



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Química

Departamento de Físico – Química

**"INVESTIGAÇÃO CALORIMÉTRICA DA
INTERAÇÃO ENTRE POLI(N-
ISOPROPILACRILAMIDA) E SURFATANTES
IÔNICOS"**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Maio de 2004

Luciana Akissue de Camargo Teixeira

Orientador: Prof. Dr. Watson Loh

Co - orientadora: Dra. Lay Theng Lee

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

T235i Teixeira, Luciana Akissue de Camargo.
Investigação calorimétrica da interação entre poli (N-
isopropilacrilamida) e surfatantes iônicos / Luciana
Akissue de Camargo Teixeira. -- Campinas, SP: [s.n],
2005.

Orientador: Watson Loh.
Co-orientadora: Lay Theng Lee.

Dissertação – Universidade Estadual de Campinas,
Instituto de Química.

1. Calorimetria. 2. Poli (N-isopropilacrilamida).
3. Surfatantes iônicos. I. Loh, Watson. II. Lay Theng Lee.
III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de
Química. IV. Título.

Título em inglês: Calorimetric investigation of the interaction of poly (N-isopropylacrylamide) and ionic surfactants

Palavras-chaves em inglês: Calorimetry, Poly (N-isopropylacrylamide), Ionic Surfactants

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Mestre em Química na área de Físico-Química

Banca examinadora: Watson Loh (orientador), Lay Theng Lee (co-orientadora), Marcelo Ganzarolli de Oliveira, Eloi Feitosa

Data de defesa: 17/05/2004

RESUMO

Estudou-se a interação do polímero poli (N-isopropilacrilamida), PNIPAM, com surfatantes iônicos utilizando a técnica de titulação calorimétrica e temperaturas na faixa de 17 a 29°C.

Para tal estudo foram utilizados um surfatante aniônico, o dodecil sulfato de sódio, SDS, e três catiônicos, brometos de dodecil e hexadeciltrimetilamônio, DTAB e CTAB, e cloreto de dodecilamônio, DAC. A técnica empregada é muito sensível e permite a determinação precisa dos parâmetros que caracterizam a interação polímero-surfatante.

Através dos resultados obtidos é possível concluir que a interação do polímero PNIPAM com surfatantes iônicos é fortemente influenciada pela temperatura. Esse comportamento pode ser atribuído à mudança na hidratação da cadeia polimérica, que se torna mais importante próximo da temperatura mínima de solubilidade do polímero.

A natureza, a hidrofobicidade da cadeia e o tamanho do grupo polar do surfatante interferem na intensidade de interação polímero -surfatante. A interação é mais intensa ao utilizar o surfatante aniônico do que os surfatantes catiônicos. O CTAB apresenta interação mais intensa do que o DTAB, que apresenta o mesmo grupo polar e cadeia menor. O DAC, que possui grupo catiônico menor, interage mais intensamente com o PNIPAM do que o outro surfatante que apresenta a mesma cadeia, DTAB.

ABSTRACT

The interaction of poly(N-isopropylacrylamide), PNIPAM, with an anionic (SDS) and three cationic (dodecyl and hexadecyltrimethylammonium bromides, DTAB and CTAB, and dodecylammonium chloride, DAC) surfactants has been studied using isothermal titration calorimetry and within a temperature range between 17 and 29°C.

The high sensitivity of this technique allows the precise determination of the parameters that characterize polymer–surfactant interactions.

Based on these results, it is possible to conclude that the interaction of PNIPAM with ionic surfactants is significantly affected by temperature. This is attributed to changes in polymer hydration, which become more important near the lower critical solution temperature.

The nature and the size of the headgroup, and the hydrophobicity of the hydrocarbon chain of the surfactants are important factors and interfere on the polymer–surfactant interaction. The interaction is more intense with the anionic than with the cationic surfactants. CTAB, which possesses the same headgroup and larger chain length than DTAB displays a more intense interaction than DTAB. DAC, which possesses the same chain length and smaller headgroup than DTAB, interacts more strongly with PNIPAM than DTAB. Thus, for the same degree of hydrophobicity, a smaller headgroup favors the interaction.

Dedico esta Dissertação de Mestrado aos meus pais José Manoel de Camargo Teixeira e Hélia Canaco Akissue Teixeira por terem, além de sempre investido na minha educação, principalmente contribuído para a formação do meu caráter e me mostrado os verdadeiros valores da vida. Às minhas irmãs, Monica e Patrícia Akissue de Camargo Teixeira pelo apoio, compreensão e união em todos os momentos da minha vida. E ao meu namorado, Rodrigo Miguel Sancinetti pela companhia e amor.

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Watson Loh por todas as discussões, esclarecimentos e incentivos, que foram muito importantes para a existência desta dissertação de mestrado;
- À Prof. Dra. Lay Theng Lee pela co-orientação do projeto;
- A todos os amigos do laboratório I-114 por terem tornado o trabalho mais prazeroso devido à agradável companhia. E em especial ao Rodrigo Cardoso da Silva e à Priscilla pela ajuda especial.
- À Dra. Gerd Olofsson pelas discussões quando ela esteve no Brasil;
- Ao Dr. Carlos Ramos por disponibilizar o uso do equipamento DSC no Laboratório de Luz Síncroton, quando necessário;
- A todas as amigas da UNICAMP pela presença, companhia, ajuda e por compartilharem bons momentos;
- À CAPES pelo financiamento do projeto.

"Se uma pequena luz te atrai, segue-a.
Se te conduz ao pântano, logo sairás dele.
Mas se não a segues,
toda a vida te mortificarás pensando
que talvez fosse a tua estrela."

Sêneca

ÍNDICE

	página
INTRODUÇÃO.....	1
OBJETIVOS.....	10
PARTE EXPERIMENTAL	
Materiais utilizados e preparação das amostras.....	11
Síntese do surfatante cloreto de dodecilamônio (DAC).....	12
Medidas de titulação calorimétrica isotérmica (ITC).....	12
Medidas de calorimetria diferencial de varredura de alta sensibilidade (HSDSC).....	15
RESULTADOS	
Estudos utilizando ITC.....	19
Micelização dos surfatantes em água.....	25
Surfatante aniônico SDS.....	28
Efeito da concentração da solução polimérica.....	28
Efeito da temperatura.....	31
Surfatantes catiônico DTAB, CTAB e DAC.....	35
DTAB (brometo de dodeciltrimetilamônio).....	36
CTAB (brometo de cetiltrimetilamônio).....	37
DAC (cloreto de dodecilamônio).....	38
Estudos utilizando HSDSC.....	40
DISCUSSÃO	
Estudos utilizando ITC.....	44
Micelização dos surfatantes em água.....	44
Interação do surfatante aniônico SDS com PNIPAM.....	46
Efeito da concentração da solução polimérica.....	46
Efeito da temperatura.....	47

Interações dos surfatantes catiônicos DTAB, CTAB e DAC com PNIPAM..	51
Interação PNIPAM–DTAB.....	52
Interação PNIPAM–CTAB.....	53
Interação PNIPAM–DAC.....	54
Comparação entre os surfatantes aniônico e catiônicos.....	55
Comparação entre os surfatantes catiônicos DTAB e DAC.....	58
Comparação entre os surfatantes DTAB e CTAB.....	59
Estudos utilizando HSDSC.....	60
CONCLUSÕES.....	63
REFERÊNCIAS.....	64

1. INTRODUÇÃO

Desde a década de 60 vem crescendo o número de estudos que utilizam o polímero poli(N-isopropilacrilamida), cuja fórmula estrutural está apresentada na figura 1¹.

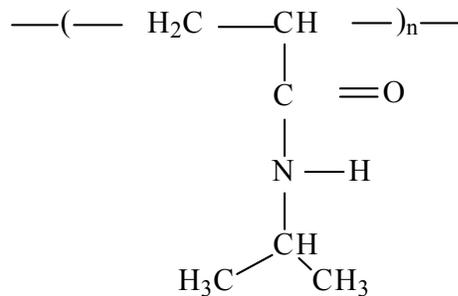


Figura 1: fórmula estrutural da poli(N-isopropilacrilamida), PNIPAM.

Pode-se atribuir o interesse crescente neste polímero ao seu comportamento térmico em solução aquosa, que o tornou, provavelmente, um dos mais conhecidos dentro da classe de polímeros que apresentam solubilidade inversa sob aquecimento, comportamento este oposto ao da maioria dos polímeros em solventes orgânicos. Essa diminuição na solubilidade do polímero com o aumento da temperatura é característica de polímeros que apresentam comportamento LCST (temperatura mínima de solubilidade do polímero). Sistemas que possuem interações fortes do tipo ligação de hidrogênio entre polímero-solvente costumam apresentar este comportamento. À temperatura mais baixa, a forte interação polímero-solvente permite boa miscibilidade entre eles. Quando aquecido, as interações do tipo ligação de hidrogênio entre a cadeia polimérica e moléculas de água

são rompidas e isso resulta em separação de fases ^{2, 3}. Essa temperatura pode ser observada visualmente, através da turvação da solução sob aquecimento, em aproximadamente 32°C ¹. Este método simples de determinação visual da LCST é comumente conhecido como método do ponto de turvação ⁴.

Heskins e Guillet ⁵ foram os primeiros a publicar que um pico endotérmico pode ser observado ao atingir-se a LCST quando se aquece uma solução aquosa de PNIPAM. Isso foi atribuído à energia necessária para quebrar ligações de hidrogênio entre o polímero e moléculas de água. Entretanto o equipamento que eles utilizaram não era sensível o suficiente para fazer medidas precisas.

Schild e Tirrel ², mais recentemente, demonstraram que a transição detectada, utilizando a técnica de DSC, está em boa concordância com os resultados obtidos através de medidas do ponto de turvação. Observaram que as características dos picos endotérmicos (altura, largura e posição do pico) são independentes da concentração da solução polimérica para a faixa de concentração de 0,4 a 4,0 mg mL⁻¹, o que está de acordo com diagramas de fases para soluções de PNIPAM ⁶. No entanto, diferenças significativas foram encontradas no formato e nas alturas dos picos endotérmicos de polímeros com massas molares diferentes, apesar de apresentarem valores de entalpias similares (aproximadamente 6,3 kJ mol⁻¹). Essa observação não está de acordo com o que foi apresentado por Fujishige *et al* ⁶, que observaram que o processo de separação de fases de soluções de PNIPAM acontece a 31°C e é independente da massa molar do polímero na faixa de 5 × 10⁴ a 840 × 10⁴ g mol⁻¹ e da concentração da solução polimérica na faixa de 0,01 a 1,0% (m/m).

Estudos demonstram que, no processo de separação de fases do PNIPAM, acontece o colapso intramolecular (transição da estrutura

polimérica de enovelada para globular), que é seguido de agregação intermolecular⁷⁻¹⁰.

Nas diversas aplicações do PNIPAM é comum este estar misturado não somente com o solvente, mas também a alguns aditivos. Estes, no entanto, podem perturbar a LCST caso interajam com o polímero ou com a água¹.

O comportamento em solução do PNIPAM, que é sensível à temperatura, e o fato da presença de aditivos conferirem propriedades ainda mais interessantes às soluções de PNIPAM, faz com que esse polímero apresente aplicações diversas e importantes, dentre as quais se destacam as reológicas, fotosensíveis¹¹, biomédicas, como uso em testes de diagnósticos médicos¹² e a liberação controlada de medicamentos, e a utilização em processos de separação.

As aplicações reológicas¹³ estão relacionadas ao fato da cadeia polimérica, contendo ou não aditivos, aumentar a viscosidade da solução, e desse modo ser comumente usada como agente espessante nas indústrias de alimentos e de tintas.

Em relação à aplicação biomédica de liberação controlada de medicamentos¹⁴, o fato da LCST dos géis de PNIPAM poder ser ajustada para próximo da temperatura do corpo humano (37°C), através de copolimerizações e do uso de aditivos, é que confere tal propriedade. O processo consiste na incubação do gel em solução contendo as biomoléculas, a baixas temperaturas. Posteriormente as moléculas podem ser expelidas ao se colocar o gel em soluções a uma temperatura acima da LCST.

Em relação à utilização de géis de PNIPAM nos processos de separação¹⁵, as seguintes etapas estão envolvidas: o gel primeiramente é colocado em uma solução aquosa contendo outros solutos. No processo de

inchamento do gel, os solutos grandes, como macromoléculas, não conseguem entrar nos poros do gel por impedimento estérico, enquanto que solutos pequenos penetram livremente na rede. Desse modo, após remoção do gel, a solução contendo as macromoléculas é deixada mais concentrada. O gel que foi removido é então colocado em uma solução a uma temperatura acima da LCST, e desse modo o gel pode ser reciclado para ser utilizado em outro processo de separação. Se as moléculas pequenas é que interessam, estas foram deixadas na solução e desse modo o processo de separação foi eficaz. Uma vantagem desse processo em relação a outros de separação é justamente o fato do gel poder ser reciclado, o que não é possível muitas vezes, em que o material utilizado para separação tem que ser descartado após o uso, e desse modo torna os processos inviáveis economicamente.

Esses géis de PNIPAM são capazes de absorver, em solução, o equivalente a até trinta vezes o seu peso seco, e o uso destes em processos de ultrafiltração foram patenteados ¹⁶.

Dentre os aditivos que podem ser acrescentados às soluções de polímeros, os surfatantes são comumente empregados, pelo fato de interagirem com muitos polímeros e, dessa interação, conferir propriedades interessantes ao sistema polímero–surfatante. Na ausência do polímero, os surfatantes, como é o caso do dodecil sulfato de sódio, SDS, formam micelas bem definidas acima de uma determinada concentração de surfatante, denominada de concentração micelar crítica, CMC. Quando o SDS é adicionado a uma solução aquosa de um polímero não–iônico, como o poli (óxido) de etileno, PEO, poli (álcool vinílico), ou PNIPAM, acontece a formação de um complexo polímero–surfatante acima de uma determinada

concentração de surfatante, denominada de concentração de agregação crítica, CAC, que geralmente é menor do que a CMC.

As interações de polímeros não-iônicos com surfatantes estão apresentadas em algumas revisões ¹⁷ e são assuntos de interesse tanto científico quanto tecnológico.

Um grande número de propriedades das misturas polímero-surfatante em soluções aquosas, como tensão superficial, viscosidade, concentração de agregação crítica, número de agregação, estrutura dos complexos e dados termodinâmicos, têm sido determinados por várias técnicas experimentais. Como resultado, o assunto tornou-se bem difundido ¹⁸.

Estudos feitos demonstram que polímeros não-iônicos, como o poli (óxido de etileno), PEO ^{19, 20}, poli (vinilpirrolidona), PVP ^{18, 20}, e etil (hidroxietil) celulose, EHEC ^{20, 21}, formam complexos com surfatantes iônicos e não-iônicos.

O primeiro estudo tratando da interação entre PNIPAM e surfatantes foi o publicado por Eliassaf ²², que utilizou SDS e observou que a adição de SDS 1% aumenta a viscosidade e previne a separação de fases de soluções de PNIPAM.

Mais recentemente, *Schild e Tirrell* ¹⁹ fizeram um estudo sistemático da adição de *n*-alquil sulfatos de sódio em soluções de PNIPAM. Utilizando a técnica de fluorescência, observaram que o SDS, em solução de PNIPAM 0,40 mg mL⁻¹, começa a se associar em uma concentração de SDS igual a 0,79 mmol L⁻¹, denominada de concentração de agregação crítica (CAC), que é uma ordem de grandeza menor do que a concentração micelar crítica (CMC) do SDS. Essa interação resulta no aumento da LCST do PNIPAM com o

aumento da concentração de SDS, chegando a 90°C quando a concentração de SDS é aproximadamente 18 mmol L⁻¹.

Ricka *et al* apresentaram resultados para o PNIPAM na presença de SDS utilizando-se a técnica de espalhamento dinâmico de luz²³. Observaram que a temperatura de turvação, para soluções de PNIPAM diluídas, aumenta na presença de SDS, e que a agregação intermolecular pode ser contornada ao se adicionar quantidades suficientes de SDS. Essa observação está de acordo com a informação de que o processo de separação de fases do PNIPAM acontece em duas etapas.

Pelton *et al* observaram através de medidas de condutividade que a CAC do PNIPAM é independente da concentração da solução polimérica. Essa afirmação está de acordo com o que foi observado por Olofsson *et al*, que, utilizando soluções de PEO na faixa de concentração de 0,05 a 1,00% (m/m), observaram independência nos valores da CAC com a concentração, nessa faixa utilizada²⁰ e com o que foi apresentado por Cosgrove *et al*²⁴.

Cosgrove *et al*²⁴ estudaram soluções aquosas de microgéis de PNIPAM na presença do surfatante SDS, através de técnicas de espalhamento de luz. Observaram que na presença do microgel, em concentrações pouco acima da CMC, o SDS encontra-se na forma de pequenos agregados contendo menos do que cinco monômeros de surfatante ligados ao polímero, e não na forma de micelas grandes. Essa observação é contrária ao que é observado em outros sistemas polímero–surfatante, como PEO–SDS, em que os agregados ligados ao polímero têm estrutura semelhante às micelas presentes em solução na ausência do polímero. Mylonas *et al*⁷ também observaram que o número de agregação para os agregados polímero–surfatante mantém-se constante entre sete e oito moléculas de surfatante por agregado polímero–surfatante.

Apesar do SDS interagir intensamente com os polímeros não-iônicos, como o PEO, PVP, EHEC, PNIPAM, observa-se que não existe, ou é fraca, a interação desses polímeros com os surfatantes catiônicos^{20, 21, 25} e não-iônicos²⁵, e que a interação polímero-surfatante é influenciada pela temperatura. Uma possível explicação para essa diferença na intensidade de interação seria a presença do volumoso grupo polar nos surfatantes catiônicos (geralmente compostos por grupos polares alquiltrimetilamônio), que evitaria a penetração da cadeia do polímero nas micelas de surfatante.

Essa influência do tamanho do grupo polar dos surfatantes pode ser estudada ao se comparar as interações entre surfatantes contendo o grupo trimetilamônio e surfatantes que possuem apenas o grupo amônio (cloreto de dodecilamônio) e o polímero etil (hidroxietil) celulose. Ao se utilizar o surfatante que apresenta grupo polar menos volumoso ocorre um aumento considerável na intensidade de interação em relação aos outros surfatantes contendo o grupo alquiltrimetilamônio²¹.

A interação de gel²⁶ e de microgel²⁷ de PNIPAM com surfatantes iônicos, catiônicos e não-iônicos foi estudada utilizando-se diferentes técnicas. Nos dois estudos em questão observou-se que o surfatante iônico SDS interage intensamente com PNIPAM, enquanto que os catiônicos utilizados interagem com menor intensidade e os não-iônicos praticamente não interagem.

De um modo geral, a contribuição da técnica de calorimetria ao estudo das interações entre polímeros e surfatantes é pequena se comparada às outras técnicas, e pode ser evidenciada através de algumas revisões¹⁷. No entanto, devido ao desenvolvimento de calorímetros com crescente sensibilidade, a

titulação calorimétrica vem recentemente se mostrando uma técnica poderosa e facilmente aplicada na investigação das interações polímero–surfatante ¹⁸.

A alta sensibilidade da técnica de titulação calorimétrica isotérmica permite a determinação precisa dos parâmetros normalmente utilizados para se caracterizar as interações polímero–surfatante, assim como fornece informações a respeito das variações de entalpia do processo. Essas variações de entalpia podem fornecer informações sobre o mecanismo da interação polímero–surfatante, como foi apresentado anteriormente ²⁰.

Os primeiros a utilizar a titulação calorimétrica no estudo das interações polímero–surfatante foram Krescheck *et al*, e os resultados obtidos foram apresentados em 1981 ²⁸.

Há poucos estudos que utilizam a técnica de titulação calorimétrica isotérmica para estudar a interação PNIPAM–surfatante. O único relato antes desse estudo é o de Wang *et al* ²⁹ que utilizaram esta técnica para estudar a interação entre microgéis de PNIPAM e SDS. Os resultados apresentados demonstram a existência de comportamentos diferentes para as curvas calorimétricas, dependendo da temperatura utilizada (se maior ou menor do que a LCST do polímero). Além do mais, não foi possível uma determinação clara da concentração de agregação crítica, CAC, aparecendo dúvidas a respeito da existência desta.

Kimhi *et al* ³⁰ apresentaram um estudo da influência da temperatura na interação entre microgéis de PNIPAM e aminoácidos, utilizando a técnica de titulação calorimétrica isotérmica (ITC). Observaram diferenças nas variações de entalpia do processo, de acordo com o aminoácido e temperatura utilizados, e atribuíram essa diferença à existência de diferentes mecanismos de interação.

Como pôde ser observado nas informações existentes a respeito da interação PNIPAM–surfatante que foram apresentadas acima, apenas uma pequena parte dessas informações foram obtidas utilizando-se a técnica de ITC, técnica esta que vem se mostrando muito sensível, e capaz de fornecer informações importantes a respeito da interação polímero–surfatante.

Esta técnica recentemente foi empregada para se estudar em detalhe outros sistemas polímero–surfatante, como PEO–surfatantes ³¹, PPO–surfatantes ³¹, PVP–surfatantes ^{18, 31}, EHEC–surfatantes ^{21, 31}, copolímeros bloco–surfatantes ^{32, 33}, com grande ganho em relação às informações obtidas e esclarecimentos sobre os sistemas.

Por esse motivo é que neste trabalho tem-se como objetivo empregar a técnica de ITC, que apresenta a capacidade de poder variar facilmente a temperatura a ser utilizada, e fazer um estudo sistemático da influência da temperatura na interação PNIPAM –surfatantes.

2.OBJETIVOS

Utilizar a técnica de titulação calorimétrica isotérmica (ITC) para se estudar o sistema PNIPAM–surfatantes.

Este polímero apresenta comportamento LCST e temperatura de turvação de aproximadamente 32°C e por esse motivo se pretende fazer um estudo utilizando diferentes temperaturas numa faixa que antecede a temperatura de separação de fases do polímero.

Serão utilizados surfatantes que diferem quanto à natureza química (aniônicos e catiônicos), quanto ao volume do grupo catiônico e quanto à hidrofobicidade da cadeia carbônica para se verificar se essas variáveis interferem na interação PNIPAM–surfatante.

Pretende-se também complementar este estudo utilizando a técnica de calorimetria diferencial de varredura de alta sensibilidade (HSDSC), a fim de verificar a influência da adição de diferentes concentrações de surfatante na temperatura de separação de fases do polímero.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Materiais utilizados e preparação das amostras

O polímero utilizado foi fornecido pela Dra Lay Theng Lee e sintetizado seguindo-se o mesmo procedimento que o Schild e Tirrell ². Apresenta massa molar de 90 kg mol^{-1} e $M_w/M_n = 2,7$, obtidas utilizando-se a técnica de cromatografia de permeação em gel (GPC), aparelho GPC Modular Waters, com detector de refratômetro diferencial Waters 410, operando a 30°C , e solvente THF, grau HPLC, Tedia.

Os surfatantes SDS (dodecilsulfato de sódio), Sigma, 99%, DTAB (brometo de dodeciltrimetilamônio), Aldrich, 99%, CTAB (brometo de hexadeciltrimetilamônio), BDH Chemicals Ltd, foram usados sem tratamentos adicionais. A pureza destes surfatantes foi verificada através de medidas da CMC e da $\Delta_{\text{mic}}H$ que foram feitas utilizando-se a técnica de titulação calorimétrica isotérmica. Os resultados obtidos estavam de acordo com dados da literatura ²¹ e por isso optou-se pela utilização destes surfatantes sem tratamento prévio.

As soluções (exceto as de concentração 0,01%) foram preparadas pesando-se os componentes, com precisão de 0,1 mg e água Milli-Q foi utilizada como solvente. As soluções de polímero de concentração 0,01% (m/m) foram obtidas por diluição de soluções mais concentradas. As soluções do polímero foram preparadas com antecedência de 24 ou 48 horas, dependendo da concentração, e guardadas em geladeira. Para utilização das soluções poliméricas, esperou-se aproximadamente meia hora antes da

utilização, após estas serem retiradas da geladeira, tempo este necessário para as amostras entrarem em equilíbrio com a temperatura ambiente.

3.1.1 Síntese do cloreto de dodecilamônio (DAC)

Dissolveu -se aproximadamente 12 g de dodecilamina, Aldrich, 98%, na menor quantidade de etanol, Merck, 99,9%, necessária para dissolver completamente a dodecilamina em temperatura ambiente (aproximadamente 25 mL). Adicionou-se lentamente a essa solução, sob agitação, uma solução aquosa de ácido clorídrico 5% até observar a formação de um precipitado branco volumoso. Mediu-se o pH utilizando-se papel de pH e este estava neutro. O precipitado foi seco utilizando-se vácuo e recristalizado cinco vezes com etanol a quente. O produto proveniente das recristalizações foi seco novamente utilizando-se vácuo e cristais brancos foram obtidos. Para observar se o produto estava suficientemente puro para ser utilizado, fizeram-se medidas da CMC e $\Delta_{mic}H$ utilizando-se a técnica de ITC. Obtiveram-se resultados que estavam plenamente de acordo com resultados apresentados na literatura ²¹.

3.2 Medidas de titulação calorimétrica isotérmica (ITC)

As medidas de titulação calorimétrica foram feitas em um calorímetro modelo VP - ITC, Micro Cal Inc. (Northampton, Massachusetts, USA) ³⁴. Esse calorímetro é composto por duas celas, uma na qual se coloca a amostra e outra na qual se coloca a solução utilizada como referência, que para os experimentos utilizou-se água Milli-Q, em forma de disco que ficam no

interior de um bloco. As celas apresentam volume de 1,4 mL e foram preenchidas até o volume máximo. Durante o experimento, uma potência constante ($\leq 1\text{mW}$) é aplicada na cela de referência, ativando um circuito de resposta que ajusta a diferença de temperatura entre as celas para zero (calorímetro de compensação de potência). Se não há reação na cela, o potencial de resposta é constante (o valor da linha de base).

Os valores da entalpia de reação são obtidos por integração das defleções ocorridas a partir da linha de base³⁴, como pode ser observado na figura 2 abaixo:

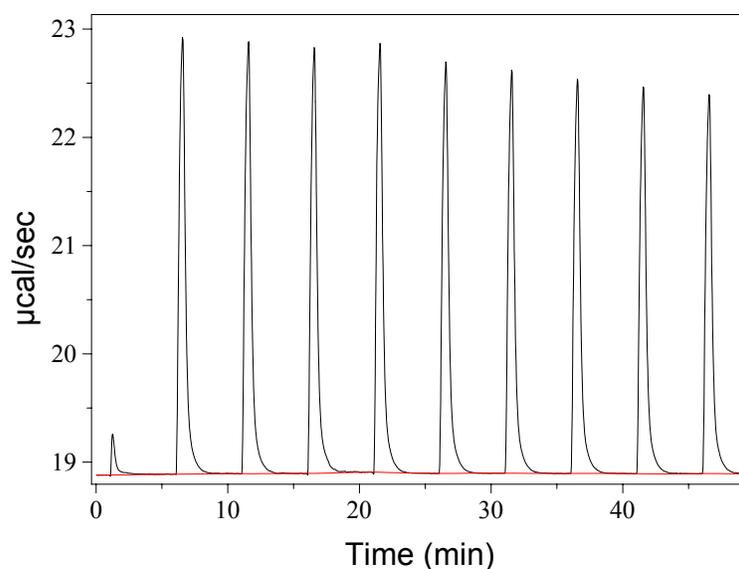


Figura 2: Resultado proveniente do calorímetro de titulação, que corresponde à variação na potência ao fazer-se injeções consecutivas de soluções de surfatante.

Adições sucessivas de 3 a 15 μL de soluções concentradas dos surfatantes (2% (m/m) SDS, 5% (m/m) DTAB e DAC e 0,5% (m/m) CTAB) foram feitas na cela contendo soluções de polímero de diferentes

concentrações, ou água. O tempo entre duas injeções variou entre 5 e 10 minutos, dependendo do tempo necessário para atingir-se o equilíbrio (verificado através da linha de base).

Ao adicionarem-se alíquotas de surfatante na cela calorimétrica, desde o início contendo volume máximo, há derramamento da solução presente inicialmente na cela, de modo que o volume total da cela é mantido constante durante todo o experimento. Cada volume injetado fará com que esse mesmo volume da solução presente no interior da cela seja derramado. Desse modo, é necessário fazer uma correção no cálculo das concentrações de surfatante e de polímero no interior da cela durante o experimento, para que seja considerando esse derramamento.

Três temperaturas foram utilizadas nos experimentos, 17, 25 e 29°C. A temperatura mais alta foi escolhida considerando-se a intenção de sempre estar abaixo da temperatura do ponto de turvação das soluções de PNIPAM.

Devido ao elevado ponto Kraft das soluções dos surfatantes CTAB e DAC, medidas utilizando esses surfatantes foram feitas somente nas temperaturas mais elevadas. Para as demais soluções dos surfatantes, não se observou precipitação acima de 15°C.

O sistema calorimétrico foi calibrado ³⁵ através das medidas das entalpias de diluição de soluções de propanol. Obteve-se boa concordância com valores da referência (diferenças observadas menores que 2%).

3.3 Medidas de calorimetria diferencial de varredura de alta sensibilidade (HSDSC)

As medidas de calorimetria diferencial de varredura de alta sensibilidade foram feitas utilizando o instrumento VP – DSC, Micro Cal Inc. (Northampton, Massachusetts, USA). Esse calorímetro, assim como o calorímetro de titulação, também é composto por duas celas, uma na qual coloca a amostra e outra na qual coloca-se a referência, sendo que água Milli-Q foi utilizada como referência em todos os experimentos, em forma de disco que ficam no interior de um bloco. As celas foram preenchidas de modo que o volume máximo de ambas, 0,542 mL, fossem ocupado. No interior desse bloco há detectores de fluxo de energia (termopilhas). Durante um experimento, a temperatura das celas é aumentada a uma velocidade constante e termopilhas monitoram a potência necessária para manter a mesma temperatura entre as celas, indicando a quantidade de energia envolvida numa dada reação.

A transição de um processo, que pode ser separação de fases, micelização, é acompanhada pela variação de potência em função da temperatura.

Entre as informações que podem ser obtidas através de uma curva de HSDSC, os parâmetros que fornecem informações mais importantes a respeito do processo são:

- T_m , temperatura do ponto máximo da curva;
- T_{onset} , temperatura em que se inicia o processo;
- $\Delta T_{1/2}$, largura da curva referente à metade do Cp_{ex} máximo.

Utilizando-se a técnica de HSDSC fez-se um estudo da influência da concentração da solução polimérica na temperatura de separação de fases do polímero, e para isso utilizaram-se soluções poliméricas de concentrações 0,1 e 1,0% (m/m), preparadas de acordo com o item 2.1 apresentado acima.

Fez-se também o estudo da influência da adição de SDS e do aumento da concentração do mesmo, na separação de fases do polímero. Para esses experimentos, utilizaram-se soluções contendo a mistura: solução polimérica 0,1% (m/m) estoque + massa de SDS necessária para obter solução final com concentração de SDS igual a 1, 2, 5, 8, 18 e $36 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Partiu-se primeiramente do experimento com a solução de menor concentração de SDS e utilizou-se temperatura inicial de 10 e final de 60°C, como nos experimentos em que não havia a presença do surfatante. Para o experimento com concentração de surfatante igual a $2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ foram utilizadas temperaturas iniciais e finais de 10 e 70°C, respectivamente. Observou-se que, com o aumento da concentração de SDS, a temperatura de separação de fases do polímero também aumenta. Desse modo, para as demais soluções escolheu-se temperaturas iniciais e finais de tal modo que o experimento iniciasse e terminasse aproximadamente 20°C antes e depois da transição, e com isso se tivesse boa linha de base.

Antes do início dos experimentos foi fixado em 10 minutos o tempo necessário para a estabilização da solução na temperatura inicial.

Não houve necessidade de se “degaseificar” as amostras, tomou-se somente o cuidado para não criar bolhas de ar ao colocá-las dentro da cela.

Para a escolha da velocidade de aquecimento a ser utilizada nos experimentos de DSC, fez-se várias corridas utilizando-se solução polimérica

de concentração 0,1% (m/m) e diferentes velocidades de aquecimento. Os resultados estão apresentados na figura 3.

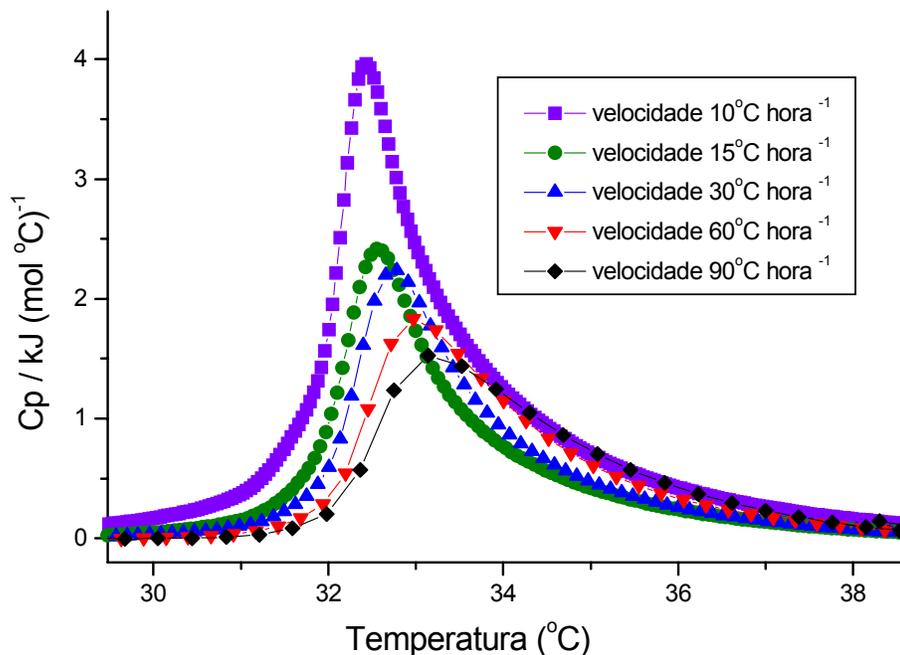


Figura 3: Curvas correspondentes aos experimentos feitos no equipamento DSC utilizando-se soluções de PNIPAM 0,1% (m/m) e diferentes velocidades de aquecimento.

Como pode ser observado, ao se utilizar as velocidades de 90, 60 e 30 °C hora⁻¹, os perfis das curvas e as temperaturas referentes à transição se alteram significativamente. Quanto maior é a velocidade, mais largo é o pico, e as temperaturas, tanto em que se inicia o processo, quanto referentes ao ponto máximo da curva, são maiores. Nas velocidades de 30 e 15 °C hora⁻¹ os perfis das curvas são muito semelhantes, e a diferença mais significativa é observada em relação às temperaturas, que, para a maior velocidade, os valores das temperaturas também são maiores. Nas velocidades de 15 e 10 °C hora⁻¹ as curvas apresentam os mesmos perfis, e temperaturas muito próximas, no

entanto, o valor da variação de entalpia da curva referente à velocidade de $10^{\circ}\text{C hora}^{-1}$ é muito maior do que os valores referentes às curvas obtidas com as outras velocidades, comportamento esse que não era esperado e que não tem explicação.

Como para a escolha da velocidade de aquecimento a ser utilizada em um determinado experimento deseja-se que a velocidade escolhida não interfira na transição, e, desse modo, que o processo observado seja devido somente à transição, geralmente se faz um experimento como o que foi feito e observa-se qual é a maior velocidade em que a transição acontece independentemente da velocidade empregada.

Nos experimentos que foram feitos, no entanto, não foi possível obter essa velocidade, uma vez que quando os perfis das curvas e as temperaturas referentes à transição indicavam que a transição ocorria independentemente da velocidade empregada, os valores das variações de entalpia não indicavam o mesmo.

Desse modo, nos baseamos nos artigos existentes na literatura que utilizam o polímero PNIPAM e empregam esta técnica^{2, 10, 36} para a escolha da velocidade a ser utilizada. Apesar desses artigos mostrarem que o formato do pico referente à transição e as temperaturas envolvidas nesse processo são independentes da velocidade de aquecimento empregada para uma determinada faixa que abrange as velocidades de 3 a 60°C / h , optou-se por utilizar, por segurança, a velocidade de 15°C / h , mesma velocidade empregada em experimentos anteriores².

4. RESULTADOS

4.1 Estudos utilizando titulação calorimétrica isotérmica (ITC)

Para a apresentação dos resultados obtidos utilizando a técnica de ITC será primeiramente apresentado um gráfico geral, para se observar as informações que podem ser obtidas, o modo de obtê-las e o significado dessas informações.

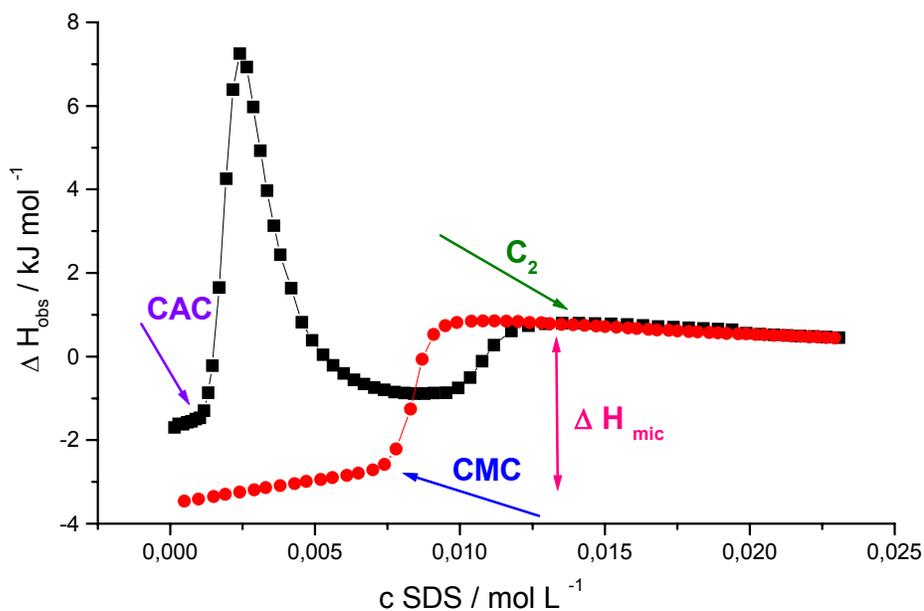


Figura 4: Diluição de SDS 2,0 % (m/m) em água (curva vermelha) e em solução de PNIPAM 0,1 % (m/m), curva preta, a 17 °C.

Nos experimentos de titulação calorimétrica, volumes pequenos de soluções de surfatantes são injetados em seqüência, e, desse modo, nas curvas da figura 4, cada ponto corresponde à mudança de entalpia referente a cada injeção. Cada ponto terá, no eixo x , a concentração total de surfatante na cela após esta injeção, concentração essa que foi corrigida, por motivos de derramamento citados anteriormente. E no eixo y , o valor da variação de entalpia referente a esta injeção, dividido pelo número de moles de surfatante que foram injetados.

Nos experimentos que geraram a figura 4 a seringa continha soluções de SDS na concentração 2% (m/m), que foram diluídas em água (curva vermelha) e em solução de PNIPAM 0,1% (m/m), curva preta. Como podem ser observados, os primeiros pontos de ambas as curvas referem-se à diluição e quebra das micelas de surfatante presentes inicialmente na seringa. Para SDS esse processo é exotérmico tanto para a diluição em água, quanto em solução polimérica. Para a diluição em solução polimérica os valores de entalpia são menos negativos, e pode-se observar que há uma variação entre os valores de entalpia das curvas vermelha e preta. Essa variação de entalpia está relacionada à interação entre monômeros de surfatante e a cadeia polimérica, para o caso da diluição do surfatante na solução polimérica.

Conforme se aumenta a concentração de surfatante, os valores de entalpia também se tornam um pouco maiores, até que se atingem concentrações em que ocorrem mudanças bruscas nos valores de entalpia. No caso da curva referente à diluição do surfatante em água, essa concentração é em torno de 8 mmol L^{-1} (CMC).

A CMC é a concentração em que micelas de surfatante se formam em solução, e é obtida por extrapolações dos pontos referentes à primeira

mudança na tendência da curva de diluição do surfatante em água (curva vermelha). Após essa mudança brusca os valores de entalpia permanecem praticamente constantes e representam apenas diluições de micelas de SDS.

No caso da titulação da solução de surfatante na solução polimérica (curva preta, figura 4), essa mudança brusca de entalpia acontece em torno de $1,3 \text{ mmol L}^{-1}$, e é acompanhada pela presença de um pico endotérmico.

A concentração em que ocorre essa mudança brusca de entalpia é denominada concentração de agregação crítica (CAC), e é a concentração em que pequenos agregados de surfatante se formam ao redor da cadeia polimérica. A CAC é obtida do mesmo modo que a CMC, fazendo-se extrapolações nos pontos referentes à primeira mudança na tendência da curva, mas, dessa vez, pela adição do surfatante na solução polimérica.

O aumento nos valores de entalpia que gera o pico endotérmico está relacionado à desidratação da cadeia polimérica devido à interação polímero-surfatante. Quando a cadeia polimérica nucleia os agregados de surfatante, há interação entre o polímero e esses agregados. Desse modo, moléculas de água que estavam solvatando moléculas do polímero são expelidas, e esse processo de desidratação da cadeia polimérica é endotérmico²¹. E por esse motivo, que na curva de titulação do surfatante no polímero, se observa a presença de um pico endotérmico, e o mesmo não é observado para a diluição do surfatante em água.

Pode-se observar o aumento nos valores de entalpia até um máximo, e após este, esses valores se tornam cada vez menos positivos, permanecem praticamente constantes, e voltam a aumentar novamente ao se atingir uma concentração de surfatante em torno de 10 mmol L^{-1} . Essa diminuição observada nos valores de entalpia deve-se à menor contribuição para a

desidratação da cadeia polimérica conforme se aumenta a interação polímero-surfatante.

A segunda variação brusca nos valores de entalpia para a curva de titulação do surfatante no polímero assemelha-se muito à mudança que ocorre na curva de diluição do surfatante em água. Ao observar a figura 4, e comparar o segundo aumento nos valores de entalpia para a curva preta com o aumento de entalpia para a curva vermelha, é possível notar as semelhanças. Nessas regiões os perfis das curvas são praticamente os mesmos. Desse modo, por analogia, pode-se supor que a concentração em que ocorre essa segunda mudança brusca de energia seja a concentração em que há a formação de micelas livres em solução, como no caso da diluição do surfatante em água. No entanto, se a partir dessa concentração cada adição de surfatante fizesse somente com que houvesse a formação de micelas livres em solução, as curvas de diluição do surfatante na solução polimérica e em água deveriam se sobrepor, pois toda micela adicionada iria para a solução e a cadeia polimérica não estaria interferindo em nada. Entretanto, observa-se que isso só irá acontecer ao atingir-se uma concentração de surfatante em torno de 13 mmol L⁻¹. Desse modo, é possível supor que entre as concentrações de 10 e 13 mmol L⁻¹ há a formação de micelas livres em solução, mas que uma fração desses agregados irá interagir com a cadeia polimérica e outra fração irá se formar livre em solução.

A concentração em que micelas livres de surfatante se formam em solução na presença de solução polimérica é denominada de concentração de saturação, ou segunda concentração crítica, C₂. No entanto, seguindo o raciocínio apresentado acima, haveria nesse caso duas concentrações em que micelas livres se formariam em solução. A primeira, a menor, em que a partir

dela se formariam algumas micelas livres em solução, mas que, no entanto, nem todas seriam formadas em solução, parte ainda interagiria com a cadeia polimérica. E a segunda, a maior, em que a partir desta todas as micelas iriam ser formadas livres em solução, mas que, no entanto, antes desta já existem evidências de haver a formação de micelas livres em solução.

A proposta da presença dessas duas concentrações em que micelas livres se formariam em solução partiu das evidências observadas nas curvas da figura 4, no entanto, é uma proposta nova, e que não foi observada em todas as temperaturas e concentrações estudadas, e por isso ainda requer mais estudo para passar de uma proposta para uma afirmação. Desse modo, talvez sendo audaciosa, eu atribuo, por analogia, a menor concentração como sendo a CMC', que seria a segunda concentração crítica, e a maior concentração como sendo a C_2 , que seria a concentração de saturação. Essas atribuições são feitas para se poder nomear essas concentrações, mas é importante ressaltar que nesse caso não existe um valor exato para a CMC', ou C_2 , mas sim uma faixa aceitável, que seria o intervalo entre essas concentrações, pois, como já foi descrito anteriormente, o mais aceitável seria um valor entre elas.

Estudos anteriores sobre interação polímero–surfatante assumem a concentração de saturação, C_2 , como sendo a concentração em que as duas curvas de diluição do surfatante (em água e na solução polimérica) se sobrepõem.^{20,31}

O número de moles de surfatante ligado ao polímero pode ser calculado através dos parâmetros apresentados anteriormente, subtraindo-se a quantidade de surfatante livre, obtida através do valor da CMC, do valor da concentração de saturação, C_2 . Desse modo:

$$(n_{surf.})_{lig} = C_2 - CMC \quad (1)$$

Levando em consideração a discussão feita acima em relação às duas concentrações aceitáveis para a segunda concentração crítica, ou concentração de saturação, serão obtidos dois valores aceitáveis para o número de moles de surfatante ligados ao polímero, um menor e outro maior, que podem ser calculados da seguinte maneira: $CMC' - CMC$ e $C_2 - CMC$.

O primeiro será um valor subestimado, pois parte do princípio de que a partir da CMC' há a formação de micelas livres em solução. No entanto, foi discutido anteriormente que nem todas as micelas serão formadas livre em solução nessa concentração, mas sim que parte ainda interagirá com a cadeia polimérica. Dessa maneira, o valor encontrado será menor do que o esperado. O segundo será um valor superestimado, pois parte do princípio que só existem micelas livres em solução após a C_2 , mas há evidências da formação de micelas livres em solução a partir da CMC' , e desse modo o valor calculado dessa maneira será maior do que o esperado. Desse modo, não é possível nesse caso a obtenção de um valor exato para o número de moles de surfatante ligados, mas sim de uma faixa de valores.

Outro valor importante a respeito da interação polímero–surfatante, e que pode ser obtido através de uma curva calorimétrica, é o da variação total de entalpia relativa à interação polímero–surfatante. Esse valor pode ser obtido a partir das entalpias de diluição do surfatante na solução polimérica e em água³⁷.

Para uma curva calorimétrica, como a da figura 4, somam-se todos os valores de entalpia até a concentração em que as duas curvas se sobrepõem,

tanto para a curva de diluição do surfatante na solução polimérica quanto em água. Depois, subtrai-se o valor da soma obtida para a curva de diluição do surfatante em água da soma obtida para a curva de diluição do surfatante na solução polimérica. Esse modo de calcular a variação de entalpia total referente à interação polímero–surfatante parte do princípio de que a entalpia envolvida no processo de associação do surfatante, tanto em água quanto na solução polimérica é a mesma, e se cancelam ao fazer a subtração. Desse modo, o valor da variação de entalpia obtida é referente somente à interação polímero–surfatante.

A descrição feita acima em relação aos parâmetros que podem ser obtidos a partir de uma curva calorimétrica e as informações a respeito da interação polímero–surfatante obtidas a partir dessas confirmam que ITC é uma técnica a partir da qual se obtém todos os parâmetros importantes para caracterizar a interação polímero–surfatante, mesmo no caso de valores pequenos de CAC, que não podem ser medidos precisamente utilizando outras técnicas. Além do mais, ITC fornece informações a respeito das variações de entalpia dessa interação, que permitem suposições a respeito do modo da interação em diferentes estágios do processo.

4.1.1 Micelização dos surfatantes em água

Os processos de micelização dos surfatantes SDS, DAC, DTAB e CTAB em água foram estudados utilizando-se a técnica de ITC, na faixa de temperatura entre 17 e 29°C. Os resultados estão apresentados na tabela 1.

Tabela 1: valores referentes aos processos de micelização dos surfatantes.

Surfatante	T / °C	CMC / mmol L ⁻¹	$\Delta_{mic}H$ / kJ mol ⁻¹	$\Delta_{mic}C_p$ / J (mol °C) ⁻¹
SDS	17	7,9 ± 0,6	3,5 ± 0,1	-490
	25	8,1 ± 0,3	-0,4 ± 0,1	
	29	7,3 ± 0,3	-2,4 ± 0,1	
DAC	25	13,3 ± 1,0	1,5 ± 0,1	-----
	29	14,7 ± 0,3	-0,5 ± 0,1	
DTAB	17	14,6 ± 0,3	1,5 ± 0,1	-430
	25	14,4 ± 0,2	-2,0 ± 0,1	
	29	14,2 ± 0,1	-3,6 ± 0,1	
CTAB	29	0,8 ± 0,1	-10,2 ± 0,1	-----

Todos estes resultados estão de acordo com dados da literatura²¹ e em geral confirmam que os valores da CMC dos surfatantes SDS, DAC e DTAB não variam significativamente com a variação da temperatura, nessa faixa estudada.

As variações de entalpia para os processos de micelização são positivas, na menor temperatura, e tornam-se negativas ao se aumentar a temperatura, comportamento esse que pode ser observado através dos valores negativos da $\Delta_{mic}C_p$ que foram apresentados na mesma tabela.

A seguir será apresentado um gráfico que contém curvas da diluição dos surfatantes SDS, DTAB e DAC em água, a diferentes temperaturas.

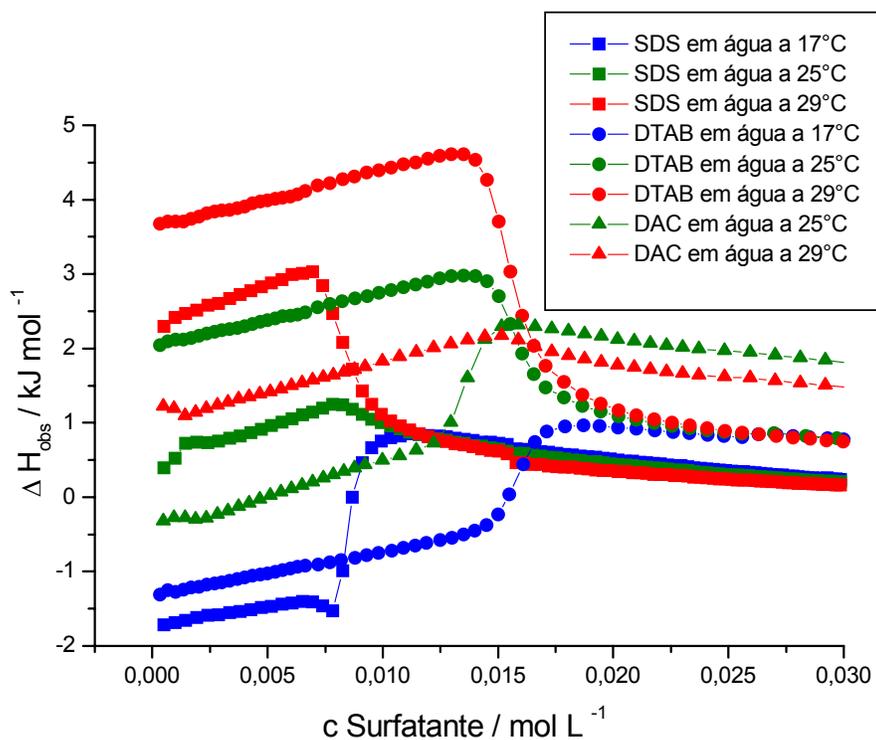


Figura 5: Diluições de soluções de SDS 2,0% (m/m), DTAB e DAC 5,0% (m/m) em água, a diferentes temperaturas.

Como pode ser observado, para o SDS, o valor da variação de entalpia relacionada ao processo de micelização do surfatante é positivo a 17°C, praticamente zero a 25°C e negativo a 29°C. Para o DTAB, o valor a 17°C é positivo, e a 25 e 29 °C são negativos, sendo que a 29°C é mais negativo do que a 25°C. Para o DAC, o valor a 25°C é positivo e a 29°C é pouco negativo. Desse modo, é possível observar a tendência dos valores da variação de entalpia de micelização desses três surfatantes passarem de positivos a

negativos, com o aumento da temperatura, o que pode ser observado através dos valores negativos da $\Delta_{mic}C_p$ apresentados na tabela 1.

Uma vez apresentada a técnica empregada, as informações que podem ser obtidas a partir desta, o significado destas informações, e alguns resultados comuns a todos os surfatantes empregados, a partir de agora, para simplificação, os resultados obtidos serão apresentados em sub-itens, de acordo com o surfatante utilizado.

4.1.2 Surfatante aniônico SDS

Com esse surfatante foram feitas medidas de titulação calorimétrica de soluções poliméricas nas concentrações 0,01, 0,1 e 1,0% (m/m) e nas temperaturas 17, 25 e 29°C.

4.1.2.1 Efeito da concentração da solução polimérica

Serão apresentados a seguir gráficos que contêm curvas referentes à titulação de soluções de SDS em soluções poliméricas de concentrações diferentes, a uma dada temperatura.

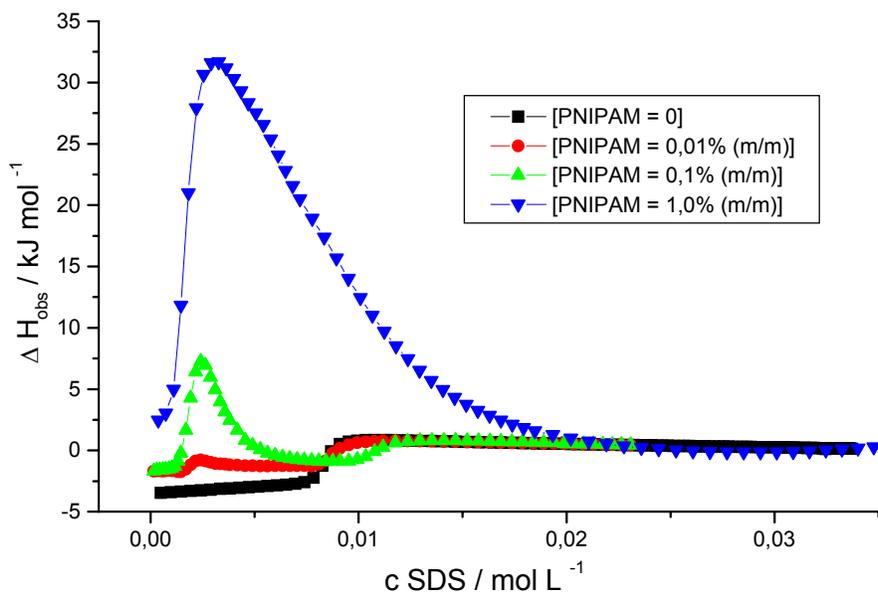


Figura 6a: Diluição de SDS 2,0% (m/m) em soluções poliméricas de concentrações diferentes, a 17°C.

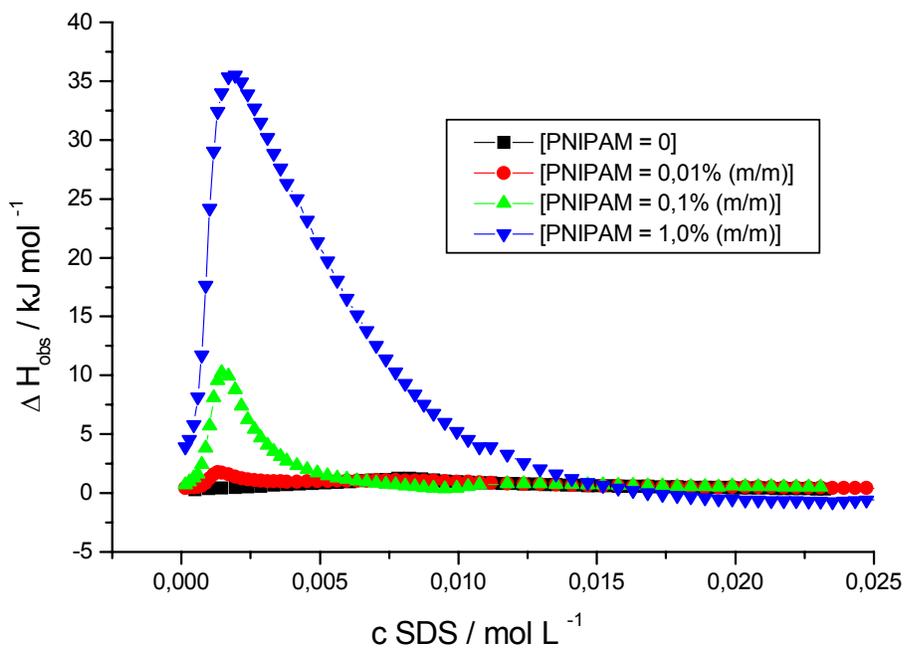


Figura 6b: Diluição de SDS 2,0% (m/m) em soluções poliméricas de concentrações diferentes, a 25°C.

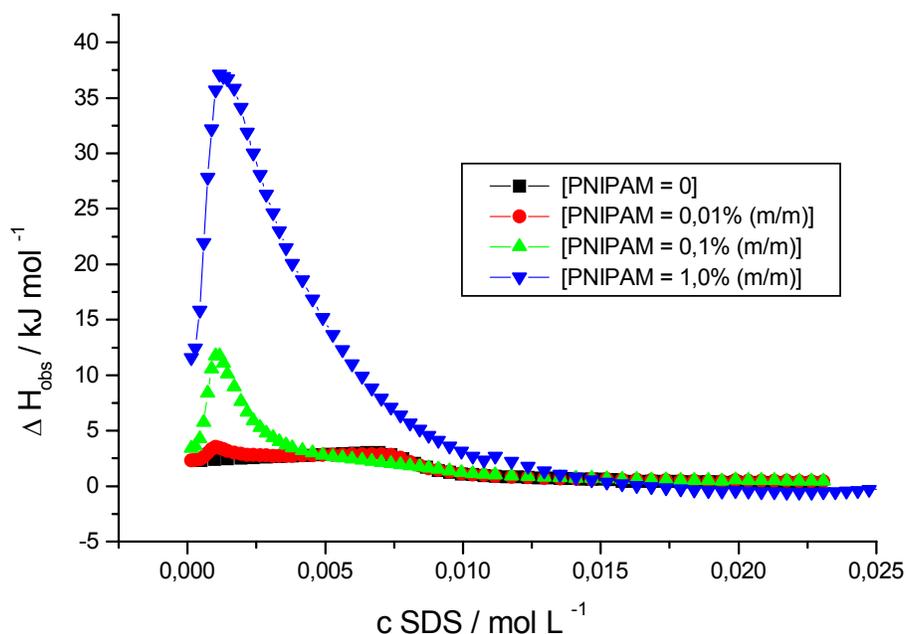


Figura 6c: Diluição de SDS 2,0% (m/m) em soluções poliméricas de concentrações diferentes, a 29°C.

Como pode ser observado nos gráficos das figuras 6a – c, os perfis das curvas permanecem o mesmo quando se aumenta a concentração do polímero, para uma mesma temperatura.

Porém, observa-se que a entalpia aumenta conforme se aumenta a concentração da solução polimérica.

Esse aumento de entalpia pode ser tanto devido ao aumento no número de moles de surfatante ligados à cadeia polimérica quanto ao aumento no valor de entalpia por mol de surfatante ligado.

Pode-se observar também que as áreas compreendidas entre as curvas de diluição do surfatante em água e na solução polimérica aumentam conforme se aumenta a concentração do polímero. Os valores dessas áreas foram calculados e serão apresentados mais à frente na tabela 2, que apresenta também os valores da CAC calculados para cada concentração e temperatura.

4.1.2.2 Efeito da temperatura

Devido ao fato do polímero utilizado apresentar comportamento LCST, com temperatura do ponto de turvação próxima da faixa de temperatura que foi estudada (medida para a amostra de polímero utilizado através da turvação da solução polimérica em aproximadamente 32°C), espera-se que esse polímero apresente mudanças evidentes no comportamento em solução aquosa com a variação da temperatura.

Como pode ser observado nas curvas da figura 12, apresentada mais à frente, a faixa de temperatura empregada nesse estudo antecede o pico endotérmico, que é referente à separação de fases da solução polimérica, e, desse modo, pode-se assegurar que os estudos são feitos com soluções de PNIPAM não - agregado.

A seguir serão apresentados curvas de ITC da adição de soluções de SDS em água e em soluções poliméricas de mesma concentração, a diferentes temperaturas.

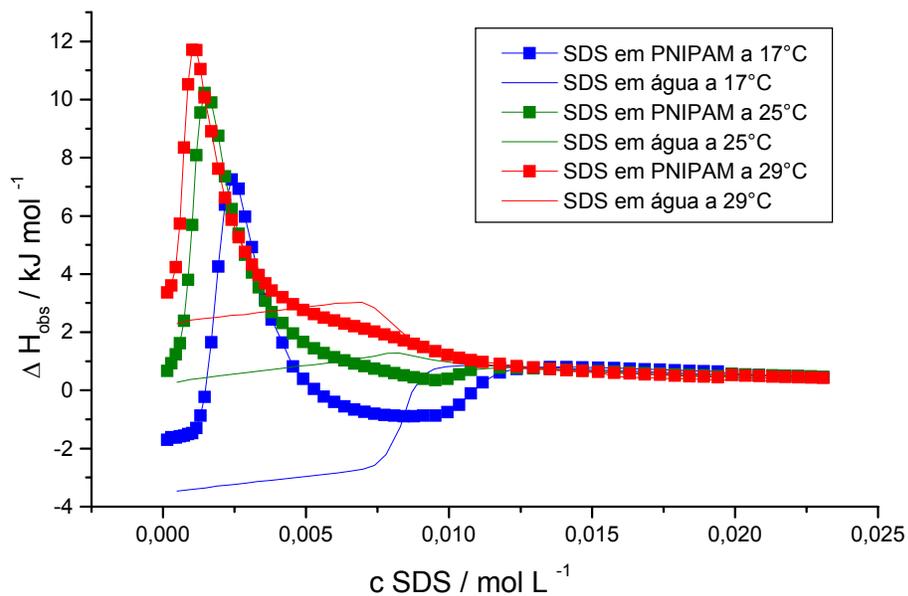


Figura 7a: Diluições de SDS 2,0% (m/m) em soluções poliméricas 0,1% (m/m) e em água, a diferentes temperaturas.

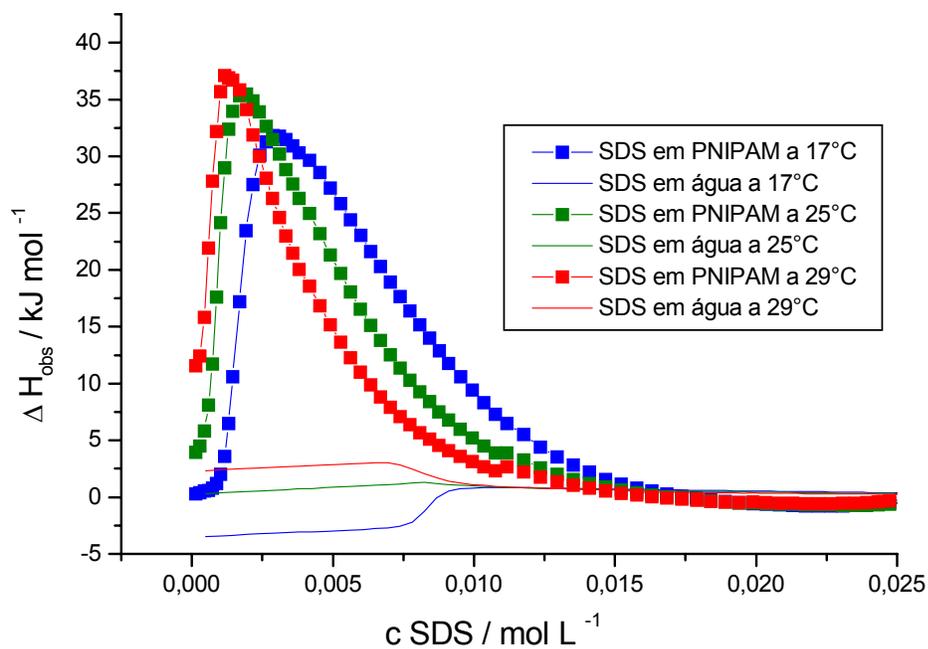


Figura 7b: Diluições de SDS 2,0% (m/m) em soluções poliméricas 1,0% (m/m) e em água, a diferentes temperaturas.

Como pode ser observado nas figuras 7a e 7b, os perfis das curvas permanecem os mesmos com o aumento da temperatura. As diferenças mais evidentes estão relacionadas aos valores de entalpia e ao início do pico endotérmico (CAC), que é observado em concentrações menores do surfatante, ao aumentar-se a temperatura.

Através das curvas das figuras 7a e 7b observa-se, que para cada temperatura, cada curva de titulação do surfatante na solução polimérica apresenta uma curva de diluição do surfatante em água diferente. Desse modo, a partir dessas curvas foram obtidos os parâmetros CAC e C_2 para cada temperatura, e a partir desses valores foi calculado o número de moles de surfatante ligados por número de moles de monômero: $(n_{surf.})_{lig} / n_{Monômero}$. Foi calculada também a variação de entalpia total referente à interação PNIPAM-SDS, e todos esses valores serão apresentados na tabela 2.

Tabela 2: parâmetros de interação para PNIPAM-SDS.

Conc. Pol. / % (m/m)	T / °C	CAC / mmol L ⁻¹	C ₂ / mmol L ⁻¹	$\frac{(n_{surf.})_{lig}}{n_{Monômero}}$ ^a	$\Delta_{int} H$ ^b / kJ mol ⁻¹
0,01	17	1,50 ± 0,20	-----	-----	-----
	25	0,69 ± 0,08	-----	-----	-----
	29	0,48 ± 0,04	-----	-----	-----
0,10	17	1,28 ± 0,10	13 ± 3	0,6 ± 0,4	2,3
	25	0,59 ± 0,01	12 ± 2	0,4 ± 0,2	1,4
	29	0,46 ± 0,06	9 ± 2	0,4 ± 0,1	1,5
1,00	17	1,10 ± 0,10	27 ± 3	0,3 ± 0,1	8,0
	25	0,61 ± 0,06	27 ± 4	0,3 ± 0,1	6,0
	29	0,35 ± 0,04	27 ± 4	0,3 ± 0,1	5,0

^a Número de moles de SDS ligados por mol de monômero NIPAM. Quantidade de SDS ligado calculado a partir de (C₂ – CMC). ^b Entalpia total de interação, expressa por mol de SDS. Essa variação de entalpia é calculada como a diferença entre as somas das entalpias de diluição do SDS na solução polimérica e em água, até a C₂.

Através da tabela 2 é possível observar que a CAC decresce com o aumento da temperatura, para soluções poliméricas de mesma concentração. Tal afirmação pode ser melhor visualizada através da figura 8.

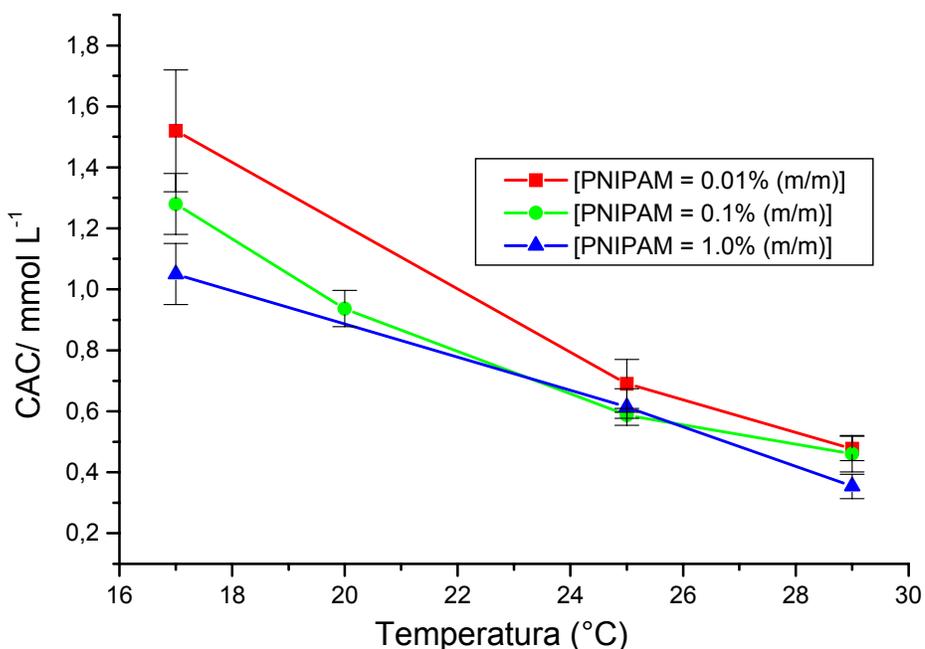


Figura 8: Variação nos valores da CAC para interação PNIPAM-SDS em função da temperatura.

4.1.3 Surfatantes catiônico DTAB, CTAB e DAC

No caso dos surfatantes catiônicos utilizou-se somente uma concentração da solução polimérica: 0,1% (m/m), uma vez que o estudo da influência da concentração da solução polimérica já foi feito para o SDS.

Para o DTAB as três temperaturas foram utilizadas: 17, 25 e 29°C. Para o CTAB utilizou-se apenas 29°C. Isso porque sabe-se que a temperatura do ponto Kraft do CTAB é aproximadamente 25°C (25,0³⁸ e 27,0³⁹ °C) e, desse modo, para garantir que não haveria precipitação do surfatante optou-se somente pela temperatura mais elevada. Levando-se em consideração o ponto

Kraft de DAC (23,0 ³¹ °C), fizeram-se medidas somente nas temperaturas mais elevadas (25 e 29°C).

Os resultados demonstram que as curvas calorimétricas obtidas utilizando os surfatantes catiônicos assemelham-se às obtidas utilizando o SDS, em relação ao perfil da curva, e as mesmas informações podem ser obtidas.

4.1.3.1 DTAB (brometo de dodeciltrimetilamônio)

A figura 9 mostra curvas da diluição de soluções do surfatante DTAB em soluções de PNIPAM 0,1% (m/m) e em água, a diferentes temperaturas.

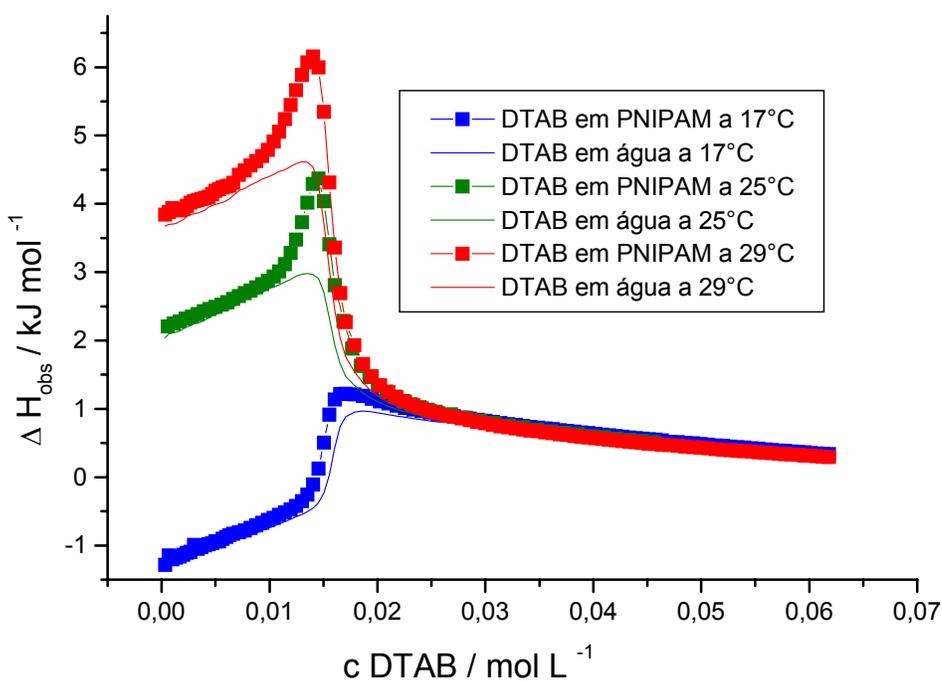


Figura 9: Diluições de DTAB 5,0% (m/m) em soluções de PNIPAM 0,1% (m/m) e em água, a diferentes temperaturas.

É possível observar, através da figura 9, que a 17°C a curva de diluição do DTAB na solução polimérica praticamente se sobrepõe à curva de diluição do DTAB em água. Aumentando-se a temperatura, a diferença entre essas curvas aumenta, e pode-se observar, a partir de 25°C, o aparecimento de um pico endotérmico na curva de titulação do DTAB na solução polimérica, relativo à desidratação da cadeia do polímero devido a interação polímero-surfatante, como já foi comentando anteriormente.

4.1.3.2 CTAB (brometo de cetiltrimetilamônio)

A figura 10 mostra curvas de diluição de soluções do surfatante CTAB na solução de PNIPAM 0,1% (m/m) e em água, a 29°C.

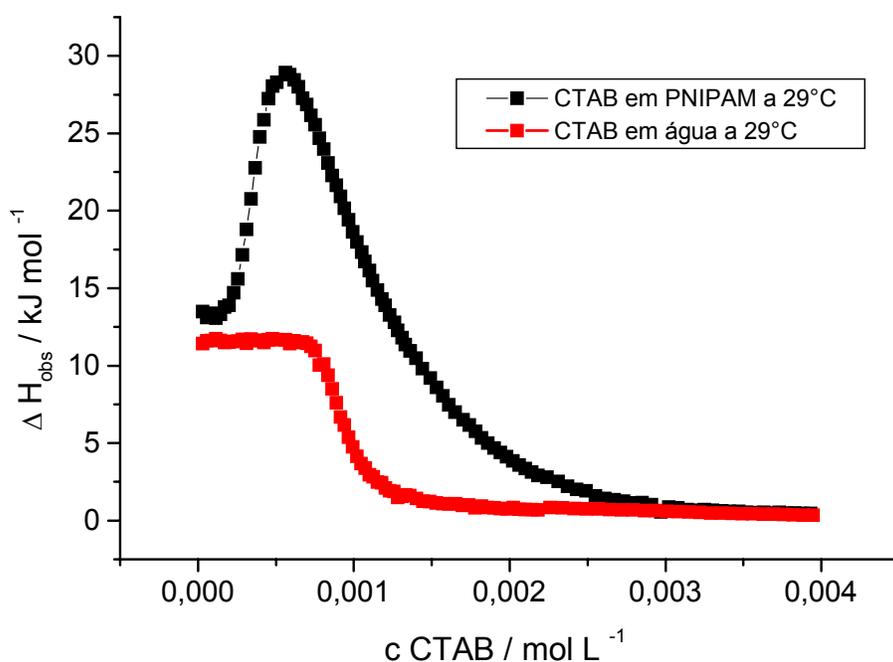


Figura 10: Diluições de CTAB 0,5% (m/m) em solução de PNIPAM 0,1% (m/m) e em água, a 29°C.

É possível observar na figura 10 que há diferença significativa entre as curvas de diluição do surfatante no polímero e em água, a 29°C, através dos valores das variações de entalpia observadas para as diluições do CTAB na solução polimérica e em água. Há uma mudança brusca nos valores de entalpia da curva de diluição do CTAB na solução polimérica em concentração muito pequena de CTAB, e essa mudança de entalpia é observada na curva de diluição do CTAB em água em concentrações bem mais elevadas. Desse modo, pode-se dizer que a CAC é menor do que a CMC e isso é indício de interação polímero-surfatante.

Observa-se também a presença de um pico endotérmico na curva de diluição do CTAB na solução polimérica e o mesmo não é observado na curva de diluição do CTAB em água, o que é mais um indício da existência de interação PNIPAM-CTAB.

4.1.3.3 DAC (cloreto de dodecilamônio)

A figura 11 mostra curvas da diluição de soluções de DAC em soluções de PNIPAM 0,1% (m/m) e em água, nas temperaturas de 25 e 29°C.

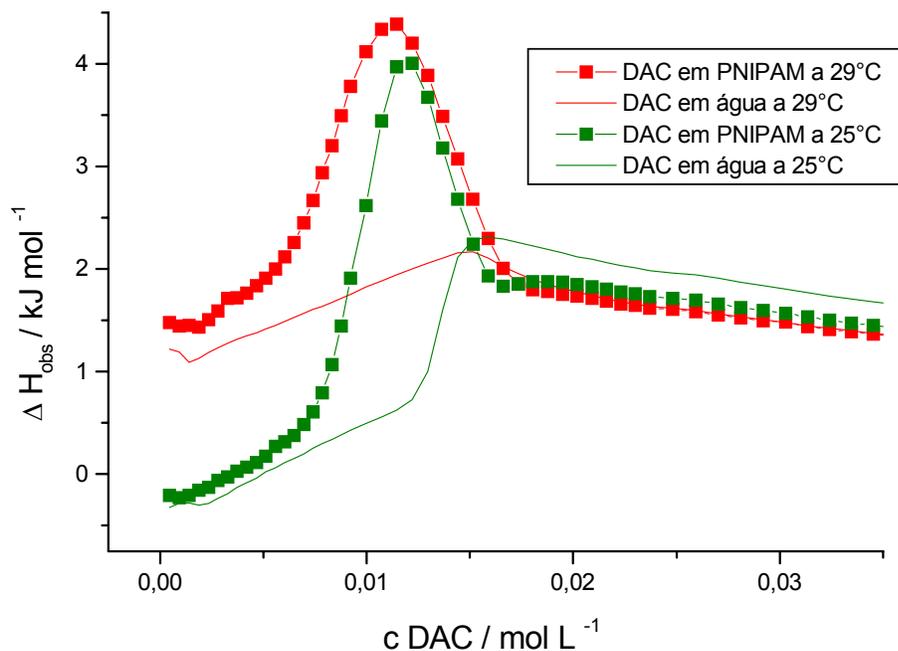


Figura 11: Diluições de DAC 5,0% (m/m) em soluções de PNIPAM 0,1% (m/m) e em água, a 25 e a 29°C.

Como podem ser observados na figura 11, os perfis das curvas permanecem o mesmo com o aumento da temperatura e, nas duas temperaturas utilizadas, há diferença entre as curvas de diluição do DAC na solução polimérica e em água. Pode-se observar nas curvas de diluição do DAC na solução polimérica a 25 e a 29°C a existência de um pico endotérmico, e o mesmo não é observado nas curvas de diluição do DAC em água. Como já foi dito anteriormente, a presença desse pico é referente à desidratação da cadeia do polímero devido à interação polímero–surfatante.

4.2 Estudos utilizando HSDSC

Utilizando-se esta técnica fez-se medidas com soluções poliméricas de concentrações 0,1 e 1,0% (m/m) (curvas apresentadas na figura 12) e da influência da adição de diferentes concentrações do surfatante SDS em soluções de PNIPAM 0,1% (m/m).

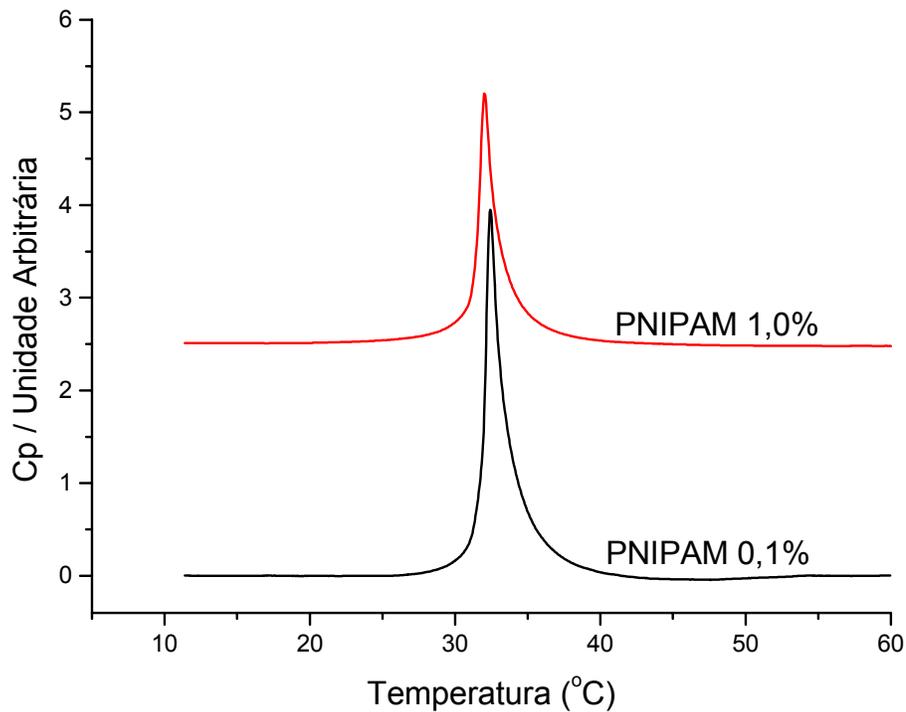


Figura 12: Curvas de DSC para soluções de PNIPAM 0,1 e 1,0 % (m/m).

As informações mais importantes que podem ser obtidas da figura 12 estão apresentadas na tabela 3.

Tabela 3: informações obtidas a partir das curvas de DSC para soluções de PNIPAM 0,1 e 1,0%.

Concentração / % (m/m)	ΔH / kJ (mol PNIPAM) ⁻¹	T _m / (°C)	$\Delta T_{1/2}$ / (°C)	T _o / (°C)
0,1	8,4 ± 0,4	32,42 ± 0,02	1,26 ± 0,07	28,1 ± 0,1
1,0	5,6 ± 0,3	32,00 ± 0,01	1,22 ± 0,01	27,0 ± 1,2

* foram feitos dois experimentos para cada concentração.

Os resultados obtidos para soluções de PNIPAM 0,1 e 1,0% (m/m) indicam que, com o aumento da concentração da solução polimérica, o perfil da curva e as temperaturas relacionadas à transição praticamente não se alteram. No entanto, os valores das variações de entalpia referentes à transição diminuem de 8,4 para 5,6 kJ (mol de PNIPAM)⁻¹, quando se aumenta a concentração da solução de PNIPAM de 0,1 para 1,0% (m/m).

Os resultados obtidos, ao se adicionar diferentes concentrações de SDS em soluções de PNIPAM 0,1% (m/m), serão apresentados a seguir.

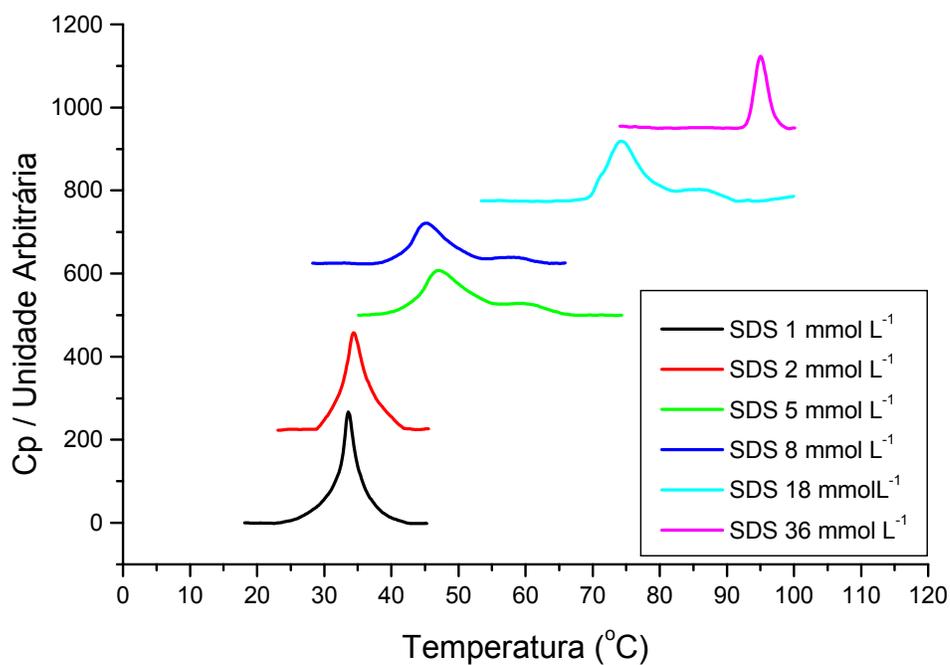


Figura 13: Curvas de DSC obtidas ao se adicionar concentrações diferentes do surfatante SDS a soluções de PNIPAM 0,1% (m/m).

A tabela 4 reúne as informações mais importantes obtidas a partir da figura 13.

Tabela 4: informações obtidas a partir das curvas de DSC apresentadas na figura 13.

Experimento *	$\Delta H /$ kJ (mol PNIPAM) ⁻¹	T _m		$\Delta T_{1/2}$	
		(°C)		(°C)	
SDS 1 mmol L ⁻¹	4,8	33,6		2,6	
SDS 2 mmol L ⁻¹	4,5	34,5		3,6	
SDS 5 mmol L ⁻¹	4,2	47,0	60,9 **	7,0	4,5 **
SDS 8 mmol L ⁻¹	3,2	45,2	58,7 **	5,9	5,1 **
SDS 18 mmol L ⁻¹	4,7	74,5	87,1 **	6,0	5,4 **
SDS 36 mmol L ⁻¹	1,8	94,8		2,2	

* Experimentos feitos com soluções de PNIPAM 0,1% (m/m) + massa de SDS tal que a concentração final de SDS seja a indicada na primeira coluna da tabela.

** Valores da T_m e da $\Delta T_{1/2}$ relacionados ao segundo pico.

Ao aumentar a concentração de SDS presente em soluções de PNIPAM 0,1% (m/m) observa-se que o perfil da curva, os valores das variações de entalpia de transição e as temperaturas referentes ao processo se alteram. Ao se adicionar SDS nas soluções de PNIPAM, tal que as concentrações finais de SDS sejam 1,0 e 2,0 mmol L⁻¹, os perfis das curvas se assemelham muito ao da curva referente somente à solução de PNIPAM 0,1% (m/m), porém, se observa que a transição ocorre em temperaturas mais elevadas (valores maiores de T_m) e que o pico se torna mais largo (valores maiores de $\Delta T_{1/2}$).

Conforme se aumenta ainda mais a concentração de SDS presente na solução de PNIPAM observa-se que o perfil da curva se altera, e que a partir de 5mmol L⁻¹ de SDS o perfil é distinto do da curva referente somente à solução de PNIPAM 0,1% (m/m). Nas concentrações de 5, 8 e 18 mmol L⁻¹ é possível observar que os picos se tornam ainda mais largos (o que pode ser

observado através dos valores grandes da $\Delta T_{1/2}$) e o aparecimento de um segundo pico, com altura menor e largo (valores da $\Delta T_{1/2}$ apresentados na tabela 4) e em maiores temperaturas (maiores valores de T_m , apresentados na tabela 4). Na concentração de SDS igual a 36 mmol L^{-1} o pico volta a tornar-se mais estreito e alto, assemelhando-se novamente ao pico referente somente à solução de PNIPAM 0,1%.

Em relação à temperatura em que ocorre a separação de fases do polímero (T_m), conforme se aumenta a concentração de SDS na solução de PNIPAM 0,1%, a temperatura também aumenta, chegando a $94,8^\circ\text{C}$ quando a concentração de SDS é igual a 36 mmol L^{-1} . Schild e Tirrel ¹⁹ já tinham observado que ao se aumentar a concentração de SDS até 18 mmol L^{-1} a temperatura de separação de fases do polímero chega a 90°C , o que está de acordo com os resultados obtidos nesse estudo.

5. DISCUSSÃO

5.1 Estudos utilizando titulação calorimétrica isotérmica (ITC)

5.1.1 Micelização dos surfatantes em água

Foi observado, na tabela 1, que os valores da CMC de SDS, DAC e DTAB não variam significativamente com o aumento da temperatura, na faixa utilizada. Tal observação sugere que a tendência à formação de micelas mantém-se praticamente constante nas três temperaturas empregadas.

Em relação às variações de entalpia relacionadas ao processo de micelização (figura 5), observou-se que os valores passam de positivos para negativos conforme se aumenta a temperatura ($\Delta_{\text{mic}}C_p < 0$). Para a explicação desse comportamento serão utilizados dados obtidos para $C_{14}\text{TAB}$ ^{40, 41}, que

foi estudado em uma grande faixa de temperatura. Desse modo, assume-se que os surfatantes se comportam do mesmo modo em solução.

Para entender esse comportamento é necessário, primeiramente, saber quais são os processos envolvidos na micelização. Sabe-se que são dois os processos, a transferência das cadeias de hidrocarboneto da água para o interior da micela, e a repulsão dos grupos polares devido à proximidade dos mesmos na superfície da micela. Desse modo, a energia livre do processo de micelização pode ser expressa como:

$$RT \ln(CMC) = \Delta G(HC) + \Delta G(GP) \quad (2)$$

Em que $RT \ln(CMC)$ é a energia livre total de micelização, $\Delta G(HC)$ é a energia livre de transferência das cadeias de hidrocarboneto da água para o interior da micela, e $\Delta G(GP)$ é a energia livre relacionada às repulsões dos grupos polares.

Para o estudo do processo de micelização utilizaram-se os dados obtidos para o surfatante $C_{14}TAB$ em água, na faixa de temperatura de 25 a 160°C. Ao se utilizar este surfatante nesta ampla faixa de temperatura percebe-se que, com o aumento da temperatura, a estrutura da água se altera tornando um solvente melhor para a cadeia do surfatante. Esse fenômeno pode ser observado através dos valores da CMC obtidos, que aumentam em praticamente oito vezes ao se aumentar a temperatura de 25 a 160°C.

Analisando-se os valores de ΔG° , ΔH° e ΔS° , para a transferência de um mol da cadeia de hidrocarboneto da água para o interior da micela, observa-se que os valores da variação de energia livre, ao se aumentar a temperatura, são

praticamente constantes, enquanto que os valores das variações de entalpia e entropia decrescem com o aumento da temperatura.

Em temperaturas elevadas, o valor grande e negativo da variação de entropia reflete a ordenação associada à transferência da cadeia de hidrocarboneto da água para o interior da micela e ao mesmo tempo orientando o grupo polar para a interface da água.

Desse modo, pode-se dizer que em temperaturas elevadas a micelização é direcionada totalmente pelas mudanças na entalpia ($\Delta_{mic}C_p < 0$), e por isso que se observam valores grandes e negativos em temperaturas altas.

No caso da figura 5, e dos valores apresentados a tabela 1, é possível observar a tendência à diminuição da entalpia referentes ao processo de micelização com o aumento da temperatura, mas não foi observada grande mudança nos valores devido ao fato de se ter utilizado uma faixa estreita de temperatura. A explicação para esse comportamento é a mesma apresentada acima.

5.1.2 Interação do surfatante aniônico SDS com PNIPAM

5.1.2.1 Efeito da concentração da solução polimérica

Como pode ser observado na tabela 2, a área entre as curvas de diluição do surfatante na solução polimérica e em água aumenta, conforme se aumenta a concentração do polímero.

Esse aumento da área se deve à variação da entalpia, que é maior nas curvas que correspondem às diluições feitas em concentrações poliméricas maiores.

O aumento na entalpia pode ser tanto devido ao aumento no número de moles de surfatante que interagem com a cadeia polimérica quando se

aumenta a concentração, quanto devido ao aumento da entalpia por mol de SDS que interage com PNIPAM.

Considerando o processo de interação polímero-surfatante, se um maior número de mol de polímero está disponível em solução, maior deve ser o número de mol de surfatante que interagirá, e, desse modo, maior será a fração de SDS ligada. No entanto, através dos experimentos feitos, não é possível saber se o aumento nos valores das variações de entalpia é devido somente ao aumento na fração da SDS que interage com a cadeia polimérica, ou se os valores da variação de entalpia por mol de SDS que interagem também estão mudando.

A tabela 2 apresenta também os valores da CAC obtidos para medidas feitas a uma mesma temperatura e diferentes concentrações do polímero. Observa-se que esses valores são praticamente constantes e, desse modo, pode-se dizer que a CAC é independente da concentração do polímero, nessa faixa utilizada. Essa afirmação está de acordo com dados da literatura²⁹ e confirma que a CAC reflete a intensidade de interação e não a quantidade de SDS e/ou polímero ligados.

5.1.2.2 Efeito da temperatura

Como pode ser observado na tabela 2 e na figura 8, a CAC diminui com o aumento da temperatura, para soluções poliméricas de mesma concentração. Essa diminuição da CAC com o aumento da temperatura pode ser explicada através da mudança na hidratação da cadeia polimérica. Como o polímero utilizado apresenta comportamento LCST e temperatura de separação de fases

em torno de 32°C, na faixa de temperatura utilizada (17 - 29°C) a interação da cadeia polimérica com moléculas de água se torna menos favorável, alterando a CAC. Conforme se aumenta a temperatura, a competição entre moléculas de água e de SDS para interação com a cadeia polimérica se torna mais favorecida para moléculas de SDS. Desse modo, o aumento da temperatura faz com que o surfatante interaja com a cadeia polimérica mais intensamente do que a água, e agregados de surfatante serão formados ao redor da cadeia polimérica em menores concentrações de surfatante. Portanto, a interação polímero–surfatante será favorecida com o aumento da temperatura e a CAC diminuirá, uma vez que a CAC reflete a intensidade desta interação.

Outra informação importante que se pode obter da tabela 2 refere-se ao valor da variação total de entalpia da interação PNIPAM–SDS ($\Delta_{int}H$). Como pode ser observado, os valores da variação de entalpia decresce com o aumento da temperatura.

Tal observação pode também ser explicada devido ao fato da interação H₂O/PNIPAM tornar-se menos favorável ao se aumentar a temperatura. Nas temperaturas mais baixas, é mais favorável energeticamente (energia de Gibbs) a interação entre moléculas de água e a cadeia polimérica do que quando se aproxima da temperatura de separação de fases do polímero. Desse modo, nas temperaturas mais baixas, para haver interação polímero-surfatante, mais energia (H) será requerida no afastamento das moléculas de água que estão solvatando a cadeia. Já nas temperaturas mais elevadas é mais favorável energeticamente (energia de Gibbs) a interação entre moléculas de SDS do que de água com a cadeia polimérica, visto que se aproxima da temperatura de separação de fases do polímero e por isso menos energia (H) será requerida no afastamento das moléculas de água para tal interação.

Mais uma informação que se pode obter da tabela 2 diz respeito ao $(n_{SDS})_{lig}/n_{Monômero}$. O modo como se calculou esse valor foi apresentado anteriormente no item 3.1, equação (1).

Para a obtenção da C_2 já foi comentado no mesmo item acima que, para as curvas referentes à diluição de soluções de SDS em solução de PNIPAM 0,1% (m/m) e em água, a 17°C (figura 4), há a possibilidade da existência de dois valores aceitáveis para a segunda concentração crítica, ou concentração de saturação. Desse modo, seria mais correto apresentar nesse caso os resultados da C_2 e do $(n_{SDS})_{lig}/n_{Monômero}$ como sendo uma faixa. No entanto, como esse foi o único caso em que se observaram indícios da presença dessas duas concentrações, para ficar mais clara a apresentação dos resultados, esses não serão apresentados como sendo uma faixa, mas sim como um valor e a incerteza existente neste valor, como para o caso das outras temperaturas e concentrações.

Os demais resultados apresentam uma incerteza no valor da C_2 , pois essa concentração será determinada como sendo a concentração em que as duas curvas, de diluição do surfatante na solução polimérica e em água, se sobrepõem. No entanto, não existe uma concentração exata em que as duas curvas se sobrepõem, mas sim regiões de concentrações em que este comportamento é observado.

Para as curvas que representam a diluição de SDS em solução de PNIPAM 0,01% (m/m), e em água, é difícil de se obter o valor da segunda concentração crítica ou concentração de saturação. Há essa dificuldade devido ao fato das curvas de diluição do SDS na solução polimérica 0,01 % (m/m) e em água apresentarem o mesmo comportamento desde concentrações baixas

do surfatante (concentrações menores que a CMC). Como para os cálculos do $(n_{SDS})_{lig}/n_{Monômero}$ e da variação de entalpia de interação, há a necessidade de se saber o valor da C_2 , estes valores não foram calculados neste caso.

De maneira geral pode-se dizer que para soluções de PNIPAM 0,1% (m/m) o $(n_{SDS})_{lig}/n_{Monômero}$ é maior a 17°C do que a 29°C, e que este valor é maior em soluções de PNIPAM 0,1% (m/m) do que em 1,0% (m/m).

A primeira observação pode ser explicada pelo fato de que, quando se aumenta a temperatura, aproxima-se da temperatura de separação de fases do polímero, e, desse modo, a cadeia deve estar mais compactada e aceitar menor número de moléculas de SDS.

A segunda observação pode ser explicada pelo fato de que, ao se aumentar a concentração da solução polimérica, há o aparecimento de mais interações polímero-polímero, e, desse modo, um menor número de moléculas de surfatante interagem com a cadeia polimérica.

5.1.3 Interações dos surfatantes catiônicos DTAB, CTAB e DAC com PNIPAM

A tabela 5 reúne as informações mais importantes que podem ser obtidas a partir das curvas de diluição dos surfatantes catiônicos em soluções poliméricas de concentração 0,1% (m/m) e em água, a diferentes temperaturas (figuras 9 a 11).

Tabela 5: parâmetros de interação PNIPAM – surfatantes catiônicos.

Surfatante	T / °C	CAC / mmol L ⁻¹	C ₂ / mmol L ⁻¹	$\frac{(n_{surf.})_{lig}^a}{n_{Monômero}}$	$\Delta_{int}H^b /$ kJ mol ⁻¹
DTAB	17	13,8 ± 0,1	-----	-----	0,2
	25	11,4 ± 0,3	-----	-----	0,3
	29	9,7 ± 0,4	-----	-----	0,4
CTAB	29	0,23 ± 0,02	3 ± 1	0,3 ± 0,1	7,0
DAC	25	7,6 ± 0,7	22 ± 2	0,6 ± 0,3	0,7
	29	6,1 ± 0,8	19 ± 2	0,8 ± 0,3	0,8

^a Número de moles de surf. ligados por mol de monômero NIPAM. Quantidade de surf. ligado calculado a partir de (C₂ – CMC). ^b Entalpia total de interação, expressa por mol de surf. Essa variação de entalpia é calculada como a diferença entre as somas das entalpias de diluição do surf. na solução polimérica e em água, até a C₂.

5.1.3.1 Interação PNIPAM-DTAB (brometo de dodeciltrimetilamônio)

Através da figura 9 e da tabela 5 é possível observar que a 17°C praticamente não há interação PNIPAM–DTAB. Essa afirmação pode ser feita baseando-se nas curvas de diluição do DTAB na solução polimérica e em água nesta temperatura, que praticamente se sobrepõem, e no valor da CAC, que é próximo do da CMC desse surfatante nesta temperatura (14,6, vide tabela 1).

Ao aumentar a temperatura, nota-se a partir de 25 °C, que as curvas de diluição do DTAB na solução de PNIPAM e em água tornam-se distintas, e que a diferença entre os valores da CAC e da CMC aumenta.

Observa-se na tabela 5 que a CAC do DTAB decresce com o aumento da temperatura. Esse comportamento já foi observado para o SDS e demonstra que, ao aumentar a temperatura, a interação é mais favorável energeticamente entre moléculas de surfatante e a cadeia polimérica do que entre moléculas de água e a cadeia polimérica.

Na tabela 5 não foram apresentados os valores da C_2 nem do $(n_{surf.})_{lig}/n_{Monômero}$ para o DTAB e soluções de PNIPAM 0,1% (m/m) nas três temperaturas empregadas. Isso se deve ao mesmo motivo apresentado anteriormente, no item 4.1.2.2, para o SDS e soluções de PNIPAM 0,01% (m/m), ou seja, pelo fato das curvas de diluições do DTAB na solução polimérica e em água apresentarem o mesmo comportamento desde concentrações pequenas de DTAB. No entanto, neste caso calculou-se os valores das variações de entalpia ($\Delta_{int}H$) referentes à interação PNIPAM–DTAB. Para fazer esses cálculos, mesmo as curvas de diluições do DTAB na solução polimérica e em água tendo o mesmo comportamento desde

concentrações pequenas de DTAB, somaram-se os valores de entalpia das curvas referentes às duas diluições até a região de concentração em que a variação de entalpia entre as curvas era muito pequena, e, desse modo, a concentração escolhida não iria interferir ao calcular-se a diferença na soma dos valores de entalpia.

Em relação aos valores da variação de entalpia de interação PNIPAM–DTAB ($\Delta_{\text{int}}H$), observa-se que aumentam de 0,2 para 0,4 kJ mol DTAB⁻¹ quando se aumenta a temperatura de 17 para 29°C. Ao utilizar o surfatante SDS o comportamento inverso foi observado, ou seja, diminuição de $\Delta_{\text{int}}H$ com o aumento da temperatura. Atribuiu-se essa diminuição na entalpia ao fato de que, com o aumento da temperatura, torna-se mais favorável energeticamente (energia de Gibbs) a interação da cadeia polimérica com moléculas de SDS do que a interação entre moléculas de água e a cadeia polimérica, e, desse modo, menor energia (H) ser requerida no afastamento das moléculas de água para tal interação.

5.1.3.2 Interação PNIPAM-CTAB

Através da figura 10 e das tabelas 1 e 5 é possível observar que as curvas de diluição do CTAB na solução polimérica (curva preta) e em água (curva vermelha) são bem distintas e que o valor da CAC obtida ao se utilizar CTAB e solução de PNIPAM 0,1% (m/m) a 29°C é aproximadamente quatro vezes menor do que o valor da CMC desse mesmo surfatante à mesma temperatura. Desse modo, é possível afirmar que o surfatante CTAB interage com PNIPAM nesta temperatura.

5.1.3.3 Interação PNIPAM-DAC (cloreto de dodecilamônio)

Através da figura 11 e das tabelas 1 e 5 é possível observar que nas temperaturas utilizadas, 25 e 29°C, as curvas de diluição do DAC na solução de PNIPAM 0,1% (m/m) e em água são distintas, e que a CAC é menor do que a CMC. A diferença entre os valores da CAC e da CMC aumenta conforme se aumenta a temperatura, e por isso podemos dizer que a intensidade de interação aumenta com a temperatura.

Na tabela 5 pode-se observar também que a CAC diminui com a temperatura, mesmo comportamento observado para SDS e DTAB, e que já foi discutido anteriormente.

Os valores do $(n_{DAC})_{lig} / n_{Monômero}$ foram calculados e estão apresentados na tabela 5, porém levando-se em consideração as incertezas que os valores apresentam, nenhuma afirmação pode ser feita em relação ao efeito da temperatura no comportamento observado.

Os valores de $\Delta_{int}H$ de PNIPAM–DAC foram calculados e estão apresentados na tabela 5. Os valores aumentam de 0,7 para 0,8 kJ mol DAC⁻¹ ao aumentar-se a temperatura de 25 para 29°C. No entanto, nada se pode afirmar em relação a esses valores, uma vez que são muito próximos.

5.1.4 Comparação entre os surfatantes aniônico e catiônicos

A melhor maneira para se comparar os resultados obtidos ao se utilizar surfatantes de natureza diferente é comparar valores que indiquem a intensidade de interação de uma determinada solução polimérica ao se utilizar surfatantes diferentes.

Sabe-se que CAC é um indicativo da intensidade de interação, mas somente para os casos em que os valores da CMC dos diferentes surfatantes são próximos. Não se pode utilizar os valores da CAC como medidas da intensidade de interação, a não ser que seja para se comparar valores obtidos ao se utilizar o mesmo surfatante em uma faixa estreita de temperatura (como foi feito ao se comparar a intensidade de interação PNIPAM -SDS nas três temperaturas empregadas, no item 4.1.2.2). Como, nesse caso, estamos comparando surfatantes diferentes, não se pode afirmar que as diferenças observadas nos valores da CAC se devem a intensidades de interação diferentes.

Para se comparar a intensidade de interação de um polímero com surfatantes diferentes, pode-se comparar os valores das variações de energia de Gibbs para interação polímero-surfatante. Sabe-se que valores positivos das variações de energia de Gibbs indicam processos não-espontâneos, enquanto que valores negativos indicam processos espontâneos. Desse modo, quanto mais negativo for o valor da variação de energia de Gibbs obtida, mais favorecida será a formação do complexo polímero-surfatante, e desse modo a interação será mais intensa.

As variações das energias de Gibbs para os processos de micelização do surfatante na ausência do polímero e de formação de agregados polímero–surfatante podem ser expressas como ⁴²:

$$\Delta G_{mic} = RT \ln(CMC) \quad (3)$$

Em que *mic* refere-se ao processo de micelização.

$$\Delta G_{agg} = RT \ln(CAC) \quad (4)$$

Em que *agg* refere-se à formação de agregados polímero–surfatante.

A energia de Gibbs referente à interação polímero–surfatante pode ser então calculada como:

$$\Delta G_{ps} = \Delta G_{agg} - \Delta G_{mic} = RT \ln\left(\frac{CAC}{CMC}\right) \quad (5)$$

Em que *ps* refere-se à interação polímero–surfatante.

Fazendo-se o cálculo da ΔG_{ps} ao se utilizar soluções de PNIPAM 0,1% (m/m), temperatura de 29°C, e os surfatantes SDS, CTAB, DAC e DTAB, obtém-se os seguintes valores: -6,9, -3,1, -2,2 e -1,0 kJ mol⁻¹, respectivamente. Esses valores sugerem a seguinte seqüência para a intensidade de interação PNIPAM 0,1% (m/m)–surfatante, a 29°C: SDS > CTAB > DAC > DTAB.

Comparando-se os valores das variações de energia de Gibbs calculados ao se utilizar o surfatante aniônico SDS e os surfatantes catiônicos observa-se que o SDS é o que apresenta o valor mais negativo, e desse modo, é o surfatante que interage mais intensamente com a solução de PNIPAM 0,1% (m/m), a 29°C.

Sabe-se que os surfatantes aniônicos interagem mais intensamente com polímeros não-iônicos do que os surfatantes catiônicos. Essa diferença foi atribuída ao impedimento estérico causado pelo volumoso grupo trimetilamônio presente na maioria dos surfatantes catiônicos²⁵.

A diferença observada nos valores das variações de energia de Gibbs obtidos ao se utilizar os surfatantes SDS (-6,9 kJ mol⁻¹) e DTAB (-1,0 kJmol⁻¹) deve ser atribuída ao volumoso grupo trimetilamônio presente no DTAB, uma vez que esses surfatantes apresentam a mesma cadeia carbônica e diferem somente em relação ao grupo polar. No entanto, o surfatante DAC, que apresenta a mesma cadeia e o grupo polar amônio ao invés do trimetilamônio apresenta valor de variação de energia de Gibbs bem menor do que o do SDS (-2,2 kJ mol⁻¹). Nesse caso, não se pode atribuir essa diferença observada ao volume do grupo polar, e com essa observação pode-se concluir que não é somente o volume do grupo polar que interfere na interação polímero-surfatante, mas sim que devem existir outros fatores que contribuem para essa interação, e que devem ser responsáveis pela intensidade de interação PNIPAM-DAC ser menor que a PNIPAM-SDS.

Considerando os valores da variação de entalpia de interação para soluções do polímero PNIPAM com concentração 0,1% (m/m), temperatura de 29°C e todos os surfatantes empregados, o CTAB é o que apresenta maior variação de entalpia, seguido com valores menores, pelo SDS, DAC e DTAB,

respectivamente. Observa-se que os valores de variação de entalpia geralmente decrescem com o aumento da temperatura.

Essas diferenças observadas nos valores das variações de entalpia de interação obtidos ao se utilizar esses surfatantes são governadas diferentemente do que às variações nos valores da energia de interação. São medidas da capacidade do polímero em nuclear agregados de surfatante ao redor da sua cadeia e desse modo das variações de entalpia necessárias para causar a desidratação da cadeia de PNIPAM. Ou seja, para que haja o afastamento de moléculas de água que estão solvatando a cadeia polimérica, para que seja possível a interação das moléculas de surfatante com a cadeia polimérica. A desidratação do polímero reflete o modo pelo qual as cadeias do polímero interagem com os agregados de surfatante, e não a intensidade de interação.

5.1.5 Comparação entre os surfatantes catiônicos DTAB e DAC

Comparando-se os valores das variações de energia de Gibbs obtidas ao se utilizar os surfatantes catiônicos DTAB ($-1,0 \text{ kJ mol}^{-1}$) e DAC ($-2,2 \text{ kJ mol}^{-1}$), observa-se que o DAC é o que possui valor mais negativo da variação de energia de Gibbs, e desse modo deve interagir mais intensamente com solução de PNIPAM 0,1% (m/m), a 29°C . Como já foi comentado anteriormente, os dois surfatantes possuem doze átomos de carbono na cadeia e grupo polar catiônico, porém sendo o grupo polar do DTAB o trimetilamônio, enquanto que o do DAC é o amônio. Desse modo, a diferença existente entre esses dois surfatantes é somente em relação ao grupo polar, que no primeiro apresenta

três grupos metil ligados ao nitrogênio, enquanto que no segundo possui três hidrogênios ligados ao nitrogênio, e apresenta, desse modo, menor volume.

Essa observação confirma que o volume do grupo polar do surfatante interfere na interação polímero–surfatante e está de acordo com estudos feitos anteriormente³¹.

Seria melhor, para efeito de comparação, se o brometo de dodecilamônio fosse usado no lugar do cloreto de dodecilamônio, o que não foi possível devido ao elevado ponto Kraft do brometo de dodecilamônio. Este surfatante foi sintetizado, e tentou-se preparar soluções aquosas, variando-se a concentração em até dez vezes o valor, porém este surfatante não se dissolveu em nenhuma das soluções até temperaturas próximas da temperatura de ebulição da água.

Apesar de se saber que o cloreto interage menos intensamente do que o brometo com surfatantes catiônicos, a diferença observada nos valores da energia de Gibbs é grande para ser atribuída somente à diferença de interação entre esses contra-íons.

4.1.6 Comparação entre os surfatantes DTAB e CTAB

Comparando-se os valores das variações de energia de Gibbs obtidos ao se utilizar os surfatantes DTAB (-1,0 kJ mol⁻¹) e CTAB (-3,1 kJ mol⁻¹) e soluções de PNIPAM 0,1% (m/m), a 29°C, observa-se que o CTAB apresenta valor mais negativo de variação de energia de Gibbs, e desse modo deve interagir mais intensamente.

Os surfatantes DTAB e CTAB apresentam mesmo grupo polar, o trimetilamônio. A diferença existente entre esses surfatantes está no número

de carbonos presente na cadeia, que no primeiro são doze enquanto que no segundo são dezesseis. A cadeia do CTAB é, portanto, mais hidrofóbica do que a do DTAB e desse modo mais estável será a formação de agregados deste surfatante ao redor da cadeia polimérica, o que pode ser observado pelo fato deste surfatante formar agregados ao redor da cadeia polimérica em concentrações menores de surfatante do que o DTAB.

4.2 Estudos utilizando HSDSC

Como foi observado anteriormente na figura 12 e tabela 3, os perfis das curvas de DSC e as temperaturas referentes ao processo de separação de fases do polímero não se alteram ao utilizar duas concentrações poliméricas diferentes, 0,1 e 1,0 % (m/m). A entalpia referente à transição diminui com o aumento da concentração. Esse comportamento é diferente do observado em estudos anteriores, que apresentaram que as características do pico endotérmico (altura, largura, posição do pico) e valores da variação de entalpia ($6,3 \text{ kJ mol}^{-1}$) são independentes da concentração da solução polimérica para a faixa de $0,4 - 4,0 \text{ mg mL}^{-1}$ ($0,04 - 0,4\%(m/m)$)⁴³.

Para esse estudo é suficiente atribuir a transição observada à separação de fases do polímero. No entanto há estudos que utilizam outras técnicas para estudar com mais detalhe o processo de separação de fases do polímero, como o do Tiktopulo *et al*¹⁰, que utilizaram espalhamento de luz e observaram que o processo de separação de fases do PNIPAM se dá em duas etapas: primeiramente acontece o colapso intramolecular, e depois a agregação intermolecular, e que a agregação pode ser contornada ao se adicionar

pequenas concentrações de SDS sem que seja afetada a conformação da cadeia polimérica.

Em relação à adição de concentrações diferentes de SDS em soluções de PNIPAM 0,1% (m/m), observa-se que os perfis das curvas, as variações de entalpia e as temperaturas referentes ao processo se alteram. De maneira geral, com o aumento da concentração de surfatante adicionado, as temperaturas referentes ao ponto máximo, T_m , aumentam e os picos se tornam mais largos e menos altos.

Esse comportamento de aumento na temperatura de separação de fases do polímero (LCST) com o aumento da concentração do surfatante já foi observado antes por *Schild e Tirrel*¹⁹, que estudaram a interação do PNIPAM com *n*-alquil sulfatos de sódio. Observaram que para cadeias com $n > 5$, o aumento da concentração dos *n*-alquil sulfatos, aumenta a LCST, até que se atinge um patamar.

O aumento da temperatura em que ocorre a separação de fases do polímero com o aumento da concentração de SDS está relacionado ao fato de que, a adição de surfatante faz com que haja a interação de moléculas de surfatante com a cadeia polimérica, e, desse modo, a presença de cargas na cadeia polimérica tornando-a mais solúvel em água.

O alargamento dos picos que foi observado ao se aumentar a concentração de surfatante na solução polimérica pode ser atribuído ao fato de que, com o aumento da concentração de surfatante, maior número de agregados de surfatante são formados ao redor da cadeia polimérica, e, desse modo, maior é a probabilidade de se formar complexos polímero–surfatante que contenham números diferentes de agregados ao redor da cadeia polimérica, uma vez que o número de agregação dos agregados de surfatante

mantém-se praticamente constante ⁷. A existência desses complexos polímero–surfatante que contém quantidades diferentes de agregados de surfatante ao redor da cadeia polimérica faz com que apareçam temperaturas de separação de fases diferentes para complexos diferentes, o que fará com que a transição seja observada numa faixa de temperatura mais larga.

Outra informação importante que pode-se obter da figura 12 diz respeito ao surgimento de uma segunda população na curva de DSC, a partir de concentrações de SDS igual a 5 mmol L⁻¹, que aparece na forma de um segundo pico, mais largo e baixo, observado em temperaturas mais elevadas. Nessa faixa de concentração de SDS que aparece esse segundo pico (5 – 18 mmol L⁻¹), a adição de surfatante faz com que ocorra a formação de agregados polímero–surfatante, uma vez que a CAC para PNIPAM 0,1% (m/m) é de aproximadamente 1,3 mmol L⁻¹, a 17°C. No entanto, se a adição de surfatante fizesse somente com que agregados polímero–surfatante fossem formados nesta faixa de concentração, não deveria se observar esse segundo pico ao se aumentar a concentração de surfatante, mas sim acontecer o alargamento dos picos, o que foi observado e comentado anteriormente.

Levando em consideração a suposição feita no item 3.1 a respeito do aparecimento de uma segunda concentração crítica (CMC') em torno de 10 mmol L⁻¹, em que micelas poderiam tanto ser formadas livremente em solução quanto interagir com a cadeia polimérica, pode-se relacionar esse fenômeno observado na curva de ITC ao aparecimento desses dois picos nas curvas de DSC, que seriam equivalentes à formação de agregados de surfatante ao redor da cadeia polimérica (primeiro pico) e de micelas de surfatante livres em solução (segundo pico), que talvez pudessem conter pequenas quantidades do polímero dissolvidas no interior das micelas.

O mesmo comportamento (os picos são deslocados para temperaturas maiores conforme se aumenta a concentração de SDS) é observado no processo de micelização do copolímero bloco EO/PO/EO^{32,33}. Atribui-se esse comportamento à interação desse copolímero com o SDS, que o torna mais solúvel.

5. CONCLUSÕES

Utilizando a técnica de ITC foi possível obter a CAC, $(n_{surf.})_{lig} / n_{Monômero}$ e $\Delta_{int}H$, para temperaturas, surfatantes e concentrações da solução polimérica diferentes. Desse modo, foi possível obter todos os parâmetros necessários para se estudar a interação polímero–surfatante.

A CAC, que para o PNIPAM, nem sempre é obtido se utilizando outras técnicas, seja pelo fato de serem valores pequenos para serem detectados, ou por não poderem ser obtidos utilizando-se uma técnica convencional para detecção da CAC, a tensão superficial, devido à baixa tensão superficial das soluções de PNIPAM, foram obtidos com boa precisão utilizando ITC, o que comprova que esta técnica é muito eficaz no estudo das interações polímero–surfatante.

Através dos resultados obtidos pode-se dizer que o aumento da temperatura favorece a interação PNIPAM–surfatante. O surfatante aniônico interage mais intensamente do que os catiônicos, e entre os catiônicos, o tamanho do grupo polar e a hidrofobicidade da cadeia do surfatante interferem na intensidade de interação. De maneira geral, pode-se propor uma seqüência

de intensidade de interação PNIPAM–surfatante: SDS > CTAB > DAC > DTAB.

Através dos valores das entalpias de interação sugere-se que os surfatantes interagem de modos diferentes com a cadeia polimérica.

Através das medidas de HSDSC é possível dizer que, a interação da cadeia polimérica com surfatante, aumenta a temperatura de separação de fases do polímero, as transições tornam-se mais largas, e a partir da concentração de surfatante igual a 5 mmol L⁻¹ observa-se o aparecimento de um segundo pico, mais largo e baixo, em temperaturas mais elevadas.

6. REFERÊNCIAS

- [1] Schild, H. G.; *Progr. Polym. Sci.* **1992**, *17*, 163.
- [2] Schild, H. G.; Tirrell, D. A.; *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 4352.
- [3] Lucas, E. F.; Soares, B. G.; Monteiro, E.; Em *Caracterização de Polímeros*; e-papers: Rio de Janeiro, 2001, cap.2.
- [4] Wolf, B. A.; *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 323.
- [5] Heskins, M.; Guillet, J. E.; *J. Macromolec. Sci. Chem.* **1969**, *2*, 1441. Citado em Schild, H. G.; *Progr. Polym. Sci.* **1992**, *17*, 163.
- [6] Fujishige, S.; Kubota, K.; Ando, I.; *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 3311.
- [7] Mylonas, Y.; Staikos, G.; *Langmuir* **1999**, *15*, 7172.
- [8] Graziano, G.; *Int. J. Biol. Macromol.* **2000**, *27*, 89.
- [9] Maeda, Y.; Higuchi, T.; Ikeda, I.; *Langmuir* **2000**, *16*, 7503.
- [10] Tiktopulo, E. I.; Bytchkova, V. E.; Ricka, J.; Ptisyn, O. B.; *Macromolecules*, **1994**, *27*, 2879.
- [11] Kungwachakun, D.; Irie, M.; *Makromolek. Chem. Rapid Commun.* **1988**, *9*, 243. Citado na referência 1.

- [12] Cole, C. A.; Schreiner, S. M.; Preist, J. H.; Monji, N.; Hoffman, A. S.; *ACS Symp. Ser.* **1987**, 350, 245. Citado na referência 1.
- [13] Winnik, F. M.; Ringsdorf, H.; Venzmer, J.; *Macromolecules* **1991**, 24, 1678.
- [14] Heller, J.; *J. Controlled Release* **1988**, 8, 111. Citado na referência 1.
- [15] Trank, S. J.; Johnson, D. W.; Cussler, E. L.; *Food. Technol.* **1989**, 43, 78. Citado na referência 1.
- [16] Cussler, E. L.; *U.S. Pat 4,828,701* **1989**. Citado na referência 1.
- [17] Goddard, E. D.; *Coll. Surf.* **1986**, 19, 255.
- [18] Torn, L. H.; de Keizer, A.; Koopal, L. K.; Lyklema, J.; *Colloids Surf. A* **1999**, 160, 237.
- [19] Schild, H. G.; Tirrell, D. A.; *Langmuir* **1991**, 7, 665.
- [20] Olofsson, G.; Wang, G.; *Pure Appl. Chem.* **1994**, 66, 527.
- [21] Wang, G.; Olofsson, G.; *J.Phys. Chem.* **1995**, 99, 5588.
- [22] Eliassaf, J.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1978**, 22, 873. Citado na referência 1.
- [23] Ricka, J.; Meewes, M.; Nyffenegger, R.; Binkert, Th.; *Phys. Rev. Lett.* **1990**, 65, 657.
- [24] Mears, S. J.; Deng, Y.; Cosgrove, T.; Pelton, R.; *Langmuir*, **1997**, 13, 1901.
- [25] Anthony, O.; Zana, R.; *Langmuir* **1994**, 10, 4048.
- [26] Kokufuta, E.; Zhang, Y-Q.; Tanaka, T.; Mamada, A.; *Macromolecules* **1993**, 26, 1053.
- [27] Tam, K. C.; Ragaram, S.; Pelton, R. H.; *Langmuir* **1994**, 10, 418.
- [28] Kresheck, G. C.; Hargraves, W. A. J.; *Colloid Interface Sci.* **1981**, 83, 1.
- [29] Wang, G.; Pelton, R.; Zhang, J.; *Colloids Surf. A* **1999**, 153, 335.
- [30] Kimhi, O.; Bianco-Peled, H.; *Langmuir* **2002**, 18, 8587.

- [31] Wang, G.; Olofsson, G.; *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 9276.
- [32] da Silva, R.C.; Olofsson, G.; Schillén, K.; Loh, W.; *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 1239.
- [33] Jansson, J.; Schillén, K.; Olofsson, G.; da Silva, R.C.; Loh, W.; *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 82.
- [34] Marsh, K.N.; O'Hare, P.A.G.; In *Solution Calorimetry, Experimental Thermodynamics*; vol. IV; Blackwell Publications: London, 1994, cap. 12.
- [35] Olofsson, G.; Berling, D.; Markova, N.; Molund, M.; *Termochim. Acta* **2000**, 347, 31.
- [36] Meewes, M.; Ricka, J.; de Silva, M.; Nyffenegger, R.; Binkert, Th.; *Macromolecules* **1991**, 24, 5811.
- [37] da Silva, R.C.; Loh, W.; Olofsson, G.; *Termochim. Acta.*, no prelo.
- [38] Vautier-Giongo, C.; Bales, B. L.; *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 5398.
- [39] Svensson, A.; *Dissertação de Doutorado*, Physical Chemistry 1, Lund University, **2003**.
- [40] Evans, D. F.; *Langmuir* **1988**, 4, 3.
- [41] Evans, F. D.; Wenneström, H.; Em *The Colloidal Domain*, Wiley-VCH: N. York, **1999**.
- [42] Dai, S.; Tam, K. C.; Wyn-Jones, E.; Jenkins, R. D.; *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 4979.
- [43] Taylor, L. D.; Cerankowski, L. D.; *J. Polym. Sci., Pt. A: Polym. Chem.* **1975**, 13, 2551. Citado na referência 1.