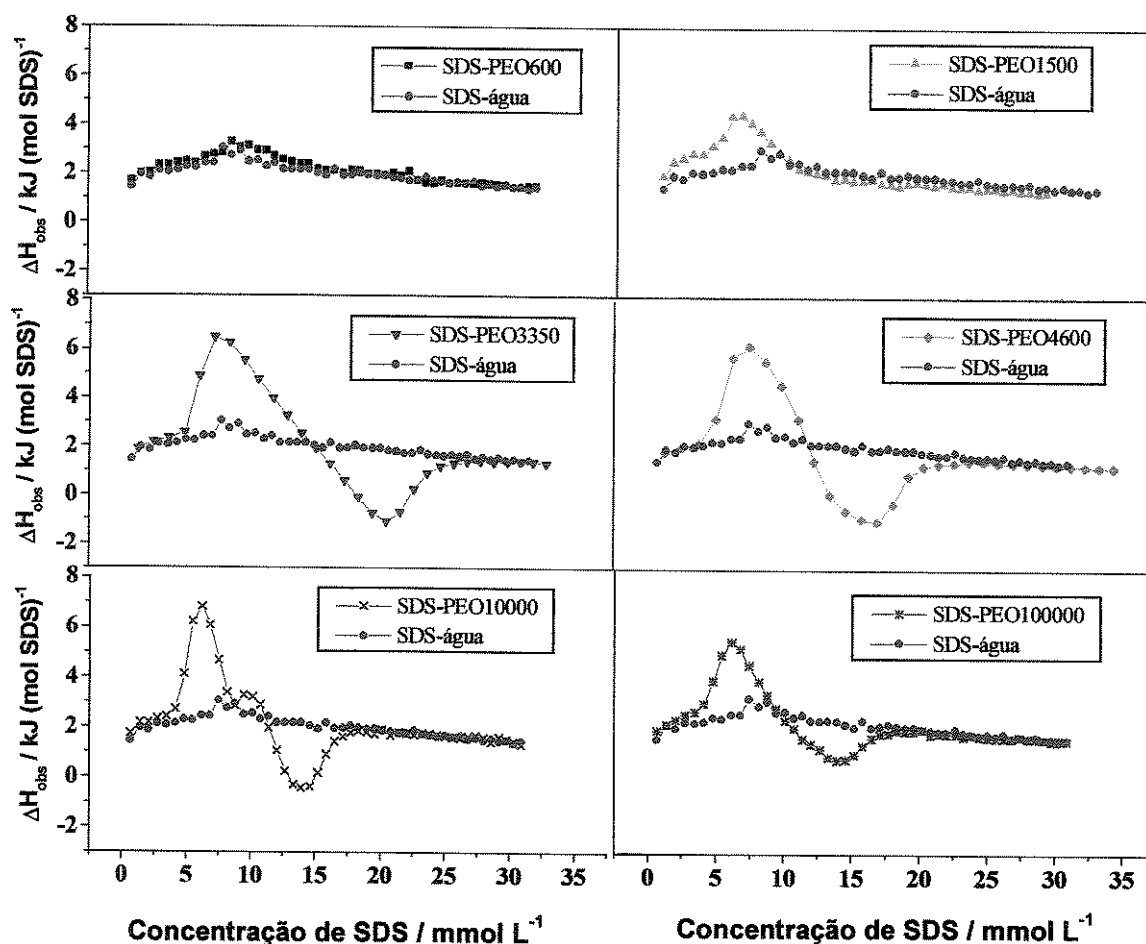


Figura 3.1: Curvas de titulação calorimétrica: SDS em água e soluções aquosas de PEO (0,1% em massa), a 25°C.

Porém, através dos resultados obtidos na Figura 3.1, pode-se indicar que o modo como estes polímeros com baixa massa molar (600 e 1500 g mol⁻¹) irão acomodar o SDS mostra-se diferente do que pode ocorrer para os polímeros maiores. O menor tamanho destes polímeros não proporciona espaço suficiente para que haja a formação de agregados de SDS na cadeia do polímero, ou seja, serão feitas somente interações entre moléculas de SDS e

polímero. Este indicativo sobre o limite mínimo da massa molar do polímero para a interação PEO-SDS encontra-se em concordância com o que foi verificado em experimentos de fluorescência³, embora naquele estudo estivessem relacionados apenas PEO com massa molar acima de 6000 g mol⁻¹.

Com polímeros de massas molares entre 3350 e 4600 g mol⁻¹ pode-se verificar um comportamento diferente daquele observado para o PEO 600 e 1500, o processo endotérmico mostrou-se mais intenso indicando que houve uma maior desidratação do PEO. Mas a grande diferença foi a presença de um processo exotérmico, indicando a re-hidratação do PEO (como discutido anteriormente na Introdução).

Somente para o PEG 10000 foram observados dois processos exotérmicos, sendo o primeiro com uma intensidade menor do que o segundo. Este comportamento singular do PEG 10000 é análogo ao que foi observado anteriormente por trabalhos anteriores^{4,2}, porém utilizando PEG 8000, onde foi observado que o primeiro processo endotérmico apresentava uma intensidade um pouco maior do que o segundo e que a interpretação para o segundo processo era a mudança de conformação do complexo PEO-surfatante.

Ao comparar a intensidade dos processos exotérmicos para o PEO 8000 com o PEO 10000, observa-se que o PEO 10000 apresenta um primeiro processo exotérmico menos intenso e um segundo processo exotérmico mais intenso. A partir dessa diferença, pode-se indicar que o aumento da massa molar do polímero (8000 para 10000 g mol⁻¹) causou uma diminuição no primeiro pico, indicando que este seja referente a algum tipo de reorganização do complexo PEO-SDS. Após esta etapa o número de monômeros de SDS nos agregados aumenta, provocando maior desidratação no PEO, até atingir a saturação do processo (C₂).

Este comportamento diferenciado mostra-se restrito somente a uma faixa estreita de massa molar, o PEO 100000 mostra um comportamento semelhante ao observado para o PEO 3350 e 4600, diferenciando-se principalmente pela intensidade dos processos endotérmico e exotérmico. Novamente, o tamanho do polímero pode causar um maior empacotamento de sua estrutura e deixando menos espaço para que os monômeros e agregados de SDS façam interação na sua cadeia polimérica, um resultado semelhante foi observado para PEO 1500000 ⁴ indicando que o complexo polímero-surfatante apresenta semelhante comportamento em diferentes massas molares (a partir de 100000 até 1500000 g mol⁻¹).

3.1.1.2 - Cac e C₂

A análise da variação da concentração de saturação do polímero (C₂) foi realizada somente para os polímeros que apresentaram o processo exotérmico, referente à formação de agregados de SDS no polímero, e considerando que os polímeros com menor massa molar (600 e 1500 g mol⁻¹) não apresentaram este processo, eles não puderam ser analisados. Com relação à variação da concentração de agregação crítica (cac) foram analisados quase todos os polímeros, com exceção do PEO600, por não apresentar interação com o SDS.

Os valores referentes à cac (Tabela 3.1) foram obtidos a partir da inflexão de suas respectivas curvas (ΔH_{obs} versus concentração de SDS), com exceção dos polímeros PEO 900 e 3350, todos mostraram uma mínima variação de suas cac, ou seja, há uma pequena variação da cac (3,8 a 4,2 mmol L⁻¹) com a massa molar do polímero (4000 a 1500000 g mol⁻¹). De acordo com Winnik⁷, o número de agregação de SDS em PEO não aumenta para a faixa de massa molar entre 6000 e 100000 g mol⁻¹. Contudo, a variação da intensidade para o processo endotérmico (verificado através da variação do

ponto máximo do processo entálpico, ΔH_{max} , Tabela 3.1) não segue a mesma tendência da cac, apresentando uma considerável variação em função da massa molar.

Como mencionado anteriormente, este processo endotérmico é referente à desidratação do PEO, portanto, pode-se indicar que esteja havendo uma maior desidratação do polímero ou seja, o aumento da intensidade de interação PEO-SDS não está diretamente relacionada com o aumento da quantidade de interação.

A variação de intensidade mostrada na Tabela 3.1 indica que os polímeros que possibilitam a formação de agregados na sua cadeia (acima de 3350 g mol^{-1}) apresentam um significativo aumento da intensidade de seus processos de desidratação. Ao aumentar a massa molar para a faixa entre $8000\text{-}10000 \text{ g mol}^{-1}$, observou-se um pequeno aumento da intensidade do processo endotérmico em relação aos polímeros 3350 e 4600, porém este valor sofre uma considerável diminuição para os polímeros com 100000 e 1500000 g mol^{-1} . Esta variação não pode ser explicada, contudo se pode supor que em polímeros menores a desidratação é menos efetiva devido ao seu tamanho, e que ao aumentar a sua massa molar (a partir de 100000 g mol^{-1}), pode haver uma mudança da sua conformação que irá diminuir a desidratação, ou seja, a partir do PEO 100000 pode haver um maior enovelamento da cadeia do polímero que irá permitir que menos moléculas de água estejam fazendo interação com o polímero. Pode ser indicado que exista um tamanho no qual este processo ocorre de modo mais intenso, entre 8000 e 10000 g mol^{-1} .

Tabela 3.1: Variação da concentração de agregação crítica (cac), valor máximo do ΔH_{obs} e concentração de saturação, C_2 .

Polímero	Cac / mmol L ⁻¹	ΔH_{Max} / kJ mol ⁻¹	C_2 / mmolL ⁻¹
600 ^(a)	----	----	----
900 ^(a)	5,9	3,5	27
1500	4,1	4,5	----
3350	4,7/4,6 ^(a)	6,5/5,8 ^(a)	27/23,5 ^(a)
4000 ^(b)	4,2	---- ^(c)	24
4600	3,8	6,2	24
8000	4,2 ^(a) /4,2 ^(b)	5 ^(a) /7,2 ^(b)	18 ^(a) /19 ^(b)
10000	4,1	6,8	18
20000 ^(b)	4,2	---- ^(c)	18
100000	4,1	5,3	18,3
1500000 ^(b)	4,2	5	18

(a) - Resultados referentes a Daí e Tam².

(b) – Resultados referentes a Wang e Olofsson ⁴

(c) Este resultado não foi apresentado no artigo.

Contudo, C_2 mostra uma certa alteração nos seus valores com o aumento da massa molar do polímero. A partir do PEO 900 até o PEO 4600 a C_2 permanece na faixa de 23,5-27 mmol L⁻¹, porém ao aumentar a massa molar do polímero para 8000 g mol⁻¹ o valor da C_2 diminui para cerca de 18 mmol L⁻¹ e permanece constante para o restante dos polímeros, isto é, até a

massa molar $1500000 \text{ g mol}^{-1}$. Portanto, há uma certa relação entre a faixa de massa molar do polímero em função da concentração de saturação.

Seguindo o mesmo raciocínio apresentando para a variação da cac , pode-se indicar que a partir de uma determinada massa molar, aproximadamente 8000 g mol^{-1} , esse polímero poderá adquirir uma conformação mais fechada e a sua C_2 irá permanecer constante.

Comparando estes resultados com trabalhos anteriores, Wang e Olofsson⁴ (PEO 4000 a 1500000) e Daí e Tam² (PEO 400 a 8000) pode-se verificar que existe uma ótima concordância, onde a mesma variação foi verificada.

Os valores referentes à cac das soluções contendo PEO e SDS puderam ser comparados com os resultados da literatura obtidos por outras técnicas, apresentaram boa concordância.

Minatti e Zanette⁵ estudaram este sistema (PEO 10000 g mol^{-1} e SDS) através de potenciometria e tensão superficial, obtendo os valores de $3,80$ e $4,07 \text{ mmol L}^{-1}$ de SDS, respectivamente. Gverde e colaboradores⁶ realizaram estudos de PEO 20000 g mol^{-1} com SDS através de medidas de deslocamento químico em RMN ($5,1 \text{ mmol L}^{-1}$), relaxação de spin em RMN ($5,3 \text{ mmol L}^{-1}$) e difusão de SDS medido por RMN ($5,2 \text{ mmol L}^{-1}$).

3.1.1.3 – Efeito da concentração do polímero

A concentração na qual o polímero se encontra durante o processo de interação pode influenciar sobre o processo de interação. Nesta análise foi utilizado o PEO 3350 em duas concentrações: $0,1$ e $1,0\%$ em massa (Figura 3.2). Em ambas concentrações a cac não se altera, indicando que a formação de agregados PEO-SDS também não sofre influência da concentração do

polímero, ou seja, o início da interação PEO-SDS mostra-se independente da quantidade de polímero, nesta faixa de concentração.

Contudo, o final desse processo, visualizado através da C_2 , sofre uma influência considerável com o aumento da quantidade de PEO na solução. A solução com 0,1% de polímero apresenta uma C_2 de 27 mmol L⁻¹ de SDS, mas a solução contendo 1% esse valor aumenta para aproximadamente 175 mmol L⁻¹. Além do formato das curvas (processos endotérmicos e exotérmicos) apresentarem uma forma mais alongada.

A interpretação desses resultados pode ser feita somente com relação à quantidade de SDS envolvida, ainda no começo do processo de agregação, o qual pode ser visualizado nos primeiros pontos da curva (Figura 3.2). Há uma considerável sobreposição, indicando que a primeira etapa (interação dos monômeros de SDS como polímero) independe da concentração do próprio polímero. Porém, a partir da forma do processo de desidratação do PEO (processo endotérmico), pode-se indicar que foi necessário uma maior quantidade de SDS para que todo o polímero fosse desidratado, ou seja, para que houvesse a ocupação dos monômeros de SDS do espaço das moléculas de água. A re-hidratação (processo exotérmico) além de mostrar um alongamento semelhante ao processo endotérmico, localiza-se numa região de concentração 7 vezes maior do que o verificado para a solução 0,1% de PEO, mostrando a necessidade de uma maior quantidade de SDS para que todo o polímero estivesse saturado com o surfatante. Portanto, esse aumento na quantidade de PEO na solução não mudou o comportamento do polímero em relação à solução, apenas houve a necessidade de aumento na quantidade de SDS para que todo o processo fosse realizado.

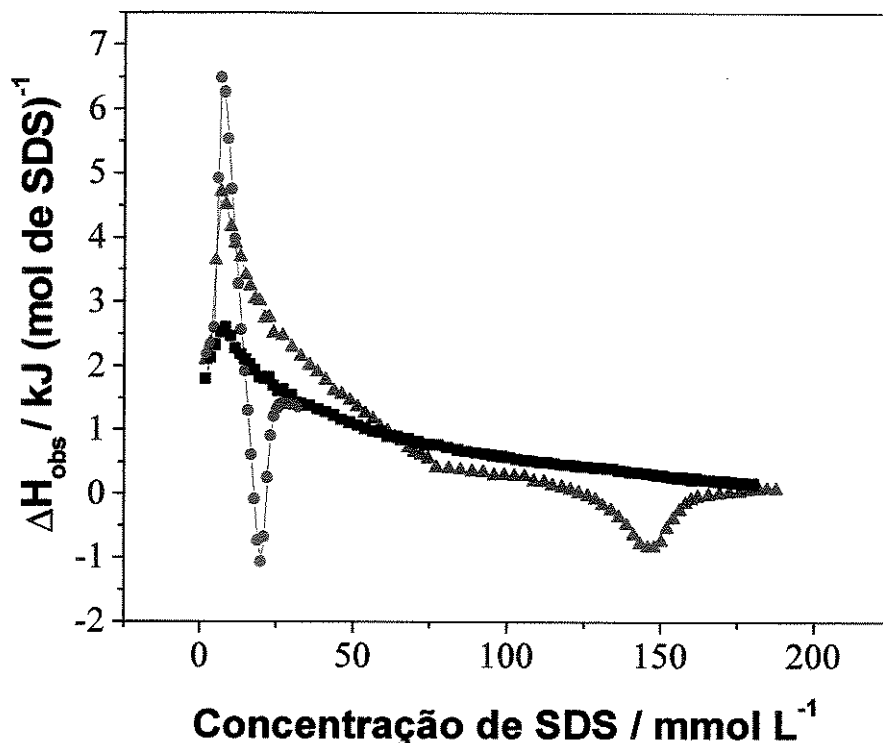


Figura 3.2: Curvas de titulação calorimétrica: SDS (10% em massa) ■ em água, e em soluções aquosas de PEO 3350, a 25°C: ● 0,1% e ▲ 1,0% em massa.

Relacionando tudo o que foi observado para a interação PEO-SDS (efeito da massa molar, concentração do polímero e variação da cac e C_2), é possível descrever o processo como um todo.

Desde as primeiras adições de SDS na solução de PEO há indícios da ocorrência de interações polímero-surfatante, Figura 3.3. No início do processo de agregação, somente monômeros de surfatante e polímero estão fazendo algum tipo de interação, o que pode ser verificado através da diferença positiva da variação de entalpia (ΔH_{obs}) da solução contendo PEO e SDS com relação à solução contendo apenas SDS e água, podendo ser

relacionado com a desidratação do polímero causado pela interação destes monômeros.

Com o contínuo aumento da concentração de surfatante, o polímero começa a ser cada vez mais recoberto pelos monômeros de SDS, ocorrendo a desidratação do polímero, onde a interação PEO-água é preterida à PEO-SDS, verificado através de um processo endotérmico.

O aumento da concentração de SDS irá possibilitar a formação de agregados de SDS (ao atingir a concentração de agregação crítica, cac). Como a interação PEO-SDS é devido a associações íon-dipolo entre o grupo polar do surfatante e segmentos de PEO, o aumento da quantidade de SDS numa determinada região da cadeia do PEO irá causar repulsão eletrostática destes monômeros de SDS, causando uma reorganização do complexo PEO-SDS e posicionando segmentos de PEO em posições mais externas, causando a re-hidratação, verificado através de um processo exotérmico^{1,2}.

Porém, caso o polímero não tenha tamanho suficiente para acomodar esses agregados, esta etapa de re-hidratação será impossibilitada de realização. O final do processo de desidratação (endotérmico) e o começo da re-hidratação (exotérmico) do PEO, indica a concentração onde os agregados de SDS iniciam a interação com o PEO, ou seja, a concentração de agregação crítica (cac). Nesta etapa irá ocorrer o aumento do tamanho dos agregados em função do aumento de concentração de SDS, os quais passarão de 30 (logo após a cac) para 60 (quando o polímero encontra-se saturado de surfatante) monômeros de SDS¹, sendo importante salientar que esse número de agregação pode ser considerado independente da massa molar de PEO e que aumenta com o aumento da concentração de SDS⁷.

Após esse processo de aumento do número de monômeros SDS nos agregados, atingido a concentração máxima de surfatante presente no

polímero (C_2), a adição de surfatante na solução polimérica não induzem mais à interação polímero-surfatante. Nesta concentração de surfatante, a quantidade de monômeros dos agregados no polímero é muito próxima à quantidade de monômeros nas micelas em solução (aquelas que não estão fazendo qualquer tipo de interação com o polímero) ¹.

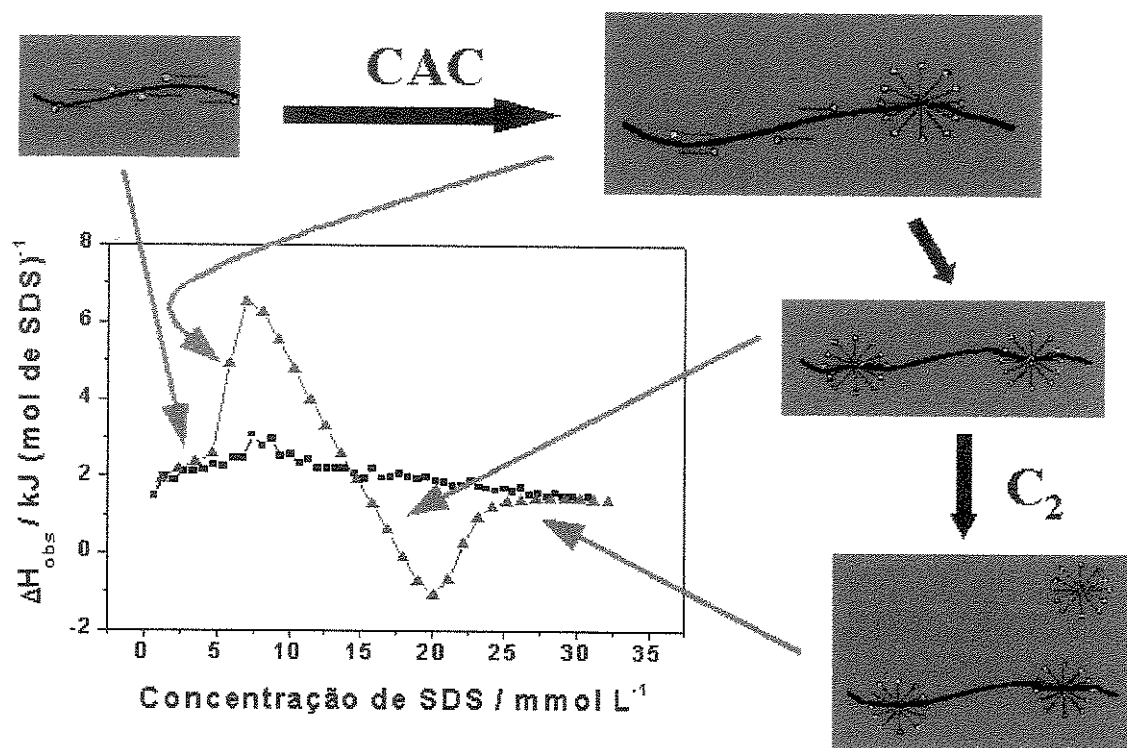


Figura 3.3: Desenho esquemático sobre o mecanismo de interação PEO-SDS. Titulação de solução aquosa de SDS em ▲ PEO e ■ água.

3.1.2 - Poli (óxido de etileno) - Brometo de dodeciltrimetilamônio (DTAB)

3.1.2.1 - Efeito da massa molar do polímero

Como foi verificado anteriormente, a variação da massa molar do PEO pode influenciar a sua interação com os surfatantes. Os surfatantes catiônicos não mostram uma interação significativa com o PEO, e o motivo desta fraca

interação não está associada à massa molecular do polímero, mas sim a efeitos do grupo polar do surfatante.

As curvas referentes à titulação de DTAB em PEO (600, 10000 e 100000 g mol⁻¹), Figura 3.4, apresentam exatamente este comportamento esperado, formas similares entre a adição de DTAB à água e à solução de PEO, e uma alteração pouco pronunciada com relação à variação da entalpia do sistema em comparação à diluição de DTAB em água. Este aumento da ΔH_{obs} pode ser verificado através da Figura 3.4, na qual a diluição de DTAB em água apresenta um valor de 3,5 kJ (mol de DTAB)⁻¹, enquanto as soluções contendo PEO 10000 e 100000 apresentam o mesmo valor de 4,2 kJ (mol de DTAB)⁻¹, e a maior diferença encontra-se para o PEO 600 que apresenta um ΔH_{obs} de 4,6 kJ (mol de DTAB)⁻¹. O valor referente à cmc do DTAB sofreu menos variação em função da massa molar dos polímeros, apresentando o mesmo valor para as soluções em água pura e PEO 10000 e 100000 g mol⁻¹, mas as soluções contendo PEO 600 apresentaram uma diminuição de 3 mmol L⁻¹ de DTAB. A partir destes valores dos máximos de ΔH_{obs} pode-se calcular a variação da entalpia de micelização ($\Delta_{mic}H$) para as mesmas soluções, pode-se verificar que houve um aumento significativo, soluções contendo apenas água e DTAB apresentaram a $\Delta_{mic}H$ de 2,15 kJ (mol de DTAB)⁻¹, enquanto para os polímeros com 10000 e 100000 g mol⁻¹ esta $\Delta_{mic}H$ foi de 2,69 kJ (mol de DTAB)⁻¹. O PEO 600 mostrou um aumento considerável com relação à $\Delta_{mic}H$, sendo de 3,08 kJ (mol de DTAB)⁻¹.

Os polímeros com massa molar de 10000 e 100000 g.mol⁻¹ apresentaram a sobreposição de suas curvas, indicando que ambos realizaram o mesmo tipo de interação com o DTAB. Por outro lado, o menor polímero (PEO 600) não mostrou esta sobreposição, com aumento na variação de

entalpia e diminuição na concentração de agregação do surfatante. Contudo, essa variação de entalpia não pode ser considerada significativa, sendo de aproximadamente 0,5kJ / mol de DTAB em relação às curvas do PEO 10000 e 100000, e a diminuição da concentração de agregação foi de 2,5 mmol L⁻¹.

Esta variação das ΔH_{obs} pode ser decorrente do tamanho dos polímeros, como foi estudado anteriormente por Spitzer e colaboradores⁸. A presença dos grupos OH (glicol) na molécula do PEO pode influenciar o seu comportamento em soluções aquosas contendo diclorometano, clorofórmio ou clorobenzeno. Neste referido estudo foi calculado o coeficiente de partição (água/solvente orgânico) para uma série de PEO em função de suas massas molares (200 a 35000 g mol⁻¹), sendo proposto que a massa molar de 3350 g mol⁻¹ é o limite no qual este grupo OH não exerce influencia sobre o comportamento destes polímeros em solução. Portanto, pode-se indicar que o PEO 600 esteja atuando como um poliol, ou seja, estruturando a água de modo inverso ao que é realizado pelos hidrótropos (vide Introdução) e causando diminuição na cmc do SDS.

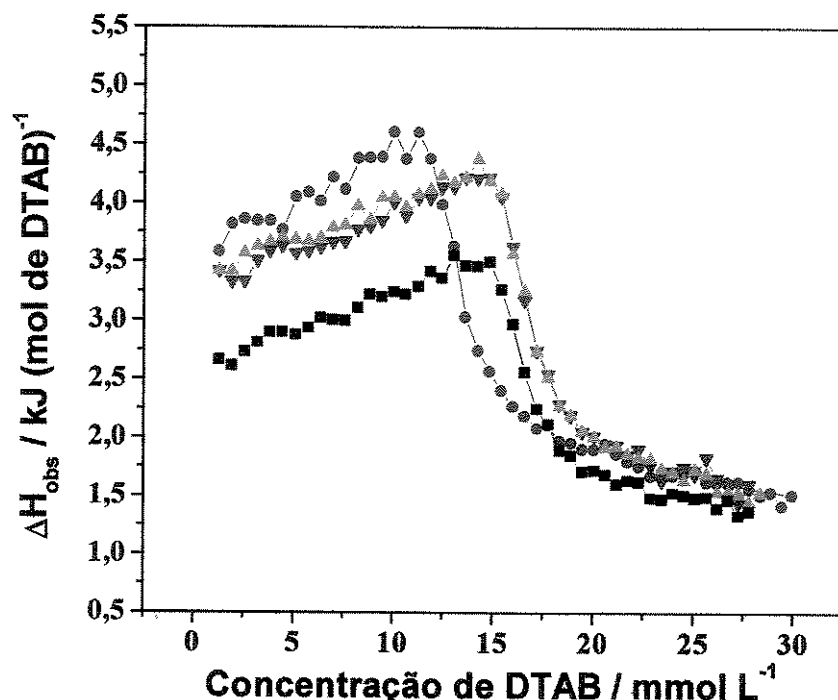


Figura 3.4: Curvas de titulação calorimétrica: DTAB (10% em massa) em água e soluções aquosas de PEO (0,1% em massa), a 25°C: ■ água, ● PEO 600 g mol⁻¹, ▲ PEO 10000 g mol⁻¹, ▼ PEO 100000 g mol⁻¹.

A análise das interações PEO-DTAB, Figura 3.5, pode ser realizada de um modo análogo ao que foi observado sobre o sistema SDS-PEO. A presença do grupo trimetilamônio como parte polar desse surfatante irá mudar drasticamente o comportamento desse surfatante em solução aquosa de PEO, em comparação ao SDS. Pelo fato desse grupo polar apresentar um volume muito maior do que o grupo sulfato (presente no SDS).

Comparando o mecanismo indicado para o sistema PEO-SDS (Figura 3.3) com o mecanismo referente ao DTAB (Figura 3.5), pode-se observar um comportamento consideravelmente diferente. A forma que as curvas apresentam são muito semelhantes, diferindo apenas pela variação de entalpia

observada (ΔH_{obs}). Este aumento na entalpia (processo endotérmico) pode ser referido à interação entre os monômeros de surfatante e o PEO.

Porém, não é observado algum tipo de processo endotérmico ou exotérmico como visto para o PEO-SDS, onde a interação polímero-surfatante muda consideravelmente a forma das curvas SDS-PEO em comparação com a curva SDS-água.

Esta semelhança entre as formas das curvas pode indicar que somente poucos monômeros estão realizando algum tipo de interação, e que esse processo não engloba a formação de agregados de DTAB. Portanto, uma parte do DTAB adicionado estará livre na solução, sem qualquer interação com o polímero. A presença do PEO nesta solução não está exercendo uma influência significativa sobre o DTAB presente⁹, permitindo que as moléculas de surfatante comecem a formar agregados e posteriormente micelas em concentração muito próxima de sua respectiva cmc ($15,6 \text{ mmol L}^{-1}$)¹⁰.

Como este polímero não apresenta processo de agregação do surfatante na micela, pode-se indicar que a diminuição drástica entalpia do sistema está relacionado com a formação de micelas livres em água, inclusive a diferença do valor da entalpia torna-se menor após a formação de micelas livres.

O processo de interação entre polímeros não iônicos e surfatantes catiônicos com grupo trimetilamônio ainda não foi totalmente entendido. Wang e Olofsson^{4, 11} realizaram estudos com PEO e EHEC (etil hidroxietil celulose) e surfatantes catiônicos (brometos e cloretos de dodecil, tetradecil, e hexadeciltrimetilamônio; e dodecilamônio) através de titulação calorimétrica isotérmica (ITC). Nestes experimentos foi verificado que todos os brometos de trimetilamônio não apresentavam qualquer interação com o PEO, porém os cloretos apresentavam uma significativa interação, verificado através de um processo endotérmico. A influência do tamanho do grupo trimetilamônio com

relação à interação com polímeros pode ser analisada ao comparar estes resultados com o sistema PEO-DoAC (cloreto de dodecilamônio), o qual apresenta o grupo amônio com parte polar que é consideravelmente menos volumoso. Este surfatante catiônico mostrou uma interação com o PEO da mesma ordem de grandeza àquela verificada para o SDS.

Contudo, deve-se também considerar que a presença de diferentes contra-íons presentes nos surfatantes (Br^- ou Cl^-) pode alterar a interação PEO-surfatantes. Wang e Olofsson⁴ verificaram que o cloreto interage com o hexadeciltrimetilamônio (CTA^+) com menor intensidade do que os íons brometo, deixando uma maior densidade de carga positiva na superfície da micela, o polímero pode se posicionar entre os grupos polares dos surfatantes, reduzir a repulsão eletrostática e diminuir a energia superficial da micela.

Entretanto, estudos calorimétricos e de potenciometria de eletrodo seletivo¹² envolvendo brometo de tetradeciltrimetilamônio (TTAB), poli (vinil metil éter) e etil hidroxietil celulose (EHEC) mostraram interação entre estes compostos. Ambos os polímeros apresentaram processos endotérmicos como os que foram verificados para o PEO-CTAC. Perron e colaboradores¹³ também mostraram que a interação entre polímeros não iônicos não é uma regra, ao estudar a variação do volume molar aparente e capacidade

calorífica para soluções contendo PEO, PVP e surfatantes catiônicos (brometos de decil, dodecil e hexadeciltrimetilamônio) foi verificado que os surfatantes com as menores cadeias carbônicas não apresentaram qualquer indício de interação, porém o brometo de hexadeciltrimetilamônio apresentou sinais de interação com PEO.

Devido à sua composição, o grupo trimetilamônio apresenta um certo grau hidrofobicidade, fazendo com que a interação polímero-surfatante seja

dirigida por forças hidrofóbicas. Estudos anteriores sobre a interação PEO-TTAB (brometo de tetrahexadeciltrimetilamônio) utilizaram a variação de temperatura para verificar como o aumento da hidrofobicidade do polímero poderia influir sobre a interação com o surfatante, sendo observado que acima de 35°C o PEO torna-se suficientemente menos polar ao ponto de formar interações com micelas de TTAB ¹⁴. A utilização de polímeros mais hidrofóbicos do que PEO, como polioxipropileno (PPO), mostrou uma interação muito mais significativa ⁴.

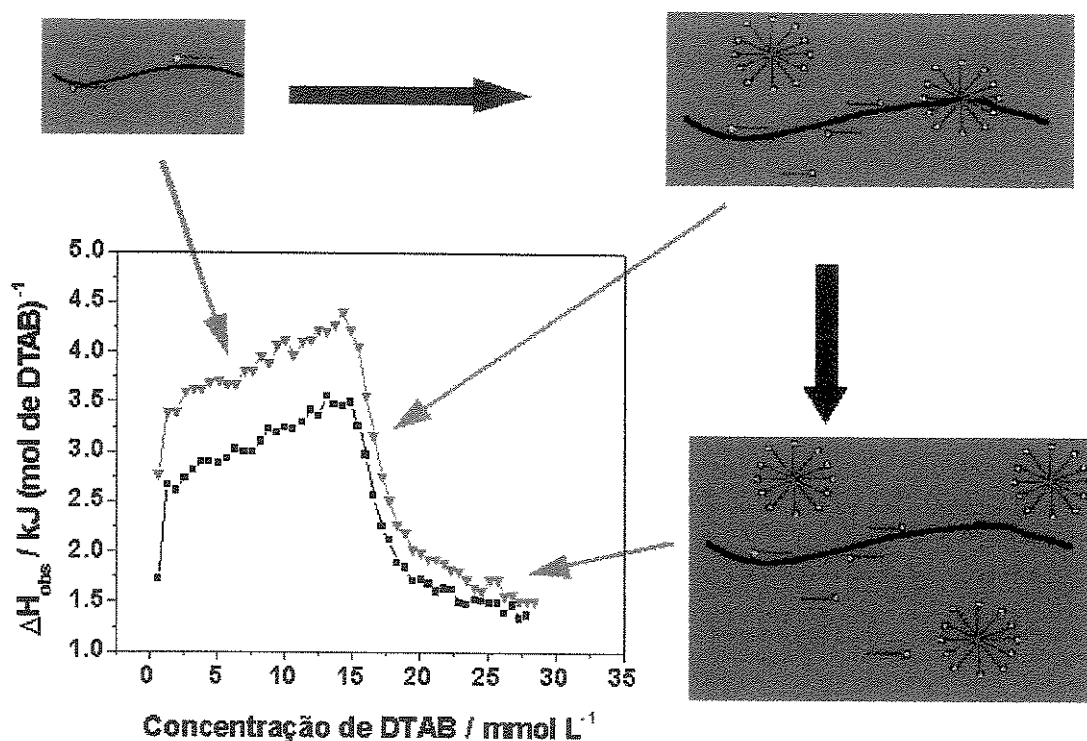


Figura 3.5: Desenho esquemático sobre o mecanismo de interação PEO-DTAB. Titulação de solução aquosa de DTAB em ▼ PEO e ■ água.

BIBLIOGRAFIA

1. Olofsson, G.; Wang, G.; *Pure Appl. Chem.* 1994, **66**, 527.
2. Dai, S.; Tam, K. C. *J. Phys. Chem. B.* 2001, **105**, 10759.
3. Winnik, F. M.; Regismond, S. T. A. *Colloids Surf. A.* 1996, **118**, 1.
4. Wang, G.; Olofsson, G. *J. Phys. Chem. B.* 1998, **102**, 9276.
5. Minatti, E.; Zanette, D. *Colloids Surf A.* 1996, **113**, 237.
6. Gverde, M. I.; Nerdal, W.; Høiland, H. *J. Colloid Interface. Sci.* 1998, **197**, 191.
7. Winnik, F. M.; Regismond, S. T. A. *Colloids Surf. A.* 1996, **118**, 1.
8. Spitzer, M.; Sabadini, E.; Loh, W. *J. Braz. Chem. Soc.* 2002, **13**, 7.
9. Wang, Y.; Han, B.; Yan, H. *Langmuir* 1998, **14**, 6054.
10. Jönsson, B.; Lindman, B.; Holmberg, K.; Kronberg, B. *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution* John Wiley & Sons Ltd, West Sussex, 1998, p. 37.
11. Wang, G.; Olofsson, G. *J. Phys. Chem.* 1995, **99**, 5588.
12. Ghoreishi, S. M.; Fox, G. A.; Bloor, D. M.; Holzwarth, J. F.; Wyn-Jones, E. *Langmuir* 1999, **15**, 5474.
13. Perron, G.; Francouer, J.; Desnoyers, J. E.; Kwak, J. C. T.; *Can. J. Chem.* 1987, **65**, 990.
14. Anthony, O.; Zana, R. *Langmuir* 1994, **10**, 4048.

3.2 - Copolímero-bloco ($\text{EO}_a\text{PO}_b\text{EO}_a$)

Os copolímeros L121, P123 e F127 apresentam uma ampla variação da quantidade de EO em suas moléculas (10, 40 e 200 unidades, respectivamente), porém o tamanho do grupo PO permanece praticamente constante (cerca de 68 grupos para os polímeros L121 e P123, 65 para o F127), vide Tabela 2.1-Parte Experimental.

Utilizando técnicas calorimétricas foi possível verificar o comportamento destes copolímeros em água pura, observando como as diferentes composições, a variação de concentração do polímero e a temperatura do sistema podem influenciar a auto-associação.

3.2.1 - HSDSC

Os copolímeros P123 e F127, mostram dependência da variação de entalpia de transição de fase e T_m com sua concentração, Figura 3.6 e Tabela 3.2 e 3.3. Com relação à forma das curvas calorimétricas (HSDSC) verifica-se uma grande semelhança, sendo possível indicar a presença de apenas um processo envolvido, atribuído à auto-agregação do copolímero.

Os resultados referentes ao polímero F127, Figura 3.6b, são semelhantes aos observados para o polímero P123, mas com um pequeno aumento para a temperatura de transição e uma variação de entalpia consideravelmente menor.

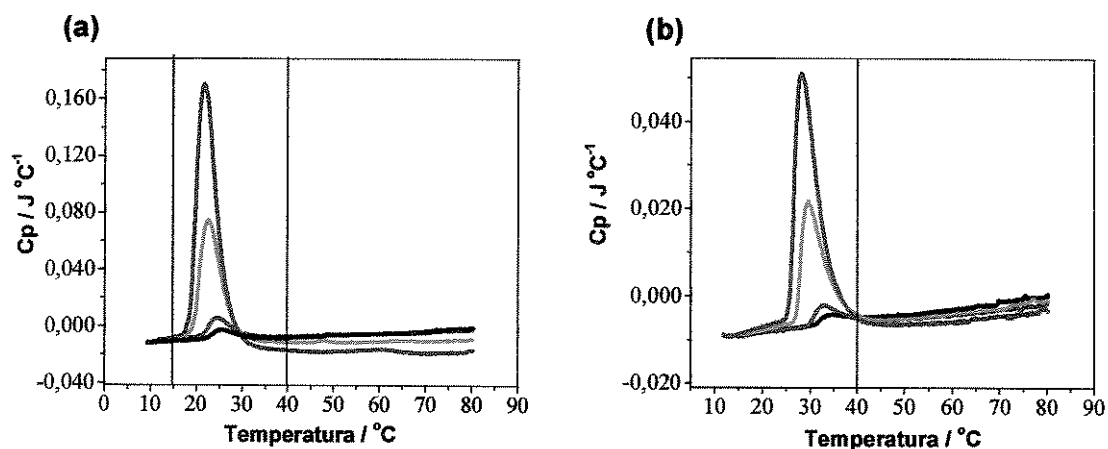


Figura 3.6: Curvas de HSDSC para soluções aquosas de copolímero (% em massa): (a) P123 e (b) F127: — 0,05 — 0,1 — 0,5 — 1.

O copolímero L121 apresenta a curva de DSC mais deslocada para a região de baixas temperaturas, Figura 3.7, pelo fato de apresentar características mais hidrofóbicas do que os outros copolímeros, decorrente da menor quantidade de grupos EO em sua composição.

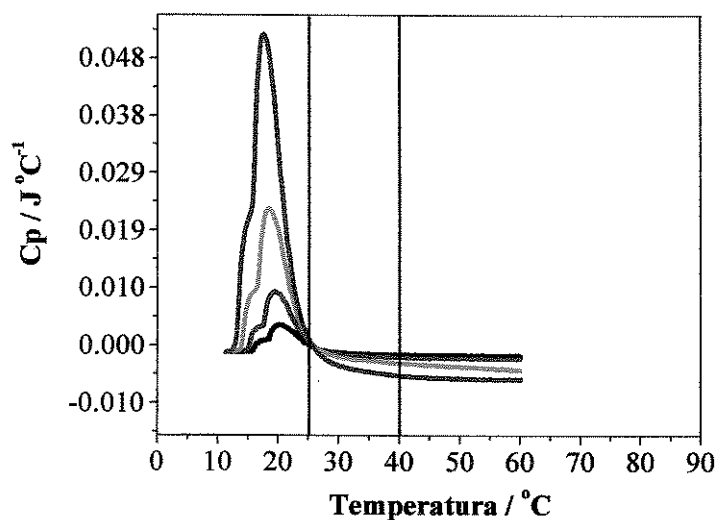


Figura 3.7: Curvas de HSDSC para soluções aquosas de L121 (% em massa): — 0,05 — 0,1 — 0,5 — 1.

A variação de entalpia para a transição dos polímeros ($\Delta_{\text{trs}}H$) pode ser calculado através da integração das áreas das respectivas curvas, Tabelas 3.2 a 3.4. Através desses resultados pode-se observar que nem todos os polímeros apresentaram a mesma ordem para a variação da $\Delta_{\text{trs}}H$ em função da concentração de polímero.

Todos os polímeros apresentam algum tipo de transição (agregação) com o aumento de temperatura durante os experimentos de HSDSC, o estudo da variação da energia entálpica envolvida nesse processo pode gerar indícios sobre os agregados formados.

A quantidade de unímeros presentes numa micela é fixa, sendo assim a $\Delta_{\text{trs}}H$ envolvida para a formação deste tipo de agregado não deveria sofrer uma variação pronunciada. Contudo, se o agregado em questão não é uma micela, a sua formação pode variar de acordo com a concentração do polímero, construindo agregados com maiores ou menores quantidades de unímeros e proporcionando uma determinada variação na entalpia do sistema.

A diferença de comportamento entre os copolímeros P123 e F127 mostra justamente isso (Tabelas 3.2 e 3.3). Para o F127 não é verificada uma variação significativa para a entalpia com a sua concentração, estando dentro do erro experimental, indicando que a formação destes agregados não é influenciada pela concentração de polímero. Porém, para o P123 ocorre o oposto. Com o aumento da concentração de polímero há um aumento no $\Delta_{\text{trs}}H$, indicando alterações do agregado.

O polímero L121 apresenta um comportamento semelhante ao P123, isto é, aumento da $\Delta_{\text{trs}}H$ em função da concentração de polímero (Tabela 3.4), porém estudos anteriores ^{1, 2} verificaram a formação de mesofases lamelares ao invés de micelas, o que poderia explicar essa alteração da $\Delta_{\text{trs}}H$.

A influência da concentração é mais evidente sobre a T_m das curvas do que sobre a $\Delta_{\text{trs}}H$. Observou-se que mesmo para as curvas que apresentaram valores semelhantes para a variação de entalpia (F127) apresentaram diferenças de aproximadamente 6°C na T_m , este comportamento está de acordo com o que já havia sido verificado para os copolímeros através de medidas de espectroscopia de UV-Vis (utilizando KI-I₂ como sonda)³. Esta variação está diretamente relacionada com a quantidade de unímeros presente na solução. Em concentrações maiores há uma maior quantidade de unímeros, portanto, será necessário uma menor quantidade de energia para que ocorra a agregação dessas moléculas, ou seja, os agregados serão formados em menores temperaturas.

Tabela 3.2: Entalpia de transição, $\Delta_{\text{trs}}H$, ΔC_p , T_m , cmt e $\Delta T_{1/2}$ para soluções aquosas de P123.

Conc. / (% em massa)	$\Delta_{\text{trs}}H$ / kJ mol ⁻¹	ΔC_p / kJ (mol de P123 °C) ⁻¹	T_m / °C	cmt / °C
0,05	400 ± 10	12,2	25,4 ± 0,1	22,0±0,2
0,10	419 ± 11	4,1	24,4 ± 0	21,2±0,2
0,20	451 ± 9	1,0	23,7 ± 0	20,4 ±0,1
0,50	466 ± 11	-3,3	22,5 ± 0	19,4±0,2
1,00	477 ± 10	-3,5	21,6 ± 0	18,5±0,1

Tabela 3.3: Entalpia de transição, $\Delta_{\text{trs}}H$, ΔC_p , T_m , cmt e $\Delta T_{1/2}$ para soluções aquosas de F127.

Conc. / (% em massa)	$\Delta_{\text{trs}}H$ / kJ mol^{-1}	ΔC_p / $\text{kJ (mol de F127 } ^\circ\text{C)}^{-1}$	T_m / $^\circ\text{C}$	cmt / $^\circ\text{C}$
0,05	357 ± 8	39,9	$34,4 \pm 0,3$	$31,2 \pm 0,4$
0,10	354 ± 10	19,6	$33,0 \pm 0,2$	$29,4 \pm 0,1$
0,20	359 ± 1	10,2	$31,2 \pm 0,2$	$28,2 \pm 0,3$
0,50	360 ± 2	1,8	$29,1 \pm 0,2$	$26,9 \pm 0,2$
1,00	366 ± 2	-8,9	$28,0 \pm 0,1$	$25,5 \pm 0,1$

Tabela 3.4: Entalpia de transição, $\Delta_{\text{trs}}H$, ΔC_p , T_m , cmt e $\Delta T_{1/2}$ para soluções aquosas de L121.

Conc. / (% em massa)	$\Delta_{\text{trs}}H$ / kJ mol^{-1}	ΔC_p / $\text{kJ (mol de L121 } ^\circ\text{C)}^{-1}$	T_m / $^\circ\text{C}$	cmt / $^\circ\text{C}$
0,05	420 ± 18	0	$20,8 \pm 0,4$	$15,9 \pm 0,4$
0,10	461 ± 14	-4,7	$20,2 \pm 0,1$	$15,5 \pm 0,2$
0,20	493 ± 5	-3,1	$19,4 \pm 0,1$	$14,9 \pm 0,1$
0,50	460 ± 8	-3,4	$18,4 \pm 0$	$13,8 \pm 0,1$
1,00 ^(a)	491 ± 15	-3,4	$17,7 \pm 0,4$	$10,1 \pm 0,3$

(a) – para esta concentração de L121, os valores obtidos de $\Delta_{\text{trs}}H$ mostram uma variação significativa em função do envelhecimento da amostra, indicando que o sistema não está em equilíbrio. As demais concentrações não apresentaram tal comportamento.

De acordo com o que foi verificado para o L121, Figura 3.7, a sua transição de fase (unímeros para uma possível mesofase lamelar) é composta por duas etapas. Entretanto, a entalpia para a variação do processo de agregação do L121 é a mesma para a formação de agregados de P123, onde pode se indicar que a mudança na hidratação do bloco PO acompanhado de agregação gera uma dominante contribuição entálpica. A partir de medidas de entalpia de solução (quando “n” mols de solvente é misturada com “n” mols de polímero puro), para soluções aquosas contendo PPO 400 a 25 °C foi indicado como sendo $-65,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ⁴, e devido a isso, proporcionando uma entalpia de $-9,56 \text{ kJ (mol de PO)}^{-1}$ ou -650 kJ mol^{-1} para um polímero contendo 68 unidades de PO. Este resultado é bastante razoável considerando-se a alteração da hidratação dos grupos PO, no qual há agregação dos unímeros provocado pela desidratação do grupo PO, e proporcionando uma significativa variação entálpica positiva de agregação (processo endotérmico). Uma análise da influência da quantidade de PO sobre a $\Delta_{\text{trs}}H$ pode ser verificado no estudo realizado por Beezer e colaboradores⁵, no qual foi utilizado uma série de 27 polímeros. A presença de PO causou uma significativa influência sobre o $\Delta_{\text{trs}}H$, sendo possível relacionar a variação de entalpia dos copolímeros com a quantidade de PO presente no polímero. Ao calcular o coeficiente angular do $\Delta_{\text{trs}}H$ versus massa de PO nesses polímeros foi encontrado o valor de $7,55 \text{ kJ (mol de PO)}^{-1}$, enquanto o mesmo cálculo para uma série de homopolímeros de PPO foi obtido $9,71 \text{ kJ (mol de PO)}^{-1}$, indicando a mesma tendência para ambos os conjuntos de polímeros.

A influência da quantidade de EO sobre a $\Delta_{\text{trs}}H$ do sistema, pode ser analisada ao estudar curvas calorimétricas (HSDSC) de soluções aquosas contendo 25% em massa de PEO 6000, 22% em massa de copolímero bloco

P94 (massa molar = 5200 g mol^{-1} , 133 grupos de EO e 26 grupos de PO) e 10% em massa de PPO 2000⁶. Os resultados daquele estudo mostraram que o PEO não apresenta transição de fase, porém o PPO2000 e P94 apresentam transições e T_m muito próximas. A semelhança entre as curvas de HSDSC para o P94 e PPO2000 indica que o grupo PPO está dirigindo a agregação no copolímero e que o grupo PEO não apresentou contribuição, porém inibiu a separação de fases, mantendo o PPO em solução como micela.

Esta mesma observação com relação à influência do PEO sobre a transição dos copolímeros bloco, pode ser verificado para o L121, P123 e F127. A menor quantidade de PEO (10% em massa) presente no L121 mostrou ser insuficiente para evitar a separação de fases. Ao aumentar a concentração para 30% em massa (P123) há a formação de micelas, porém apresentando uma variação de energia similar àquela mostrada pelo L121, ou seja, talvez algum outro processo ou formação de agregados esteja envolvido; e para o F127 (70% em massa de PEO) há a formação de micelas e apresentando uma menor variação de entalpia, podendo considerá-la constante.

Como o processo de agregação é endotérmico (Figuras 3.6 e 3.7), pode-se indicar que o processo de transferência de unímeros da solução para o agregado é entalpicamente desfavorável. Contudo Alexandridis e colaboradores⁷ analisaram a variação de ΔH , ΔS e ΔG para diversas soluções aquosas de copolímeros em concentrações de 1% em massa. Neste referido estudo foi verificado que apesar dos processos endotérmicos, ocorre a micelização dos copolímeros, ou seja a espontaneidade ($\Delta G < 0$) estava sendo mantida pela variação positiva da entropia neste sistema. Em sistemas compostos por copolímeros, a micelização é dirigida entropicamente, mesmo que este sistema apresente valores consideráveis de entalpia.

3.2.2-ITC

Utilizando a técnica calorimétrica de titulação isotérmica (ITC), pode-se trabalhar com soluções com baixa concentração de polímeros (mmol L^{-1}) e nas temperaturas definidas pelos experimentos de HSDSC, acima e abaixo da cmt (15, 25 e 40°C).

A fim de verificar a diluição dos unímeros de copolímeros em água, foram realizados experimentos a 15°C . Os copolímeros P123 e F127 não apresentaram valores significativos para a variação de entalpia de diluição, não possibilitando o seu cálculo. Somente o copolímero L121 apresentou valores pequenos (Figura 3.8), mas mensuráveis. Porém soluções deste copolímero apresentam uma cmt ao redor de 15°C (vide Tabela 3.4), ou seja, as moléculas de L121 não estavam apenas na forma de unímeros, mas com uma certa quantidade de agregados também.

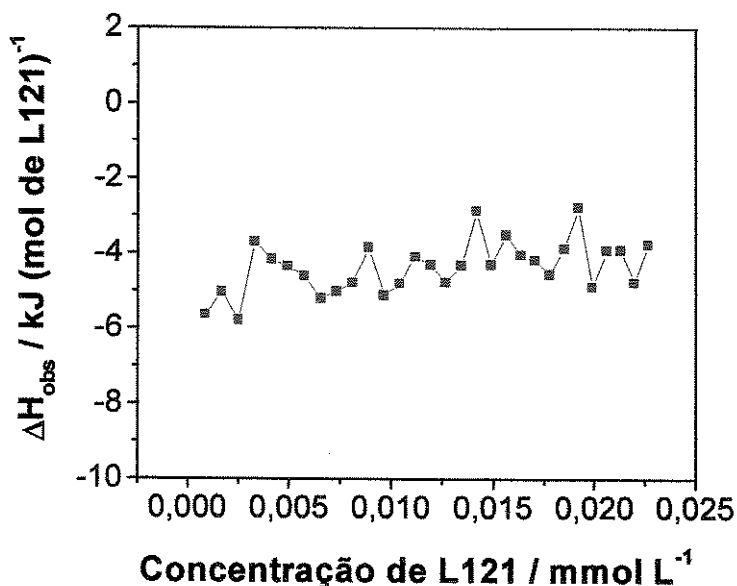


Figura 3.8: Experimento de ITC para solução de L121 (concentração inicial na seringa = $0,23 \text{ mmol L}^{-1}$ ou 0,1% em massa), a 15°C .

De maneira inversa ao experimento a 15°C, foram realizados experimentos numa temperatura em que os polímeros estivessem totalmente agregados, 40°C. Desse modo seria possível analisar a diluição dos agregados (durante a diluição da solução de polímero em água) e a sua posterior agregação, quando a concentração aumentava na cela do calorímetro. Porém, nenhum copolímero apresentou variação significativa de entalpia, como pode ser observado na Figura 3.9, ou seja, o tamanho de cada pico referente às adições de polímero em água apresentam valores ao redor de 1 a 2 μW , não apresentando grande diferença em comparação ao ruído obtido neste processo.

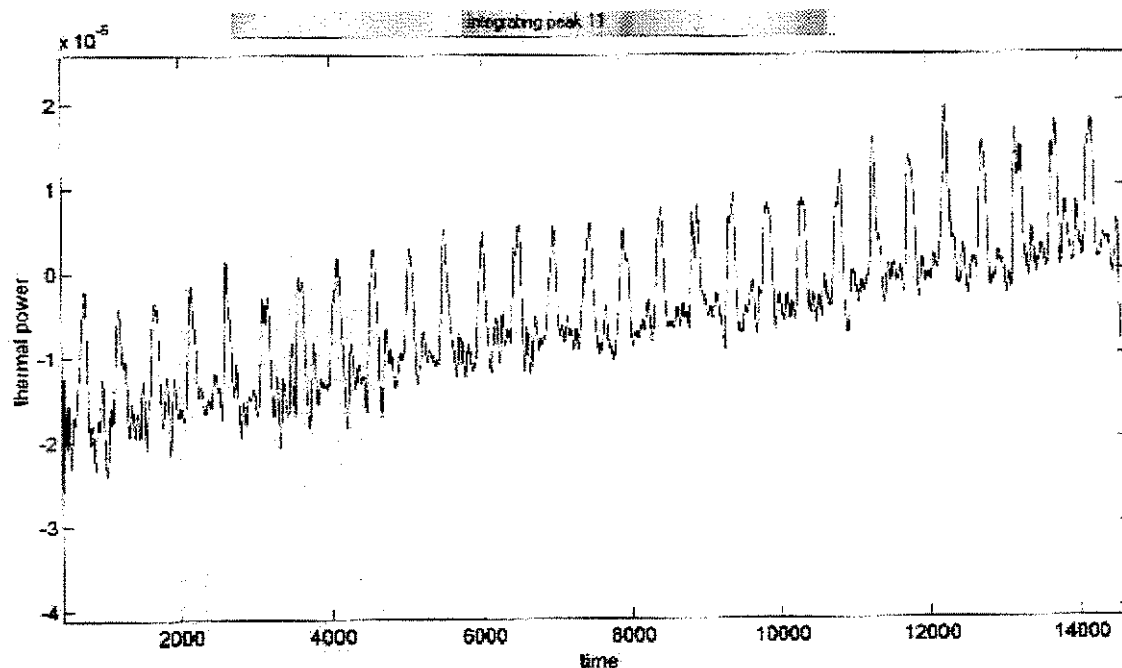


Figura 3.9: Curvas calorimétricas de ITC, diluição de P123 (concentração inicial na seringa = 0,17 mmol L⁻¹ ou 0,1% em massa), a 40°C. “Thermal power” corresponde ao fluxo de energia em μW e o tempo em segundos.

Ao se estudar a transição para soluções contendo o polímero L121, Figura 3.7, verificou-se que este copolímero apresenta um comportamento

diferente dos demais estudados até então (P123 e F127). Os experimentos de HSDSC mostraram a presença de um “ombro” ou processo secundário antes da T_m , situado numa faixa de temperatura entre 15 e 20°C. Este “ombro” poderia estar relacionado com a presença de impurezas, possivelmente diblocos ao invés de triblocos de polímero, ou outro processo presente na transição desse polímero.

A possível presença deste segundo processo no sistema L121-água pode ser estudado ao utilizar titulação calorimétrica isotérmica (ITC), na qual foram realizadas adições de L121 (0,1% em massa) em água, a 25°C. A realização deste experimento foi possível pelo fato da transição de fase para a solução de L121 (HSDSC) localizar-se numa faixa de temperatura entre 15 e 30°C, e possibilitando assumir que somente uma pequena quantidade de monômeros estará presente nesta solução (vide Figura 3.8), o restante serão os agregados de L121.

Durante a diluição de L121 em água 25 °C, Figura 3.10, pode-se verificar a presença de um processo exotérmico, com o seu início em $\Delta H_{obs} - 500$ kJ (mol de polímero)⁻¹, seguido de um patamar que permanece na faixa de ΔH_{obs} de -200 kJ (mol de polímero)⁻¹, ambos estão associados ao processo de agregação deste polímero. A variação de entalpia obtida encontra-se ao redor de 300 kJ (mol de polímero)⁻¹, sendo este valor de acordo com o que foi verificado anteriormente por Lopes⁸, mostrando que o $\Delta_{mic}H$ pode ser calculado através de equações que considerem as contribuições dos grupos EO e PO.

Contudo, é sabido que este copolímero não apresenta formação de micelas, sendo este processo mostrado na Figura 3.10 referente à uma possível formação de mesofases lameares, como já foi verificado anteriormente^{1,2}.

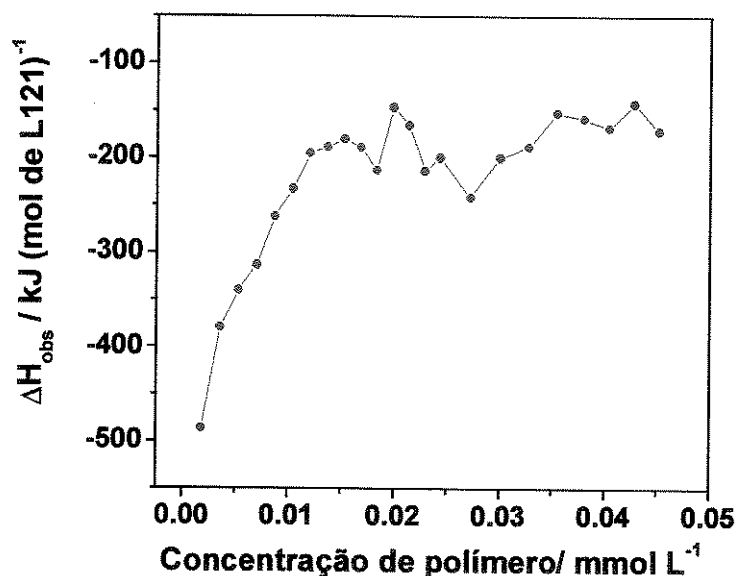


Figura 3.10: Experimento de ITC para solução de L121 (concentração inicial na seringa = 0,23 mmol L⁻¹ ou 0,1% em massa), a 25°C.

3.2.3 – Efeito da velocidade de varredura do HSDSC para soluções de L121

Os experimentos de HSDSC para as soluções de L121 (Figura 3.7) foram realizados utilizando os mesmos parâmetros aos experimentos dos demais copolímeros, ou seja, velocidade de varredura de 60°C/hora e faixa de concentração entre 0,05 a 1% em massa de polímero. A variação de concentração não mostrou influência alguma sobre a presença ou mesmo intensidade do “ombro”.

Foi necessário uma variação na velocidade de varredura e concentração da solução para verificar a variação que estes parâmetros poderiam causar sobre a transição dos polímeros. Foram utilizadas as velocidades de 10, 30 e

60°C/hora em concentrações de 1 a 10% em massa de polímero (resultados mostrados na Figura 3.11).

A concentração do copolímero L121, de modo análogo ao que foi verificado na Tabela 3.4, irá aumentar a variação da entalpia do sistema, contudo ao utilizar altas concentrações de polímero (10% em massa) a 60°C/hora, os valores alcançaram o limite máximo de detecção do aparelho, não sendo possível determiná-lo. Foi necessário a diminuição da velocidade de aquecimento para 10°C/hora.

A formação de agregados por parte dos copolímeros bloco está associada a uma determinada quantidade de energia, ao aumentar a concentração do polímero em solução, esta energia também sofrerá um aumento, Tabela 3.2 a 3.4. A velocidade de aquecimento não pode influenciar a formação dos agregados, fazendo com que o processo torne-se mais energético.

A correlação entre a velocidade de aquecimento e a variação de entalpia de transição, pode ser verificada nos experimentos envolvendo L121 (1% em massa) nas velocidades de 10, 30 e 60°C/hora (Figura 3.11a), sendo observado um aumento de 4 vezes para a $\Delta_{\text{trs}}H$ ao passar das velocidades de 10 ou 30°C/hora para 60°C/hora. Esta variação da $\Delta_{\text{trs}}H$ em função da velocidade de aquecimento é um forte indicativo que este processo de não estava em equilíbrio. Contudo, este comportamento não foi verificado para outras concentrações de L121, Figuras 3.11b a 3.12d.

As curvas: (b) 60°C/hora, (c) 30 e 60°C/hora e (d) 30°C/hora atingiram o limite máximo de detecção do HSDSC. Com estas velocidades de aquecimento, a energia detectada para o processo de transição de fase excedeu o limite máximo do aparelho.

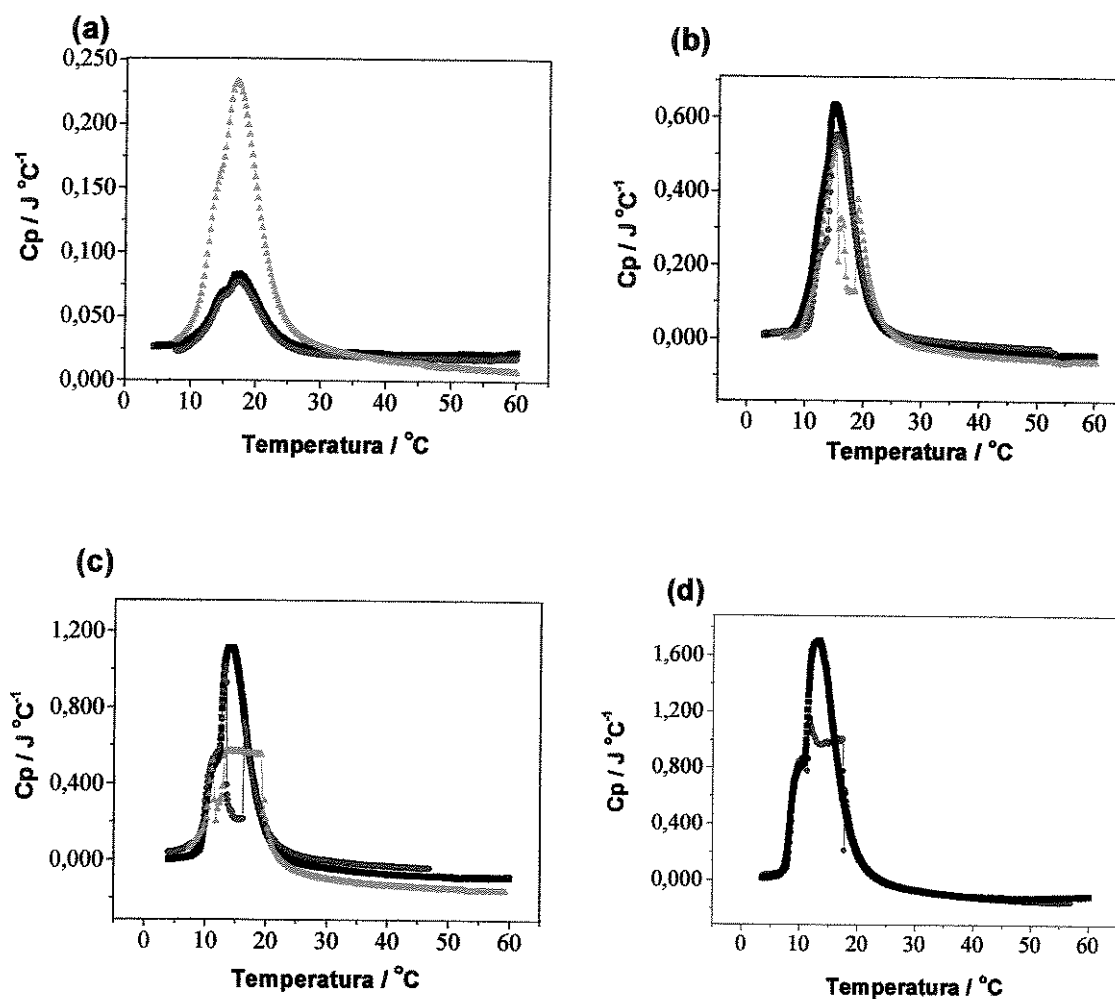


Figura 3.11: Curvas de HSDSC para soluções aquosas de copolímeros L121 (% em massa) (a) 1 (b) 3,5 (c) 5 (d) 10, com as velocidade de aquecimento ($^\circ C/h$ ora): — 10, — 30, — 60.

Portanto, o sistema contendo o copolímero L121 mostra-se bastante diferente daqueles referentes aos polímeros P123 e F127. A diferença de comportamento apresentada para o copolímero L121, pode ser indicada como resultado dos diferentes tipos de agregados envolvidos nessa solução. De acordo com o que foi verificado por Schillén e colaboradores^{1,2} para as

temperaturas de 25 e 40°C a solução de L121 apresenta uma mistura de estruturas hexagonais e unímeros, enquanto a 15°C predomina a forma de unímeros².

3.2.4 - P105

Os copolímeros L121 e P123 apresentaram variações de entalpia (HSDSC) semelhantes com relação à transição de fase unímero-agregado, sendo que ambos possuem baixas quantidades de grupos EO (10 e 30% respectivamente), porém o copolímero F127 (70% em massa de EO) apresentou uma diferença considerável de entalpia de transição. Com a finalidade de verificar com mais detalhes esta variação da $\Delta_{\text{trs}}H$, foram realizados experimentos com um copolímero de hidrofobicidade intermediária (entre P123 e F127), sendo escolhido o copolímero P105.

A hidrofobicidade dos copolímeros (L121, P123 e F127) foi inicialmente analisada em função da quantidade de grupos EO (10, 40 e 200 respectivamente), pois os grupos PO estavam em tamanho similares (68, 69 e 65, respectivamente). Porém, o P105 apresenta 56 grupos EO e 74 grupos PO, o que torna difícil uma análise direta dos copolímeros, portanto foi utilizado um parâmetro que relacionasse a quantidade de EO e PO presentes na molécula, ou seja, o balanço hidrofílico-lipofílico (HLB), Equação 3.1. Kozlov e colaboradores⁹ utilizaram o cálculo de HLB (balanço hidrofílico e lipofílico) para analisar a estrutura na cmc de uma série de copolímeros bloco, através da equação abaixo:

$$HLB = -36 \frac{NPO}{NPO + NEO} + 33,2 \quad (3.1)$$

Tabela 3.5: Balanço hidrofílico e lipofílico (HLB) para os copolímeros bloco.

Polímero	HLB
L121	1,8
P123	10,4
P105	17,7
F127	24,4

Através dos valores de HLB pode-se quantificar a variação de hidrofobicidade para cada polímero (Tabela 3.5), e verificar que o P105 encontra-se entre os polímeros P123 e F127. Os resultados mostrados para os experimentos de HSDSC, Figura 3.12, apresentam uma tendência que o comportamento das soluções de P105 são similares ao F127, sendo verificados através da comparação entre os valores de T_m e $\Delta_{trs}H$, Tabela 3.3 (F127) e 3.6 (P105).

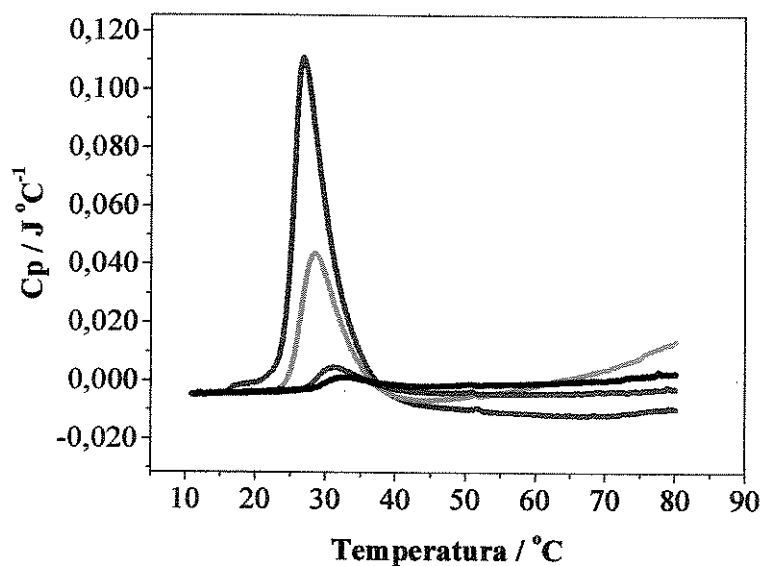


Figura 3.12: Curvas de HSDSC para soluções aquosas de P105 (% em massa): — 1,0 — 0,5 — 0,1 — 0,05.

Tabela 3.6: Entalpia de transição, $\Delta_{\text{trs}}H$, ΔC_p , T_m , cmt e $\Delta T_{1/2}$ para soluções aquosas de P105.

Conc. / % (em massa)	$\Delta_{\text{trs}}H$ / kJ mol^{-1}	ΔC_p / $\text{kJ (}^\circ\text{C mol de P105)}^{-1}$	T_m / $^\circ\text{C}$	cmt / $^\circ\text{C}$
0,05	338 $\pm$ 3	14,2	32,0 $\pm$ 0,1	28,0 $\pm$ 0,1
0,10	369 $\pm$ 11	0,6	31,1 $\pm$ 0,1	26,9 $\pm$ 0,2
0,20	364 $\pm$ 2	2,7	29,9 $\pm$ 0,1	25,8 $\pm$ 0,1
0,50	363 $\pm$ 2	-2,5	28,6 $\pm$ 0,1	24,5 $\pm$ 0,1
1,00	414 $\pm$ 12	-3,9	26,7 $\pm$ 0	24,0 $\pm$ 0

Koslov e colaboradores⁹ analisaram uma série de agregados de copolímeros bloco com diferentes quantidades de grupos PO e EO em função do incremento da energia livre de transferência para um grupo metileno ($\Delta\mu^\circ_{\text{CH}_2}$) da água para uma micela. Foi realizada a comparação destes resultados obtidos com a variação do incremento de energia livre do grupo metileno a partir da água para o octanol-1 (solvente apolar), e constatou-se que as medidas do $\Delta\mu^\circ_{\text{CH}_2}$ envolvendo micelas são menores do que para este meio apolar (octanol-1), ou seja, as micelas mostraram-se menos hidrofóbicas. Analisando somente a $\Delta\mu^\circ_{\text{CH}_2}$ (água-micela) em função das diferentes quantidades de PO contido nos copolímeros, pode-se verificar que este incremento torna-se mais negativo, indicando que a hidrofobicidade do copolímero está correlacionada somente com a quantidade de PO presente no copolímero.

Ao analisar o mesmo incremento $\Delta\mu^\circ_{\text{CH}_2}$ (água-micela) em função do número de grupos EO contidos no copolímero verifica-se que este mostra o efeito inverso: ao aumentar a quantidade de grupos EO ocorre uma diminuição

no $\Delta\mu^{\circ}_{CH_2}$, contudo esta diminuição foi menor para copolímeros contendo grandes quantidades de PO (P123 e F127).

Portanto, a transferência de um grupo metileno a partir da água para dentro das micelas mostra-se mais favorável quando há um aumento na quantidade de PO nos copolímeros bloco ou quando há uma diminuição de EO.

Ao comparar todos os copolímeros utilizados neste trabalho (L121, P123, P105 e F127), Figura 3.13a, pode-se verificar que a $\Delta_{trs}H$ por mol de polímero aumenta em função da diminuição de grupos EO, concordando com o que foi mencionado anteriormente, sendo que todos os copolímeros (com exceção do P105) apresentam semelhantes quantidades de grupo PO (65-68), portanto, esta variação na $\Delta_{trs}H$ seria influência direta das diferentes quantidades de grupo EO.

Porém, o copolímero P105 contém apenas 56 grupos PO, não sendo possível compará-lo diretamente com os demais, portanto, foi construído outro gráfico (Figura 3.13b), na qual os valores de $\Delta_{trs}H$ são divididos pelas suas respectivas quantidades de PO. Neste gráfico pode-se observar que a variação do $\Delta_{trs}H$ por mol de PO foi dividido em dois grupos, o primeiro contendo apenas o copolímero F127 com menores valores para o $\Delta_{trs}H$, e o restante dos polímeros apresentando variações bastante semelhantes. O menor valor para a $\Delta_{trs}H$ do F127 concorda com o que foi discutido até agora, apesar de apresentar 65 grupos PO, ele contém 200 grupos EO o que irá causar uma contribuição desfavorável à sua desidratação. A quantidade de grupos EO presentes nos copolímeros L121 e P123 (10 e 40 respectivamente) não apresentou uma influência significativa sobre a sua desidratação, isto é, não houve diferença na variação de entalpia em função da quantidade de grupos

PO. O copolímero P105 apresentou valores semelhantes aos do L121 e P123 para a $\Delta_{\text{trs}}H$ por mol de PO, caso eles apresentassem a mesma quantidade de grupos PO (ao redor de 68 grupos) seria esperado que a curva $\Delta_{\text{trs}}H$ versus concentração de polímero ficasse entre as curvas dos copolímeros L121, P123 e F127, isto seria devido à maior quantidade de grupos EO (74) no P105, causando uma contribuição desfavorável à desidratação dos grupos PO. Porém, o copolímero P105 possui uma menor quantidade de PO (56) em relação aos outros copolímeros analisados, o que pode ter comprometido a intensidade de desidratação dos seus grupos PO, deixando-o com valores similares ao L112 e P123.

A T_m das soluções de copolímeros apresenta uma clara dependência em relação à hidrofocidade, quanto maior a hidrofobicidade do copolímero menor será a T_m da solução.

Compostos não polares ao serem dissolvidos em água apresentam a formação de uma camada de solvatação de água organizada ao seu redor, aumentando o ΔC_p da solução¹⁰. Experimentos de HSDSC envolvendo os copolímeros (L121, P123, P105 e F127) mostraram a variação do ΔC_p , apresentado nas Tabelas 3.2 a 3.4 e 3.6, diminuindo os seus valores com o aumento da concentração de copolímero, isto é, os resultados de ΔC_p mostraram uma tendência para alcançar valores negativos. De acordo com a hidrofobicidade do copolímero pode-se verificar diferenças quanto aos valores do ΔC_p , para o L121 e P123 foi observado resultados que alcançaram uma determinada constância (acima de 0,2 e 0,5% em massa, respectivamente), de maneira inversa, os copolímeros menos hidrofóbicos (P105 e F127) apresentaram valores mais positivos e não alcançaram uma constância para o ΔC_p .

Estes resultados podem ser analisados de maneira análoga ao estudo da dissolução de compostos apolares em água. Os copolímeros em água ao permanecerem na forma de unímeros, apresentarão a mesma camada de solvatação em sua volta. Ao formarem agregados esta camada de solvatação será mantida para a parte hidrofílica (EO), a parte hidrofóbica (PO) será desidratada, com isso uma menor área será solvatada pela água, havendo um decréscimo da quantidade de água envolvida na formação da camada organizada, e com isto a diminuição do ΔC_p da solução.

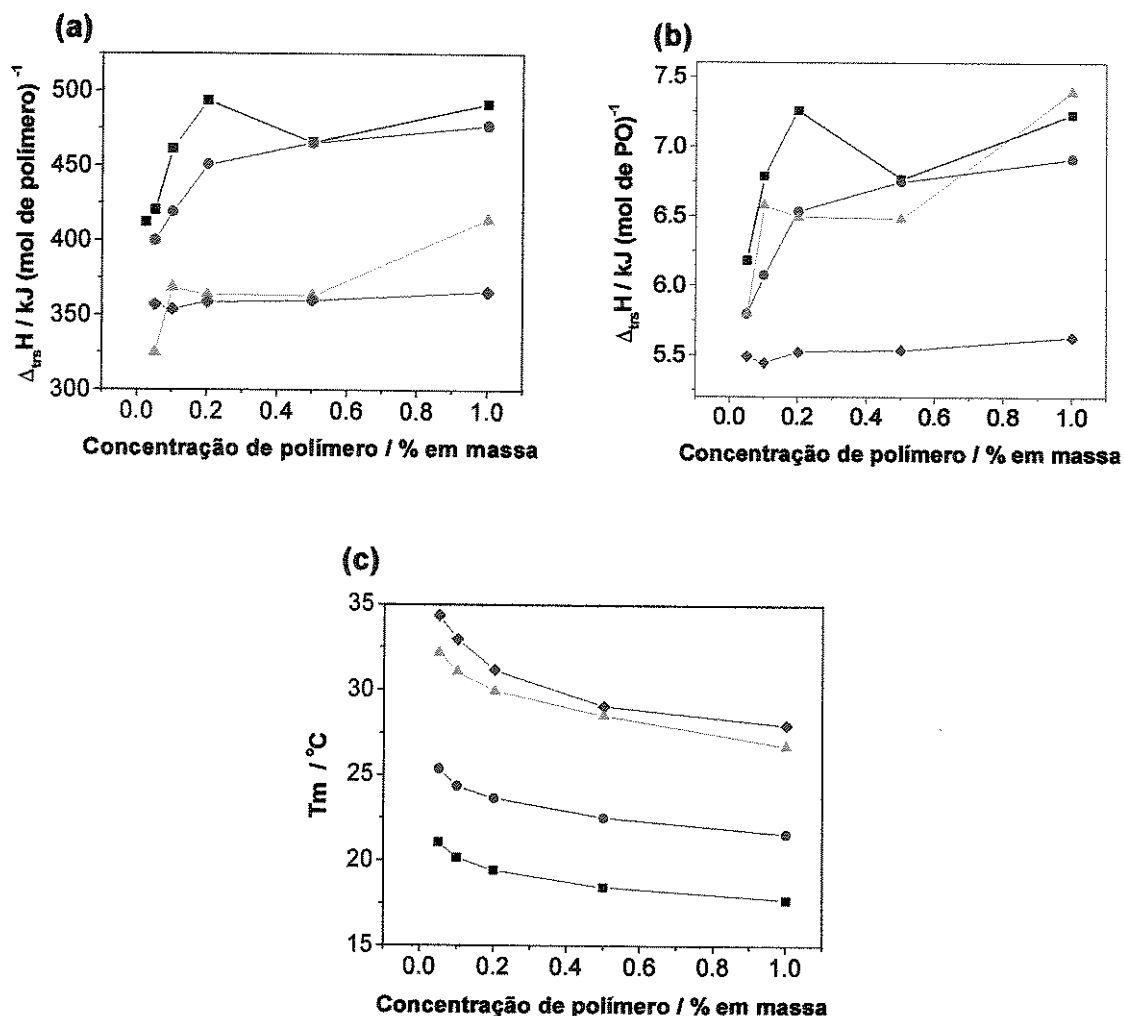


Figura 3.13: Valores de (a) $\Delta_{\text{tr}}H$ (mol de polímero) $^{-1}$, (b) $\Delta_{\text{tr}}H$ (mol de PO) $^{-1}$ e (c) T_m para os copolímeros ■ L121, ● P123, ▲ P105 e ◆ F127.

3.2.5 – Estudos com copolímeros da série 1

Ao realizar experimentos de HSDSC (Figuras 3.14 a 3.17) com copolímeros da mesma série do L121 (série 1), apresentando 10% em massa de PEO, foi observado a presença do mesmo processo secundário para alguns deles (L81 e L101). A semelhante composição destes polímeros mostra a influência desta proporção de EO e PO sobre o processo de agregação destes copolímeros.

Contudo, além da composição a massa molar dos polímeros também está exercendo alguma influência sobre este processo secundário, pois a sua presença é verificada apenas para os copolímeros com as maiores massas molares, acima de 2750 g mol^{-1} (L81, L101 e L121). Como os copolímeros desta série apresentam semelhante composição, o balanço hidrofílico-lipofílico (HLB), Tabela 3.7, também mostra valores similares.

Tabela 3.7: Massa molar nominal, número de grupos PO e balanço hidrofílico e lipofílico (HLB) para os copolímeros bloco.

Copolímero	Massa molar nominal / g mol^{-1}	n PO	HLB
L31	1100	17	2,6
L61	2000	31	1,3
L81	2750	43	1,6
L101	3800	59	1,5
L121	4400	68	1,8

Mas justamente em séries com HLB praticamente constantes, a variação da massa molar do polímero mostra grande influência, sobre a T_m dos polímeros, Tabelas 3.8 a 3.11. Alexandridis⁷ ao estudar a micelização dos copolímeros bloco, verificou o mesmo comportamento para uma séries de copolímeros contendo 40, 50 e 80% de grupo EO em sua estrutura, podendo comprovar que esta influência da massa molar dos polímeros independente da sua hidrofobicidade.

As Figuras 3.14 a 3.17 e Tabelas 3.8 a 3.11 mostram como a T_m e $\Delta_{trs}H$ (em função da quantidade total de mols de polímeros e mols de PO) variam em função dos copolímeros da série 1.

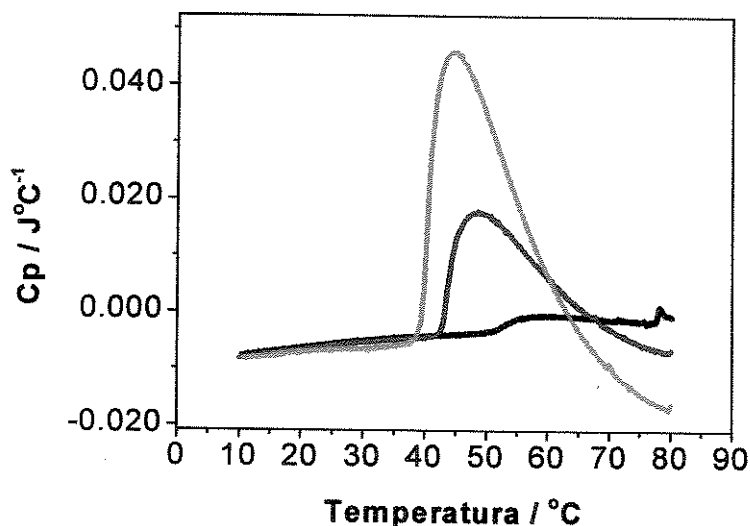


Figura 3.14: Curvas de HSDSC para soluções aquosas de L31: — 0,1 % — 0,5 % — 1,0% em massa.

Tabela 3.8: Entalpia de transição, $\Delta_{trs}H$, e temperatura máxima, T_m , para soluções aquosas de L31.

Conc.	$\Delta_{trs}H$	$\Delta_{trs}H$	T_m	cmt
/ (% em massa)	/ kJ mol^{-1}	/ $\text{kJ (mol de PO)}^{-1}$	/ $^{\circ}\text{C}$	/ $^{\circ}\text{C}$
0,10	35 ± 1	2,05	$58,0 \pm 1,0$	$51,1 \pm 0,2$
0,50	75 ± 2	4,41	$48,4 \pm 0,1$	$42,4 \pm 0,2$
1,00	87 ± 1	5,12	$44,8 \pm 0,2$	$39,1 \pm 0,7$

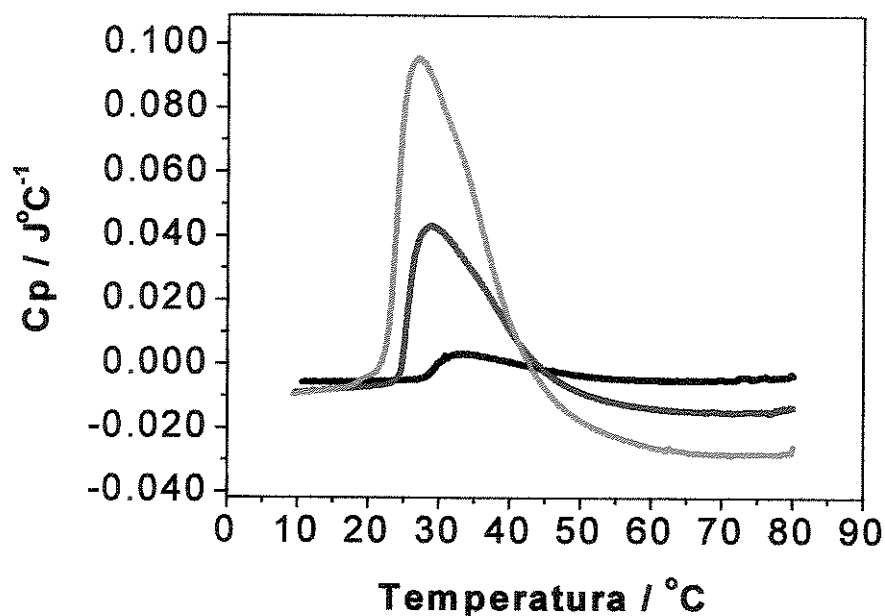


Figura 3.15: Curvas de HSDSC para soluções aquosas de L61: — 0,1 % — 0,5 % — 1,0% em massa.

Tabela 3.9: Entalpia de transição, ΔH_{trs} , e temperatura máxima, T_m , para soluções aquosas de L61.

Conc.	$\Delta_{\text{trs}}H$	$\Delta_{\text{trs}}H$	T_m	cmt
/ (% em massa)	/ kJ mol^{-1}	/ $\text{kJ (mol de PO)}^{-1}$	/ $^{\circ}\text{C}$	/ $^{\circ}\text{C}$
0,10	211 ± 4	6,81	$33,1 \pm 0,5$	$27,9 \pm 0,2$
0,50	239 ± 4	7,71	$28,7 \pm 0,2$	$24,5 \pm 0,2$
1,00	255 ± 7	8,22	$27,0 \pm 0$	$22,3 \pm 0,1$

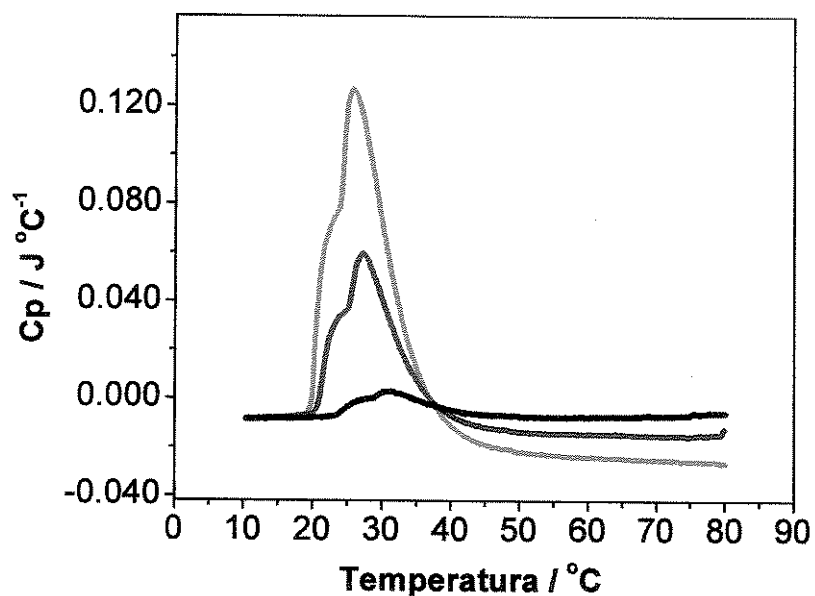


Figura 3.16: Curvas de HSDSC para soluções aquosas de L81: — 0,1 % — 0,5 % — 1,0% em massa.

Tabela 3.10: Entalpia de transição, ΔH_{trs} , e temperatura máxima, T_m , para soluções aquosas de L81.

Conc.	$\Delta_{\text{trs}}H$	$\Delta_{\text{trs}}H$	T_m	cmt
/ (% em massa)	/ kJ mol^{-1}	/ $\text{kJ (mol de PO)}^{-1}$	/ $^{\circ}\text{C}$	/ $^{\circ}\text{C}$
0,10	311 ± 2	7,23	$30,7 \pm 0,2$	$23,4 \pm 0,2$
0,50	313 ± 1	7,28	$27,3 \pm 0,1$	$20,6 \pm 0,2$
1,00	320 ± 7	7,44	$25,8 \pm 0,1$	$19,7 \pm 0,1$

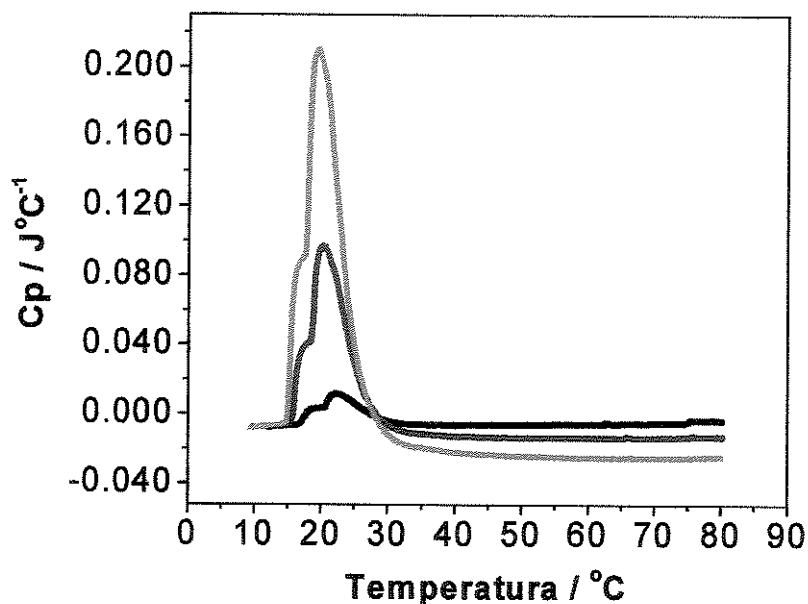


Figura 3.17: Curvas de HSDSC para soluções aquosas de L101: — 0,1 % — 0,5 % — 1,0% em massa.

Tabela 3.11: Entalpia de transição, ΔH_{trs} , e temperatura máxima, T_m , para soluções aquosas de L101.

Conc.	$\Delta_{\text{trs}}H$	$\Delta_{\text{trs}}H$	T_m	cmt
/ (% em massa)	/ kJ mol^{-1}	/ $\text{kJ (mol de PO)}^{-1}$	/ $^{\circ}\text{C}$	/ $^{\circ}\text{C}$
0,10	470 ± 2	7,96	$22,3 \pm 0,1$	$16,7 \pm 0,1$
0,50	467 ± 3	7,92	$20,3 \pm 0,1$	$15,6 \pm 0,1$
1,00	471 ± 5	7,98	$19,5 \pm 0$	$14,9 \pm 0,1$

Ao analisar todos os copolímeros desta série menos hidrofílica (L31, L61, L81, L101 e L121), com relação à variação de entalpia (mol de polímero) e T_m , Figura 3.18a e 3.18c, respectivamente, pode-se verificar que a $\Delta_{\text{trs}}H$ torna-se maior de acordo com o aumento da massa molar do polímero; e de

maneira inversa, a T_m diminui com o aumento da massa molar do polímero. Este comportamento indica a dependência da massa molar no processo de agregação. Mesmo a presença do processo secundário para os copolímeros L81, L101 e L121 não alterou a ordem da T_m e $\Delta_{trs}H$, o que pode ser um indicativo que este processo está associado a formação de outros tipos de agregados e que não irá influir na formação final dos agregados. Vale ressaltar que todos os copolímeros da série 1 apresentaram separação de fases, indicando semelhante processo de agregação.

De modo análogo ao que foi observado para os copolímeros menos hidrofóbicos (P123, P105 e F127), foi analisado uma variação da entalpia de transição em função da quantidade de grupos PO presentes nos copolímeros, Figura 3.18b. Com exceção do L31, todos os demais copolímeros encontram-se ao redor de 6 a 8 kJ (mol de PO)⁻¹, indicando que todos estes copolímeros apresentam semelhante intensidade de desidratação dos seus grupos PO, Figura 3.18. A variação da massa molar dos copolímeros influenciou na presença de outros tipos de agregados, observados através do “ombro” nos copolímeros com massa molar maior do que 2700 g mol⁻¹.

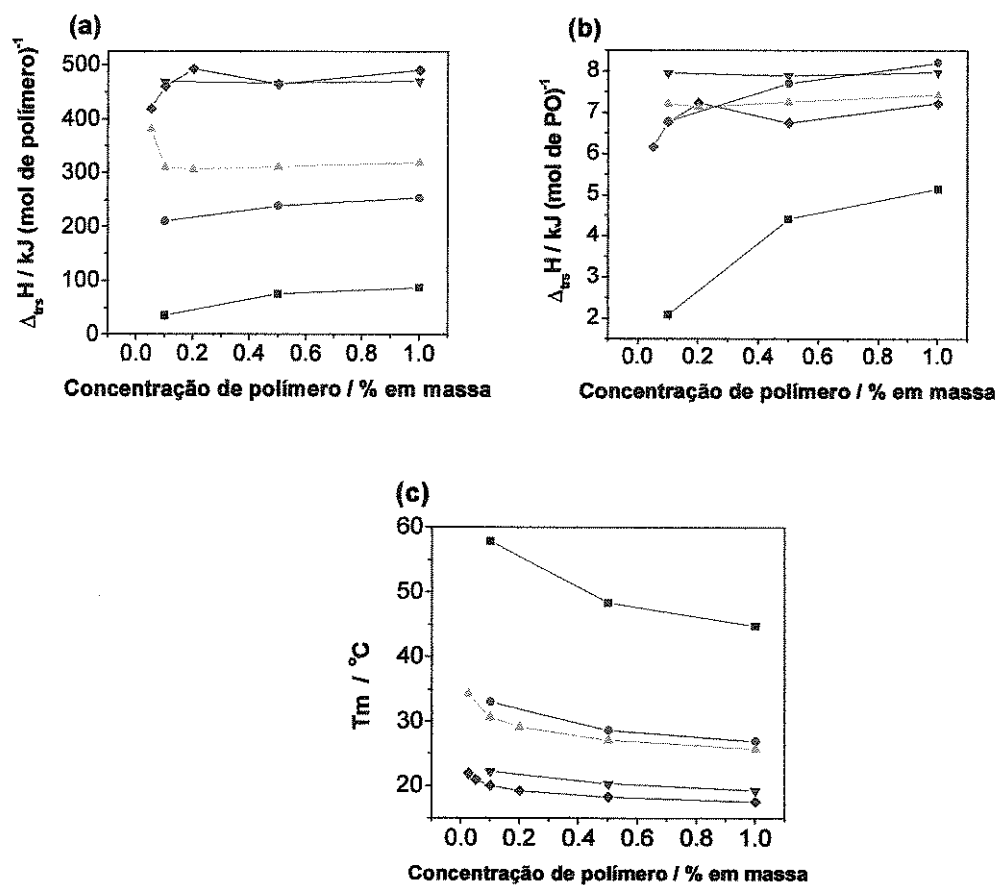


Figura 3.18: Valores de (a) $\Delta_{tr}H$ (mol de polímero) $^{-1}$, (b) $\Delta_{tr}H$ (mol de PO) $^{-1}$ e (c) T_m para os copolímeros: ■ L31, ● L61, ▲ L81, ▼ L101 e ◆ L121.

Bibliografia

1. Schillén, K.; Bryskhe, K.; Mel'nikova, Y. S. *Macromolecules* 1999, **32**, 6885.
2. Bryskhe, K.; Schillén, K.; Löfroth, J. E.; Olsson, U. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001, **3**, 1303.
3. Gaisford, S.; Beezer, A. E.; Mitchell, J. C.; Loh, W.; Finnie, J. K.; Williams, S. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1995, **18**, 1843.
4. Carlsson, M.; Hallén, D.; Linse, P. *J. Chem. Faraday Trans.*, 1995, **91**, 2081.
5. Beezer, A. E.; Loh, W.; Mitchell, J. C.; Royall, P. G.; Smith, D. O.; Tute, M. S.; Armstrong, J. K.; Chowdhry, B. Z.; Leharne, S. A.; Eagland, D.; Crowther, N. J. *Langmuir* 1994, **10**, 4001.
6. Hvidt, S.; Jørgensen, E. B.; Brown, W.; Schillén, K. *J. Phys. Chem.* 1994, **98**, 12320.
7. Alexandridis, P.; Holzwarth, J. F.; Hatton, T. A. *Macromolecules* 1994, **27**, 2414.
8. Lopes, J. R. Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, em andamento.
9. Koslov, M. Y.; Melik-Nubarov, N. S.; Batrakova, E.; Kabanov, A. V. *Macromolecules* 2000, **33**, 3305.
10. Gill, S. J.; Dec, S. F.; Olofsson, G.; Wadsö, I. *J. Phys. Chem.* 1985, **89**, 3758.

3.3 – Copolímero bloco – Surfatante

A interação entre os copolímeros blocos e surfatantes iônicos foi estudada em soluções contendo 0,1% (P123 e L121) e 1,0% em massa de polímero (P123 e F127). A concentração de 0,1% em massa de polímero foi escolhida como padrão neste trabalho por ser ideal para o L121, não havendo a sua sedimentação em temperatura ambiente. Para o copolímero F127 foi escolhida a concentração de 1% em massa, devido à existência de estudos recentes sobre soluções diluídas deste copolímero^{1, 2}. A utilização de duas concentrações (0,1 e 1% em massa) para o copolímero P123, possibilitou a análise sobre o comportamento de soluções poliméricas contendo diferentes quantidades de polímero.

3.3.1 - Copolímero-SDS

3.3.1.1 - P123

Os experimentos realizados com HSDSC para as soluções de P123 (0,1% em massa), contendo até 6,2 mmol L⁻¹ de SDS, são mostrados na Figura 3.19a. As curvas indicam a interação entre SDS e P123, devido à mudança de comportamento apresentado pela solução, ou seja, alteração das formas e deslocamento destas curvas de HSDSC para regiões de altas temperaturas.

Ao comparar com experimentos realizados sem a presença de SDS (curva preta), pode-se verificar que acima de 1 mmol L⁻¹ a interação polímero surfatante começa a ser mais efetiva, apresentando curvas mais largas. Ao integrar as curvas calorimétricas pode-se calcular a variação de entalpia para o processo, Figura 3.19b. Como já havia sido mencionado anteriormente (vide Introdução) a concentração de surfatante na solução polimérica influencia o processo de interação, causando uma maior desidratação do grupo PO com o

aumento da concentração de SDS. Porém, foi verificado que este decréscimo na $\Delta_{\text{trs}}H$ manteve-se até a concentração de 3,12 mmol L⁻¹ de SDS, ao aumentar a concentração de SDS para 6,25 mmol L⁻¹ houve um aumento na $\Delta_{\text{trs}}H$. Esta aumento para a variação de entalpia do sistema pode ser referente à uma maior desidratação do polímero. A variação da T_m também foi observada, aumentando com o aumento da quantidade de SDS na solução. Ao analisar a variação da T_m e $\Delta_{\text{trs}}H$ pode-se indicar que o sistema P123-SDS segue o comportamento esperado e verificado na literatura^{1, 7}.

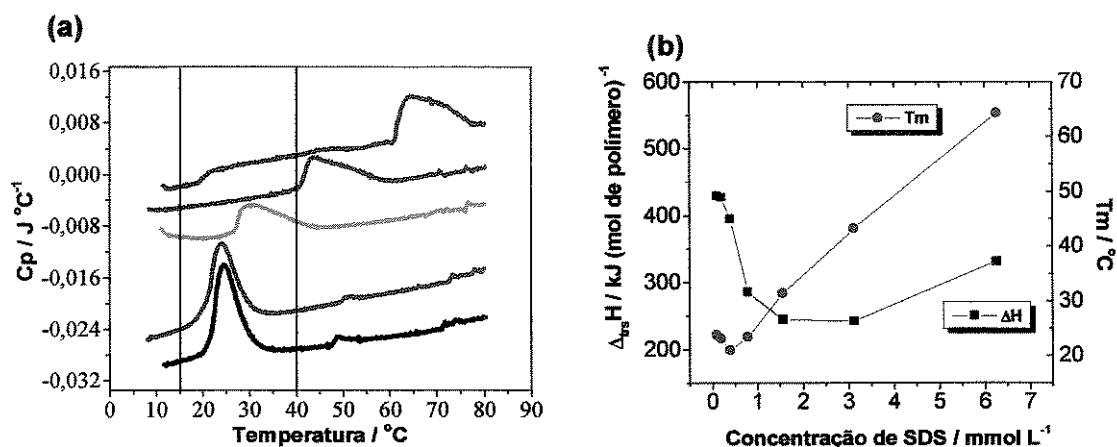


Figura 3.19: (a) Curvas de HSDSC para soluções aquosas de P123 (0,1% em massa) contendo SDS (mmol L⁻¹): — zero — 0,78 — 1,56 — 3,12 — 6,25. (b) Variação da $\Delta_{\text{trs}}H$ e T_m do processo em função da concentração de SDS.

O aumento da quantidade de copolímero na solução (1% em massa), Figura 3.20a, com a mesma razão polímero/surfatante (foram preparadas soluções com concentração de surfatante dez vezes maior do que as utilizadas na Figura 3.19), proporcionou um comportamento semelhante às soluções com menor concentração de P123 com relação à variação da T_m ,

apresentando um deslocamento das transições para regiões de maiores temperaturas.

Os resultados mostrados nas Figuras 3.19b e 3.20b indicam que este aumento da T_m foi da mesma ordem de grandeza para as soluções preparadas com o P123 0,1% em massa, mas tanto a forma das curvas quanto às respectivas variações de entalpia de transição não apresentaram o mesmo padrão em relação às soluções com menor quantidade de polímero. Pode-se verificar também que a transição para as soluções com 1% em massa de P123 foi suprimida em 98,4% para as soluções contendo 31,20 mmol L⁻¹ de SDS, este mesmo comportamento (decréscimo da formação dos agregados de copolímero com o aumento da quantidade de SDS) também foi observado para soluções contendo L64 (26 grupos de EO e 30 grupos de PO), F68 (156 grupos EO e 30 grupos PO)³ ou mesmo para soluções contendo F127 (200 grupos EO e 65 grupos PO)⁷ indicando que a supressão dos agregados pelo SDS não é devido à composição do copolímero.

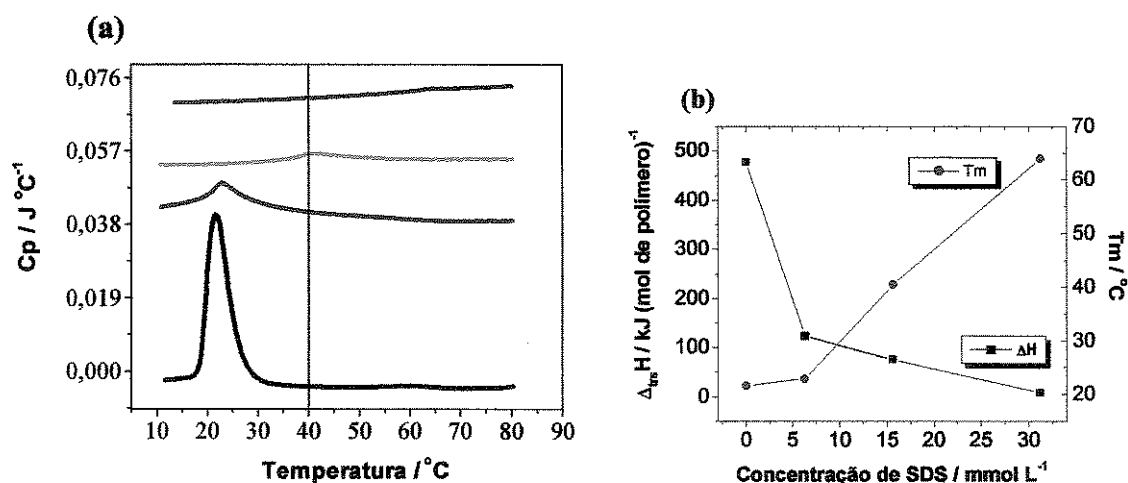


Figura 3.20: (a) Curvas de HSDSC para soluções aquosas de P123 (1% em massa) contendo SDS (mmol L⁻¹): — zero — 6,25 — 15,60 — 31,20.

(b) Variação da $\Delta_{trs}H$ e T_m em função da concentração de SDS.

Os experimentos de titulação calorimétrica, Figuras 3.21a e 3.21b, mostram os resultados da adição de solução de SDS (10% em massa) em soluções de P123 (0,1 e 1% em massa). Foram realizados experimentos em duas temperaturas, 15 e 40°C, a fim de analisar a influência do estado de agregação do copolímero sobre a interação copolímero-surfatante.

Em temperaturas baixas, 15°C - Figura 3.21a, as soluções contendo SDS e P123 apresentam comportamento similar ao observado pelo PEO 1500 (vide Figura 3.1, pág.28), ou seja, a interação é realizada através de um processo endotérmico relacionado com a desidratação do polímero devido às interações com os monômeros de surfatante. Nesta temperatura, o copolímero apresenta-se na forma de unímeros (Figura 3.6a, na qual verifica-se que a temperatura de 15°C para uma solução com 0,1% de P123, está posicionada antes do processo de transição, ou seja, abaixo da cmt). A solução de SDS contida na seringa apresenta micelas, portanto, após a adição deste surfatante na solução de P123 irá ocorrer a diluição e quebra das micelas de SDS. O processo endotérmico visualizado na curva de ITC é decorrente da interação entre os monômeros de SDS com os unímeros de P123. Um comportamento semelhante pode ser observado para o sistema F127-SDS a 15°C², mostrando como a presença de monômeros de copolímeros pode causar um comportamento diferente sobre a interação com o surfatante. A Figura 3.21b é referente à ampliação da curva SDS-P123, mostrando que a interação começa ao redor de 0,32 mmol L⁻¹ de SDS. Comparando com o valor da cac para a interação entre SDS e PEO 1500 (4,1 mmol L⁻¹ de SDS, vide Tabela 3.1, pág. 31) com a cac obtida para a interação P123-SDS, observa-se uma considerável diferença. Porém, ao se relacionar os resultados obtidos por Wang e Olofsson⁴ para a cac da interação do PPO 1000 (0,1% em massa) com SDS, 2,2 mmolL⁻¹

de SDS, verifica-se que a presença de 69 grupos PO no P123 pode ter induzido a este decréscimo da cac.

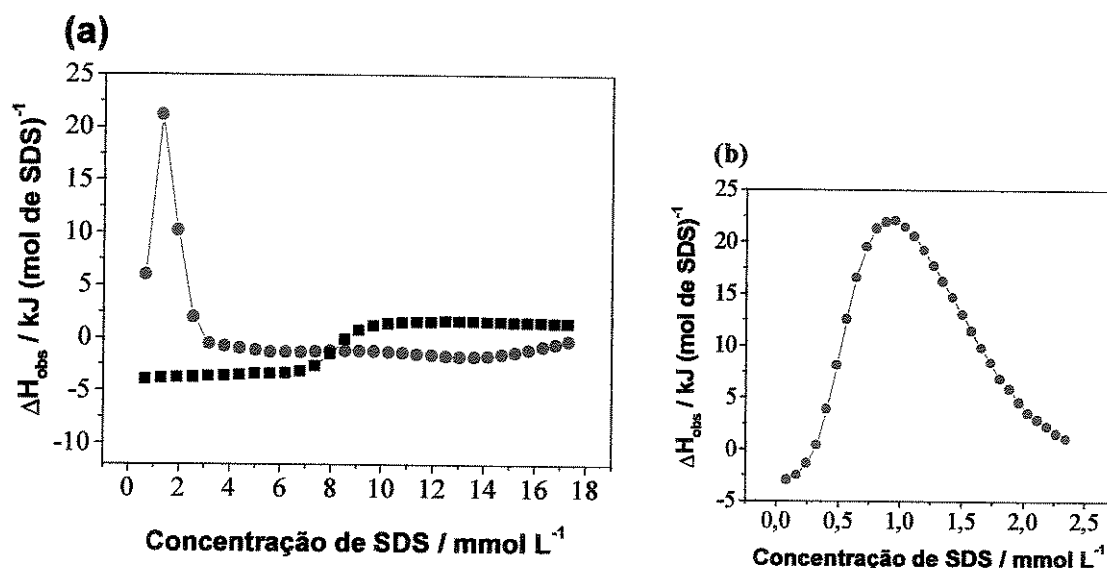


Figura 3.21: Curvas de ITC. (a) titulação de SDS, 15°C em: ■ água, ● P123. (b) ● ampliação dos resultados para titulação de SDS em P123.

Ao aumentar a temperatura do sistema para 40°C, o P123 apresenta-se totalmente na forma de micelas, vide Figura 3.6a (curva preta). Para o experimento de ITC de SDS em P123 (0,1 e 1% em massa), pode-se verificar que desde primeiras adições de SDS em ambas concentrações (Figura 3.22a) há a presença de um processo exotérmico. Porém, a Figura 3.22b (ampliação da Figura 3.21) mostra que em baixas concentrações, há uma variação na entalpia do sistema, ou seja, há a possibilidade de estar ocorrendo algum tipo de interação polímero-surfatante. De modo análogo Dai⁵ ao estudar a interação entre o copolímero reverso 25R4 (PO-EO-PO) e SDS verificou que o aumento da concentração do polímero em experimentos de ITC fez com que a cac do complexo copolímero-SDS sofresse uma pequena diminuição e que

aumentasse significativamente a concentração de saturação do surfatante (C_2). Contudo, deve-se ressaltar que o copolímero P123 à 40°C encontra-se na forma de agregados e que o copolímero reverso 25R4 apresentava-se na forma de unímero. Um copolímero com este tipo de composição (PO-EO-PO) não apresenta agregação.

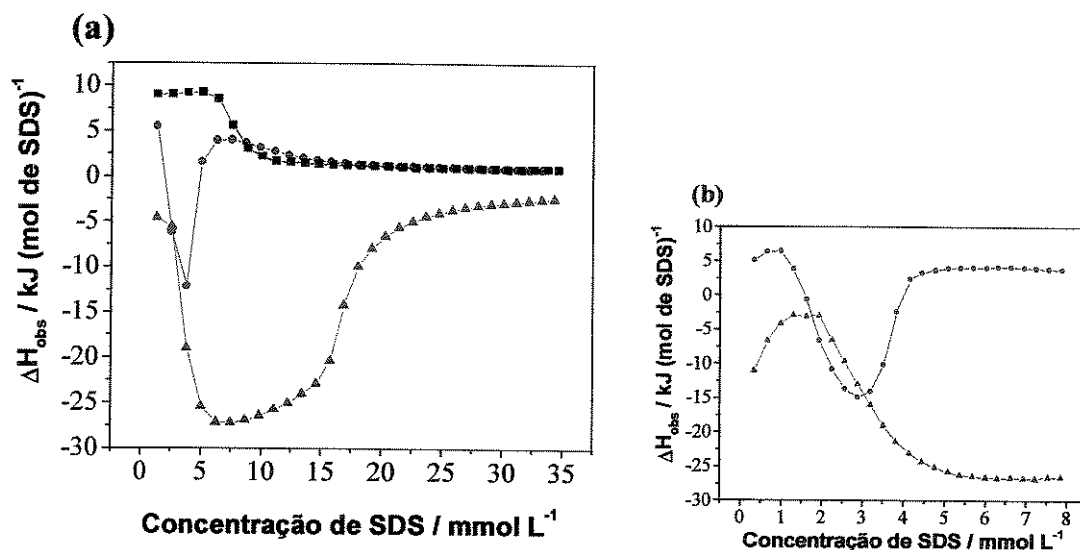


Figura 3.22: Curvas de ITC, (a) titulação de SDS, 40°C em: ■ água, ● P123 (0,1% em massa) ▲ P123 (1% em massa); (b) ampliação: ● SDS-P123 (0,1%), ▲ SDS-P123 (1%).

Ao utilizar outra técnica como potenciometria com eletrodo seletivo para o SDS², a qual pode detectar as interações em soluções diluídas, pode-se verificar que a interação polímero surfatante começa em concentrações abaixo do que foi utilizado nos experimentos de calorimetria, ao redor de 0,01 mmol L⁻¹.

O processo exotérmico tem início em aproximadamente 1 mmol L⁻¹ para a solução com P123 0,1% e 2 mmol L⁻¹ para a solução com 1% (Figura

3.22b), pode-se perceber que esta variação da concentração do polímero não influenciou de maneira significativa a concentração de SDS para o início do processo de interação P123-SDS.

Ao relacionar o que foi observado para o sistema PEO-SDS, para os experimentos de ITC realizados com PEO 3350 g mol⁻¹ a 0,1 e 1% em massa (no qual houve o mesmo tipo de interação PEO-SDS, mas devido à diferença de concentração do polímero, foi necessário uma maior quantidade de surfatante) com o sistema P123-SDS, verifica-se que um comportamento muito semelhante. O processo exotérmico verificado neste experimento é referente à quebra dos agregados de P123 e com isto houve a re-hidratação do grupo PO do polímero. Foi observado que tanto a intensidade do processo como a concentração de saturação do polímero (C_2) foram aumentadas com o aumento da concentração de P123 na solução, o valor da C_2 para as soluções de P123 0,1% em massa foi de 18 mmol L⁻¹, enquanto para as soluções com 1% em massa de P123 não foi possível verificar a saturação na faixa de concentração de SDS estudada. Contudo, através dos resultados dos experimentos de HSDSC de P123 em água (Tabela 3.2, pág. 44), pode-se verificar que a $\Delta_{\text{trs}}H$ para soluções contendo 0,1% em massa de P123 foi de 419 ± 11 kJ (mol de polímero)⁻¹, para soluções com 1% em massa, 477 ± 10 kJ (mol de polímero)⁻¹, ou seja, esperava-se alguma diferença para a intensidade do processo de interação para estas concentrações.

O processo exotérmico para as soluções contendo copolímeros pode ser reflexo desta re-hidratação dos agregados e sua posterior quebra. Ao comparar os resultados dos experimentos de HSDSC (Figura 3.19) com os resultados de ITC (Figura 3.22) para as soluções contendo 0,1% em massa de P123, pode-se verificar que há uma concordância para o início do processo de re-hidratação (quebra dos agregados). A segunda curva da Figura 3.19 (0,82 mmol L⁻¹ de

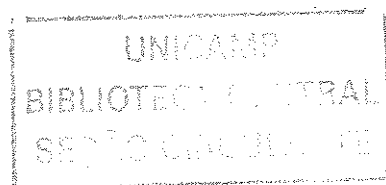
SDS) mostra o início deste processo e com um valor muito próximo (ao redor de 1 mmol L^{-1} de SDS) a Figura 3.22b mostra também o início do mesmo processo. Em concentrações mais altas de SDS ($2,90 \text{ mmol L}^{-1}$) os experimentos de ITC mostram que o processo de re-hidratação atingiu o seu ponto mais exotérmico, indicando que nessa concentração o processo atingia a sua maior intensidade, e para os experimentos de HSDSC em $3,12 \text{ mmol L}^{-1}$ de SDS o copolímero atingia o seu ponto de maior re-hidratação sendo possível observar o menor $\Delta_{\text{trs}}H$, $243 \text{ kJ (mol de polímero)}^{-1}$. Porém, a concentração mais alta para o SDS ($6,25 \text{ mmol L}^{-1}$), no experimento de HSDSC, mostrou que o complexo polímero-SDS começava a aumentar a $\Delta_{\text{trs}}H$, atingindo o valor de $332 \text{ kJ (mol de polímero)}^{-1}$, e para o experimento de ITC nesta concentração de $6,25 \text{ mmol L}^{-1}$ de SDS havia terminado o processo exotérmico, ou seja, não estava mais sendo realizado a re-hidratação do copolímero. Portanto, ficou clara a concordância com os resultados observados nos experimentos de HSDSC e ITC apresentaram, os quais mostraram a variação de entalpia para o processo de re-hidratação dos blocos PO no complexo polímero-surfatante em função do aumento da concentração de SDS na solução.

Com o aumento da concentração de P123 para 1% em massa, pode-se também comparar os valores observados para os experimentos de HSDSC, Figura 3.20, e os experimentos de ITC, Figura 3.22. A concentração mais baixa para os experimentos de HSDSC ($6,25 \text{ mmol L}^{-1}$ de SDS) mostra uma diminuição considerável da $\Delta_{\text{trs}}H$, passando de $455 \text{ kJ (mol de polímero)}^{-1}$ nas soluções sem SDS para $124 \text{ kJ (mol de polímero)}^{-1}$ para a solução com $6,25 \text{ mmol L}^{-1}$ de SDS. Os experimentos de ITC mostraram que nesta concentração de SDS ($6,25 \text{ mmol L}^{-1}$) o processo endotérmico apresenta o seu valor mais exotérmico. Porém, ao aumentar a quantidade de SDS nas soluções as curvas

de HSDSC referentes às transições tornam-se cada vez menores, chegando a se verificar um valor para a $\Delta_{\text{trs}}H$ de 7,7 kJ (mol de polímero)⁻¹ em concentração de 31,20 mmol L⁻¹ de SDS, porém, para nesta mesma concentração os experimentos de ITC mostram que o processo de quebra dos agregados já terminaram e esta concentração de 31,20 mmol L⁻¹ de SDS corresponde à linha base depois do processo exotérmico (Figura 3.22).

Ao comparar os resultados de titulação calorimétrica a 15 e 40 °C, Figuras 3.21a e 3.22a (somente para as soluções com 0,1% de polímero em massa), pode-se observar a diferença entre sistemas contendo agregados e monômeros de polímeros. Em ambas temperaturas há a interação de surfatante e polímero, porém para uma solução (40°C) há a quebra dos agregados de polímero e interação com o surfatante (verificado através de um processo exotérmico e estando de acordo com o que foi observado pelos experimentos de HSDSC), e para a outra (15°C) há somente a interação de unímeros de polímero e surfatante, sendo necessário associar a curva de diluição de SDS em água a fim de tornar-se mais claro quando acaba o processo de quebra das micelas de polímero e começa a interação propriamente dita.

Outro resultado dessa diminuição de temperatura do sistema, foi o decréscimo da concentração de inicial do processo, Figuras 3.21b e 3.22b, sendo possível estimá-la ao redor de 1 mmol L⁻¹ a 40°C (P123 0,1% em massa) e 0,1 mmol L⁻¹ de SDS a 15°C, sendo bastante razoável pois os processos são diferentes, para as soluções em temperaturas menores houve a interação entre os monômeros de SDS e os unímeros de P123, causando a desidratação do grupo PO do copolímero (processo endotérmico), mas a 40°C o SDS causou a



quebra dos agregados de P123, através da re-hidratação do copolímero (processo exotérmico).

A alteração da temperatura do sistema P123-SDS faz-se mais efetivo sobre o copolímero bloco, ou seja, a temperatura tem um efeito direto no copolímero estando associado à formação de agregados em solução. Ao analisar os resultados de soluções contendo somente SDS em água, pode-se verificar que a sua cmc entre 40 e 15°C não sofre variação significativa, permanecendo ao redor de 8,5 mmol L⁻¹ ⁶.

3.3.1.2 - F127

Os experimentos de HSDSC para as soluções contendo F127 1% em massa e SDS, Figura 3.23a, mostra a variação da $\Delta_{tr}H$ e T_m em função do aumento da concentração de SDS. Com relação à T_m observou-se que as soluções apresentaram diminuição de sua T_m até a concentração de 7,8 mmol L⁻¹, e a seguir moveu-se no sentido de altas temperaturas. Ao mesmo tempo as curvas tornaram-se mais planas, mostrando que a presença de SDS nesta solução suprimiu a formação de agregados em concentrações superiores a 6,25 mmol L⁻¹ de SDS. Comportamento semelhante também foi verificado em estudos anteriores de DSC realizados por Hecht e Hoffmann ⁷ a 1,0% em massa de polímero, e por Li e colocadores² em amostras mais diluídas (0,05 e 0,625% em massa de F127) todos os experimentos utilizaram a mesma faixa de concentração de SDS. De modo semelhante ao que foi observado para as soluções contendo P123, a variação de entalpia sofreu diminuição de seus valores, indicando que o complexo F127-SDS apresentou decréscimo da desidratação das partes PO em função do aumento da concentração de SDS (Figura 3.23b).

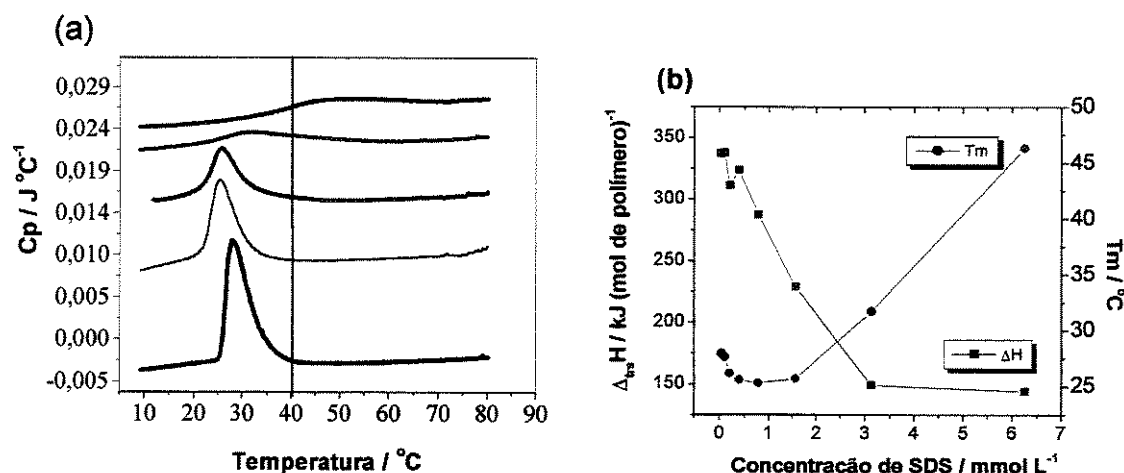


Figura 3.23: Curvas de HSDSC para soluções aquosas de (a) F127 (1% em massa) contendo SDS ($mmol L^{-1}$): — zero — 0,78 — 1,56 — 3,12 — 6,25. (b) Variação da $\Delta_{tr}H$ e T_m em função da concentração de SDS.

Os experimentos de titulação calorimétrica (ITC) com adição de SDS em F127 1,0% em massa, a 40 $^\circ C$ é apresentada na Figura 3.24. O polímero apresenta-se na forma de micelas desde o início das adições. O processo exotérmico estende-se até 15 $mmol L^{-1}$ de SDS, sendo que a faixa de concentração final de SDS dentro da cela calorimétrica alcançou valores mais elevados do que para as soluções dos experimentos de HSDSC.

Estudos similares foram realizados por Li e colaboradores ^{1, 2}, analisando o sistema SDS-F127 através calorimetria, potenciometria com eletrodo seletivo para SDS e espalhamento estático de luz. No qual foi possível determinar as isotermas de ligação de SDS em F127, em várias concentrações, acima e abaixo da temperatura de micelização, Figura 3.24, mostrando que a temperatura pode influenciar como o copolímero se apresenta na solução (agregados ou unímeros). Nestes estudos foram resumidas as suas observações da seguinte forma: a baixas concentrações SDS interage com

micelas de F127, causando a sua quebra. A partir de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de SDS também interage com monômeros de F127 e a $3,0 \text{ mmol L}^{-1}$ (com 0,5% em massa de solução de polímero) todas as micelas de F127 foram suprimidas.

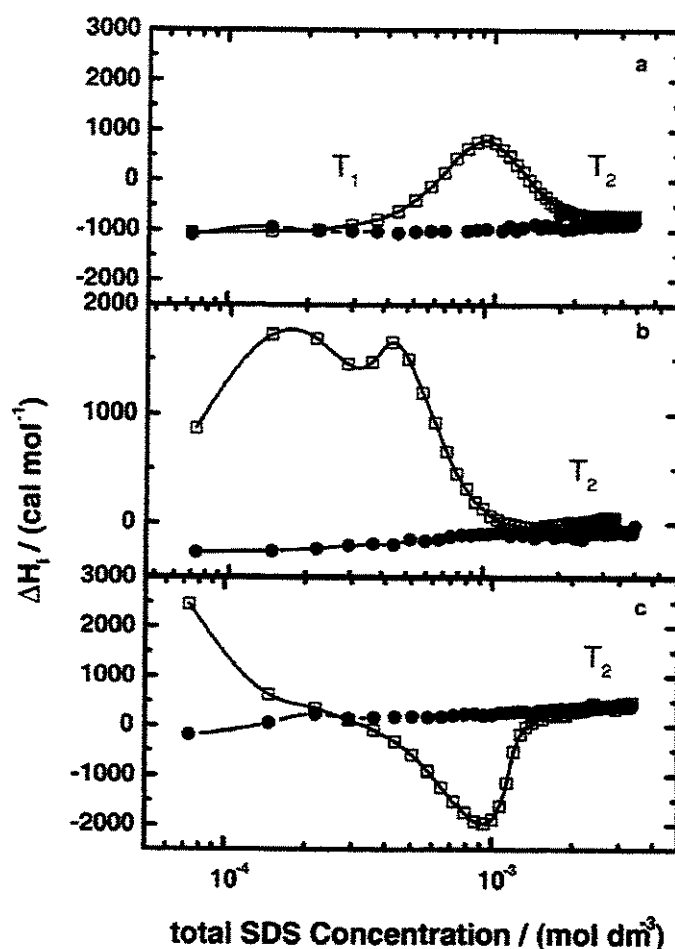


Figura 3.24: Curva de ITC, titulação de SDS em: ● água, □ F127 (0,05% em massa) em diferentes temperaturas (°C): (a) 15, (b) 27, (c) 35 °C.

A interação de SDS-F127 mostra a perda de cooperatividade na agregação, como visto na Figura 3.23a, mostrando a supressão dos agregados pelo aumento da concentração de SDS nas soluções. Entretanto foi observado

na Figura 3.25 (ITC), que esta concentração de 3 mmol L^{-1} corresponde ao mínimo do processo exotérmico e que este processo se estende até aproximadamente 15 mmol L^{-1} . Indicando que o SDS continua provocando a ruptura dos agregados desse polímero mesmo em concentrações maiores do que $6,25 \text{ mmol L}^{-1}$ de SDS, a qual corresponde à concentração máxima utilizada nos experimentos de HSDSC.

A concentração de saturação (C_2) não foi determinada, estando acima de 35 mmol L^{-1} . Entre o processo exotérmico e a C_2 observa-se um processo endotérmico pouco intenso mas compreendendo uma ampla faixa de concentração, este processo pode estar correlacionado com a conformação do agregado de polímero, o qual atingirá o seu estado final somente após a saturação do polímero pelo surfatante.

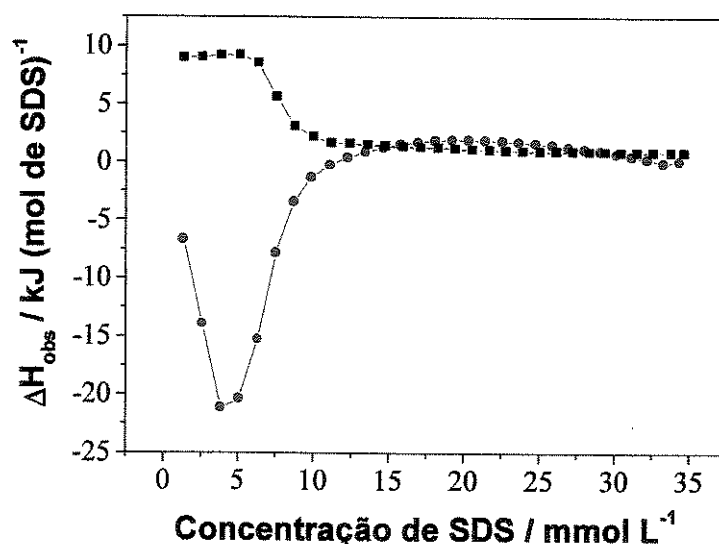


Figura 3.25: Curva de ITC (40°C), titulação de SDS (10% em massa) em: ■ água, ● F127 (1% em massa).

3.3.1.3 - L121

Resultados de HSDSC, com 0,1% em massa de L121, em várias concentrações de SDS são mostrados na Figura 3.26a. Neste sistema o pico de transição foi deslocado para altas temperaturas, com o aumento da quantidade de SDS, como observado para o sistema com P123. Mesmo em presença de SDS, a solução contendo L121 apresenta os dois processos de transição observado anteriormente em água pura (vide Figura 3.7, pág. 43), este processo secundário vai se tornando mais efetivo desde a ausência de SDS (curva preta) até a concentração de $1,56 \text{ mmol L}^{-1}$ de surfatante (curva verde). Porém, em concentrações mais elevadas de SDS ($3,1$ e $6,2 \text{ mmol L}^{-1}$) pode-se perceber que os dois processos começam a se “fundir” novamente e a forma das curvas começam a ficar mais largas, similar ao que foi observado para as soluções contendo P123.

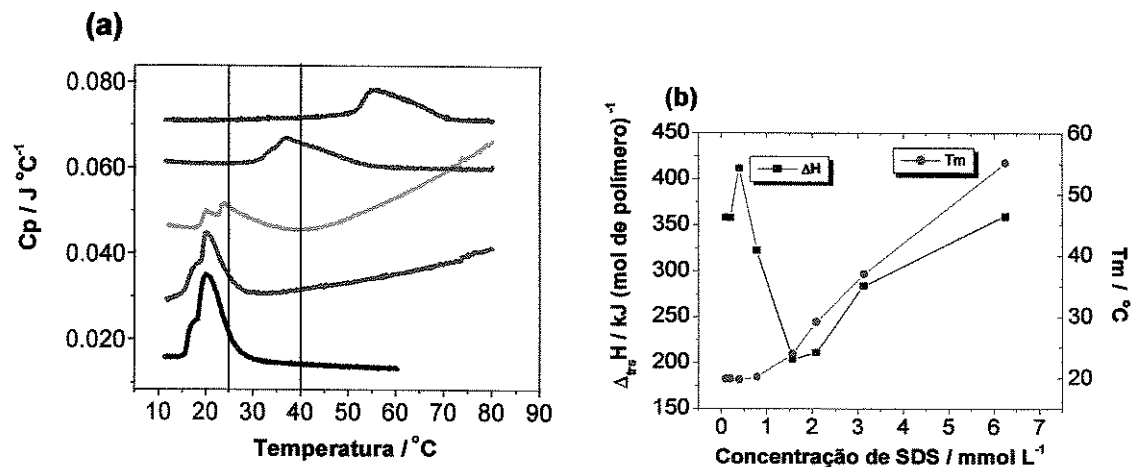


Figura 3.26: (a) Curvas de HSDSC para soluções aquosas de L121 (0,1% em massa) contendo SDS (mmol l^{-1}): — zero — 0,78 — 1,56 — 3,12 — 6,25. (b) Variação da $\Delta_{\text{trs}}H$ e T_m em função da concentração de SDS.

Neste sistema (L121-SDS) foram feitos experimentos com titulação calorimétrica (ITC) em duas temperaturas, 25 e 40 °C, para o sistema L121-SDS. De acordo com as curvas de HSDSC (Figura 3.26a) todos as soluções contendo L121 formam agregados a 40 °C, enquanto em 25° essa transição não é completa. As curvas de titulação calorimétrica são mostradas a 25°C com a Figura 3.27a, e a 40 °C com a Figura 3.27b, os gráficos menores presentes nessas figuras são ampliações nos quais mostram o processo em maior detalhe. Analisando os processos exotérmicos pode-se verificar que a 25 °C, há o início do processo de quebra dos agregados (exotérmico) a partir da primeira adição de SDS (0,26 mmol L⁻¹), mas em 40 °C este processo exotérmico somente iniciou em 1,5 mmol L⁻¹ de SDS, as primeiras três adições de SDS na solução à 40°C pode indicar que esteja acontecendo algum processo, mas não necessariamente a quebra dos agregados. Ao comparar a intensidade destes processos pode-se verificar que a faixa de ΔH_{obs} são similares, indicando que o processo de quebra dos agregados também seja similar.

Não foram realizados experimentos à 15°C para o sistema L121-SDS, devido às semelhanças observadas entre os sistema F127-SDS e P123-SDS, para os quais a temperatura estava abaixo da cmt do polímero fazendo com que somente unímeros estivessem em solução. Para ambos os polímeros (F127 e P123) houve a presença do processo endotérmico referente à desidratação dos grupos PO, indicando interação com o SDS.

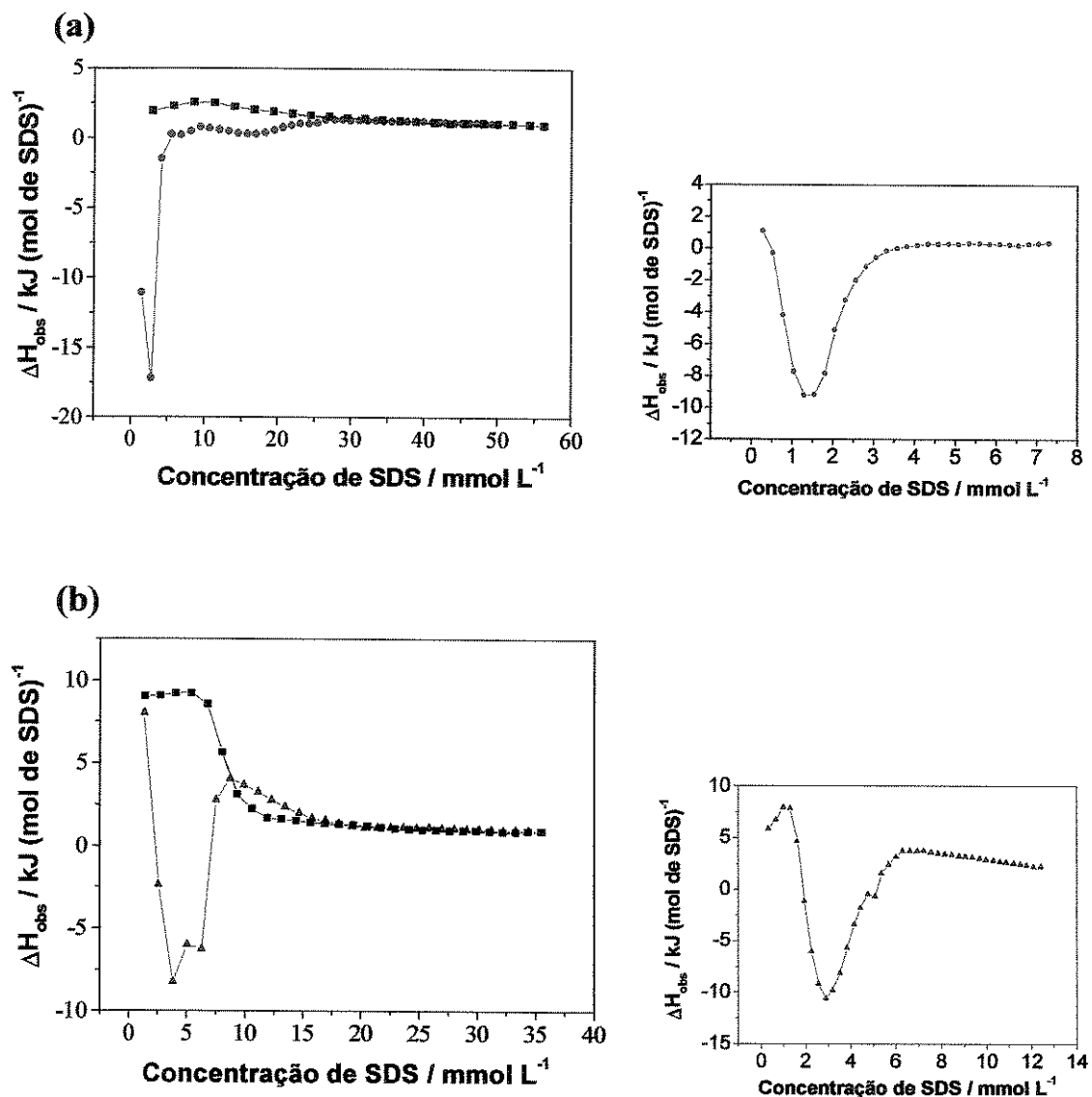


Figura 3.27: (a) Curva de ITC, titulação de SDS (10% em massa) em (a) ■ água, ● L121, e ampliação ● SDS-P123, a 25°C. (b) ■ água, ▲ L121, e ampliação de ▲ SDS-L121, a 40°C.

3.3.1.4 - Comparação entre os copolímeros

A influência da composição dos copolímeros sobre a interação com o SDS pode ser observada através destes resultados, os polímeros com baixa quantidade de grupos EO (L121 e P123) apresentaram comportamentos semelhantes: com a adição de SDS houve o deslocamento da transição para altas temperaturas, indicando uma maior hidrofilicidade por parte dos complexos polímero-SDS. Atuando de outro modo, as transições para as misturas do copolímero F127 com SDS tornaram-se mais planas com o aumento da concentração de SDS, indicando a supressão da formação de agregados. Como foi observado para o copolímero P123, o aumento da concentração de polímero na solução e o aumento da concentração de surfatante, a fim de manter a mesma relação P123/SDS, fez com que houvesse a supressão do complexo copolímero-surfatante, semelhante ao observado para o F127. Este mesmo processo de interação entre copolímero e SDS foi estudado utilizando soluções contendo L64 2% em massa, sendo observado resultados semelhantes às soluções de P123 1% em massa, ou seja, supressão da transição observada em função do aumento da concentração de SDS⁸, o que pode indicar que a concentração de copolímero tenha alguma influência sobre o processo de interação.

A partir destes resultados não foi possível observar variações consideráveis nos resultados dos experimentos de HSDSC e ITC em função dos diferentes copolímeros, sendo um indicativo que a parte EO dos copolímeros não estaria afetando de modo significativo esta interação com o SDS, com a predominância da parte PO.

Esta indicação pode ser comprovada através de experimentos como as medidas de ponto de turvação da solução, espalhamento dinâmico de luz, viscosidade, condutividade e solubilização de corante. Ao estudar o efeito de

SDS em soluções contendo P85, L64 e F68 Lad e colaboradores⁹ puderam determinar a influência da baixa quantidade de grupos EO em conjunto com a alta massa molar da parte PO sobre a interação com SDS. De maneira análoga, Almgren e colaboradores³ verificaram comportamento similar ao estudar o mesmo sistema, SDS e copolímeros L64 e F68 através de RMN e supressão de fluorescência, e verificaram que a saturação de SDS nos copolímeros apresenta os mesmos valores (60 moléculas de surfatante para cada molécula de copolímero), indicando que a interação com o SDS não é dirigida pela quantidade de EO nos copolímeros e sim pela quantidade de PO.

3.3.2 - Copolímero – Cloreto de hexadeciltrimetilamônio (CTAC)

3.3.2.1 - P123

O efeito da adição de CTAC sobre o processo de agregação do polímero P123 difere em relação ao SDS, como pode ser visto através das curvas de HSDSC, Figura 3.28a. Estas apresentam diminuição do tamanho do pico, com pequena variação da T_m , ou seja, não há um significativo deslocamento para regiões de alta temperatura. Pode-se observar uma pequena flutuação para a $\Delta_{trs}H$ para as soluções mais diluídas (até 0,1 mmol L⁻¹ de SDS) e com P123 0,1% em massa. Com o aumento da concentração de CTAC para 1,64 mmol L⁻¹, a transição apresenta uma diminuição considerável de seu tamanho, indicando que o CTAC está inibindo completamente a formação de agregado de copolímero. Estes resultados podem ser quantificados ao calcular a $\Delta_{trs}H$ e verificar a variação da T_m para as soluções.

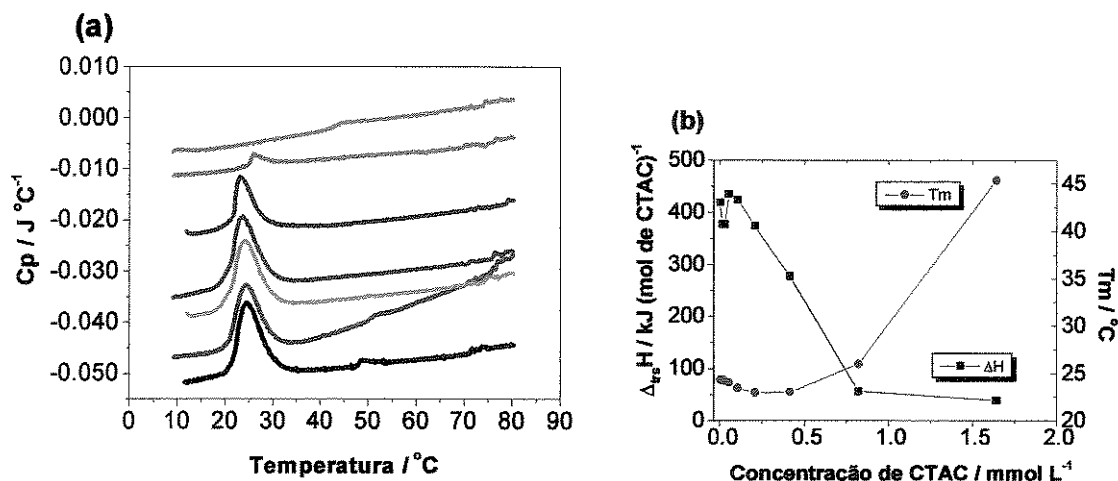


Figura 3.28: (a) Curvas de HSDSC para soluções poliméricas aquosas de P123 (0,1% em massa) em presença de CTAC: — zero — 0,03 — 0,05 — 0,10 — 0,41 — 0,82 — 1,64. (b) Variação da $\Delta_{\text{trs}}H$ e T_m em função da concentração de CTAC.

A utilização de solução polimérica com 1% em massa de P123 (Figura 3.29) mostrou a necessidade de aumento da quantidade de CTAC para que comportamentos similares fossem observados. Comparando ao que foi observado para as soluções contendo SDS, observou-se que as soluções contendo surfatante catiônico apresentaram menores variações para a T_m e $\Delta_{\text{trs}}H$ entre os experimentos realizados com 0,1 e 1% de P123.

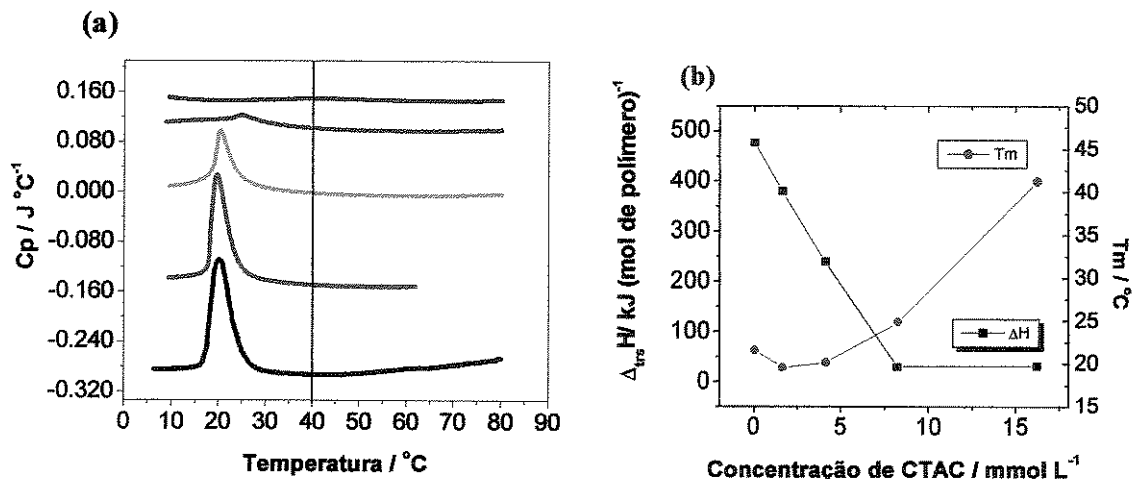


Figura 3.29: (a) Curvas de HSDSC para soluções aquosas de P123 (1% em massa) contendo CTAC ($mmol \cdot L^{-1}$): — zero — 1,64 — 4,11 — 8,20, — 16,20. (b) Variação da $\Delta_{trs}H$ e T_m em função da concentração de CTAC.

Experimentos com titulação calorimétrica, Figura 3.30, mostraram que o CTAC começa a interagir com P123 (0,1 e 1% em massa) em concentração abaixo de $0,3 \text{ mmol } L^{-1}$ de CTAC, desde a primeira adição de CTAC não foi observada uma linha base indicando que o surfatante não havia começado o processo de interação com o copolímero. Para soluções contendo P123 0,1% em massa, o processo exotérmico mostra-se menos intenso do que na solução com P123 1% em massa, além da C_2 apresentar um significativo aumento com a concentração de copolímero.

A utilização de um surfatante catiônico não alterou o comportamento da solução de P123 com relação ao aumento da concentração deste copolímero, para ambos surfatantes (SDS e CTAC) houve o aumento da intensidade do processo de interação, porém mantendo o início do processo em concentrações semelhantes.

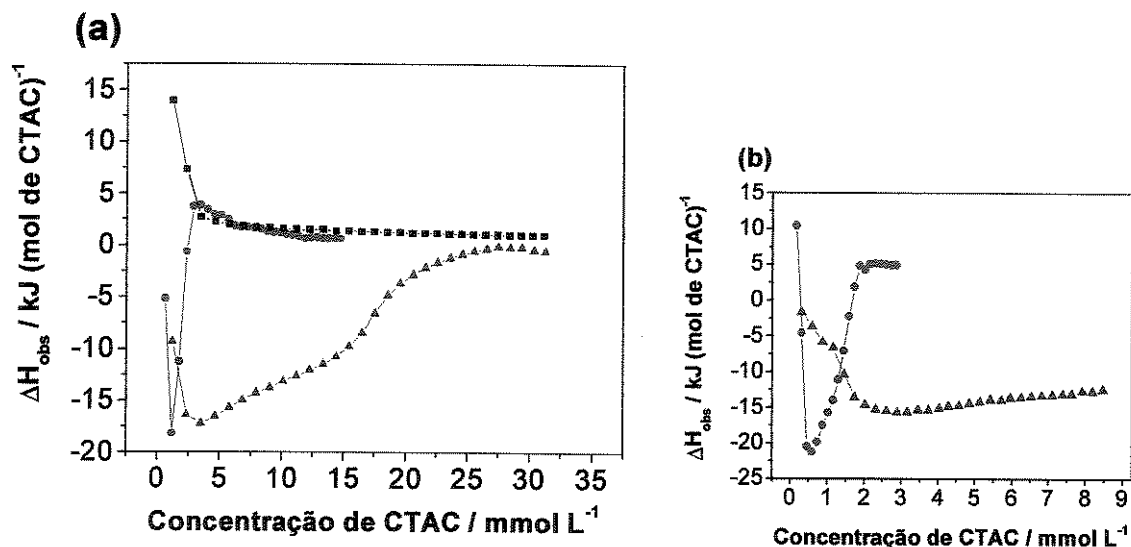


Figura 3.30: Curvas de ITC (40°C), (a) CTAC em : ■ água e ▲ P123 1% em massa; CTAC (5% em massa) em ● P123 0,1% em massa. (b) ampliação das curvas: ▲ CTAC-P123 (1% em massa) e ● CTAC-P123 (0,1% em massa).

3.3.2.2 - F127

A solução contendo o copolímero F127 (Figura 3.31) apresenta basicamente o mesmo comportamento observado para o P123 em presença de CTAC. As transições são achatadas até praticamente desaparecer em 3,1 mmol L⁻¹, porém a posição das transições não varia tanto quanto para o P123. Estes resultados são similares ao sistema SDS-F127 (Figura 3.23).

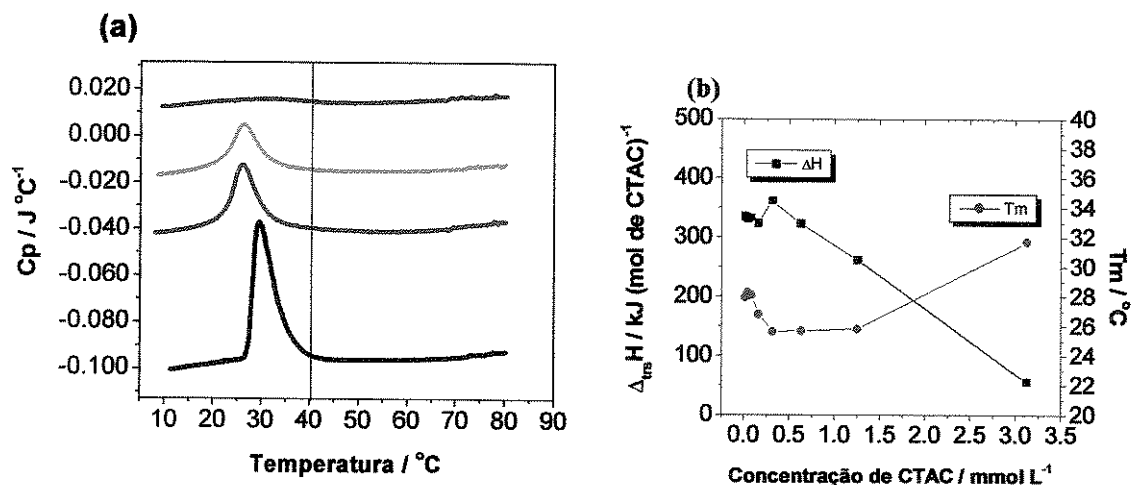


Figura 3.31: (a) Curvas de HSDSC para soluções aquosas de F127 (1% em massa) contendo CTAC (mmol L^{-1}): — água pura — 1,25 — 1,64 — 3,12. (b) Variação da $\Delta_{\text{trs}}H$ e T_m em função da concentração de CTAC.

Os experimentos de ITC, nos quais foram realizadas adições de CTAC em solução de F127 1,0% em massa (Figura 3.32), mostrou a presença de um processo exotérmico, com início em concentrações inferiores a $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ e posterior presença de um processo endotérmico.

A concentração de saturação não pôde ser determinada, estando ao redor de 30 mmol L^{-1} .

Ao comparar estes resultados com o sistema SDS-F127 verifica-se uma grande semelhança: a presença de um processo exotérmico e a interação surfatante-copolímero desde a primeira injeção de surfatante. Estes comportamentos similares podem estar correlacionados com o modo de interação, indicando que um processo análogo esteja sendo feito entre SDS-F127 e CTAC-F127.

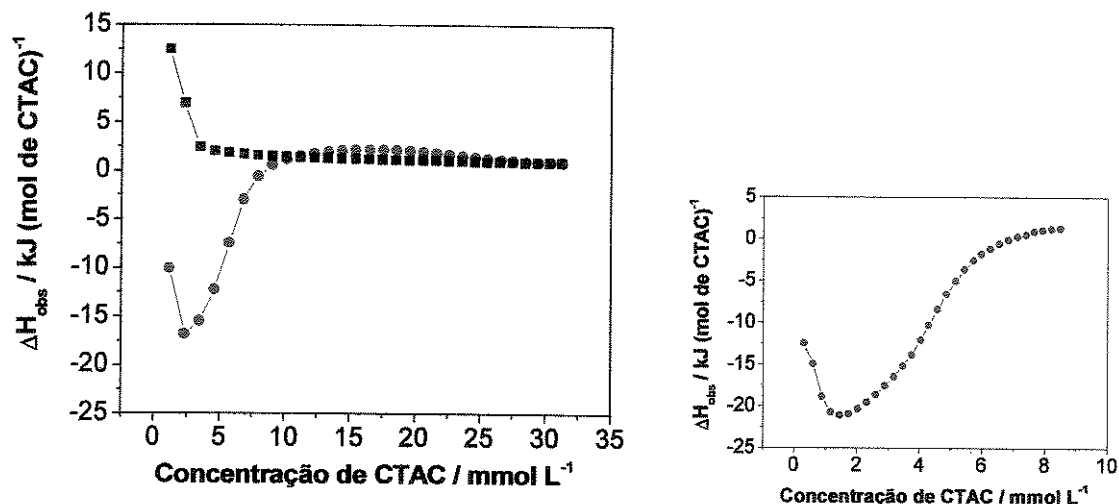


Figura 3.32: Curva de ITC (40°C), titulação de CTAC (5% em massa) em:

■ água, ● F127 (1% em massa) e ampliação: ● DTAB-F127.

3.3.2.3 - L121

A influência do CTAC sobre a agregação de L121, Figura 3.33, mostra uma diminuição considerável da $\Delta_{\text{trs}}H$ com o aumento da concentração de SDS, atingindo o valor de 39 kJ (mol de polímero)⁻¹ em 1,25 mmol L⁻¹ de SDS. A T_m não sofreu uma variação significativa em sua temperatura, alcançando o seu valor máximo em 24,3°C para a solução com maior concentração de CTAC. As duas transições características das soluções de L121 só puderam ser visualizadas até a concentração de 0,4 mmol L⁻¹ de CTAC.

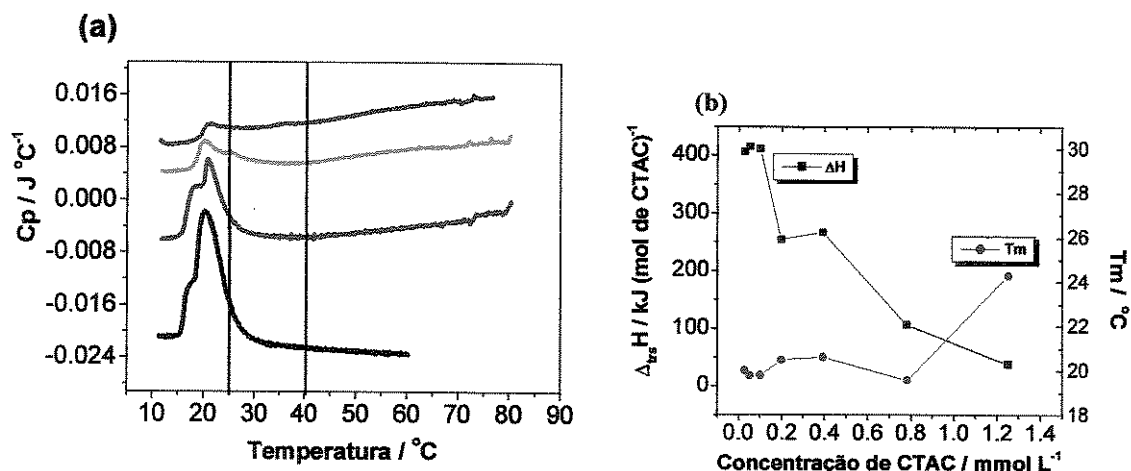


Figura 3.33: (a) Curvas de HSDSC para soluções aquosas de (L121 (0,1% em massa) contendo CTAC (mmol L^{-1}): — zero — 0,41 — 0,82 — 1,25.

(b) Variação da $\Delta_{trs}H$ e T_m em função da concentração de CTAC.

O processo exotérmico novamente aparece durante os experimentos de ITC, que com este polímero foram feitas em duas temperaturas, 25 e 40 $^\circ C$ (Figuras 3.34a e 3.34b). Com o aumento da temperatura o processo torna-se mais intenso, ou seja, o processo exotérmico apresenta uma maior variação de entalpia. Porém, este mesmo processo apresenta uma variação com relação à efetividade, através das ampliações das Figuras 3.34a e 3.34b pode-se verificar que com o aumento da temperatura foi utilizado menor quantidade de CTAC.

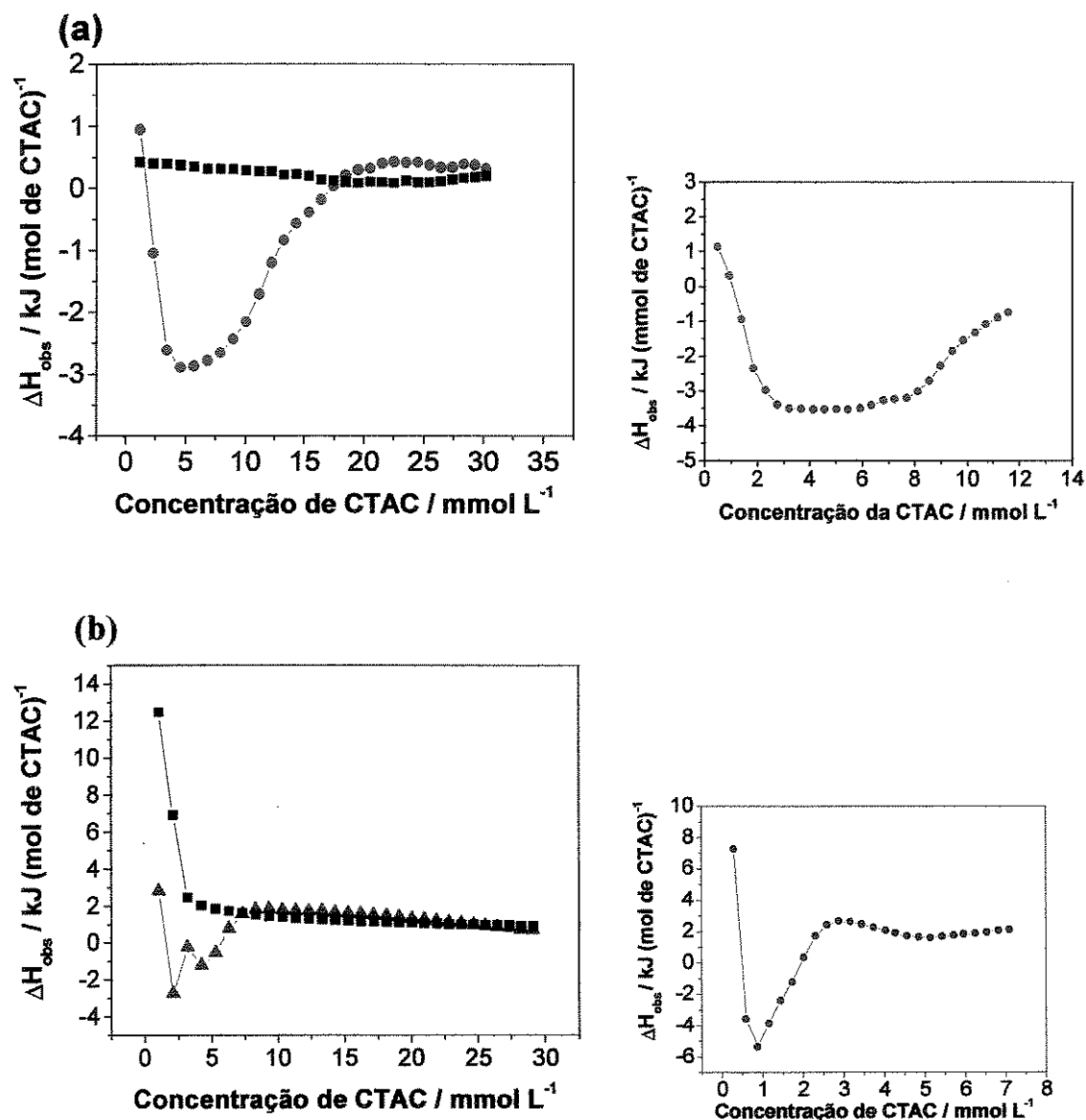


Figura 3.34: (a) Curva de ITC (25°C): titulação de CTAC em: ■ água, ● L121 e ampliação ● CTAC-P123. (b) Curvas de ITC (40°C), titulação de CTAC em: ■ água, ▲ L121 e ampliação de ▲ CTAC-L121.

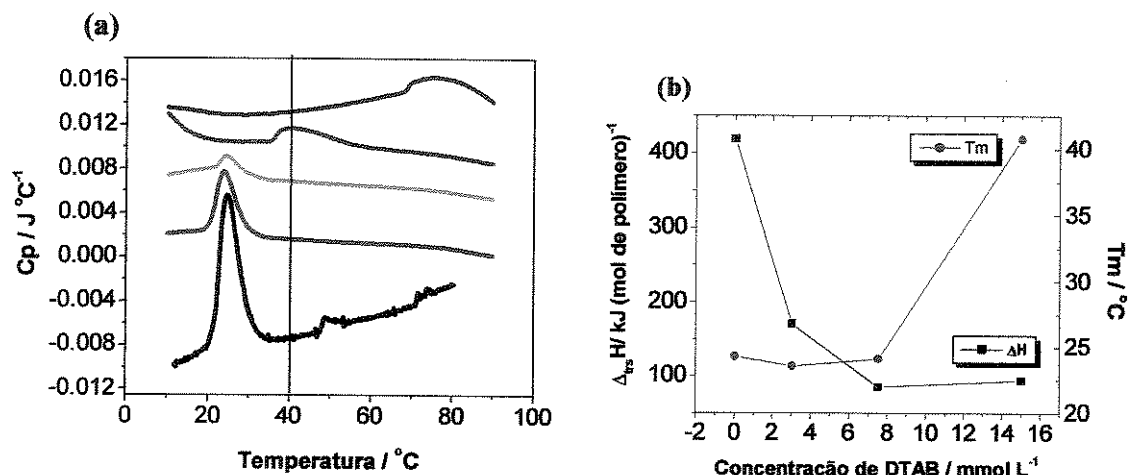
3.3.3 – Copolímeros – Brometo de dodeciltrimetilamônio (DTAB)

Os experimentos realizados com soluções contendo DTAB proporcionaram uma comparação direta com as soluções com SDS, sendo o grupo polar a principal diferença entre estes dois surfatantes. E ao mesmo tempo ser possível comparar os resultados com os experimentos realizados com CTAC, o qual apresenta o mesmo grupo polar (embora com outro contra-íon) e diferente quantidade de carbonos na parte apolar do surfatante.

A influência da composição dos copolímeros bloco sobre a interação com o DTAB pode ser verificada através das Figuras 3.35 e 3.37, na qual é relacionada a variação da $\Delta_{trs}H$ e T_m .

Todos os polímeros apresentam aumento significativo da T_m a partir de $7,5 \text{ mmol L}^{-1}$, porém com diferentes intensidades, estando diretamente relacionada a hidrofiliicidade do copolímero, quanto maior a hidrofiliicidade maior será a variação da T_m . A variação da $\Delta_{trs}H$ obedeceu a ordem inversa, quanto maior a hidrofobicidade do copolímero maior a variação de entalpia de transição. Porém, não foi verificada supressão da formação dos agregados, mesmo para o copolímero F127, que anteriormente para os surfatantes SDS e CTAC apresentou inibição da agregação (em concentrações menores de surfatante às utilizadas nestes experimentos).

P123-DTAB



F127-DTAB

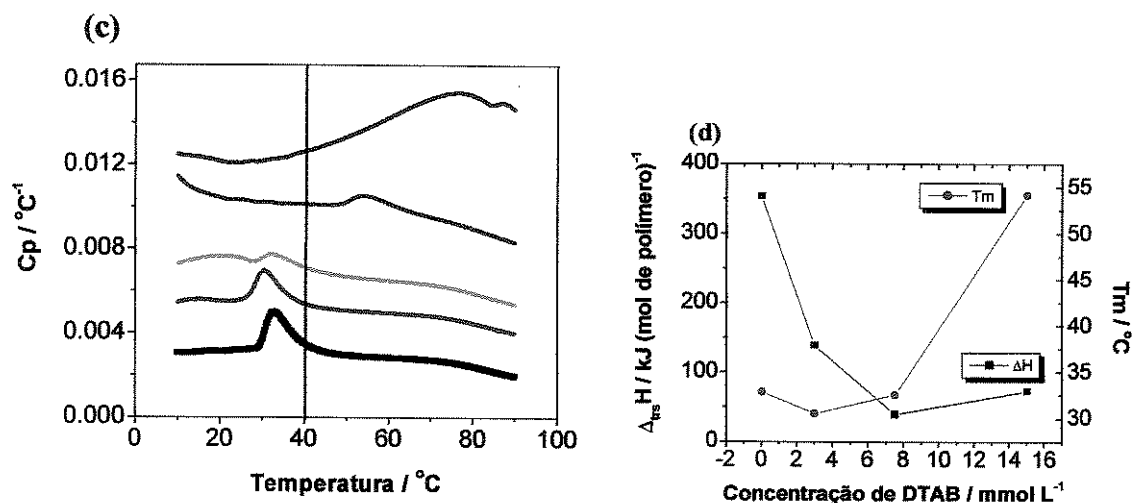


Figura 3.35: (a) Curvas de HSDSC para soluções aquosas de (a) P123 (0,1% em massa), (c) F127 (0,1% em massa) contendo DTAB (mmol L⁻¹): — água pura — 3,0 — 7,5 — 15 — 30. Variação da $\Delta_{trs}H$ e T_m em função da concentração de DTAB: (b) P123 (0,1% em massa) e (d) F127 (0,1% em massa).

Sobre a forma das curvas de HSDSC pode-se indicar que todos os polímeros apresentaram os mesmo efeitos, ou seja, alargamento e diminuição do seu tamanho. Somente as soluções contendo L121 mostraram uma deformação deste resultado esperado. Porém, neste mesmo copolímero foi observado um comportamento anômalo em relação aos outros copolímeros estudados (vide Figura 3.7, pág. 43), o que pode indicar que esta forma diferente das curvas de HSDSC para o L121 seja devido ao próprio copolímero. A ação do DTAB mostrou-se mais significativa a partir de 7,5 mmol L⁻¹, na qual houve consideráveis variações da T_m e forma das curvas.

De forma análoga ao que foi feito para os outros sistemas de copolímeros e surfatantes, foram realizados experimentos de ITC com L121 e DTAB a 25°C, Figura 3.36c. Este experimento mostrou que o DTAB também apresenta um processo exotérmico referente à re-hidratação dos grupos PO do P123 (quebra dos agregados), porém, sendo necessário a utilização de uma maior quantidade de DTAB. Esta diferença torna-se mais clara ao se comparar as concentrações referentes ao início do processo de interação para as soluções contendo CTAC (abaixo de 0,4 mmol L⁻¹) e DTAB (3,5 mmol L⁻¹) mostrando que há um aumento na quantidade inicial necessária para que o processo de quebra dos agregados tenha início.

L121-DTAB

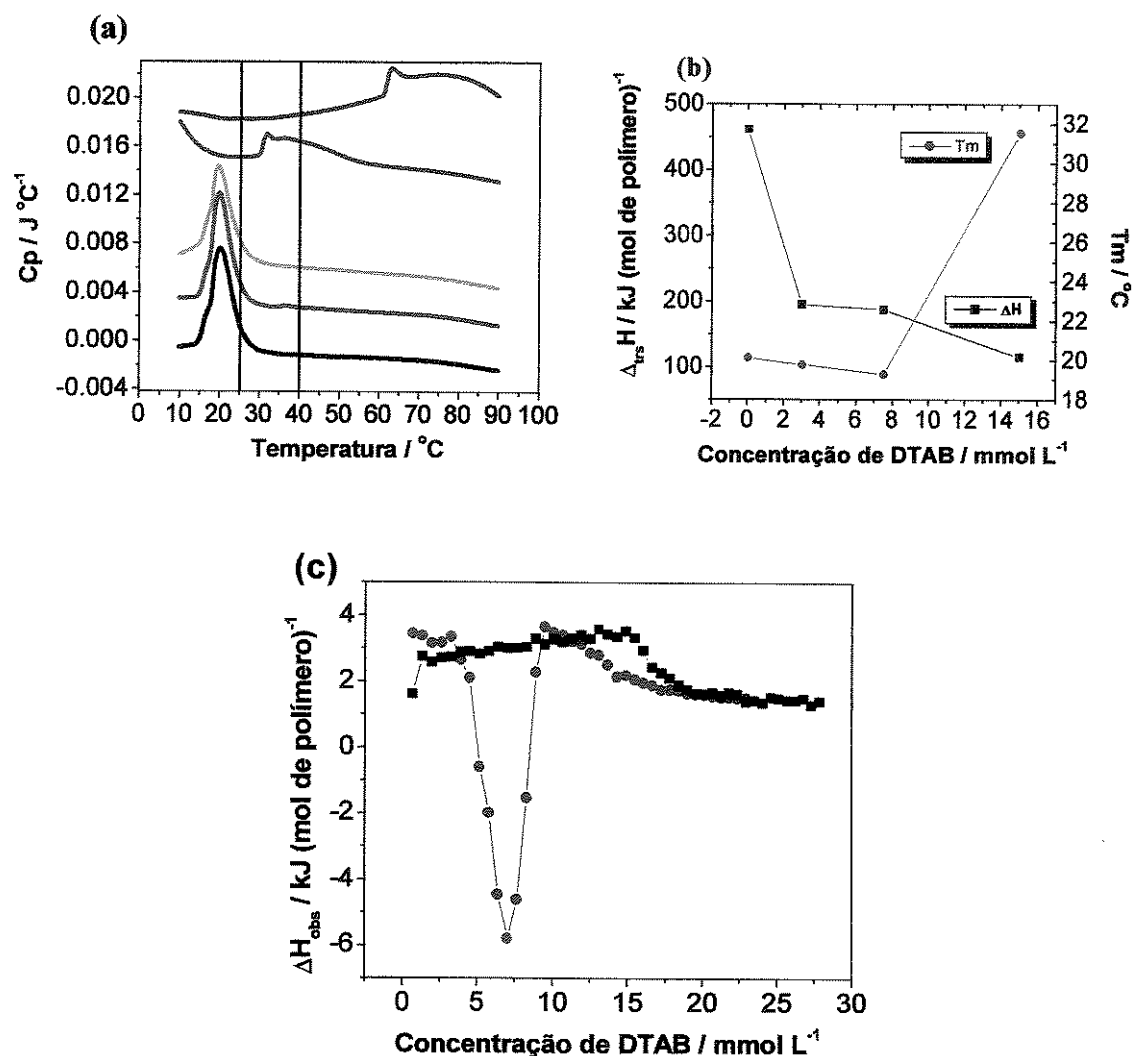


Figura 3.36: (a) Curvas de HSDSC para soluções aquosas de (a) L121 (0,1% em massa), contendo DTAB (mmol L⁻¹): — água pura — 3,0 — 7,5 — 15 — 30. Variação da $\Delta_{\text{trs}}H$ e T_m em função da concentração de DTAB: (b) L121 (0,1% em massa). (c) Curvas de ITC (25°C), titulação de DTAB: ■ água, ● L121 0,1% em massa.

3.3.4 - Surfatantes Catiônicos

Os surfatantes catiônicos utilizados, CTAC e DTAB, apresentaram interações com os copolímeros, sendo indicado através do aumento da T_m e causando a diminuição das curvas de agregação, representada pela transição.

Porém, ao comparar os resultados de ITC obtidos com as soluções de PEO (capítulo PEO-surfatantes) e os estudos realizados por Olofsson^{4, 10}, verifica-se que estes surfatantes com grupo polar trimetilamônio realizam interações mais fracas. Estes surfatantes apresentam maior volume do grupo polar, o que dificulta a sua interação com polímeros pouco hidrofóbicos (PEO), contudo podem fazer interações mais fortes com os copolímeros blocos, devido à presença dos grupos PO¹¹. Como descrito anteriormente (vide PEO-DTAB, pág 38), a interação entre PEO e cloreto de dodecilamônio (o qual possui um grupo polar bem menos volumoso do que o DTAB) apresentou a mesma ordem de grande do que PEO e SDS. Além desta influência do volume do grupo polar, pode haver a influência do contra-íon do surfatante também, o íon cloreto interage com menor intensidade com o grupo hexadeciltrimetilamônio (CTA⁺) do que o íon brometo, deixando uma maior densidade de carga positiva na superfície da micela, o polímero pode se posicionar entre os grupos polares dos surfatantes, reduzir a repulsão eletrostática e diminuir a energia superficial da micela⁴.

Apesar dos dois surfatantes catiônicos utilizados possuírem o mesmo grupo polar (trimetilamônio), estes diferem pelos contra-íons (Br⁻ e Cl⁻) e pelo tamanho da cadeia apolar (C₁₂ e C₁₆). Portanto, pode-se indicar que a diferença de hidrofobicidade seja o motivo mais importante das possíveis diferenças entre eles.

3.3.5 - Discussão geral sobre as diferenças dos surfatantes

A análise dos surfatantes e o que poderia influenciar a sua interação com os copolímeros deve ser feita considerando suas diferentes grupos polares. Ao aumentar a cadeia carbônica, diminuir a hidrofilicidade do grupo polar ou mesmo utilizar surfatantes com diferentes contra íons, pode causar alteração na eficiência e no modo de interação dos surfatantes com os copolímeros.

Os resultados obtidos através da HSDSC podem ser resumidos ao construir gráficos que relacionem a variação da entalpia de transição com a concentração de surfatante, verificando a quantidade de surfatante necessária para que os efeitos da interação sejam significativos, isto é, que a transição referente ao complexo copolímero-surfatante apresente uma considerável diferença em relação às soluções de polímeros puros (supressão da transição ou deslocamento para regiões de altas temperaturas).

Ao realizar esta análise direta dos resultados de HSDSC, variação da entalpia de transição versus concentração de copolímero, Figura 3.37, é possível verificar a diferença de quantidade necessária dos surfatantes (SDS, CTAC e DTAB) para que ocorra alguma alteração significativa na transição. O surfatante DTAB mostrou-se o menos eficiente de todos, havendo a necessidade de utilização de até 5 vezes mais surfatante do que os outros. Os demais surfatantes (SDS e CTAC) mostraram uma menor diferença entre si, ao redor do dobro da quantidade, sendo possível indicar o CTAC como sendo o mais eficiente. A partir desta análise pode-se ordenar a eficiência dos surfatantes como:

$$\text{CTAC} > \text{SDS} > \text{DTAB}$$

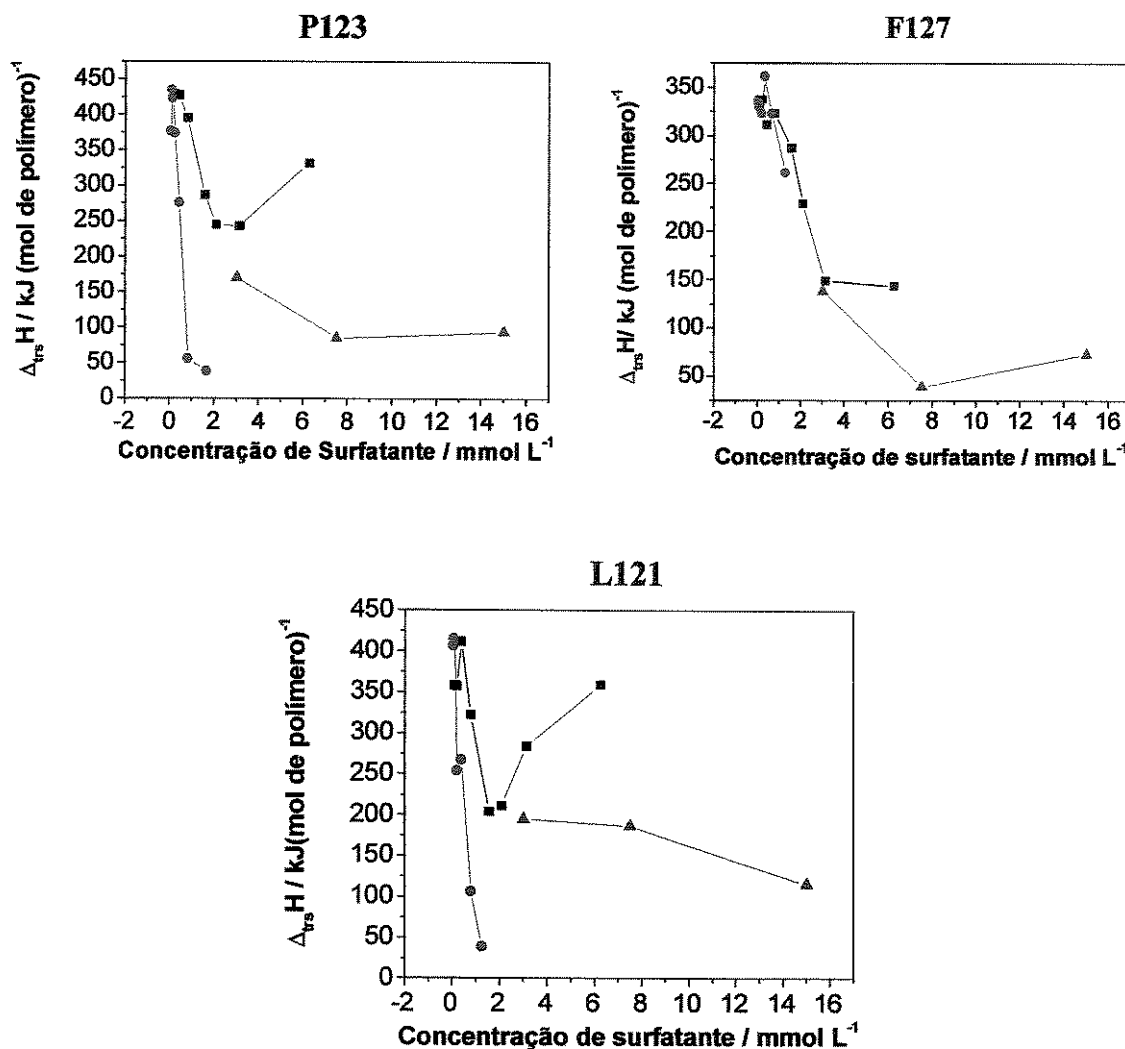


Figura: 3.37: Curvas da variação de $\Delta_{\text{trs}}H$ em função da concentração de surfatante, para soluções poliméricas de P123, F127 e L121: ■ SDS, ● CTAC e ▲ DTAB

No entanto, vale ressaltar que o modo como estes surfatantes atuam sobre os copolímeros deve ser diferente, visto os diferentes resultados. O tipo de análise realizada acima não relaciona a influência que as diferentes estruturas dos surfatantes possam fazer sobre o processo de interação com os copolímeros. Entre os surfatantes catiônicos há a presença de diferentes

contra-íons e quantidade de carbonos na parte apolar, e analisando surfatantes catiônicos e aniônicos há a diferença do grupo polar e do tamanho da parte apolar também (SDS e CTAC). Mesmo sem a presença de copolímeros estes surfatantes apresentarão diferentes cmc (SDS: $8,4 \text{ mmol L}^{-1}$; DTAB: $14,5 \text{ mmol L}^{-1}$ e CTAC: $1,25 \text{ mmol L}^{-1}$, a 25°C)⁶, indicando que estes surfatantes apresentam diferentes hidrofobicidades e tendências à auto-associação que será importantes ao analisar as suas interações com os copolímeros.

A fim de minimizar esta influência das diferentes cmc, e conseqüentemente influência da hidrofobicidade dos surfatantes, as concentrações dos copolímeros foram normalizadas (Figura 3.37) em função das respectivas cmc dos surfatantes. Deste modo obteve-se um gráfico que relaciona $\Delta_{\text{trs}}H$ versus a razão da concentração de surfatante/cmc, Figura 3.38.

Todos os surfatantes apresentaram resultados semelhantes para os copolímeros com menor quantidade de EO (L121 e P123), ou seja, a variação da entalpia em função da razão de concentração/cmc não pode ser considerada como significativa. Entretanto, ao aumentar a hidrofilicidade do copolímero (F127), o DTAB mostrou-se mais efetivo do que o SDS e CTAC.

Portanto, pode ser indicado que a hidrofobicidade dos copolímeros bloco apresenta uma certa influência sobre a interação com os polímero-surfatante, contudo não foi possível estabelecer uma ordem de eficiência para o SDS, DTAB e CTAC.

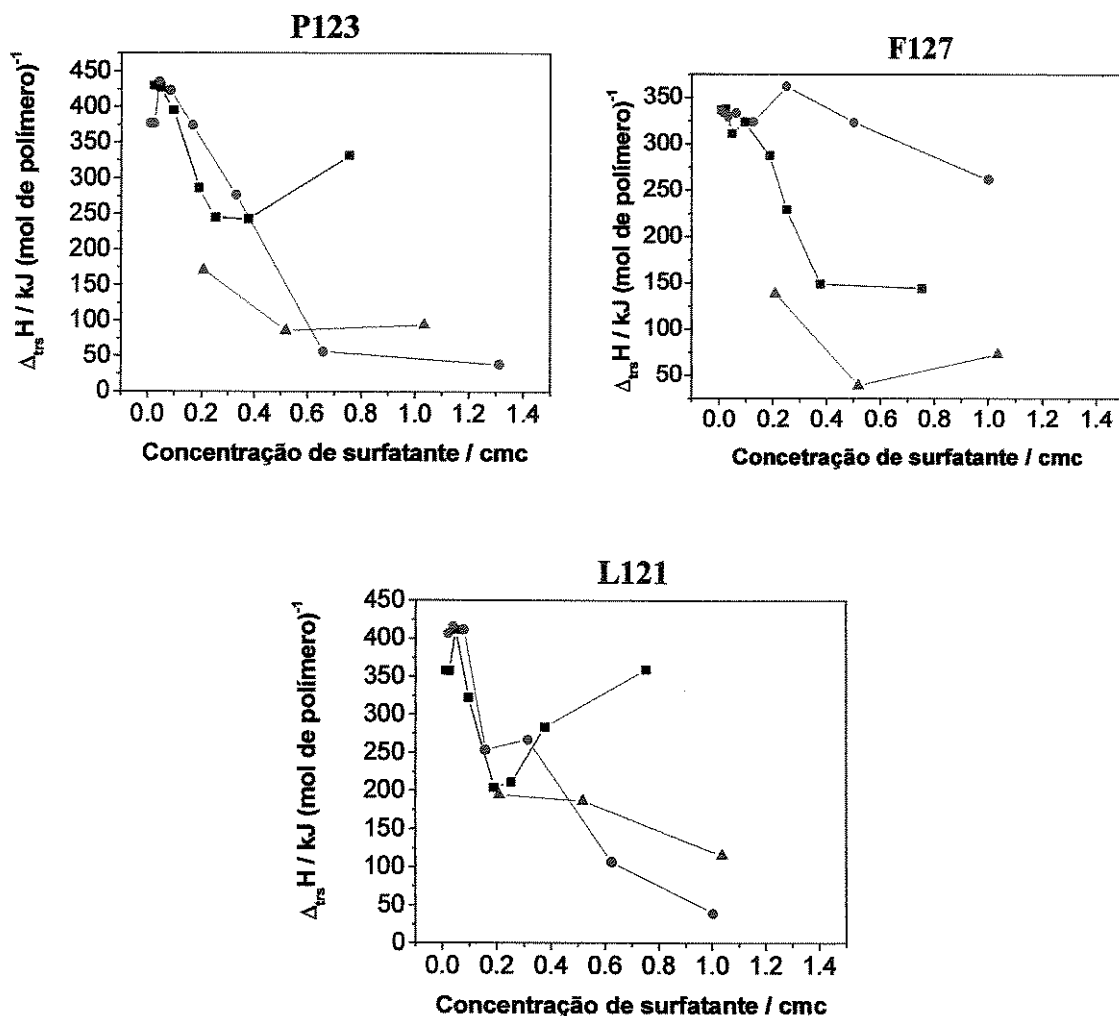


Figura 3.38: Curvas da $\Delta_{trs}H$ em função da concentração de surfatante, normalizado pelas respectivas cmc, para soluções poliméricas de P123, F127 e L121: ■ SDS, ● CTAC e ▲ DTAB.

A diferencia de eficiência (apesar de não ser muito grande) para a interação copolímero-surfatante observada acima, esta de pleno acordo com o que é descrito na literatura sobre a interação entre surfatantes aniônicos e catiônicos.

Surfatantes iônicos com diferentes grupos polares (trimetilamônio e sulfato) apresentam a interação com os copolímeros devido a diferentes razões, SDS (grupo sulfato) faz interações eletrostáticas atrativas entre o seu grupo polar e o oxigênio do éter, devido a isso pode fazer interações com polímeros hidrofílicos (PEO) e hidrofóbicos (PPO)¹².

De modo análogo ao que foi comentado anteriormente (PEO-DTAB, pág. 38), o volumoso grupo polar dos surfatantes com o grupo polar trimetilamônio dificulta a interação entre o polímero e o próprio surfatante¹³. Este grupo polar estaria protegendo aparte hidrofóbica (localizada no centro do agregado) do contato da água através de sua interação hidrofóbica. Esta possível explicação pode ser utilizada para os surfatantes DTAB e CTAC fazem ao apresentarem esta baixa ou nenhuma afinidade para interagir com grupos hidrofílicos (PEO) 11, 14, 15.

Apesar do SDS poder fazer interações com grupos hidrofílicos e hidrofóbicos ao contrário do que foi observado pelos surfatantes com grupos trimetilamônio, não proporcionou ao SDS uma maior eficiência de interação. Deve-se ressaltar que a melhor eficiência apresentada por este surfatante foi com o copolímero mais hidrofílico (F127), contudo foi somente mais eficiente do que CTAC.

Após o início da interação entre copolímeros e surfatantes (SDS, CTAC e DTAB), ocorre a re-hidratação da parte PO do copolímero e sua posterior quebra. Esta completa supressão dos agregados por parte dos surfatantes pode ser indicada como decorrente do acúmulo de grupos polares com carga elétrica no interior do agregado (proveniente dos surfatantes) os quais começam a exercer repulsão eletrostática entre si, causando a desestabilização dos agregados e a sua posterior quebra¹⁵.

3.3.6 - Efeito do NaCl

Estudos anteriores verificaram o efeito da adição do NaCl em soluções contendo diferentes polímeros e surfatante: em presença de EHEC (etilhidroxietil celulose) ou mesmo PEO em soluções contendo SDS, observou-se uma diminuição da cac e aumento da C_2 . A partir desta observação poderia ser indicado que em presença de NaCl o polímero pode acomodar uma maior quantidade de surfatante(aumento na C_2), e que aumentaria a intensidade da interação (diminuição da cac).¹⁶.

Porém, em soluções contendo copolímeros bloco, como F127, podem ocorrer variações nas propriedades do agregado pela adição de eletrólito. Experimentos com realizados com espalhamento de nêutron de baixo ângulo, espalhamento de luz e HSDSC indicaram que a presença de NaCl em soluções de F127 (3% em massa) diminuiu o tamanho da camada do agregado composto pelo grupo EO (coroa hidrofílica), ou seja, houve uma contração deste grupo em soluções contendo sal. Contudo, o tamanho da parte mais interno do agregado (PPO) permaneceu inalterado¹⁷.

A influência do NaCl sobre a quebra dos agregados de copolímeros promovido por SDS, pode ser observado através de experimentos realizados com L64. Neste estudo, Kositza e colaboradores ⁸ verificaram que o NaCl afeta diretamente a interação eletrostática entre o copolímero e o SDS, diminuindo a sua eficiência, ou seja, haverá a supressão da formação dos agregados mas será necessário uma maior quantidade de SDS.

3.3.6.1 - SDS

A adição de 20 mmol L⁻¹ de NaCl em sistemas contendo P123-SDS mostrou uma certa alteração no comportamento da interação polímero-surfatante, Figura 3.39.

Ao comparar os resultados dos experimentos em ausência e presença de NaCl, Figuras 3.39a e 3.39c respectivamente, pode-se verificar que as curvas referentes às soluções com NaCl apresentaram uma forma mais plana, ou seja, com menores quantidades de SDS houve uma intensificação significativa do efeito do surfatante sobre a formação dos agregados de copolímeros, apresentando quase total supressão em $6,25 \text{ mmol L}^{-1}$. Através das Figuras 3.39b e 3.39d pode-se quantificar a variação de entalpia de transição e T_m , mostrando que a T_m manteve-se com valores semelhantes e que a $\Delta_{\text{trs}}H$ apresentou uma diminuição considerável.

O aumento da concentração de SDS causou uma diminuição da $\Delta_{\text{trs}}H$ até a concentração de $3,12 \text{ mmol L}^{-1}$ e o seu aumento a partir de $6,25 \text{ mmol L}^{-1}$ de SDS, podendo indicar que nesta mais alta concentração houve aumento da desidratação da parte PO do copolímero. Entretanto, este comportamento não é verificado para as soluções contendo NaCl, nas quais há somente a diminuição da desidratação do copolímero.

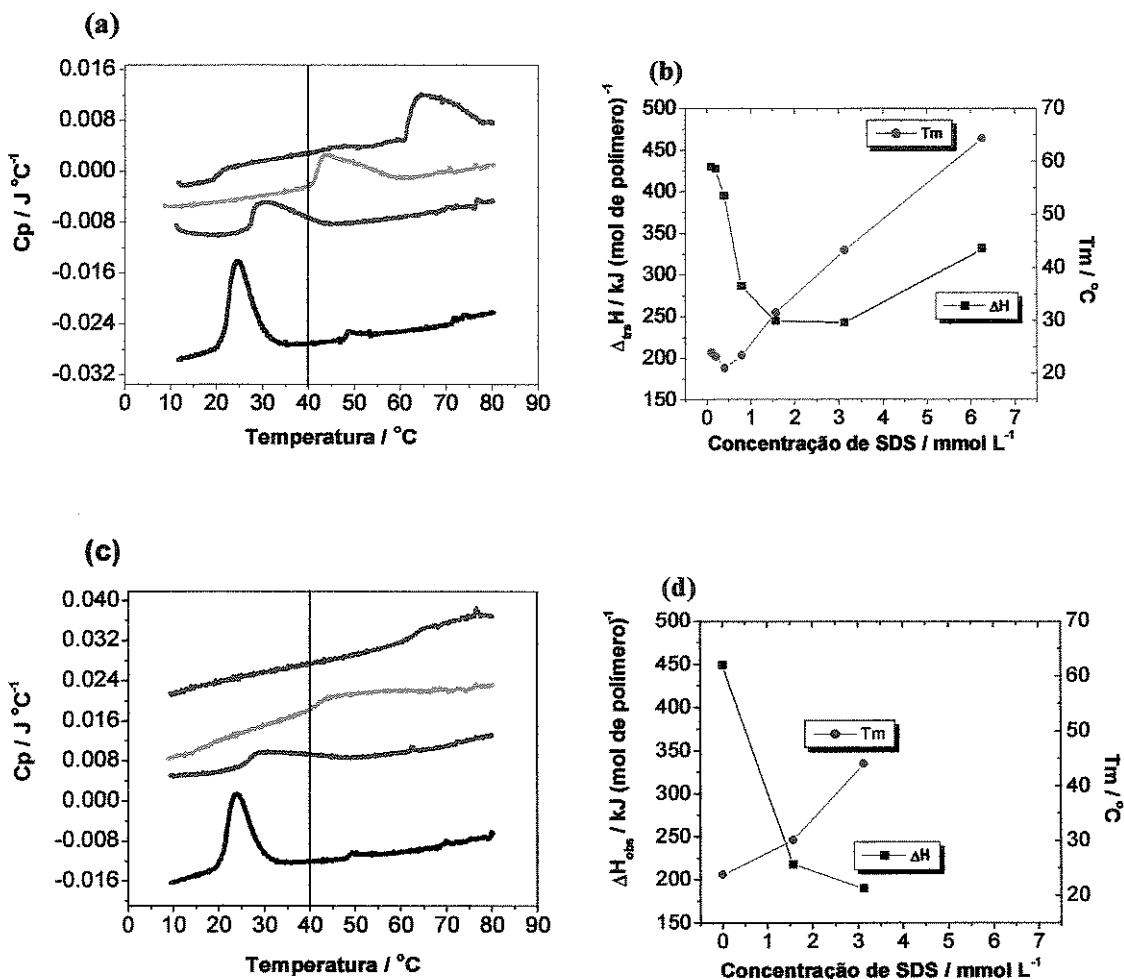


Figura 3.39: (a) Curvas de HSDSC para soluções poliméricas aquosas de P123 (0,1% em massa) em presença de SDS: — zero — 1,56 — 3,12 — 6,25. (b) Variação da $\Delta_{trs}H$ e T_m em função da concentração de SDS. (c) Curvas de HSDSC para soluções poliméricas aquosas de P123 (0,1% em massa) em presença de SDS e NaCl 20 mmol L⁻¹: — zero, — 1,56 — 3,12 — 6,25. (d) Variação da $\Delta_{trs}H$ e T_m em função da concentração de SDS.

Os resultados mostrados a partir dos experimentos de ITC, Figura 3.40, indicaram que o sistema P123-SDS contendo sal extra apresentou características semelhantes ao sistema sem este sal, possibilitando uma análise

sobre a variação de intensidade do processo e forma da curva. Ambas as técnicas, HSDSC e ITC, apresentaram concordância com relação ao efeito que o NaCl provocou sobre os sistema P123-SDS, aumentando a interação entre os compostos. As curvas de ITC mostraram a diminuição da concentração do início do processo exotérmico (ruptura dos agregados) em aproximadamente 1 mmol L⁻¹ de SDS, além da minimização da intensidade do processo endotérmico situado após o processo exotérmico, o que pode causar uma diminuição da C₂. Porém, a intensidade do processo exotérmico não sofreu uma alteração significativa, Figura 3.40b, comprovando que o NaCl apenas aumentou a quantidade de SDS que pode sofrer interação com o P123.

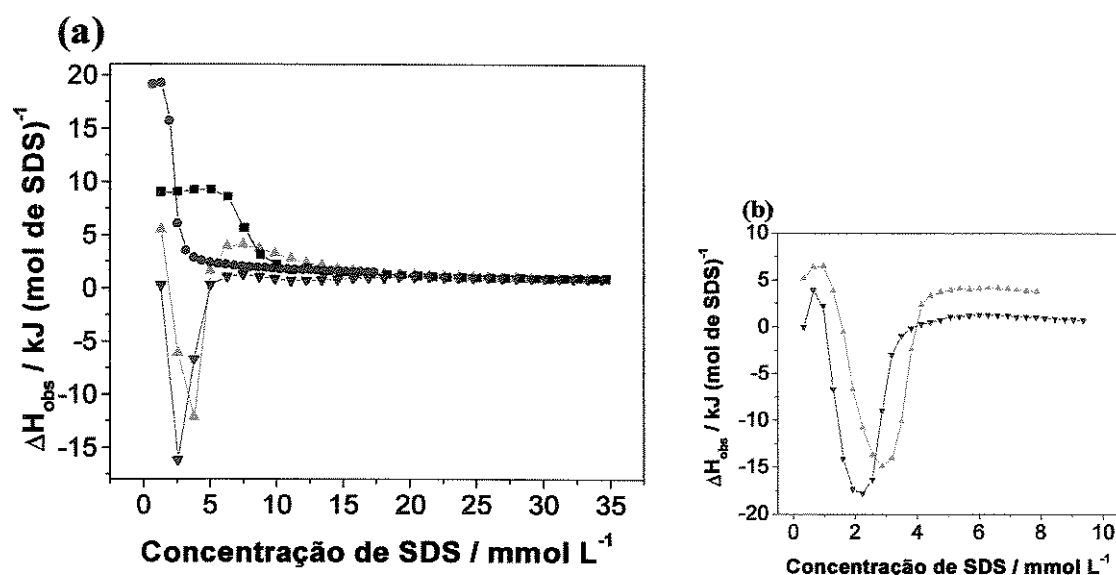


Figura 3.40: Curvas de ITC (40°C) (a) titulação de SDS em: ■ água, ● água com NaCl 20 mmol L⁻¹; ▲ P123 (0,1% em massa), ▼ P123 (0,1% em massa) com NaCl 20 mmol L⁻¹. (b) ampliação das curvas SDS-P123.

O aumento da quantidade de polímero na solução, de 0,1 para 1% em massa porém mantendo a mesma concentração para o SDS, Figura 3.41,

inverteu os resultados observados para as soluções contendo menores concentrações de polímero e surfatante. Houve uma diminuição da variação da T_m e pouca variação da $\Delta_{tr}H$, indicando que o sistema tornou-se menos suscetível à presença de NaCl.

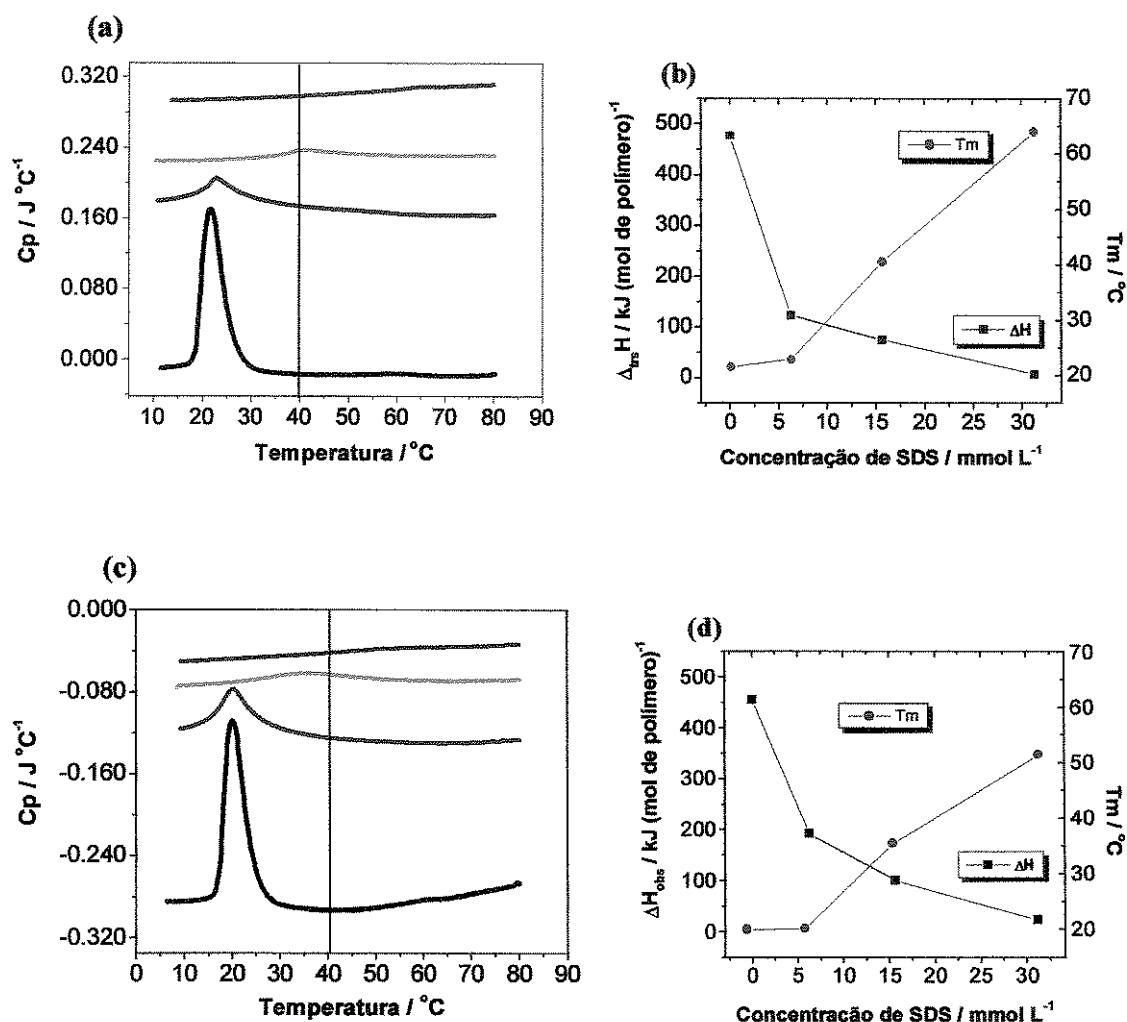


Figura 3.41: (a) Curvas de HSDSC para soluções poliméricas aquosas de P123 (1% em massa) em presença de SDS: — zero — 6,25 — 15,60 — 31,20. (b) Variação da $\Delta_{tr}H$ e T_m em função da concentração de SDS. (c) Curvas de HSDSC para soluções poliméricas aquosas de P123 (1% em massa)

em presença de SDS e NaCl 20 mmol L⁻¹: — zero — 6,25 — 15,60 — 31,20. (d) Variação da $\Delta_{\text{trs}}H$ e T_m em função da concentração de SDS.

As curvas de ITC, Figura 3.42, mostraram que a adição de NaCl causou um pequeno aumento da concentração de início do processo exotérmico deste sistema. A curva calorimétrica tornou-se mais larga e com uma menor variação de entalpia.

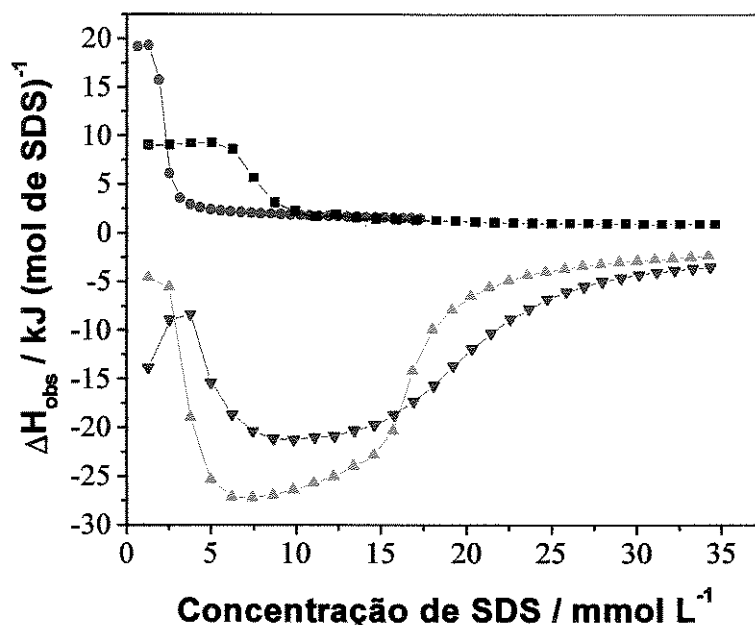


Figura 3.42: Curvas de ITC (40°C), titulação de SDS em: ■ água, ● água com NaCl 20 mmol L⁻¹; ▲ P123 (1% em massa) e ▼P123 (1% em massa) com NaCl 20 mmol L⁻¹.

3.3.6.2 - CTAC

Ao trocar o SDS

por CTAC em soluções de P123 0,1% em massa (Figura 3.43), verificou-se que as soluções contendo NaCl e com 1,64 mmol L⁻¹ de SDS

apresentaram uma diminuição considerável na T_m , e ao mesmo tempo aumento na $\Delta_{\text{trs}}H$. Este comportamento mostra-se contrário ao observado para o mesmo sistema P123 0,1% em massa, porém contendo SDS.

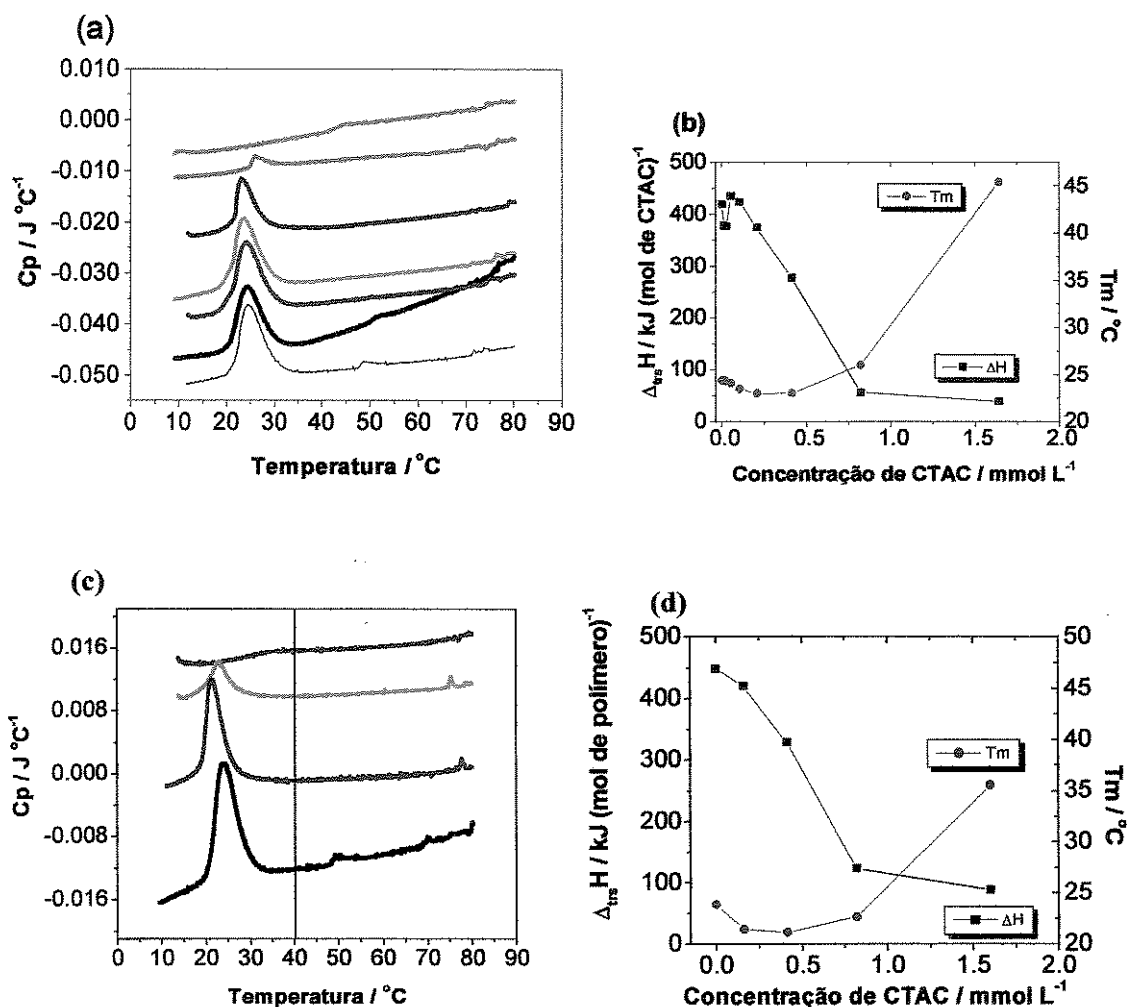


Figura 3.43: (a) Curvas de HSDSC para soluções poliméricas aquosas de P123 (0,1% em massa) em presença de CTAC: — zero — 0,03 — 0,05 — 0,10 — 0,41 — 0,82, — 1,64. (b) Variação da $\Delta_{\text{trs}}H$ e T_m em função da concentração de CTAC. (c) Curvas de HSDSC para soluções poliméricas aquosas de P123 (0,1% em massa) em presença de CTAC e NaCl 20 mmol L⁻¹.

— zero — 0,4 — 0,82 — 1,6. (d) Variação da $\Delta_{\text{trs}}H$ e T_m em função da concentração de CTAC.

De modo semelhante ao ocorrido nas soluções contendo SDS, a adição de CTAC em soluções contendo P123 0,1% em massa e 20 mmol L⁻¹ de NaCl, apresentou um processo exotérmico menos intenso, porém mais largo, sem uma significativa variação, Figura 26.

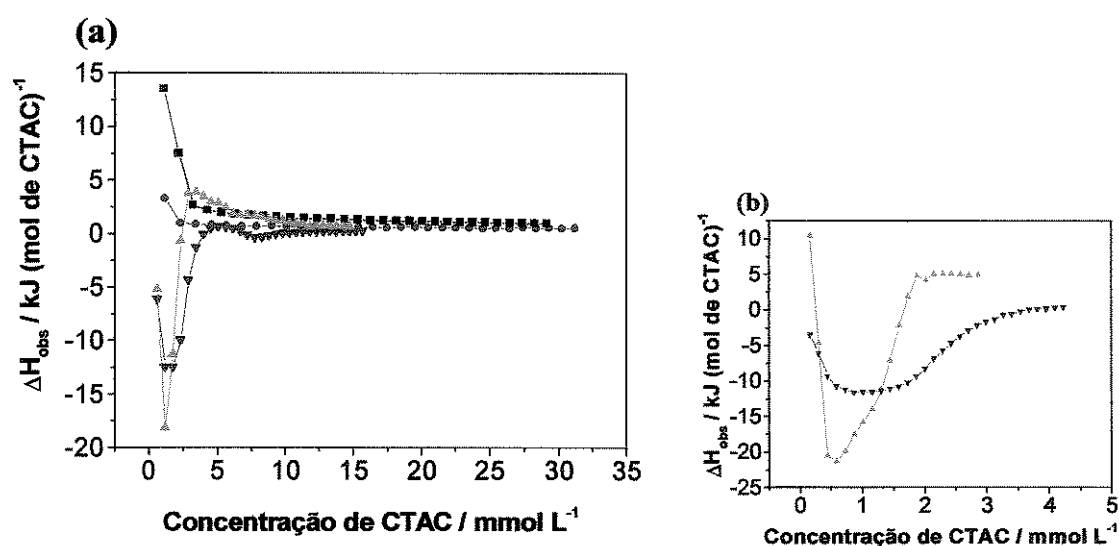


Figura 3.44: Curvas de ITC (40°C), (a) titulação de CTAC (10% em massa) em: ■ água, ● água com NaCl 20 mmol L⁻¹; CTAC (5% em massa) em: ▲ P123 (0,1% em massa) e ▼ P123 (0,1% em massa) com NaCl 20 mmol L⁻¹. (b) ampliação das curvas de CTAC-P123.

Em concentrações mais altas de P123 e CTAC, observa-se que ocorre basicamente a diminuição da $\Delta_{\text{trs}}H$, em relação às soluções contendo NaCl e aquelas sem NaCl, Figura 25.

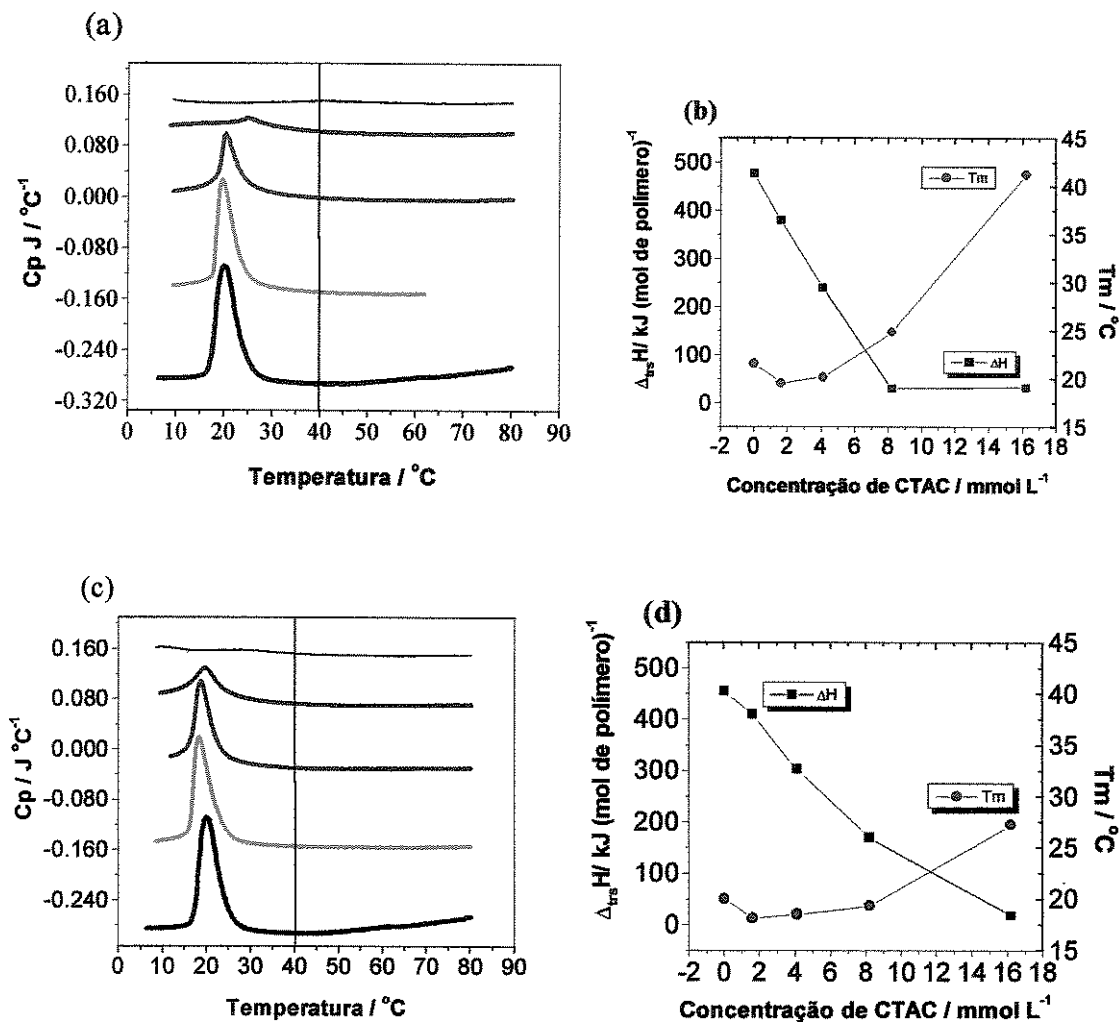


Figura 3.45: (a) Curvas de HSDSC para soluções poliméricas aquosas de P123 (1% em massa) em presença de CTAC: — zero — 1,64 — 4,11 — 8,20, — 16,20. (b) Variação da $\Delta_{\text{trs}}H$ e T_m em função da concentração de CTAC. (c) Curvas de HSDSC para soluções poliméricas aquosas de P123 (1% em massa) em presença de CTAC e NaCl 20 mmol L⁻¹: — zero, — 1,64,

— 4,11, — 8,20, — 16,20. (d) Variação da $\Delta_{\text{trs}}H$ e T_m em função da concentração de CTAC.

A soluções contendo maior quantidade de P123 (1% em massa), Figura 3.46, mostraram um comportamento similar ao que foi observado para as soluções contendo P123 0,1% em massa em presença de SDS e NaCl, aumento e alargamento do processo exotérmico. Contudo a presença de NaCl diminuiu consideravelmente a intensidade deste processo exotérmico.

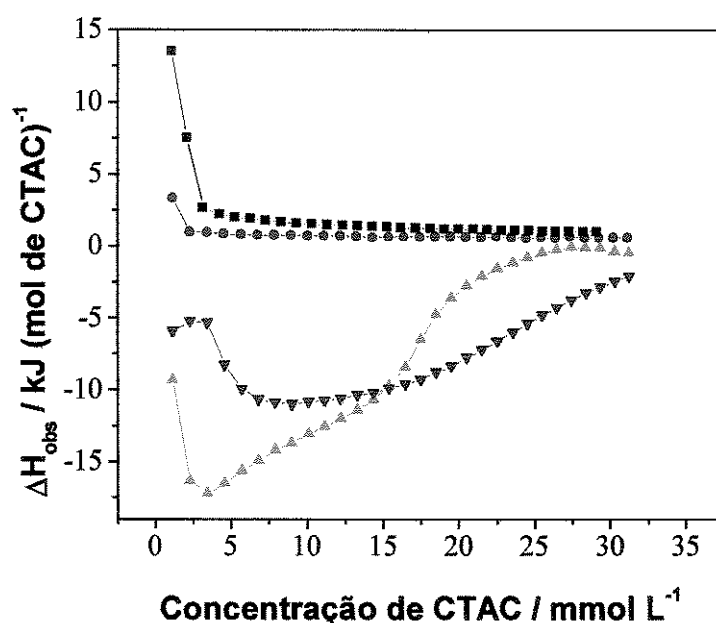


Figura 3.46: Curvas de ITC (40°C), titulação de CTAC (10% em massa) em: ■ água, ● água com NaCl 20 mmol L⁻¹; ▲ P123 (1% em massa) e ▼ P123 (1% em massa) com NaCl 20 mmol L⁻¹.

3.3.6.3 - Análise do efeito do NaCl

A adição de NaCl para as soluções poliméricas contendo SDS e CTAC aumentou a variação de suas entalpias de transferência (HSDSC), indicando

diminuição na hidratação dos agregados. Em soluções contendo 0,1% em massa de P123 não houve variação significativa da concentração inicial do processo exotérmico (ITC), referente à ruptura dos agregados, contudo, para soluções contendo P123 1% ocorreu o inverso.

Portanto, pode-se indicar que a presença de NaCl nestas soluções diminuiu a eficiência de interação dos surfatantes.

Bibliografia

1. Li, Y.; Xu, R.; Bloor, D. M.; Holzwarth, J. F.; Wyn-Jones, E. *Langmuir* 2000, **16**, 10515.
2. Li, Y.; Xu, R.; Couderc, S.; Bloor, D. M.; Wyn-Jones, E.; Holzwarth, J. F. *Langmuir* 2001, **17**, 183.
3. Almgren, M.; Stan, J. V.; Lindblad, C.; Li, P.; Stilbs, P.; Bahadur, P. *J. Phys. Chem.* 1991, **95**, 5677.
4. Wang, G.; Olofsson, G. *J. Phys. Chem.* 1995, **99**, 5588.
5. Dai, S.; Tam, K. C.; Li, L. *Macromolecules* 2001, **34**, 7049.
6. Jönsson, B.; Lindman, B.; Holmberg, K.; Kronberg, B.; Surfactants and Polymers in Aqueous Solution, John Wiley & Sons West Sussex, 1999, 41.
7. Hecht, E.; Hoffmann, H. *Langmuir* 1994, **10**, 86.
8. Kositza, M. J.; Rees, G. D.; Holzwarth, A.; Holzwarth, J. F. *Langmuir* 2000, **16**, 9035.
9. Lad, K.; Bahadur, A.; Pandya, K.; Bahadur, P. *Ind. J. Chem.* 1995, **34A**, 938.
10. Olofsson, G.; Wang, G.; *Pure & Appl. Chem.* 1994, **66**, 527.
11. Hecht, E.; Hoffmann, H. *Colloids Surf.* 1995, **96**, 181.
12. Ghoreishi, S. M.; Fox, D. M.; Holzwarth, J. F.; Wyn-Jones, E. *Langmuir* 1999, **14**, 5474.
13. Brackman, J.; Engberts, J. B. F. *Chem. Soc. Rev.* 1993, **22**, 85.
14. Meunier, L.; Ballerat-Busserolles, K.; Roux-Desgranges, G.; Roux, A. H.; *J. Thermal Anal.* 1998, **54**, 271.
15. Li, Y.; Xu, R.; Courdec, S.; Bloor, D. M.; Holzwarth, J. F.; Wyn-Jones, E. *Langmuir* 2001, **17**, 5742.
16. Wang, G.; Olofsson, G. *J. Phys. Chem. B.* 1998, **102**, 9276.

-
17. Hecht, E.; Mortensen, K.; Gradzielski, M., Hoffmann, H. *J. Phys. Chem.* 1995, **99**, 4866.

CONCLUSÃO

Poli(óxido de etileno) mostrou um comportamento típico, onde há interação com os surfatantes, mas apresentando uma determinada influência da massa molar. O estudo destes polímeros tornou-se interessante por dois motivos: indicar o limite mínimo de massa molar de PEO (1500 g/mol) na interação com SDS, e por servir como base para os experimentos envolvendo copolímeros bloco EO-PO-EO, possibilitando uma correlação entre os resultados.

Os copolímeros (P123, F127 e L121) mostraram diferenças significativas nos seus comportamentos durante o processo de interação com os surfatantes. O que pode ser devido às suas diferentes hidrofobicidades, resultando em diferentes estados de agregação, cmt e entalpias de transição de fase. O grupo PO pôde ser indicado como principal responsável pela formação de agregados de copolímeros em água, verificado através da sua desidratação (processo endotérmico, ITC). O grupo EO contribui desfavoravelmente sobre esta desidratação, contudo com menor intensidade em relação à contribuição do grupo PO.

Ao comparar os resultados sobre a interação entre homopolímeros e copolímeros com os surfatantes, pôde-se verificar a influência que o grupo PO realiza ao estar presente na composição dos copolímeros. Os surfatantes realizam interação com a parte mais hidrofóbica dos copolímeros (grupo PO), mas após uma determinada concentração de surfatante, provavelmente começam a ocorrer interações com a parte mais hidrofílica (EO). Este processo pode ser indicado ao se estudar copolímeros com diferentes quantidades de grupos EO e constante PO. Caso os polímeros apresentassem somente interações com grupos PO, as variações entre os resultados (Figuras 3.37 e 3.38) deveriam apresentar maior semelhança entre si.

Experimentos de titulação calorimétrica em diferentes temperaturas (15 e 40°C), mostrou que o estado de agregação dos copolímeros (unímeros ou agregados) pode influenciar no processo de interação com os surfatantes.

De modo geral pode-se indicar que os surfatantes aprestaram o mesmo processo de interação com os copolímeros, promovendo a re-hidratação das partes mais hidrofóbicas (grupo PO) e a posterior quebra de seus agregados. Os surfatantes apresentaram eficiência semelhante sobre a interação com os copolímeros, a qual pode ser observada na análise da $\Delta_{\text{trs}}H$ versus concentração de surfatante / cmc (Figura 3.38).

Ao escolher técnicas calorimétricas para o estudo do processo de interação polímero-surfatante foi possível fazer uma correlação entre a variação da entalpia do sistema com os processos que poderiam estar ocorrendo: desidratação ou re-hidratação dos polímeros. A utilização destas técnicas (ITC e HSDSC) mostrou-se complementar, sendo possível analisar experimentos onde ocorria a variação de concentração final da amostra à temperatura constante ou variação da temperatura à concentração constante.

Porém, para que seja feita uma correta interpretação dos resultados obtidos, há a necessidade de se conhecer o sistema no qual se está trabalhando, pois os resultados fornecem informações a respeito da variação do estado inicial e final do sistema. Analisando o sistema polímero-surfatante, por exemplo, pode-se verificar quando o surfatante começa a interagir com o polímero, mas não exatamente como esta interação influencia a conformação dos agregados.