

AUTOASSOCIAÇÃO DE MISTURAS DOS SURFACTANTES DODECANOATO DE SÓDIO (SDoD) E DECANOATO DE SÓDIO (SDeC) COM O POLÍMERO HIDROFOBICAMENTE MODIFICADO ETIL(HIDROXIETIL)CELULOSE (EHEC)

Alexandre G. Dal-Bó*, Rogério Laus e Edson Minatti

Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, CP 476, 88040-900 Florianópolis - SC, Brasil

Recebido em 5/10/10; aceito em 10/1/11; publicado na web em 29/3/11

SELF-ASSOCIATION OF SODIUM DODECANOATE (SDoD) AND SODIUM DECANOATE (SDeC) WITH THE HYDROPHOBICALLY MODIFIED POLYMER ETHYL(HYDROXYETHYL)CELLULOSE (EHEC). In this work, the interactions between the non-ionic polymer of ethyl(hydroxyethyl)cellulose (EHEC) and mixed anionic surfactant sodium dodecanoate (SDoD)-sodium decanoate (SDeC) in aqueous media, at pH 9.2 (20 mM borate/NaOH buffer) were investigated by electric conductivity and light transmittance measurements at 25 °C. The parameters of the surfactant to polymer association processes such as the critical aggregation concentration and saturation of the polymer by surfactants were determined from plots of specific conductivity vs total surfactant concentration, $[\text{surfactant}]_{\text{tot}} = [\text{SDoD}] + [\text{SDeC}]$. Through the results was not observed a specific link of polymer with the surfactant, implying therefore a phenomenon only cooperative association.

Keywords: ethyl(hydroxyethyl)cellulose (EHEC); polymer-surfactant interaction; anionic surfactants.

INTRODUÇÃO

Interação entre surfactantes e polímeros neutros hidrossolúveis tem sido tema de intensa investigação nas últimas décadas com finalidades de identificar as propriedades físicas e químicas das soluções, acompanhadas de possíveis mecanismos que interpretem a ligação do surfactante com o polímero.¹⁻⁸

Surfactantes aniônicos associam-se, fortemente, com polímeros e, geralmente, o fenômeno inicia em concentrações menores do que quando na ausência do polímero. A associação é vista como sendo um fenômeno induzido pelo polímero.⁹⁻¹³

É de compreensão geral que a formação de microssuperfícies de agregados que contêm anfífilos é induzida primeiramente por efeitos hidrofóbicos dos componentes. A organização de componentes no sítio ativo de enzimas, ligação e organização local em superfícies de membranas biológicas, por exemplo, dependem das interações específicas entre íons, moléculas e estas superfícies. O conhecimento da composição e das propriedades microinterfaciais tem trazido, já no passado, entendimento e explicação de como surfactantes ou outro anfífilo controlam a velocidade de reações químicas e a distribuição quantitativa de produtos.^{10,11}

O estudo da formação de complexos entre polímeros e surfactantes encontra particular interesse na área da pesquisa acadêmica, uma vez que é um modelo mimético das associações e interações que acontecem *in vivo* entre proteínas e membranas celulares.

À parte do interesse no uso como modelo de sistemas biológicos, a indústria tem uma ampla aplicação de produtos comerciais onde polímeros e surfactantes estão misturados para conferir propriedades adequadas de inúmeras formulações. Assim, recentemente, as pesquisas têm focado os aspectos moleculares da interação para entender diagramas de fase e as propriedades reológicas de misturas surfactante(s)-polímero(s).^{12,13} A mais ampla aplicação industrial desses sistemas é, sem dúvida em emulsões, de modo geral, estendendo-

se à importantes áreas como as de alimentos, tintas, cosméticos, têxteis e no preparo de microemulsões, como veículo para dissolver componentes com diferentes solubilidades e até para recuperação terciária de petróleo.^{12,14}

Estes efeitos, resultados da combinação de polímero e surfactante, são sinérgicos, isto é, os dois componentes associados conferem aprimoramento de propriedades para uso comercial. Por exemplo, a mistura promove a diminuição da concentração micelar crítica (cmc) quando comparada com o valor para o surfactante puro. Neste caso, é possível preparar formulações em concentrações menores resultando, por conseguinte, em redução da quantidade de surfactante mínima necessária para sua operacionalidade e com melhoramento prático de formulações. Como outro exemplo, em formulações com polímeros solúveis em água, corantes e/ou aditivos, no entanto insolúveis em água, podem ser usados quando em presença de surfactante porque o complexo formado por ambos tem propriedades semelhantes às micelas aquosas do surfactante, que são amplamente conhecidas por dissolverem substâncias insolúveis em água.

Em geral, um surfactante interage de forma cooperativa com um polímero não iônico, formando agregados a partir de certa concentração de surfactante, geralmente denominada concentração crítica de agregação (cac). Tal concentração é um pouco menor do que a cmc do surfactante puro. Diversos estudos mostram que o valor da cac é independente da concentração do polímero e ainda que, a partir da cac, começa a formação de micelas mistas polímero-surfactante. A interação polímero-surfactante finaliza ao chegar numa determinada concentração de surfactante denominada ponto de saturação do polímero (psp), sendo tal concentração diretamente proporcional à concentração do polímero. Após o psp, as micelas são formadas exclusivamente por moléculas de surfactantes.^{7,15,16}

A interação cooperativa polímero-surfactante é normalmente interpretada em termos de um modelo onde o surfactante e o polímero contribuem para formar micelas mistas.¹⁷ Um sistema bastante estudado é a interação PEO-SDS, onde tem sido mostrado que a cadeia polimérica se envolve ao redor da micela, e que as interações variam

*e-mail: alexandredalbo@hotmail.com

de acordo com o tamanho da cadeia do polímero.^{5,6,10,13,18-23}

Comumente, sistemas formados por polímeros não iônicos e surfactantes iônicos são governados por forças de interação entre grupos hidrofílicos, hidrofóbicos e iônicos. Soluções aquosas de etil(hidroxietil)celulose (EHEC) com adição de um surfactante aniônico constituem um sistema típico desta classe.¹⁵

Dentre os polímeros não iônicos, a celulose hidrofobicamente modificada, EHEC é um dos polímeros de maior relevância e estudo na área científica, para o controle reológico em formulações de cosméticos e em tintas à base de água. A interação da EHEC com surfactantes aniônicos, como o SDS, tem sido extensivamente estudada.^{11,14,24-27}

O modelo estrutural sugerido para os complexos EHEC-SDS está fundamentado em medidas de viscosidade e outras propriedades viscoelásticas de soluções. Viscosidade e outras propriedades já foram medidas em função das concentrações do polímero e do SDS em várias temperaturas.^{15,28} A interpretação estrutural da formação e modificação dos complexos EHEC-SDS induzidas pelos efeitos das concentrações de polímero e do surfactante é descrita: na ausência de surfactante - os domínios hidrofóbicos da cadeia polimérica são responsáveis por formar grupos associados entre as cadeias formando microdomínios hidrofóbicos; adição de SDS - a interação inicia na cac, comprovada pelas alterações em propriedades já analisadas como diminuição da viscosidade, condutividade elétrica e tensão superficial. Acima da cac a tendência é dos agregados micelares no complexo estabelecerem-se nas regiões mais hidrofóbicas, com o aumento da concentração de EHEC.^{7,15}

A proposta deste trabalho foi avaliar a idealidade de misturas com diferentes frações molares dos surfactantes aniônicos clássicos de ocorrência natural e, portanto, biosurfactantes SDoD e SDeC em ausência e presença do polímero hidrofobicamente modificado etil(hidroxietil)celulose (EHEC), a partir da determinação de parâmetros como cac e psp por medidas de condutividade elétrica e transmitância de luz.

PARTE EXPERIMENTAL

A etil(hidroxietil)celulose foi doada pela Akzo Nobel, Surface Chemistry AB, Suécia. A amostra apresenta um grau de substituição de grupos etil DS_{etil} de 0,9-1,0 por unidade de anidroglicose e, de uma substituição molar de grupos óxido de etileno, de MS_{OE} 1,9-2,2, por unidade de anidroglicose. A massa molar de EHEC, determinada por espalhamento de luz, foi de 330.000 g/mol. Os surfactantes dodecanoato de sódio e o decanoato de sódio foram preparados a partir de seus respectivos ácidos carboxílicos com pureza de 99%, de procedência da Sigma, os quais foram dissolvidos em etanol absoluto, neutralizados com solução de NaOH e utilizados após recristalização em acetona. Os parâmetros de micelização das misturas de SDoD e SDeC, em 20 mM de tampão borato/NaOH pH 9,2, foram determinados em ausência e presença de diferentes concentrações de EHEC, a 25 °C.

As soluções estoque de EHEC em meio aquoso (porcentagem m/v), foram preparadas pela dissolução do polímero em solução 20 mM de tampão borato/NaOH pH 9,2, sob agitação suave durante 12 h. A seguir, as soluções foram centrifugadas a 4500 rpm durante 30 minutos e filtradas com membranas de 0,45 μm (Sartorius). Estas soluções estoque de EHEC, bem como a solução 20 mM de tampão borato/NaOH pH 9,2, foram empregadas no preparo das soluções dos surfactantes SDoD e SDeC utilizadas na obtenção das misturas de SDoD-SDeC em presença e em ausência da EHEC, respectivamente.

As soluções estoques do tampão foram preparadas a partir de água deionizada Milli-Q e ácido bórico (Vetec). O pH das soluções foi ajustado para 9,20 utilizando uma solução de NaOH.

Medidas de turbidez

Os experimentos de determinação da temperatura de turbidez das soluções de EHEC em ausência e presença das misturas de SDoD-SDeC foram realizados através de observação visual em frascos com tampa de teflon previamente lacrada. As amostras, contendo a celulose foram pré-aquecidas acima da temperatura de turbidez por 5 min e deixadas resfriar à temperatura ambiente, seguido de um tempo de espera para alcançar o equilíbrio térmico. Foi utilizado um banho de água da Schott CT 52 para controlar a temperatura.

Medidas de condutividade elétrica

A aquisição de dados foi feita por meio de uma bureta semiautomática da Metrohm Herisau tipo Multi-Bürette, modelo E-485, com capacidade para 20 mL, e um condutivímetro modelo 170 da Ati-Orion. A temperatura foi mantida a $25,0 \pm 0,1$ °C através de um banho termostático. A cmc das misturas de SDoD e SDeC em ausência de EHEC, bem como a cac e o psp, das misturas dos surfactantes em presença de EHEC foram determinados como sendo os pontos de inflexão no perfil de condutividade elétrica em função da concentração total de surfactante ($[\text{surfactante}]_{\text{tot}} = [\text{SDoD}] + [\text{SDeC}]$).

Medidas de transmitância de luz

As medidas de transmitância de luz foram feitas utilizando um espectrofotômetro UV-Visível com arranjo de diodos da Hp, modelo 8452 A, empregando uma cubeta de quartzo da Sigma. Foram feitas medidas de transmitância em função da concentração total de surfactante num comprimento de onda fixo de 450 nm, para diferentes composições das misturas de SDoD e SDeC em presença de 0,1% (m/v) de EHEC. As medidas de transmitância foram feitas à temperatura de 25 °C, controlada com o auxílio de um banho termostático acoplado ao sistema.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Turbidez de soluções de EHEC

É comum a observação de separação de fases em soluções aquosas de derivados de celulose em temperaturas mais elevadas, sendo este comportamento também verificado, recentemente, em soluções de derivados de celulose em solventes orgânicos polares.^{7,15} A temperatura na qual ocorre a separação de fases é denominada "ponto de turvamento", por causa do aumento drástico da turvação da solução.^{7,15}

As interações soluto-soluto, soluto-solvente, solvente-solvente são as responsáveis pelos efeitos da temperatura nos padrões de espalhamento de luz por soluções de celulose. Portanto, medidas de turbidez constituem uma ferramenta experimental útil para estudar tais fenômenos.

Soluções 0,1% (m/v) de EHEC em 20 mM de tampão borato/NaOH pH 9,2 exibem ponto de turvamento em 65,5 °C, enquanto que soluções a 0,2% (m/v) do polímero no mesmo solvente apresentam ponto de turvamento em 67,3 °C. Tais valores apresentam concordância com os descritos na literatura.^{7,15}

A EHEC apresenta uma vasta faixa de temperatura de turbidez, compreendida entre 28 a 70 °C. Esta faixa de temperatura está associada a muitos fatores, tais como hidrofobicidade, estrutura dos substituintes, massa molar do polímero, presença ou ausência de sal.^{7,15} Na presença de surfactantes aniônicos, os valores de temperatura de turbidez, acima da cac, tendem a aumentar, tornando mais adequada a utilização das misturas celulose-surfactantes aniônicos em processos e formulações que requerem transparência em temperaturas elevadas.

Misturas SDoD-SDeC em ausência de EHEC

A condutividade é uma propriedade largamente empregada no estudo sobre interação entre polímeros e surfactantes iônicos. Tem sido usada ainda para estimar o grau de ionização (α) de micelas iônicas, assim como para estudar os processos de associação de micelas iônicas e misturas de surfactantes com polímeros neutros hidrossolúveis.^{7,15}

Os resultados de condutividade serão apresentados usando perfis de condutividade elétrica vs. concentração total de surfactante, na ausência e na presença de 0,1 e 0,2% (m/v) de EHEC.

Em soluções aquosas de surfactante na ausência de polímero, o perfil da curva de condutividade elétrica vs. concentração total de surfactante apresenta duas regiões lineares e uma inflexão relacionada com o início do processo de micelização cmc.

A Figura 1 mostra os perfis de condutividade em função da concentração total de surfactante para três misturas de SDoD e SDeC com composições diferentes, em ausência de EHEC. Valores de cmc_{exp} para estas misturas, bem como de seus respectivos graus de ionização (α_i) são apresentados na Tabela 1. Os graus de ionização foram obtidos pelo método de Frahm,²⁹ onde α é dado pela razão entre as inclinações das regiões lineares posterior e anterior à cmc, indicadas na Figura 1 pelas siglas S_3 e S_1 , respectivamente.

Assim,

$$\alpha_1 = S_3 / S_1 \quad (1)$$

O método de Frahm considera a contribuição da condutividade dos monômeros de surfactante antes da cmc. Após a cmc, o método assume que a contribuição das micelas para a condutividade total seja considerada igual à contribuição fornecida pelos n monômeros do surfactante que a formam, isto é, não considera a micela como um macroíon.

O valor de $\alpha_1 \approx 0,46$ encontrado para a solução de SDoD na ausência de EHEC (curva C, Figura 1), apresenta boa concordância com os dados da literatura.³⁰⁻³² Observa-se que, com o aumento da fração molar de SDeC, há um aumento nos valores de α_1 , indicando que o SDeC é mais ionizável que o SDoD.

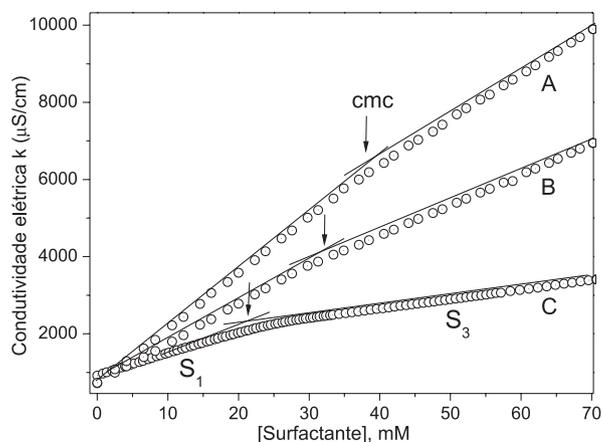


Figura 1. Perfis de condutividade elétrica de soluções mistas de SDoD e SDeC, em 20 mM de tampão borato/NaOH pH 9,2, em função da concentração total de surfactante, [surfactante], em ausência de EHEC. Os perfis foram obtidos a 25 °C, para diferentes frações molares de SDoD: (A) 0,5; (B) 0,75; (C) 1,0 (SDoD puro)

Nota-se que os valores dos coeficientes angulares S_1 listados na Tabela 1 são diferentes da composição da mistura dos surfactantes. Estes resultados demonstram que ânions dodecanoato e decanoato apresentam valores da condutância equivalente limite distintos, interpretados sob o ponto de vista dos valores de condutância equivalente. É esperado que os monômeros dodecanoato e decanoato tenham condutividades diferentes, uma vez que o dodecanoato tem 2 grupos metilênicos a mais que o decanoato, devendo, portanto, apresentar uma mobilidade iônica menor que o decanoato, o que explica o aumento da inclinação S_1 com o aumento da fração molar do SDeC.

Misturas SDoD-SDeC em presença de EHEC

Na presença de polímero, diversos estudos com os sistemas PEO-SDS, PEO-SDS-SDoD, PVP-SDS, EHEC-SDS e EHEC-SDoD demonstram a existência de três regiões, ligadas por duas quebras, de

Tabela 1. Condutividade elétrica específica em diferentes concentrações de EHEC e frações da mistura SDoD-SDeC

[EHEC] % (m/v)	χ_{SDeC}	cmc, mM	cac, mM	psp, mM	S_1	S_2	S_3	α_1	α_2
0	0,00	24,5			52,9		24,3	0,46	
	0,25	28,6			103,3		79,7	0,77	
	0,50	37,6			146,1		114,1	0,78	
	0,60	47,2			164,8		135,1	0,82	
	0,75	56,5			186,9		164,0	0,88	
	0,85	77,5			209,0		184,0	0,88	
	1,00	100,0			230,9		204,1	0,88	
0,1	0,00		16,8	27,0	54,3	41,0	26,3	0,48	0,75
	0,25		20,0	30,4	112,3	103,1	88,0	0,78	0,92
	0,50		25,9	55,2	154,2	131,8	125,4	0,81	0,86
	0,75		34,2	94,3	198,3	171,9	160,8	0,81	0,87
	1,00		61,4	128,1	243,8	226,4	184,4	0,76	0,93
0,2	0,00		16,7	32,8	56,4	38,1	26,3	0,47	0,68
	0,25		19,8	36,9	103,4	86,7	77,7	0,75	0,84
	0,50		26,1	65,1	152,1	131,0	126,3	0,83	0,86
	0,75		35,8	110,5	198,3	167,6	147,1	0,74	0,84
	1,00		62,8	136,0	219,4	200,4	190,3	0,87	0,91

acordo com a interpretação clássica dada a este perfil.^{10,21,33-36}

As Figuras 2 e 3 mostram os perfis de condutividade elétrica de três misturas de SDoD e SDeC com composições diferentes, em presença de 0,1 e 0,2% (m/v) de EHEC, respectivamente. Na presença de EHEC, os perfis de condutividade das diferentes misturas de SDoD e SDeC apresentam três regiões lineares e duas descontinuidades: a primeira descontinuidade está associada à concentração de surfactante a partir da qual se verifica o início da associação cooperativa entre o polímero e a mistura de surfactantes, cac; a segunda descontinuidade refere-se à concentração total de surfactante a partir da qual se verifica a saturação do polímero pelas moléculas de surfactante, psp. As três regiões lineares são abaixo da cac, acima do psp e a região entre cac e psp, cuja linearidade depende do sistema e das condições experimentais.²¹ A Tabela 1 apresenta os parâmetros das misturas de SDoD-SDeC em ausência e presença de EHEC, obtidos por medidas de condutividade elétrica.

Como a adição de um polímero neutro, no caso o EHEC, numa solução contendo um surfactante, não interfere significativamente na condutividade elétrica da solução, então, mudanças no perfil de

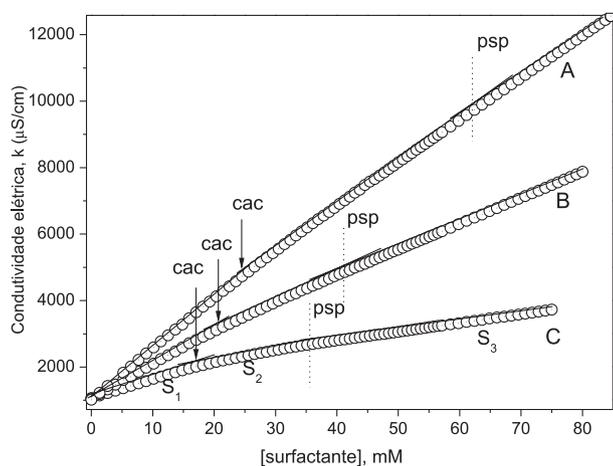


Figura 2. Perfis de condutividade elétrica em presença de 0,1% (m/v) de EHEC em 20 mM de tampão borato/NaOH pH 9,2, a 25 °C em função da concentração total de surfactante obtidos para diferentes frações molares de SDoD: (A) 0,5; (B) 0,75; (C) 1,0 (SDoD puro). As setas indicam a cac e as linhas pontilhadas indicam o psp

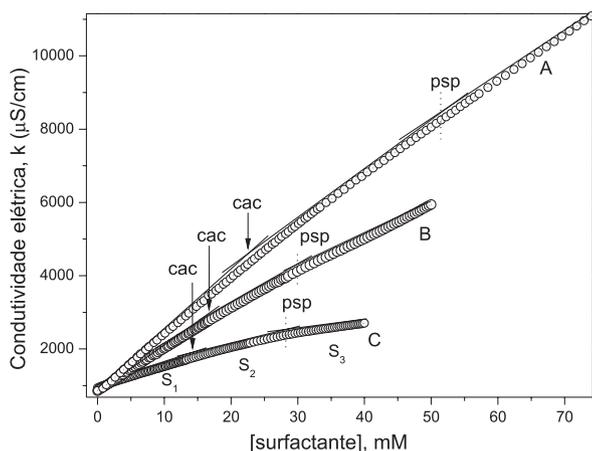


Figura 3. Perfis de condutividade elétrica em presença de 0,2% (m/v) de EHEC em 20 mM de tampão borato/NaOH pH 9,2, a 25 °C em função da concentração total de surfactante obtidos para diferentes frações molares de SDoD: (A) 0,5; (B) 0,75; (C) 1,0 (SDoD puro). As setas indicam a cac e as linhas pontilhadas indicam o psp

condutividade indicam interação. Assim, em todas as frações estudadas (Figuras 2 e 3), observam-se perfis semelhantes indicando que o SDoD e o SDeC interagem com o polímero.

A análise das Figuras 2 e 3 e dos dados da Tabela 1, permite afirmar que: para todas as frações observa-se uma cac e um psp, indicando que os dois surfactantes interagem com o polímero. O valor da cac é independente da concentração do polímero, indicando que a interação cooperativa polímero-surfactantes depende apenas da atividade dos monômeros dos surfactantes. As regiões lineares abaixo da cac apresentam inclinações que dependem do teor de SDeC na mistura de surfactantes, mas independem da concentração de EHEC (ver valores de S_1 , Tabela 1), o que sugere que não há interações específicas entre EHEC e os surfactantes abaixo da cac. A inclinação das regiões lineares acima do psp (ver valores de S_3 , Tabela 1) depende do teor de SDeC na mistura de surfactantes, mas não apresenta dependência significativa com respeito à concentração de EHEC, indicando que a condutividade destas regiões se deve às micelas mistas dos surfactantes em equilíbrio dinâmico com os complexos EHEC-SDoD-SDeC formados até o psp. A região entre os pontos de descontinuidade cac e psp é caracterizada pela formação de agregados mistos de SDoD e SDeC com diferentes características. É notável que a linearidade dessa região dependa das condições experimentais, principalmente do aumento de concentração do polímero, onde ocorre efeito sinérgico causado pelo processo de adsorção e dessorção.³⁷

Os parâmetros α_1 e α_2 foram determinados através das razões entre S_3/S_1 e S_2/S_1 , respectivamente, estimados a partir das regiões lineares dos perfis de condutividade. Estas razões, obtidas a partir do mesmo perfil, têm sido atribuídas ao grau de ionização de micelas regulares (α_1) e ao grau de ionização do complexo polímero-surfactante (α_2). Observa-se que os valores de α_2 são maiores que os de α_1 , indicando que os agregados micelares nos complexos EHEC-SDoD-SDeC são mais ionizados do que micelas regulares, embora os valores dependam da fração molar. Resultados semelhantes foram obtidos para complexos PVP-SDS e PEO-SDS por Zana e para complexos PEO-SDS-SDoD por Zanette e Frescura.^{10, 38}

O grau de ionização dos complexos EHEC-SDoD-SDeC (α_2) pode ser estimado a partir da razão S_2/S_1 , onde S_2 é a reta que liga cac ao psp.

$$\alpha_2 = S_2 / S_1 \quad (2)$$

Os valores de grau de ionização (α_1) para complexos EHEC-SDoD-SDeC (Tabela 1) são muito semelhantes aos valores obtidos para as misturas de SDoD e SDeC na ausência de EHEC, evidenciando que o segundo ponto de descontinuidade encontrado nos perfis de condutividade elétrica é o início da saturação polimérica.

O sistema EHEC-SDoD-SDeC apresenta comportamento ideal em todas as composições analisadas neste trabalho, uma vez que as Equações 3 e 4, que descrevem o comportamento de misturas ideais,³⁸ descrevem bastante bem os resultados obtidos experimentalmente, conforme mostra a Figura 4. Os valores de cac são todos menores que os valores de cmc das micelas mistas obtidas em ausência de EHEC, considerando a mesma composição da mistura de surfactantes, o que indica a ocorrência de um processo associativo polímero-surfactante.

$$CMC_{ideal} = \frac{CMC_{SDeC} CMC_{SDoD}}{\chi_{SDoD} CMC_{SDeC} + \chi_{SDeC} CMC_{SDoD}} \quad (3)$$

$$CAC_{ideal} = \frac{cac_{SDeC} cac_{SDoD}}{\chi_{SDoD} cac_{SDeC} + \chi_{SDeC} cac_{SDoD}} \quad (4)$$

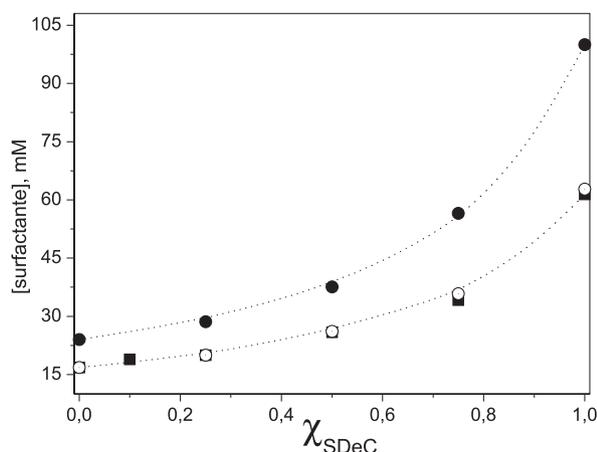


Figura 4. Variação da *cmc* da mistura binária SDoD-SDeC na ausência (●) de EHEC e *cac* da mistura ternária de EHEC-SDoD-SDeC em presença de 0,1% (m/v) (○) e 0,2% (m/v) (■) de EHEC em função da fração molar de SDeC. A linha pontilhada representa os valores ideais de *cmc* e *cac*

Na ausência de EHEC, observa-se que os valores experimentais estão de acordo com os valores esperados para uma mistura ideal, determinados pela Equação 3. Este fato já era previsto, pois os surfactantes possuem o mesmo contraíon, grupo hidrofóbico sem ramificações e série homóloga de 10 e 12 carbonos.

A presença de EHEC na mistura não afeta a interação entre as moléculas dos surfactantes, o que pode indicar que os dois surfactantes interagem de forma semelhante com o polímero.

Aplicou-se a teoria da solução ideal para o sistema SDoD-SDeC, determinando-se a composição das micelas mistas, ou seja, a fração molar de cada surfactante na micela a partir da Equação 5 e da cmc_{ideal} determinada pela Equação 3. Verificou-se que este tratamento foi apropriado a esse sistema.

$$x_A = \chi_A \frac{cmc_{ideal}}{cmc_A} \quad (5)$$

Na Figura 5, há indicação da composição de uma micela formada a partir de uma mistura dos surfactantes com $\chi_{SDoD} \approx 0,78$. As micelas formadas têm $\chi_{SDoD} = 0,5$, um valor maior do que na mistura original, sugerindo que as micelas formadas são sempre enriquecidas pelo surfactante de menor *cmc*.

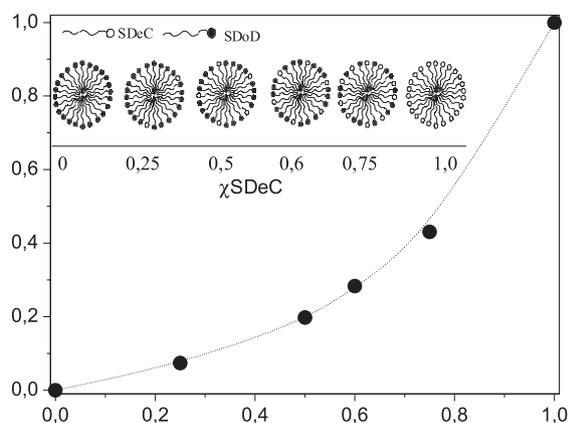


Figura 5. Variação da composição monomérica das micelas mistas segundo a teoria da solução ideal (linha pontilhada) e experimental (●) em função da fração molar de SDeC. As linhas contínuas representam o equilíbrio de composição entre a solução e a fase micelar

Medidas de transmitância de luz foram utilizadas pela primeira vez, para caracterizar os sistemas EHEC-SDoD e EHEC-SDS, por Dal-Bó e colaboradores.⁷ Os resultados obtidos por esta técnica concordam com os obtidos por viscosimetria, sendo relevantes ao estudo da reologia de misturas de polímeros hidrofobicamente modificados e surfactantes aniônicos.

As medidas de transmitância de luz realizadas neste trabalho corroboram os resultados obtidos por condutividade elétrica.

A Figura 6 mostra os resultados obtidos para duas frações molares da mistura SDoD-SDeC em 0,1% (m/v) de EHEC. Percebe-se que o início da diminuição da transmitância coincide com os valores da *cac* obtidos por condutividade elétrica sendo, portanto, mais um indício de que a interação polímero-surfactantes inicia na *cac*. A figura também mostra que os valores de *psp* não coincidem com o início do aumento e nem com o retorno total da transmitância, sugerindo que entre a *cac* e o *psp* seja estabelecido um equilíbrio adsorção-dessorção entre os agregados micelares e o polímero, o qual tem, a partir de certa concentração total de surfactante, o processo de dessorção favorecido, antes que o *psp* seja atingido.

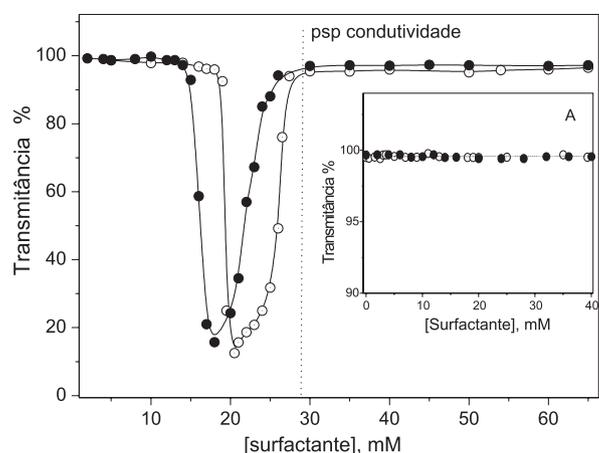


Figura 6. Perfil de transmitância em presença de 0,1% (m/v) de EHEC em função da concentração total de surfactante obtidos na fração molar fixa de (●) 1,0 e (○) 0,75 de SDoD. A linha pontilhada indica o *psp* obtido por condutividade elétrica. A Figura inserida mostra os perfis de transmitância em função da concentração total de surfactante obtidos na fração molar fixa de (●) 1,0 e (○) 0,75 de SDoD, na ausência de EHEC

A Figura 6 mostra os perfis de transmitância em função da concentração total de surfactante para os surfactantes SDoD e SDeC. Estes experimentos foram realizados como forma de acompanhar a transmitância e mostrar que a diminuição observada está associada somente com a interação entre os surfactantes com os microdomínios hidrofóbicos do polímero EHEC.

CONCLUSÕES

Através de medidas de condutividade elétrica, conclui-se que as misturas, em todas as composições, dos surfactantes SDoD e SDeC são ideais.

O valor da *cac* é independente da concentração do polímero, o que indica a existência de uma interação cooperativa polímero-surfactante, que depende apenas da atividade do monômero do surfactante.

O processo associativo polímero-surfactante depende da concentração do polímero, indicado pelo incremento do segundo ponto de descontinuidade das curvas de condutividade elétrica (*psp*), nas respectivas frações, sendo a interação influenciada pela composição dos agregados micelares, ou seja, pela fração de cada surfactante na mistura.³¹

A diminuição da transmitância das soluções observadas com o uso do método espectrofotométrico na região da cac vai ao encontro do comportamento reológico destas misturas, que em conjunto com os valores de cac obtidos por condutividade elétrica, são evidências de que a mistura dos surfactantes SDoD e SDeC se comporta de forma ideal, sendo um indício de que as interações polímero-surfactantes iniciam somente na cac. A técnica espectrofotométrica mostrou-se, então, uma boa ferramenta para a investigação de misturas de éteres de celulose com misturas de surfactantes aniônicos.

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. Minatti, E.; Norwood, D. P.; Reed, W. F.; *Macromolecules* **1998**, *31*, 2966.
2. Ananthapadmanabhan, K. P. Em *Interactions of surfactants with polymers and proteins*; Goddard, E. D.; Ananthapadmanabhan, K. P., eds.; CRC Press: Boca Raton, 1993, p. 427.
3. Ruzza, A. A.; Froehner, S. J.; Minatti, E.; Nome, F.; Zanette, D.; *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 12361.
4. Froehner, S. J.; Nome, F.; Zanette, D.; Bunton, C. A.; *J.C.S. Perkin Trans.* **1996**, *2*, 673.
5. Minatti, E.; Zanette, D.; *Colloids Surf.* **1996**, *113*, 237.
6. Zanette, D.; Froehner, S. J.; Minatti, E.; Ruzza, A. A.; *Langmuir* **1997**, *13*, 659.
7. Dal-Bó, A.; Schweitzer, B.; Felipe, A. C.; Zanette, D.; Björn, L.; *Colloids Surf.* **2005**, *256*, 171.
8. Norwood, D. P.; Minatti, E.; Reed, W. F.; *Macromolecules* **1998**, *31*, 2957.
9. Nilsson, S.; Holmberg, C.; Sundelof, L. O.; *Colloid Polym. Sci.* **1995**, *273*, 83.
10. Zanette, D.; Frescura, V. L. A.; *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, *213*, 379.
11. Galant, C.; Kjoniksen, A. L.; Knudsen, K. D.; Helgesen, G.; Lund, R.; Laukkanen, A.; Tenhu, H.; Nystrom, B.; *Langmuir* **2005**, *21*, 8010.
12. Karlstrom, G.; Lindman, B. Em *Organized Solutions: Surfactants in Science and Technology*; Friberg, S. E.; Lindman, B., eds.; Marcel Dekker: New York, 1992, vol. 44, p. 49.
13. Zanette, D.; Lima, C. F.; Ruzza, A. A.; Belarmino, A. T. N.; Santos, S. F.; Frescura, V. L. A.; Marconi, D. M. O.; Froehner, S. J.; *Colloids Surf.* **1999**, *147*, 89.
14. Zhao, G. Q.; Khin, C. C.; Chen, S. B.; Chen, B. H.; *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 14198.
15. Lund, R.; Lauten, R. A.; Nystrom, B.; Lindman, B.; *Langmuir* **2001**, *17*, 8001.
16. Hoff, E.; Nystrom, B.; Lindman, B.; *Langmuir* **2001**, *17*, 28.
17. Holmberg, C.; Nilsson, S.; Singh, S. K.; Sundelof, L. O.; *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 871.
18. Felipe, A. C.; Schweitzer, B.; Dal-Bó, A.; Minatti, E.; Zanette, D.; *Colloids Surf., A* **2007**, *294*, 247.
19. Zanette, D.; Felipe, A. C.; Schweitzer, B.; Dal-Bó, A.; Lopes, A.; *Colloids Surf., A* **2006**, *279*, 87.
20. Schweitzer, B.; Felipe, A. C.; Dal-Bó, A.; Minatti, E.; Zanette, D.; *Macromol. Symp.* **2005**, *229*, 208.
21. Froehner, S. J.; Belarmino, J.; Zanette, D.; *Colloids Surf.* **1998**, *137*, 131.
22. Lima, C. F.; Nome, F.; Zanette, D.; *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, *189*, 174.
23. Lima, C. F.; Nome, F.; Zanette, D.; *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, *187*, 396.
24. Hansson, P.; Lindman, B.; *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1996**, *1*, 604.
25. Nilsson, S.; Holmberg, C.; Sundelof, L. O.; *Colloid Polym. Sci.* **1995**, *273*, 83.
26. Holmberg, C.; Sundelof, L. O.; *Langmuir* **1996**, *12*, 883.
27. Kjoniksen, A. L.; Knudsen, K. D.; Nystrom, B.; *Eur. Polym. J.* **2005**, *41*, 1954.
28. Stubenrauch, C.; Klitzing, R. V.; Langevin, D.; *Langmuir* **2000**, *16*, 3206.
29. Modolon, S. D.; Dal-Bó, A. G.; Felipe, A. C.; Minatti, E.; Zanette, D.; *Quim Nova* **2009**, *32*, 2046.
30. Rodenas, E.; Sierra, M. L.; *Langmuir* **1996**, *12*, 1600.
31. Froehner, S. J.; Belarmino, A.; Zanette, D.; *Colloids Surf., A* **1998**, *137*, 131.
32. Ruzza, A. A.; Froehner, S. J.; Minatti, E.; Nome, F.; Zanette, D.; *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 12361.
33. Karlstrom, G.; Carlsson, A.; Lindman, B.; *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5005.
34. Mukerjee, P.; Mysels, K. J.; *Critical Micelle Concentrations of Aqueous Surfactant Systems*, National Bureau of Standards: Washington, DC, 1971.
35. Zanette, D.; Ruzza, A. A.; Froehner, S. J.; Minatti, E.; *Colloids Surf.* **1996**, *108*, 91.
36. Witte, F. M.; Engberts, J. B. F. N.; *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4767.
37. Zanette, D.; Soldi, V.; Romani, A. P.; Gehlen, M. H.; *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *246*, 387.
38. Zana, R.; Lang, J.; Lianos, P.; *Polym. Prep. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **1982**, *23*, 39.