UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

Uso do Espalhamento de Luz para o Estudo do Efeito de Uréia
sobre Agregados Supramoleculares e Monitoramento do Peso
Molecular em Reações de Polimerização

Fábio Herbst Florenzano

Tese de doutorado

Orientador: Mário José Politi

São Paulo - 1999

**“Uso do Espalhamento de Luz para o
Estudo do Efeito de Uréia sobre Agregados
Supramoleculares e Monitoramento do Peso
Molecular em Reações de Polimerização”.**

FÁBIO HERBST FLORENZANO

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção
do grau de Doutor em Ciências - Área: Bioquímica.

Aprovado por:

Prof. Dr. MÁRIO JOSÉ POLITI
IQ - USP
(Orientador e Presidente)

Profa. Dra. ANA MARIA CARMONA RIBEIRO
IQ - USP

Profa. Dra. DENISE FREITAS SIQUEIRA PETRI
IQ - USP

Profa. Dra. MARIA TERESA LAMY FREUND
IF - USP

Prof. Dr. JOSÉ ROBERTO ERNANDES
IQ - UNESP - Araraquara

SÃO PAULO
18 DE JUNHO DE 1999.

Dedico esta tese aos meus pais

*"Se o mundo é mesmo parecido com o que vejo
prefiro acreditar no mundo do meu jeito.
E você estava esperando voar,
mas como chegar até as nuvens com os pés no chão?"*

Renato Russo

Agradecimentos

Agradeço, primeiramente, à minha família que sempre me deu todo o apoio possível e imaginável para que essa tese fosse concluída. Obrigado mesmo!!!

Ao grande Xud's pela orientação de verdade, na bancada, e pelo total apoio durante o desenvolvimento da tese. Valeu pela amizade, Xudão!

Ao Wayne, que foi também um super co-orientador e amigo durante os amargos primeiros dias no exterior. Não foi nada "mea-boca"! Depois vieram as pescarias, Pensacola, etc. e o amigo dos dias amargos virou pra sempre! Obrigado à Linette também!

À Patrícia, pelos anos de convívio. Você fará sempre parte da minha vida.

Às grandes e inseparáveis amigas Márcia e Sílvia, pelo carinho e convívio durante esses anos. Espero, de coração, que a nossa amizade se fortaleça cada dia mais!

À TC, por confiar sempre na minha capacidade, obrigado por tudo, especialmente pela amizade.

Ao homem-que-calculava, Luís Gustavo. Dá pra você fazer o meu Imposto de Renda (se eu tiver renda!!!!)???. Grande figura!

Um obrigado especial também para a Palmira e o Maraga, grandes amigos.

À Iolanda, que foi sempre uma segunda orientadora, presente a todo momento com suas ótimas sugestões!

Ao Hernan, pelas discussões político-científicas e pela visão que eu aprendi a ter de Ciência depois de nossas conversas.

Ao Pedro Araújo (PPP), pelas conversas e discussões!

Ao Flávio e ao Marcelinho, pela amizade e por aguentarem meus desabafos (pseudo)-intelectuais depois do trabalho.

À Neusinha, Benê e Ivone que, sem dúvida, contribuíram muito para o desenvolvimento desta tese.

Aos excelentes companheiros de laboratório que tive. Acho que não tenho reclamações de nenhum deles. Já peço aos que eu omitir, (sempre falta alguém) que me perdoem. Vamos lá: Fabinho e Ana P. (meus primeiros "orientadores", acho que nem eles lembram), Claudinha, Idécio (pi, pi, pi, pi, piiiiiiiiiiiiiii...), Marcos Batman-Tarzan (valeu pela visita a NO!!!), Luís Geralllllllllllido (oops, sorry), Sílvia (alternasSílvia), Hioka, Boris, Carmen Loira, Maurício, Lique, Virgínia, Paula, Cleonice, David, Guilherme, Virgínia, Sílvia (do 12), Carminha, Sérgio, Magali, etc... Esse pessoal todo fez do laboratório um dos melhores lugares para se trabalhar que eu já vi. Valeu mesmo pessoal!

Ao pessoal de New Orleans, que também foi fantástico: David Norwood (I hope your Spanish has gotten better than it used to be, so maybe you can understand at least some words, but, anyway, I would like to let you know that your help was very important to me, especially in the beggining!!! Take care my friend), Ann and Carol, Ricardo Michel (valeu por tudo), César (Uh, uh, uh, toma jeito cara!), Stépháne (Did you really get married????), Bill Crochet, Bill Lennon (pena que eu não saí no bloco da Casa Samba), Edson (valeu pelo teto!!!), Roland (Who cares? I do!), e, especialmente, Ruth (who made my life in NOLA a lot easier and better). Não posso esquecer da grande amiga Laura, espero vê-la em breve!!!

Ao meu grande amigo Luiz Miletti, companheiro de CA, representação, etc. ,etc. Você tem futuro cara...

Ao CNPq pelo suporte financeiro. E a quem realmente "pagou" (através de impostos) meu doutorado. Espero conseguir retribuir.

Índice

Símbolos e Abreviaturas.....	iii
1. Resumo.....	01
2. Abstract.....	02
3. Introdução.....	04
3.1.Espalhamento de Luz.....	05
3.1.1. Esp. de Luz Estático.....	05
3.1.2. Esp. de Luz Dinâmico.....	22
3.2. Efeito da uréia sobre agregados supramoleculares e polímeros	25
3.2.1. A uréia e algumas de suas propriedades	
físico-químicas.....	25
3.2.2. Agregados Supramoleculares formados	
por moléculas Anfífilicas (ASA's).....	27
3.2.3. Efeito da uréia sobre agregados	
supramoleculares de anfífilicos.....	31
3.3. Desenvolvimento de sistema de monitoramento do peso	
molecular em tempo real de uma reação de polimerização	34
4.Objetivos.....	40
5. Materiais e Métodos.....	41
5.1. Materiais.....	41
5.2. Métodos.....	42
5.2.1. Condutimetria.....	42
5.2.2. Supressão de fluorescência.....	42
5.2.3.Espalhamento de Luz de agregados e polímeros....	43
5.2.4. Reação de polimerização da VP.....	44
5.2.4.1. Sistema de monitoramento da reação.....	45
5.2.4.2. Diluição da amostra.....	47
5.2.4.3. Considerações sobre tempo de reação	
e tempo de detector.....	48
6. Resultados e Discussão.....	51

6.1. Efeito da uréia sobre agregados supramoleculares e polieletrólitos.....	51
6.1.1. CMC.....	51
6.1.2. Supressão de fluorescência.....	54
6.1.3. Espalhamento de Luz de Agregados Supramoleculares e polieletrólitos na Presença de soluções concentradas de uréia	71
6.1.3.1. Micelas.....	71
6.1.3.2. Transição esfera-bastão em micelas de TTAB	77
6.1.3.3. Polieletrólitos.....	84
6.1.3.4. Comportamento de micelas na presença de polieletrólitos de carga oposta.....	90
6.1.3.5. Estabilidade de vesículas na presença de uréia.....	92
6.2. Desenvolvimento de sistema de monitoramento de peso molecular em reações de polimerização.....	96
6.2.1. Determinação de peso molecular.....	96
6.2.2. Cinética reacional.....	118
6.2.3. Erro Sistemático.....	127
7. Conclusões.....	130
8. Referências Bibliográficas.....	131
9. <i>Curriculum Vitae</i>	144

Símbolos e Abreviaturas

A_2	segundo coeficiente virial;
A_3	terceiro coeficiente virial;
A_{coe}	área de coerência;
A_p	aceleração periódica da carga elétrica;
ASA	agregado supramolecular de anfifílico;
α	grau de dissociação iônica;
β -NBN	N-butil-2,3-naftalimida;
C ou c	concentração;
c_0	velocidade da luz no vácuo;
C_M	concentração de monômero;
CMC	concentração micelar crítica;
C_p	concentração de polímero;
C_T	concentração total;
CTAB	brometo de cetil-trimetil-amônio
CTACl	cloreto de cetil-trimetil-amônio;
D	coeficiente de difusão da partícula;
DC	corrente contínua;
dn/dc	variação do índice de refração em função da concentração de soluto;
DODAC	cloreto de dioctadecil-dimetil-amônio;
E	intensidade do campo elétrico.
E_0	intensidade máxima do vetor elétrico
$E(r)$	campo elétrico gerado pela carga oscilante;
EL	espalhamento de luz;
ϵ_0	permissividade elétrica do vácuo;
Φ_z	ângulo entre o eixo z e a posição onde se mede o campo elétrico;
$G(t)$	função de autocorrelação;
HA	ácido hialurônico;

HPLC	cromatografia líquida de alta performance (High Performance Liquid Chromatography);
HPS	hexadecil-propano-sulfonato;
I	intensidade de fluorescência;
I^0	intensidade de fluorescência na ausência de supressor;
I_0	intensidade da luz incidente;
i_e ou I_s	intensidade da luz espalhada;
k	constante de Boltzmann;
K	constante óptica de espalhamento;
k_d	constante de dissociação do iniciador;
k_i	constante de iniciação;
k_p	constante de propagação;
K_s	constante de incorporação;
K_{SV}	constante de Stern-Volmer;
k_t	constante de terminação;
λ	comprimento de onda da luz
m_0	concentração inicial de monômero;
M	peso molecular absoluto;
M_n	peso molecular médio ponderado por número;
M_w	peso molecular médio ponderado por massa;
μ	momento dipolar;
n	índice de refração;
n_a	número de agregação;
N_A	número de Avogrado;
η	viscosidade;
ν	frequência de luz
$P(\theta)$	fator de forma;
PAA	cloreto de poli-alil-amina;
PPIEM	modela da troca iônica em pseudo-fase;
PSS	poli-estireno-sulfonato de sódio;
PVP	poli-1-vinil-2-pirrolidinona;

π	pressão osmótica;
$(\partial\pi/\partial c)_0$	derivada da pressão osmótica em função da concentração de soluto;
q	vetor de espalhamento;
Q	fluxo imposto pela bomba de HPLC;
QSSA	aproximação de estado de "quase-equilíbrio" (Quasi-Steady-State Approximation)
θ	ângulo entre o feixe incidente e o detector da luz espalhada;
r	distancia entre o centro espalhador e onde se mede o campo elétrico.
R	concentração de radicais livres;
RD	refratômetro diferencial;
R_g	raio de giração médio;
R_h	raio hidrodinâmico;
R_θ	razão de Rayleigh;
ρ	densidade do gás;
SDS	dodecil-sulfato de sódio;
SEC	cromatografia de exclusão por tamanho (Size Exclusion Chromatography)
SEC/LS	cromatografia de exclusão por volume acoplada a espalhamento de luz;
T	temperatura em Kelvin
t_d	tempo de detector;
t_r	tempo de reator;
TTAB	brometo de tetradecil-trimetil-amônio;
UV	ultra-violeta
VP	1-vinil-2-pirrolidinona (N-vinil-2-pirrolidinona);
X	contra-íon qualquer;
Z	dissimetria de "scattering";

1. Resumo

Nesta tese, dois projetos distintos que usaram a técnica do Espalhamento de Luz foram desenvolvidos.

Estudou-se a influência de soluções concentradas de uréia sobre agregados supramoleculares de anfifílicos (ASA's), através de condutimetria, supressão de fluorescência e espalhamento de luz. A uréia causou aumento da concentração micelar crítica (CMC) em todos os sistemas micelares estudados. A uréia diminuiu a seletividade da ligação iônica entre cloreto e brometo em micelas de haleto de cetil-trimetil-amônio, estudada através de supressão de fluorescência. Este aditivo causou também aumento na segunda CMC de brometo de tetradecil-trimetil-amônio (TTAB) e diminuição do peso molecular das micelas em bastão formadas.

Concluiu-se, desta primeira parte, que a uréia tende a interferir nas transições de fase apresentadas em sistemas micelares, provavelmente através da combinação dos mecanismos direto e indireto. A uréia apresenta potencial para uso como aditivo para modulação das propriedades estruturais de sistemas micelares.

Na segunda parte da tese desenvolveu-se um sistema, baseado em espalhamento de luz, capaz de monitorar o peso molecular de polímeros durante a polimerização. O sistema foi eficiente no monitoramento da polimerização da N-vinil-pirrolidinona, mostrando que o peso molecular do polímero formado é constante durante a maior parte da reação. As teorias atuais de cinética de polimerização não foram capazes de explicar esse comportamento.

2. Abstract

Light scattering techniques (static and dynamic) were used to determinate the effect of urea on supramolecular aggregates and to monitor on-line molar mass of polymerization reactions.

For the first set of investigation it was already established that urea increases the CMC and the dissociation degree (α) of ionic micelles (CTABr, TTABr, and SDS). From fluorescence suppression studies it was found that urea diminishes the ionic binding in zwitterionic and cationic micelles as well as in cationic vesicles. Bromide and chloride ionic selectivity in cationic micelles was found to nearly disappear in the presence of urea.

Light scattering (static) determinations showed that the weight averaged molecular weight (M_w) of both SDS and CTABr are invariant by the presence of the denaturant. A slight increase in the excluded volume term (A_2) was detected for CTABr in the presence of 3M urea. In parallel both A_2 and the radius of gyration (γ) of two polyelectrolytes (PAA and Hyaluronic acid) were not affected by the presence of urea. Sphere-to-rod concentration transitions (2^{nd} CMC) of TTABr micelles increased in the presence of urea and the MW of rod particles were observed to decrease. For the insoluble mixture of CTABr/Polystyrenesulfonate solubilization was achieved in the presence of 3M urea.

These set of results were explained as a result of the dual effect of urea, that is, the indirect effect by changing the properties of the solvent and the direct effect by solvating the hydrophilic domain of the aggregates and contributing with a stronger dipole moment.

The second set of experiments was directed towards the real-time, on-line monitoring of M_w of polymerization reactions. This new approach could be succeeded by the coupling a light scattering detector, an UV photometer and a differential refractometer on line with a HPLC system. M_w growth formed in the polymerization of N-vinyl-pirrolidone was accomplished with a small inherent error. Within the studied conditions M_w reached a plateau at early

polymerization stages, after that only an increase in the number of polymer kinetic chains was observed. Current kinetic models were unable to predict the observed M_w growth pattern. This system is of great importance in basic and technological applications by virtue of its on-line capability.

3. Introdução

A técnica do espalhamento de luz está entre as mais usadas para determinação de peso molecular* de polímeros¹, agregados supramoleculares^{2,3} e outras macromoléculas.

Esta técnica tem como vantagens fundamentais:

- (i) ser não invasiva;
- (ii) ser aplicável a sistemas de interesse científico e tecnológico;
- (iii) além do peso molecular, permitir determinar também o tamanho e a forma das partículas, além da interação entre elas;
- (iv) poder ser acoplada a equipamento de SEC (cromatografia de exclusão de tamanho, do inglês, Size Exclusion Chromatography), permitindo determinação absoluta da distribuição do peso molecular de amostras heterogêneas.

No Brasil, esta técnica vem sendo aplicada, porém ainda aquém de suas potencialidades. Além das aplicações na Ciência Básica, a área tecnológica (petrolífera, de polímeros, etc.) precisa de profissionais que dominem esta técnica.

Desta forma, esta tese busca o aprofundamento do uso do Espalhamento de Luz através da sua aplicação a dois sistemas distintos. O primeiro constitui-se de agregados supramoleculares de anfifílicos sintéticos e o efeito do aditivo uréia sobre estes. O segundo sistema é uma reação de polimerização na qual usou-se o Espalhamento de Luz para o monitoramento do peso molecular do polímero formado em tempo real.

Os itens subsequentes compreendem a base teórica do Espalhamento de Luz. Estes conceitos serão utilizados ao longo do desenvolvimento da tese.

* Nesta tese será usado o termo peso molecular como sinônimo de massa molar. O segundo é, sem dúvida, formalmente mais correto, mas preferiu-se peso molecular por ser o termo mais comumente usado.

3.1. Espalhamento de Luz

A técnica do espalhamento de luz é dividida classicamente em duas variantes: (i) o espalhamento de luz estático, onde o sinal de interesse é a quantidade relativa de luz espalhada pela amostra e (ii) o espalhamento de luz dinâmico onde o sinal de interesse são as variações temporais na luz espalhada por uma amostra ou o alargamento do espectro de frequências da luz espalhada quando comparada ao espectro da luz incidente. Como será visto adiante, a variante estática determina o peso molecular, o segundo coeficiente virial e o raio de giração de partículas em solução e a dinâmica determina o raio hidrodinâmico.

3.1.1. Espalhamento de Luz Estático

A luz interage com a matéria e dá origem a dois fenômenos físicos principais: absorção e espalhamento. Além desses fenômenos mais comuns, outros dois podem ocorrer: a reflexão e a refração.

A absorção de luz é um fenômeno muito bem conhecido e estudado e é base para técnicas como a espectroscopia UV-Visível.

O espalhamento da luz é um fenômeno que se faz presente em nosso dia-a-dia. A sua manifestação mais evidente é o azul do céu ¹.

O tratamento físico-matemático do Espalhamento de Luz foi iniciado por, entre outros, Lord Rayleigh no final do século passado (vide, por exemplo, as referências 4, 5 e 6). Um resumo desse tratamento será feito a seguir.

A luz é composta por um campo elétrico oscilante perpendicular a um campo magnético que também oscila. A intensidade do campo elétrico varia obedecendo a equação:

$$E = E_0 \cos \left[2\pi \left(vt - \frac{x}{\lambda} \right) \right] \quad (1)$$

Onde:

- E é a intensidade do campo elétrico na posição x e tempo t.
- E₀ é a intensidade máxima do vetor elétrico
- v é frequência de luz
- λ é o comprimento de onda

Na luz comum está presente luz com polarização em todas as direções, sendo a resultante sem polarização. Costuma-se chamar então a luz comum de não-polarizada. Luz polarizada pode ser facilmente obtida hoje através de "lasers" que usam as chamadas "janelas de Brewster". A partir deste ponto vamos considerar sempre a luz como sendo plano-polarizada.

As partículas em solução são via de regra polarizáveis. Isto significa que quando estão sob o efeito de um campo elétrico oscilante (como a luz) surgem dipolos induzidos na partícula, que, por sua vez, também estão oscilando. Segundo o eletromagnetismo clássico, a aceleração de cargas leva à emissão de radiação, portanto, a partícula passa agora a ser um centro emissor de luz.

Ainda usando o eletromagnetismo clássico, o campo elétrico da radiação emitida por uma carga oscilante localizada na origem dos eixos tridimensionais xyz e oscilando no eixo z, é igual a:

$$E = \frac{qA_p \sin \phi_z}{4\pi\epsilon_0 c_0^2 r} \quad (2)$$

Onde:

- E é o vetor campo elétrico da luz emitida pela carga oscilante;
- q é a magnitude da carga oscilante;
- A_p é a aceleração periódica da carga;
- Φ_z é o ângulo entre o eixo z e a posição onde se mede o campo elétrico;
- ε₀ é a permissividade elétrica do vácuo;
- c₀ é a velocidade da luz e;

-r é a distancia entre o centro espalhador e onde se mede o campo elétrico.

Os parâmetros q e A_p dependem da polarizibilidade (α) do centro espalhador. No caso de moléculas e átomos, essa polarizibilidade é medida pelo momento dipolar (μ), conforme mostra a equação 3:

$$\mu = \alpha E \quad (3)$$

Substituindo a equação 1 na equação 3 temos:

$$\mu = \alpha E_0 \cos[2\pi(\nu t - x/\lambda)] \quad (4)$$

Levando-se em conta que αE é igual à carga separada (q) vezes a distância entre as cargas que é igual a $\cos(2\pi\nu t)$, então a aceleração periódica A_p (segunda derivada da separação das cargas no tempo) será igual a:

$$A_p = -4\pi^2 \nu^2 \cos[2\pi(\nu t - x/\lambda)] \quad (5)$$

Substituindo 5 em 2 e lembrando que $q = \alpha E_0$, temos:

$$E_{(r)} = -\frac{\pi \nu^2 \alpha E_0 \cos[2\pi(\nu t - x/\lambda)] \sin \Phi_z}{\epsilon_0 c^2 r} \quad (6)$$

Onde: $-E_{(r)}$ é o campo elétrico gerado pela carga oscilante.

Esta equação não permite a determinação da proporção entre luz espalhada (i_e) e luz incidente (I_0), mas sabe-se que a intensidade de luz é proporcional ao quadrado do campo elétrico, então:

$$i_e \propto \frac{\pi^2 v^4 \alpha^2 E_0^2 \cos^2[2\pi(vt - x/\lambda)] \sin^2 \Phi_z}{\varepsilon_0^2 c^4 r^2} \quad (7)$$

e, conforme a equação 1:

$$I_0 \propto E_0^2 \cos^2 \left[2\pi \left(vt - \frac{r}{\lambda} \right) \right] \quad (8)$$

Dado que o fator de proporcionalidade é o mesmo para a equação 7 e 8 a razão entre elas pode ser obtida:

$$\frac{i_e}{I_0} = \frac{\pi^2 v^4 \alpha^2 \sin^2 \Phi_z}{\varepsilon_0^2 c^4 r^2} \quad (9)$$

Segundo a equação 10, a luz espalhada por uma carga oscilante isolada terá o padrão mostrado no esquema I.

Rearranjando a equação 10, usando $v=1/\lambda$, temos:

$$\frac{i_e}{I_0} = \frac{\pi^2 \alpha^2}{\varepsilon_0^2 \lambda^4 r^2} \sin^2 \Phi_z \quad (10)$$

Esquema I: Padrão de espalhamento (figura de rotação em torno do eixo z no desenho acima) de uma partícula localizada na origem. A luz incidente é verticalmente polarizada. A intensidade de luz espalhada é proporcional ao vetor i_e em cada ângulo ϕ_z (ângulo em relação ao eixo z).

A equação 10 dá a razão de luz espalhada para uma única molécula pontual. Para estender a teoria para várias moléculas, o sistema pode ser tratado como um gás ideal, onde as moléculas estão distantes o suficiente umas das outras para atuarem como centros espalhadores independentes. Neste caso, o número de moléculas por unidade de volume é dado por $N_A\rho/M$ o que torna a equação 10 igual a:

$$\frac{i_e}{I_0} = \frac{\pi^2 \alpha^2 N_A \rho}{\epsilon_0^2 \lambda_0^4 r^2 M} \sin^2 \Phi_z \quad (11)$$

Onde: ρ é a densidade do gás,

N_A é o número de Avogrado e

M é o seu peso molecular.

A polarizibilidade é relacionada com o índice de refração pela expressão (conhecida como de Clausius-Mosotti):

$$\alpha = \frac{3M\epsilon_0}{N_A\rho} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad (12)$$

No caso em que n não é muito maior que um 1, como no caso de um gás que não absorve luz, a equação 12 torna-se igual a

$$\alpha = \frac{2M\epsilon_0}{N_A\rho} (n - 1) \quad (13)$$

Substituindo 13 em 11 temos:

$$\frac{i_e}{I_0} = \frac{4\pi^2 M}{\lambda_0^4 r^2 N_A \rho} (n - 1)^2 \sin^2 \Phi_z \quad (14)$$

Esta equação explica, por exemplo, a origem do azul do céu. Segundo ela, a luz espalhada é inversamente proporcional ao comprimento de onda da luz incidente elevado à quarta potência. Desta forma, dentro do espectro da luz visível, a luz azul (menor comprimento de onda) é mais espalhada do que a luz vermelha (maior comprimento de onda). Durante o dia, o que chega aos nossos olhos é a luz espalhada pelas partículas na atmosfera, predominantemente azul, portanto. Durante o crepúsculo vemos a luz que conseguiu atravessar a atmosfera, que não foi espalhada, o que confere à nossa vista o tom avermelhado típico dos finais de tarde.

A equação 14 é válida para centros espalhadores distantes entre si como em um gás ideal. Em um líquido, por exemplo, os centros espalhadores estão próximos o suficiente para que a luz espalhada por um centro interaja com aquela espalhada por outro e o resultado geral deve ser a soma das interferências do espalhamento de todos os centros. Desta forma, se o líquido fosse totalmente homogêneo, a resultante da luz espalhada seria nula.

Porém, dentro de um líquido ocorrem pequenas flutuações na densidade local (líquidos puros também espalham luz) ou flutuações na concentração de solutos. Convém lembrar que a média das flutuações é igual a zero, porém, a média dos quadrados não é, o que permite que luz espalhada (proporcional à polarizabilidade ao quadrado) seja não-nula.

Para a técnica se tornar aplicável a sistemas em solução (ou suspensão), se faz necessária a introdução de termos à equação 10 que levem em conta as flutuações de concentração de solutos, substituindo o termo α^2 . Para isso, temos que correlacionar $\delta\alpha$ com δc . Essa passagem é complexa e bastante extensa. As substituições principais correlacionam α com n e a variação na concentração local de soluto com a energia livre de Gibbs (G) da solução. G pode então ser correlacionada com o formalismo que rege a pressão osmótica de soluções (para maiores detalhes vide referência 5 , página 242).

Com essas modificações, a equação 10 torna-se:

$$\frac{i_e}{I_0} = \frac{4\pi^2 [n(dn/dc)]^2 kTc}{r^2 \lambda^4 (\partial\pi/\partial c)_0} \sin^2 \phi_z \quad (15)$$

Onde: $-k$ é a constante de Boltzmann;

$-dn/dc$ é a variação do índice de refração da solução de acordo com a concentração de soluto;

$-(\partial\pi/\partial c)_0$ é a derivada da pressão osmótica contra a concentração de soluto avaliada no equilíbrio.

A equação que define a pressão osmótica (π) é, em função da concentração de soluto, uma expansão virial. Em baixas concentrações de soluto, eliminando-se os termos de ordem cúbica e acima, ela pode ser escrita como:

$$\pi = RT \left(\frac{c}{M} + A_2 c^2 \right) \quad (16)$$

Onde $-M$ é o peso molecular do soluto e

$-A_2$ é o segundo coeficiente virial.

A equação 16 aplica-se ao sistema em equilíbrio, portanto pode-se derivá-la obtendo-se:

$$\left(\frac{\partial\pi}{\partial c} \right)_0 = RT \left(\frac{1}{M} + 2A_2 c \right) \quad (17)$$

Assim a equação 15 torna-se:

$$\frac{i_e}{I_0} = \frac{4\pi^2 [n(dn/dc)]^2 c}{N_A r^2 \lambda^4 (1/M + 2A_2 c)} \sin^2 \phi_z \quad (18)$$

Esta é a equação fundamental do espalhamento de luz estático. Convém lembrar que quando o espalhamento de luz é medido no plano transversal ao plano da luz polarizada então o fator seno torna-se unitário, não havendo portanto dependência angular do espalhamento de luz, se os limites de aplicabilidade do regime de Rayleigh forem seguidos ($r \ll \lambda/20$) e $n \approx 1$).

Algumas abreviações comumente usadas podem ser introduzidas neste ponto. Primeiramente a chamada razão de Rayleigh:

$$R_{\theta} = \frac{ir^2}{I_0} \sin^2 \phi_z \quad (19)$$

e a constante óptica denominada K:

$$K = \frac{4\pi^2 n^2 (dn/dc)^2}{N_A \lambda^4} \quad (20)$$

A equação 18 torna-se então:

$$\frac{Kc}{R_{\theta}} = \frac{1}{M} + 2A_2c \quad (21)$$

Pode-se perceber pela equação 21 que um gráfico de Kc/R_{θ} contra a concentração apresentará no limite de $c \rightarrow 0$ valor de Kc/R_{θ} igual a $1/M$. O coeficiente angular da reta formada será igual a $2A_2c$.

Experimentalmente, a quantidade medida é a razão de Rayleigh (proporcional à razão entre luz espalhada e incidente) de diversas amostras com concentrações diferentes da mesma partícula.

Tem-se acesso então a dois parâmetros quando usamos o regime de Rayleigh: o peso molecular e a o segundo coeficiente virial.

É importante destacar o tipo de média do peso molecular (M) que se obtém com o espalhamento de luz estático. Voltando à equação 21, pode-se dizer que para um sistema polidisperso temos (se $A_2=0$):

$$\frac{Kc_{(i)}}{R_{\theta(i)}} = \frac{1}{M_{(i)}} \quad (22)$$

Sendo a concentração igual a:

$$c = \sum_i c_{(i)} \quad (23)$$

e,

$$R_{\theta} = \sum_i R_{\theta(i)} \quad (24)$$

Substituindo e rearranjando a equação 21 temos:

$$M = \frac{R_{\theta}}{Kc} = \frac{\sum_i R_{\theta(i)}}{K \sum_i c_{(i)}} = \frac{K \sum_i c_{(i)} M_{(i)}}{K \sum_i c_{(i)}} = \frac{\sum_i c_{(i)} M_{(i)}}{\sum_i c_{(i)}} \quad (25)$$

Sendo $c = n_{(i)} M_{(i)} / V$, então:

$$M = \frac{\sum_i n_{(i)} M_{(i)}^2}{\sum_i n_{(i)} M_{(i)}} = \overline{M_w} \quad (26)$$

Portanto, através do Espalhamento de Luz estático, obtém-se o peso molecular ponderado pela massa das partículas ($\overline{M_w}$). Outro tipo de média do peso molecular é aquele ponderado pelo número, conhecido como $\overline{M_n}$ ($\sum_i c_i / \sum_i (c_i / M_i)$), obtido, por exemplo, através da osmometria. O M_w (a partir deste ponto, os travessões superiores serão omitidos) dá peso maior às partículas

com alto peso molecular e, para uma mesma amostra, é sempre maior ou igual ao M_n . Neste último caso a amostra seria monodispersa. O grau de polidispersidade de uma amostra pode ser dimensionado pelo fator M_w/M_n .

Além do M_w e do M_n , outro tipo de média do peso molecular é o chamado M_z . Este, por sua vez, embora não apresente significado físico, é bastante usado para o cálculo de polidispersidade (M_w/M_z). Matematicamente M_z é definido como $\sum (M_i c_i)^2 / \sum (M_i c_i)$. Para uma mesma distribuição $M_n < M_z < M_w$. No caso de amostras monodispersas as três médias são iguais.

A teoria de Espalhamento de Luz foi estendida também para partículas maiores. Convém lembrar que, no regime de Rayleigh, as partículas **não** podem ter dimensões **superiores a $\lambda/20$** . Dentro desse limite, quando se mede o espalhamento a um ângulo $\phi_z = 90^\circ$, o espalhamento é máximo ($\sin^2 \phi_z = 1$) e independe do ângulo θ , que é medido no plano xy. Este é o arranjo experimental mais comum.

Quando as partículas têm diâmetro superior a este limite, elas não podem mais serem tratadas como pontuais e suas dimensões têm de ser levadas em conta. Isto porque a luz espalhada por partes diferentes de uma mesma partícula podem sofrer interferência. Este fenômeno causa, como será visto a seguir, dependência angular na quantidade de luz espalhada.

Muitas vezes usa-se um parâmetro denominado Z (dissimetria de “scattering”) para analisar-se a dependência angular (com relação a θ) do espalhamento de luz de partículas em solução. Z nada mais é que a razão entre o espalhamento a baixo e alto ângulo (45° e 135° , normalmente). Quando Z é unitário, o formalismo de Rayleigh é suficiente para descrever o espalhamento. Caso contrário, o formalismo de Debye tem que ser usado. Esse formalismo é descrito a seguir.

Para um observador à distância, a intensidade da luz espalhada passa a ter dependência angular quando as dimensões da partícula são próximas ao comprimento de onda da luz incidente, o esquema II mostra que há diferença de fases entre a luz espalhada por diferentes partes da partícula.

Esquema II: Interferência da luz espalhada por pontos contidos na mesma partícula hipotética H , observada a diferentes ângulos. Os raios espalhados (por exemplo R_1' e R_2') apresentam diferença de fase e por isso sofrem interferência. A intensidade de espalhamento depende, portanto, do ângulo de observação, como pode ser visto pela diferença entre os detectores mostrados no esquema.

O esquema II mostra que a luz espalhada pelos pontos a e b na partícula hipotética H apresenta padrão de interferência diferente dependendo do ângulo onde se faz a detecção em relação à direção da propagação da luz incidente. R_1 e R_2 estão inicialmente em fase, mas os raios espalhados (R_1' , R_2' , R_1'' e R_2'') não estão, o que leva a diferentes padrões de interferência pelos detectores colocados em ângulos diferentes.

Para corrigir a luz espalhada em relação à interferência, os dois lados da equação 22 podem ser multiplicados por um fator de correção que é dependente do ângulo ($P(\theta)$), obtendo:

$$\frac{Kc}{i^*P(\theta)r^2} = \frac{1}{P(\theta)} \left(\frac{1}{M_w} + 2A_2c \right) \quad (27)$$

Onde i^* seria a intensidade de luz se a partícula fosse pontual. A intensidade de luz que se pode medir, i , é igual à $i^*P(\theta)$, portanto, voltando à equação 21 temos:

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \left(\frac{1}{P(\theta)} \right) \left(\frac{1}{M_w} + 2A_2c \right) \quad (28)$$

Considerando-se apenas dois centros espalhadores numa partícula hipotética separados pela distância c (distância entre a e b no esquema II), chega-se à expressão para $P(\theta)$:

$$P(\theta) = \cos^2 \left(\frac{\pi c}{\lambda} \right) \quad (29)$$

Através de relações trigonométricas chega-se a:

$$c = 2r \cos \phi \sin \left(\frac{\theta}{2} \right) \quad (30)$$

Integrando sobre todos os valores de ϕ , temos:

$$P(\theta) = 1 + \frac{\text{sen}(qr)}{qr} \quad (31)$$

Onde usou-se a notação:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \text{sen}\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (32)$$

A equação 32 define o fator $P(\theta)$ para dois centros espalhadores (a e b) numa mesma partícula. Para chegarmos a uma expressão para $P(\theta)$ temos que somar as interferências da luz espalhada por todas as partes da partícula. Considerando r_{ij} a distância entre os centros espalhadores i -nésimo e j -ésimo e N o número de centros espalhadores independentes, chega-se a:

$$P(\theta) = \frac{1}{N^2} \sum_i \sum_j \frac{\text{sen}(qr_{ij})}{qr_{ij}} \quad (33)$$

$P(\theta)$ é conhecido como fator de forma, e esse mesmo tipo de correção precisa ser feita para as equações de espalhamento de raios-X, nêutrons, etc.

Esta equação só é válida se a seguinte condição for cumprida:

$$\frac{2\pi D}{\lambda} (n-1) \ll 1 \quad (34)$$

Onde D é a dimensão (aproximada) da partícula.

Essa inequidade se impõe pois foi considerado que o espalhamento em cada ponto da partícula é independente do que ocorre em outros pontos da mesma. A equação 34 é o limite em que se pode dizer que a diferença de fases

entre ondas espalhadas depende somente de suas localizações e é independente de qualquer propriedade material da partícula⁵.

A equação 34 expressa o limite da aplicabilidade do espalhamento de luz (no regime de Debye) para determinação do peso molecular de partículas. Usando o espectro da luz visível e o índice de refração da água, este limite permite o uso deste tipo de luz para a análise de partículas com dimensões comparáveis àquelas com que lida a Química Coloidal. Por exemplo, sendo $\theta=10^\circ$, esta aproximação (de Debye) funciona dentro de um limite de 10% para partículas de raios de aproximadamente 62, 37 e 25 vezes λ , para n 's iguais a, respectivamente, 1,1, 1,2 e 1,3.

Manipulando-se matematicamente a equação 34 tem-se:

$$\frac{1}{P(\theta)} \cong 1 + \frac{s^2}{6N^2} \sum_i \sum_j r_{ij}^2 \quad (35)$$

O quadrado do raio de giração médio de partículas em solução pode, por sua vez, ser descrito como:

$$\overline{R_g^2} = \frac{1}{2N^2} \sum_i \sum_j r_{ij}^2 \quad (36)$$

Substituindo na equação 36:

$$\frac{1}{P(\theta)} \cong 1 + \frac{1}{3} \overline{R_g^2} q^2 \quad (37)$$

Pode-se agora corrigir a equação original do Espalhamento de Luz (21), em que tratou-se os centros espalhadores como pontuais, levando-se em conta as dimensões das partículas:

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \left(\frac{1}{M_w} + 2A_2c \right) \left[1 + \frac{16\pi^2 \overline{R_g^2}}{3\lambda^2} \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \right] \quad (38)$$

Esta é a equação fundamental do espalhamento de luz no chamado regime de Debye. Ela permite a determinação simultânea de:

- Peso Molecular médio das partículas;
- Segundo Coeficiente Virial;
- Raio de Giração médio.

O segundo coeficiente virial (A_2), oriundo da expansão virial que rege as propriedades osmóticas, corrige o espalhamento de luz para um sistema onde haja interações entre – apenas - duas partículas de cada vez. O A_2 pode então ser correlacionado com o volume excluído pelas partículas, interação eletrostática, interações de Van der Wals ou quaisquer forças de atração ou repulsão interparticular. No caso de polímeros, o A_2 pode ser correlacionado com o parametro χ da teoria de Flory-Huggins⁵. Este parâmetro mostra a “preferência” do polímero em interagir com o solvente ($\chi > 0$) ou com ele próprio ($\chi < 0$).

Em concentrações maiores, passam a haver contatos múltiplos entre as partículas, de modo que o espalhamento teria de ser corrigido por termos cúbicos e superiores. Via de regra o Espalhamento de Luz é realizado em um regime de concentração onde a correção apenas pelo A_2 é suficiente. Este é o caso quando $A_2cM_w < 1$.

O raio de giração (R_g) é definido como a distância do eixo de rotação na qual a massa total de um corpo poderia ser concentrada sem mudar o seu momento de inércia.

Os dados de espalhamento de luz são usualmente dispostos sob a forma de um “Zimm Plot”⁴. Este consiste de valores de Kc/R_θ apresentados em função de $\sin^2(\theta/2)$ mais um termo proporcional à concentração. Desta forma, quando extrapola-se para ângulo zero os valores de Kc/R_θ , o fator $\sin(\theta/2)$ torna-se nulo

e a equação 38 volta a ter o formato da equação 21 onde o coeficiente angular é igual a $2A_2c$ e a intersecção no eixo Y é igual $1/M_w$.

Por outro lado, extrapolando-se os valores de cada ângulo para concentração nula, o termo dependente de A_2 na equação 38 torna-se também nulo, e a reta resultante terá coeficiente angular igual a $16\pi^2 R_g^2 / 3\lambda^2$ e o intercepto será novamente $1/M_w$.

Atualmente, o uso do Espalhamento de Luz acoplado a Cromatografia de Exclusão de Volume (SEC/LS, da sigla em inglês) tem se tornado um ferramenta poderosa na caracterização de polímeros e misturas destes.

A técnica de SEC consegue separar os polímeros em frações conforme seu tamanho (proporcional ao peso molecular). Usando-se como detector uma cela de fluxo acoplada a espalhamento de luz e sabendo-se o A_2 e o dn/dc do polímero é possível obter-se diretamente o peso molecular e a concentração de cada fração da amostra.

Com dados como este - peso molecular vs concentração - é possível caracterizar o polímero quanto à sua dispersão, pois pode-se calcular simultaneamente o peso molecular ponderado por massa (M_w) e por número (M_n). O M_n pode ser determinado nesse caso pois têm-se à mão as concentrações de cada fração “discreta” de massa molar e sabe-se que $M_n = \sum_i c_i / \sum_i (c_i / M_i)$.

Um resumo de SEC/LS pode ser encontrado na referência 7.

Como visto, os dois regimes de Espalhamento de Luz mostrados até o momento (Rayleigh e Debye) são aplicáveis dentro de limites que permitem seu uso em muitos sistemas práticos. Por sua vez, um outro formalismo conhecido como Mie “scattering”, embora demasiadamente complexo, elimina esses limites. Nesse tratamento físico-matemático, o índice de refração das partículas pode ser muito diferente de 1, as partículas podem absorver luz e não há restrição quanto ao tamanho. Sabendo-se que a maioria dos sistemas de interesse científico e tecnológico atuais pode ser descrita pelos regimes de Rayleigh e Debye, o espalhamento de Mie não será tratado nesta tese. Um resumo bastante sucinto desse formalismo pode ser encontrado na referência 5.

3.1.2. Espalhamento de Luz Dinâmico (“Quasi-Elastic Light Scattering”, QELS)

Quando um feixe de laser incide sobre partículas imersas em um fluido a luz interage com partículas em movimento. Portanto, o padrão de interferência que emerge (luz espalhada) da solução tem dependência temporal e está relacionado à velocidade com que as partículas se movimentam dentro do fluido⁸.

Este fenômeno é usado no Espalhamento de Luz Dinâmico para se obter informações sobre o movimento de partículas em solução ou suspensão. Essas propriedades dinâmicas estão diretamente relacionadas com o chamado hidrodinâmico (R_h) das partículas.

Cada partícula individualmente espalha luz conforme a equação 11. Para somar-se as contribuições de várias moléculas idênticas espalhando luz ao mesmo tempo, usamos um plano e separamos o campo elétrico (E_s) em dois componentes vetoriais ortogonais, tal que δ_i é o ângulo que o vetor campo elétrico da luz espalhada por cada molécula faz com o componente em fase com o feixe de referência⁹. Para o componente em fase (E_s^1) tem-se que:

$$E_s^1 = E_s \sum_i \cos \delta_i \quad (39)$$

Para o componente a 90° temos agora:

$$E_s^0 = E_s \sum_i \sin \delta_i \quad (40)$$

A intensidade da luz total espalhada (I_s) é proporcional à soma do quadrado do dois componentes, portanto:

$$I_s \approx E_s^2 \left[\left(\sum_{i=1}^N \cos \delta_i \right)^2 + \left(\sum_{i=1}^N \sin \delta_i \right)^2 \right] \quad (41)$$

Onde N é o número de moléculas dentro do volume de espalhamento.

Colocando em evidência o termo envolvendo uma molécula e com algumas transformações trigonométricas⁹ chega-se a:

$$I_s = I_s(1) \left[N + 2 \sum_{j>i=1}^N \cos(\delta_i - \delta_j) \right] \quad (42)$$

Os ângulos δ_i e δ_j variam no tempo. Como resultado todo o último termo da equação 42 é dependente do tempo. Em média este termo é zero, o que permite a determinação do peso molecular pelo Espalhamento de Luz Estático.

Porém, o valor instantâneo do último termo da equação 42 não é zero, ele pode variar de $+N$ a $-N$, fazendo com que a luz espalhada varie de zero a duas vezes sua média. O tempo necessário para a esta variação ocorrer é igual àquele necessário para que a fase relativa da luz espalhada por duas moléculas vá de 0 a π rad. Este tempo depende do tamanho da molécula.

As variações na luz espalhada não são por nós observadas por dois motivos: (i) elas ocorrem muito rapidamente, (ii) por que elas, da forma como foram descritas, são observadas num ponto. Se a área de observação (do detector) aumentar e a média for considerada, haverá uma área mínima a partir da qual a média será constante no tempo. As variações só serão as mesmas tais quais descritas para um ponto se a área do detector for menor que uma área de coerência que é definida por:

$$A_{\text{coe}} = \frac{\lambda^2 R^2}{\pi a^2} \quad (43)$$

Onde: $-R$ é a distância entre o centro espalhador e o detector;
 $-a$ é raio do centro espalhador.

As variações temporais contêm informações sobre as propriedades dinâmicas das partículas. Pode-se obter, por exemplo, o coeficiente de difusão que se relaciona ao raio de partículas esféricas (r) através da equação de Stokes-Einstein:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad (44)$$

Onde: k é contante de Boltzmann;
 T é a temperatura;
 η é a viscosidade do meio.

Atualmente, para obtenção do coeficiente de difusão através da variação do sinal de espalhamento faz-se uso, mais comumente, de uma função de autocorrelação (G).

Como resultado da interferência entre a luz espalhada pelas partículas, um padrão temporal de intensidade de espalhamento I emerge da amostra sendo irradiada. Como já dito, em tempos longos esse espalhamento é constante, mas há um padrão de variação em tempos curtos que se repete. Esse tipo de comportamento pode ser descrito por uma função de autocorrelação que quantifica a relação existente entre o sinal no tempo t e o sinal em um tempo ligeiramente superior ($t+\tau$). Essa equação é definida como⁹:

$$G(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T I(t)I(t+\tau)dt \quad (45)$$

A função de correlação para partículas em movimento correspondente à equação (44) é:

$$G(\tau) = 1 + e^{-2Dq^2\tau} \quad (46)$$

Portanto, analisando a variação temporal do sinal de espalhamento e usando a função de correlação também pode-se determinar o coeficiente de difusão médio das partículas e, usando a equação 44, chegar ao raio hidrodinâmico médio das mesmas.

3.2. Efeito da uréia sobre agregados supramoleculares e polímeros

3.2.1. A uréia e algumas de suas propriedades físico-químicas

A uréia (esquema III) é uma substância largamente utilizada na Bioquímica. Sua utilização mais difundida é como agente denaturante¹⁰. Apesar disso, o mecanismo responsável por muitos dos efeitos causados por soluções concentradas de uréia, entre eles o efeito denaturante, ainda hoje é motivo de intenso debate^{11,12}.

Esquema III: Estrutura química da molécula de uréia. Os números referem-se às cargas atômicas calculadas pelo programa ENCAD¹²

Durante muito tempo o chamado “efeito uréia” foi creditado à suposta capacidade da uréia em “quebrar” a estrutura da água líquida¹³. Estas idéias são corroboradas por dados de espectroscopia Raman¹⁴ e ressonância magnética nuclear¹⁵. Este mecanismo de ação é conhecido como indireto.

O mecanismo indireto é compatível com o fato de que a uréia aumenta a solubilidade em água de substâncias relativamente hidrofóbicas tais como hidrocarbonetos¹⁶ e vários aminoácidos¹⁷. Isto seria devido à diminuição no gasto de energia livre necessário para a formação de um poço no seio da água líquida (cavitação)¹³. A quebra na estrutura da água, mantida por pontes de hidrogênio, torna, portanto, a cavitação mais fácil e a energia livre de solubilização torna-se menos positiva¹⁸.

Da mesma forma, a denaturação da proteínas pode ser explicada pelo mecanismo indireto. Muitas proteínas biologicamente ativas, entre elas as

enzimas, apresentam estrutura globular¹⁰. Neste caso estão expostos no exterior da proteína os resíduos hidrofílicos, estando os resíduos hidrofóbicos confinados ao interior. Se a uréia, como se viu anteriormente, facilita a introdução de substâncias hidrofóbicas na água, ela pode permitir a exposição de resíduos hidrofóbicos que deveriam estar no interior da proteína, causando mudança na conformação da proteína (indispensável à função biológica) e, por conseguinte, denaturando-a¹⁹.

Atualmente, alguns estudos mostram a possibilidade da existência de um mecanismo direto para o efeito da uréia. Resultados obtidos com modelos computacionais apontam nesta direção²⁰.

Estudo feito com modelo de peptídeo com conformação mantida apenas por pontes de hidrogênio, demonstrou que a uréia também quebra este tipo de organização²¹, o que, à primeira vista, não pode ser correlacionado a uma quebra na estrutura da água. Também a favor do mecanismo direto, Liepinsh e Otting²² mostram que a uréia se liga especificamente a proteínas.

Em trabalhos recentes, Nandel e outros²³ indicam através de resultados computacionais, que peptídeos podem ser solvatados por uréia e que esse fenômeno pode estar relacionado à denaturação por uréia. Wallqvist, Covell e Thirumalai²⁴, também usando simulação, demonstraram que a uréia só exerce efeito sobre a interação entre duas moléculas de metano se as mesmas forem polarizáveis, o que indica que a uréia atua sobre forças eletrostáticas.

O mecanismo direto supõe que a uréia interfere em forças do tipo eletrostática e pontes de hidrogênio, e/ou substituindo a água como agente de solvatação. Esta teoria leva em conta os fatos de que a uréia é altamente polar (momento dipolar=4,56D; água = 1,85D²⁵) e que tem potencialmente até 8 sítios para formação de pontes de hidrogênio¹² (tanto como doadora como receptora).

A atuação direta da uréia não contradiz alguns efeitos da uréia sobre as propriedades da água líquida²⁶. Ela aumenta, por exemplo, a tensão superficial água-ar²⁶ e a viscosidade²⁵ da água. Estas duas propriedades, diferem a água de seus congêneres químicos e são imputadas ao fato da mesma apresentar um “super-estrutura” ainda que na fase líquida¹³. Se a uréia realmente quebra a

estrutura da água, ela deveria diminuir a magnitude das medidas dessas propriedades.

Diante desses fatos, os agregados supramoleculares de anfifílicos (ASA), que serão apresentados a seguir, são um modelo bastante interessante para o estudo do efeito uréia e podem dar muitas informações no que diz respeito às forças moleculares que estão envolvidas na ação de soluções concentradas de uréia.

O efeito da uréia nesses sistemas por si só é de grande interesse. A uréia pode vir a ser mais utilizada na modulação das propriedades desses agregados, o que reflete diretamente nas possibilidades de aplicação desses sistemas como catalisadores, detergentes, modelos biomiméticos, etc. Alguns efeitos da uréia em reações catalisadas por ASA's já tem sido demonstrado^{27,28}

3.2.2. Agregados supramoleculares formados por moléculas anfifílicas (ASA's)

Os ASA's são estruturas formadas por moléculas que apresentam uma porção hidrofílica e outra hidrofóbica (por isso chamados anfifílicos). Entre essas moléculas são encontrados os surfactantes (os sabões entre eles) e os lipídios que constituem as membranas biológicas^{10,29}.

Entre os ASA's destacam-se as micelas, as vesículas, as monocamadas e as micelas reversas, entre outros. Esses agregados estão representados no esquema IV.

A forma e o tamanho destes agregados são resultado de um delicado balanço entre interações hidrofóbicas e hidrofílicas²⁹ e têm sido determinados principalmente através do espalhamento de luz^{30,31}, espalhamento de nêutrons e, indiretamente, por supressão de fluorescência³². Esses parâmetros dependem primeiramente da estrutura do anfifílico, mas também da força iônica do meio, natureza dos contra-íons presentes (no caso de anfifílicos carregados), presença de aditivos, temperatura, etc. Os anfifílicos usados no desenvolvimento desta tese estão apresentados no esquema V.

Esquema IV: Exemplos de agregados supramoleculares de anfifílicos. As cabeças polares são representadas por bolas e as caudas hidrofóbicas por linhas. (modificado de Evans e Wennerström³³)

Esquema V: Estrutura química dos anfífilicos utilizados nesta tese. As cinco primeiras moléculas formam micelas (nas condições estabelecidas neste trabalho) e a última vesículas.

Nas micelas (esquema IV) as caudas hidrofóbicas ficam confinadas no centro do agregado com as cabeças polares em contato com água. Elas podem ser iônicas, não-iônicas ou ainda “zwitteriônicas” (cargas positiva e negativa presentes na mesma molécula), dependendo da natureza do surfactante.

As micelas são sistemas dinâmicos, de formação espontânea e onde há um equilíbrio químico entre moléculas de surfactante livres (comumente chamados monômeros livres) e micelas, que são associações de várias moléculas de surfactante.

A partir de determinada concentração de surfactante - a concentração micelar crítica, CMC - os monômeros livres passam a coexistir com as micelas em solução. A partir deste ponto, a concentração de monômero livre muda pouco ficando sempre próxima da CMC.

Além da CMC, outro parâmetro que caracteriza as micelas é o número de agregação (n_a). Ele se refere ao número médio de monômeros contidos em cada micela. É interessante notar que para um mesmo surfactante o número de agregação é aproximadamente o mesmo para uma larga faixa (usualmente até $100 \times \text{CMC}$) de concentração total (monômeros livres + micelas)⁵.

Em determinadas situações, como por exemplo em altas concentrações de surfactante ou em altas concentrações de sal para anfifílicos carregados, as micelas passam a formar estruturas maiores, passando inicialmente da forma esférica para a esfero-cilíndrica e então para bastões. Quando as micelas passam para formas não-esféricas, o número de agregação passa a variar com a concentração total de surfactante.

As micelas iônicas ligam íons de carga contrária à sua (contra-íons). A extensão da ligação depende da natureza do surfactante e do contra-íon. A ligação iônica em micelas foi descrita quantitativamente pelo Modelo da Troca Iônica em Pseudo-Fase (PPIEM)³⁴. O grau de ionização (α , razão entre a carga líquida da micela e o número de agregação) é um parâmetro importante nesse modelo.

A seletividade da ligação iônica em micelas catiônicas segue a série de Hoffmeister, que, por sua vez, indica a ordem: $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$. Esta ordem está

relacionada com, por exemplo, a polarizabilidade dos íons (que cresce neste sentido) que determina uma interação (específica) preferencial à interface também nessa ordem^{35,36}.

As vesículas (esquema IV) são agregados, normalmente meta-estáveis, que mimetizam as membranas biológicas. Em geral elas são formadas por anfifílicos que apresentam duas caudas hidrofóbicas ligadas à cabeça polar. São sistemas fechados onde a “parede” é composta por uma bicamada de anfifílicos que se arranjam de tal forma que as caudas ficam no interior da “parede” e as cabeças polares interagem com o meio aquoso interno externo. Embora haja anfifílicos que formem vesículas espontaneamente, a maioria deles precisa de ajuda mecânica para a total dispersão e formação de vesículas. Entre os métodos mais comuns para a preparação de vesículas estão a exposição a ultra-som (“sonicação”), a extrusão e a injeção clorofórmica³⁷. Dependendo do método de preparação obtém-se vesículas com características diferentes: tamanho, número de camadas, etc.

Monocamadas são arranjos supramoleculares onde os anfifílicos se interpõe entre uma fase aquosa e outra que pode ser o ar ou uma fase orgânica imiscível com a água³⁸.

Nas micelas reversas, a fase predominante é orgânica e pequenos domínios aquosos são envoltos por uma camada única de anfifílico.

3.2.3. Efeito da uréia sobre agregados supramoleculares de anfifílicos

A influência da uréia sobre vários tipos de ASA's tem sido estudada. Um dos efeitos mais conhecidos da uréia sobre esses sistemas é o aumento da CMC de micelas iônicas^{39,40}, e não iônicas^{41,42}. Schick⁴³ apresenta um amplo estudo sobre CMC em presença de uréia para vários alquil sulfatos. Via de regra os autores atribuem o aumento da CMC à quebra da estrutura da água³⁹, devido ao aumento da solubilidade do monômero. Porém, em teoria, a solvatação das cabeças polares por uréia também pode aumentar a solubilidade do monômero.

Um efeito paradoxal, ainda em debate, é o pouco efeito ou a diminuição da CMC que a uréia causa sobre micelas de anfifílicos fluorados⁴⁴.

A uréia também parece diminuir o tamanho⁴⁵ de micelas de Dodecil Sulfato de Sódio (SDS), assim como seu número de agregação medidos através de supressão de fluorescência⁴⁶.

Outro efeito conhecido da uréia sobre micelas é o aumento do grau de dissociação iônica. Vários estudos mostram esse efeito. Das Gupta e Moulik⁴⁷ mostraram a interferência de soluções concentradas de uréia no grau de dissociação iônica (α) de micelas de CTAB e SDS. Abu-Hamdiyya e Kumari⁴⁸ e De Lisi e outros⁴⁹ mostram esse efeito em outros sistemas. O fato de que soluções de uréia apresentam constante dielétrica maior que a da água ajuda a explicar este efeito.

Baglioni e outros⁵⁰ mostraram, usando ressonância eletrônica, que a uréia mudava as propriedades das interfaces de micelas e vesículas. Entre os efeitos encontrados está o aumento da microviscosidade interfacial. Trabalhando com sondas diferentes, Hao e outros chegaram às mesmas conclusões⁵¹. Estes resultados foram discutidos como devidos a uma ligação direta da uréia na interface substituindo a água como agente de solvatação.

Kang e outros⁵² em dois trabalhos mostram, usando a foto-ionização de alquil-fenotiazinas, que a uréia atua diretamente, em concentrações superiores a 1M, em micelas e em de uréia e em vesículas congeladas.

Amaral e outros⁵³ trabalhando com micelas reversas, demonstraram que a presença de uréia diminui o limiar de percolação desses sistema. García-Río e outros⁵⁴ chegaram à mesma conclusão trabalhando com um sistema similar. Ambos os estudos apontam para uma interação direta da uréia com a interface das micelas reversas. Posteriormente, mostrou-se que, em presença de uréia, após o limiar de percolação não há formação de estruturas bicontínuas e sim aumento da interação interparticular⁵⁵. Almeida e outros⁵⁶, usando ESR (electron spin resonance), indicam que a uréia interage com as cabeças polares de Aerosol-OT formando micelas reversas em isooctano, o que causaria diminuição da microviscosidade interfacial.

Usando monocamadas iônicas e neutras, Souza e outros⁵⁷ demonstraram que a uréia aumenta a área por monômero de anfífilicos na fase condensada e interfere também na condensação iônica. Neste sistema, soluções concentradas de uréia causaram drástica diminuição na seletividade da ligação iônica. Estes resultados foram interpretados como devidos à solvatação das cabeças polares por uréia com conseqüente interferência da ligação iônica na camada de Stern.

Soluções concentradas de uréia retardam a transição de micelas de SDS esféricas para cilíndricas conforme mostrado através de calorimetria por Nguyen e Bertrand⁵⁸.

O uso do espalhamento para o acompanhamento das mudanças estruturais induzidas pela uréia é uma abordagem nova, ainda pouco explorada. Esta técnica é uma das únicas que podem dar informações diretas sobre o número de agregação e a forma desses agregados na presença de soluções concentradas de uréia.

Diante deste quadro esta tese propõe-se a caracterizar ASA's através de espalhamento de luz, uso de sondas fluorescentes e condutimetria na presença de altas concentrações de uréia. Como já dito, parâmetros como o peso molecular, condensação iônica e CMC provêm informações valiosas que podem ajudar no entendimento da interação da uréia com estes agregados e, talvez, por extrapolação, com macromoléculas. Porém, é intuito desta tese, primeiramente, obter informações sobre o comportamento estrutural desses sistemas em uréia, de forma a apontar futuros usos da uréia como agente modulador que melhore as características dos ASAS para aplicações específicas.

Recentemente, Romsted⁵⁹, usando a reação de derivados que diazônio com uréia, mostrou que não há concentração preferencial de uréia na interface de micelas positivas. Esses derivados se colocam muito próximos da interface e reagem com todos os nucleófilos localizados próximos, entre eles a uréia. A porcentagem relativa de produto formado é proporcional à concentração de uréia local. Deste forma, mostrou-se que a concentração de uréia interfacial é muito próxima da concentração analítica ("bulk").

3.3. Desenvolvimento de sistema de monitoramento do peso molecular em tempo real de uma reação de polimerização

O estudo de processos fora do equilíbrio através do espalhamento de luz é uma abordagem encontrada recentemente na literatura^{60,61,62,63}. Dentre esses processos destacam-se: dissolução de polímeros, precipitação, reações de polimerização e depolimerização.

Recentemente, estudou-se a cinética de depolimerização de copolímeros de poliestireno e metil-vinil-cetona⁶¹, usando-se o espalhamento de luz. Nesse trabalho, realizado por nosso grupo, determinou-se o tamanho médio das cadeias degradadas, o mecanismo da depolimerização e a eficiência da degradação por luz UV naquele sistema.

A polimerização, por sua vez, não é simplesmente o inverso da depolimerização. Ela ocorre através de mecanismos totalmente distintos.

A possibilidade de monitoramento em tempo real de uma reação de polimerização é de grande interesse tanto para a pesquisa básica quanto para a aplicada.

No caso da pesquisa básica, tal sistema permitiria o estudo detalhado dos mecanismos das reações de polimerização, velocidade, efeito de aditivos, da temperatura etc.

O estudo da cinética de reações de polimerização e seu controle é feito hoje através, principalmente, da técnica de cromatografia de exclusão de volume (SEC). Esta técnica tem a capacidade de separar o polímero formado, em termos do seu peso molecular, e caracterizá-lo quanto ao raio de giração e polidispersidade se acoplada a Espalhamento de Luz. Esta técnica (SEC) apresenta como impecilho para seu uso em tempo real o fato de que as análises de cada amostra têm de ser feitas uma por vez e levam pelo menos alguns minutos. Para acompanhar-se uma reação de polimerização através da SEC necessita-se retirar amostras em tempos muito bem conhecidos e proceder-se as análises de cada uma delas. O uso do espalhamento de luz e a medida em tempo real do peso molecular suplantariam esses obstáculos.

Para a pesquisa aplicada este sistema seria de amplo valor para o controle preciso de reações em escala industrial, o que ainda hoje não é possível tendo em vista que a técnica usada para monitorar essas reações (SEC) não permite medidas em tempo real. O sistema proposto nesta tese permite a análise do peso molecular enquanto a polimerização ainda está ocorrendo. Desta forma, poder-se-ia introduzir mudanças nas condições de reação em curso para garantir a obtenção de um polímero dentro com as características desejadas. Como se sabe, pequenas mudanças no peso molecular de polímeros podem comprometer sua utilização industrial pois suas características físicas podem ser bastante alteradas¹.

Algumas tentativas de monitoramento em tempo real de reações de polimerização já estão relatadas na literatura. A maioria delas acompanha apenas o aparecimento do polímero ou o desaparecimento do monômero sem obter informações sobre o peso molecular. Puskas e outros⁶⁴ usaram bandas de infravermelho para monitorar a polimerização carbocatiônica de estireno e isobutileno. O desaparecimento dos monômeros pode ser acompanhado através da banda de estiramento C=C nos dois casos ou através da banda de dobra C-H no grupo CH₃ do isobutileno. Os resultados foram comparados com gravimetria. Nenhuma indicação do peso molecular pode ser obtida através do infravermelho.

Bijlsma e outros⁶⁵ propõe o uso de infravermelho próximo para a determinação em tempo real de constantes de polimerização.

Até o momento, o valor da média do peso molecular do polímero em formação pode ser apenas estimada através de métodos computacionais como os propostos por Clay e Gilbert⁶⁶, Yoon e outros⁶⁷, entre outros.

Kourti e outros⁶⁸ desenvolveram uma técnica de monitoramento do crescimento de partículas de látex usando Espalhamento de Luz Dinâmico. Esta técnica porém não é feita em tempo real e permite a leitura de amostras apenas a cada 10 a 15 minutos.

Diante da importância do problema levantado, escolheu-se a polimerização da N-vinil-pirrolidinona (VP) em água como sistema modelo. A reação está representada simplificada no esquema VI.

A polimerização da VP foi detalhadamente estudada por Fikentscher e Herrle⁶⁹. Esta é uma reação radicalar em cadeia. Ela foi escolhida por ser simples, ocorrer em condições brandas e todos os componentes serem solúveis no mesmo solvente (água). O produto final, polivinilpirrolidinona (PVP), substância no lado direito no esquema VI, é um polímero hidrossolúvel de uso muito difundido, que vai desde base de cosméticos até a substituição do sangue.

A característica que diferencia as reações radicalares dos outros tipo é que nela os monômeros reagem com uma cadeia radicalar de polímero em crescimento gerando uma cadeia aumentada e ainda radicalar⁷⁰.

Nas reações radicalares existem três fases: na iniciação o agente iniciador produz radicais livres. Na propagação os radicais reagem com monômeros dando origem a cadeias reativas que crescem rapidamente. A terminação ocorre quando as cadeias ativas encontram outro radical, quando então param de crescer. Isto pode ser melhor visualizado no esquema a seguir VII.

Inúmeros modelos cinéticos tentam descrever as reações de polimerização radicalares, sendo que comumente se usa a aproximação de estado de “quase-equilíbrio” (QSSA, do inglês: quasi-steady state approximation)¹. Um modelo bastante completo foi proposto recentemente por Achilias e Kiparissides⁷¹. Ele se baseia na definição das condições próprias a aplicação de 3 sub-métodos diferentes o que permite modelar qualquer tipo de reação de polimerização radicalar em cadeia.

Esquema VI: Polimerização da N-vinil-pirrolidinona (VP).

Esquema VII: Representação simplificada de uma reação de polimerização radicalar em cadeia. I é o iniciador e M o monômero.

A maioria das reações de polimerização em meio homogêneo, a de VP inclusive, são realizadas em altas concentrações de monômero, chegando frequentemente a 100%.

Para o monitoramento desta reação usando o espalhamento de luz algumas condições precisam ser estabelecidas. A primeira é o regime de concentração em que se pode acessar o espalhamento de luz de um polímero em solução, isto será detalhado a seguir.

Em altas concentrações, a equação 21 não é mais capaz de descrever o espalhamento de luz de forma adequada. Nestes casos usa-se a aproximação de Zimm para contatos múltiplos:

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M_w P(q)} + 2A_2 c + \left[3A_3 Q(q) - 4A_2^2 P(q)(1 - P(q))c^2 \right] \quad (47)$$

Onde: $-q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin(\theta/2);$

$-A_3$ é idêntico ao terceiro coeficiente virial encontrado na expansão virial que rege o comportamento da pressão osmótica com a concentração;

$-Q$ é uma função complexa que provém dos múltiplos contatos da cadeia polimérica em solução.

Em valores baixos de $q^2 \langle R_g^2 \rangle$, como é o caso dos polímeros estudados neste trabalho, a equação 47 torna-se:

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M_w} + 2A_2 c + 3A_3 c^2 \quad (48)$$

O A_2 de polímeros é, muitas vezes, conhecido ou fácil de ser obtido. Sabe-se, por exemplo, que para cadeias poliméricas randômicas $A_2 \propto M^{0,2}$ ⁽⁵⁾. O A_3 , por sua vez, é muito menos conhecido e difícil de ser determinado.

A equação 48 mostra que quando os dois últimos termos do lado direito predominam, a variação do sinal de espalhamento ($\propto R_\theta$) com o aumento de M_w , torna-se pequena frente aos outros termos, podendo-se chegar ao limite onde o espalhamento diminui com o aumento da concentração (se A_2 e A_3 forem

grandes). Isto tornaria o experimento muito mais complexo e praticamente inexecutável.

Por tudo isso, é necessário que se trabalhe em um regime de concentrações onde o A_3 seja desprezível. O A_3 **não** pode ser desprezado quando:

$$2A_2cM_w \gg 1 \quad (49)$$

Considerando-se o A_2 dos polímeros produzidos e a concentração obtida após a diluição, a condição explícita na equação 49 foi sempre seguida. Portanto, o A_3 foi desconsiderado.

Além disso, para chegar-se à equação 50 é condição necessária que $q^2 \langle R_g \rangle^2 \ll 1$. Isto se justifica, para PVP (vide referência 72):

$$\sqrt{\langle R_g \rangle^2} (\text{\AA}) = 0.73 M_w^{0.45} \quad (50)$$

Nas condições usadas, o maior peso molecular obtido foi 150.000g/mol. Usando-se a equação 52 chega-se a um raio de giração de 185\AA, o que resulta em $q^2 \langle R_g \rangle^2 = 0.07$ ($\lambda = 677\text{nm}$, $\theta = 90^\circ$), sendo portanto muito menor que 1.

Sendo assim, trabalhando-se dentro das condições expostas é possível determinar o peso molecular em tempo real medindo-se o sinal de espalhamento a um só ângulo e a concentração da amostra passando através do detector de espalhamento.

Nas reações radicalares, como já dito, existem, durante a reação, duas populações distintas: de polímeros (em crescimento ou não) e de monômeros¹. Para a obtenção do peso molecular **do polímero** através do espalhamento de luz precisa-se então da concentração deste durante a reação. De outra forma estar-se-ia sempre subestimando o peso molecular. Sendo assim, no caso de reações em cadeia, faz-se necessária a introdução de outro detector que determine, mesmo que indiretamente, a concentração de polímero. No caso em questão escolheu-se um detector UV que é capaz de medir a concentração de monômero em solução. Como a concentração total (monômero + polímero) é acessada através de um refratômetro diferencial (RD), pode-se determinar a todo momento a concentração de polímero.

4. Objetivos

- Estudar os parâmetros estruturais de agregados supramoleculares de anfílicos sintéticos na presença de soluções concentradas de uréia e explicar seus efeitos à luz das forças envolvidas na termodinâmica micelar.
- Analisar a influência de uréia na condensação iônica em micelas e compará-la com o efeito observado em monocamadas.
- Investigar o possível uso da uréia como aditivo em sistemas aplicados.
- Desenvolver sistema de monitoramento em tempo real de reações de polimerização baseado na técnica do Espalhamento de Luz.
- Monitorar a polimerização da N-Vinil-2-Pirrolidinona como sistema modelo e analisá-la quanto aos seus aspectos cinéticos.

5. Materiais e Métodos

5.1. Materiais

Todos os sais utilizados foram de grau P.A. obtidos da Sigma-Aldrich Co.

A uréia utilizada foi obtida da Herga do Brasil e recristalizada conforme método indicado por Perrin⁷³. Para os experimentos de Espalhamento de Luz realizados na Tulane University usou-se uréia SigmaUltra, extra pura, da Sigma-Aldrich Co, sem purificação posterior.

O HPS foi sintetizado e purificado no nosso laboratório.

O CTACl foi obtido da Eastman Kodak e recristalizado duas vezes de metanol-acetona (85:15).

O DODAC foi obtido a partir do produto comercial HERQUAT (HERGA do Brasil) recristalizado de metanol -acetona (80:20).

A N-butil-2,3-naftalimida (β -NBN), usada como sonda fluorescente, foi sintetizada no laboratório conforme descrito por Berci⁷⁴.

O polímero cloreto de poli-alil-amina (PAA) (alto e baixo peso molecular) foi obtido da Sigma-Aldrich Co. e usado como recebido.

Para os experimentos com micelas de CTAB (Aldrich Co.), SDS (grau Sigma Ultra, Sigma-Aldrich Co.) e TTAB (Sigma-Aldrich Co.) realizados na Tulane University, esses surfactantes foram usados como recebidos. As CMC's medidas por condutimetria estavam de acordo com a literatura.

O ácido hialurônico (HA, extraído de *Streptococcus zooepidemicus*) foi obtido da Aldrich Co.

A 1-vinil-2-pirrolidinona (ou N-vinil-2-pirrolidinona, VP) foi obtida da Aldrich Co. e usada como recebida.

O peróxido de hidrogênio, grau técnico, foi obtido da Sigma-Aldrich Co.

O hidróxido de amônio era da Aldrich Co.

O poli-estireno-sulfonato de sódio (PSS) foi obtido da Sigma Co. e usado como recebido.

5.2. Métodos

5.2.1. Condutimetria

A concentração micelar crítica (CMC) foi obtida adicionando-se alíquotas conhecidas de surfactante sobre solução apropriada (na presença ou na ausência de uréia) e medindo-se a condutividade através de condutivímetro Orion Model 160. Para as medidas de CMC feitas na Tulane University usou-se condutivímetro da Yellow Springs Instrument Co., modelo 32. O gráfico da condutividade em função da concentração mostra claramente uma inflexão que foi tomada como ocorrendo na concentração correspondente à CMC.

5.2.2. Supressão de fluorescência

Os experimentos de supressão de fluorescência da β -NBN foram realizados em Espectrofluorímetro Spex DM-3000, com fendas de excitação 1-1mm e de emissão 0.5-0.5mm, os espectros não foram corrigidos. A temperatura foi mantida a 30°C. A sonda foi excitada a 330nm.

Medidas de absorção no ultravioleta ou visível foram realizadas em espectrofotômetro Hitachi U-2000.

As micelas, tanto de HPS quanto de CTACl, são obtidas sem nenhum processo físico especial, elas se formam espontaneamente quando o anfifílico é dissolvido em meio aquoso.

As vesículas de DODAC foram obtidas submetendo uma suspensão de DODAC em água (ou solução aquosa de uréia) por 15 minutos a ultrassom (potência nominal=100W) aplicado através de "tip", em ultrasonicador Braunsonic modelo 1510.

A concentração de DODAC foi determinada pelo método descrito por Stelmo e outros⁷⁵. A concentração do CTACl foi determinada por titulação conforme descrito por Schales & Schales⁷⁶.

A concentração da sonda β -NBN na solução estoque foi determinada por espectrofotometria, usando-se o valor de ϵ obtido por Barros e outros⁷⁷.

Os ensaios de supressão de fluorescência foram feitos sempre na presença da sonda β -NBN na concentração constante de 4.14×10^{-6} M. Utilizou-se para isso uma solução estoque de β -NBN em acetonitrila (2.07×10^{-3} M). O solvente foi evaporado previamente à adição dos demais componentes da solução ou suspensão.

Para a obtenção da constante de Stern-Volmer (K_{sv}) foram adicionadas alíquotas crescentes de soluções (em água pura ou em uréia) de cloreto de sódio ou brometo de sódio.

A condensação de íons à interface de micelas de HPS foi estudada adicionando-se uma solução de NaBr na presença de HPS sobre a solução micelar em 1M de NaCl. Isto foi feito de maneira idêntica em água pura ou em uréia 3M.

Para as micelas de CTACl, repetiu-se o protocolo, porém sem a adição inicial de NaCl.

A instabilidade cinética das vesículas de DODAC frente a sal impede que se faça uma solução estoque de sal na presença de vesículas. Então adicionou-se uma solução de NaBr concentrado (pequenos volumes) sem vesículas sobre a suspensão.

5.2.3. Espalhamento de Luz de agregados e polímeros

Todos os experimentos foram realizados em equipamentos DAWN (DSP ou F) da Wyatt Technology Inc. Os aparelhos apresentam como fonte de luz laser

de He-Ne (632,8 nm) de 5mW e permitem a medida do espalhamento a 16 (DAWN-F) ou 18 (DAWN-DSP) ângulos diferentes. Os experimentos foram realizados sempre a 25°C.

Usou-se como referência tolueno que apresenta R_0 de $1.407 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$ no comprimento de onda do laser usado (632,8nm). Para a normalização angular usou-se esferas de látex padrão com diâmetro de 0.19nm (Duke Inc.).

O incremento do índice de refração com a concentração foi determinado em um refratômetro diferencial da Phoenix Precision Co.

As soluções usadas no espalhamento de luz foram ultra-filtradas pelo menos 2 vezes através de membrana Millipore Millex-GV (0.22 μm) para frascos ("vials") de cintilação novos.

Os experimentos para determinação de peso molecular, A_2 e raio de giração (Zimm Plots) foram feitos pesando-se alíquotas de soluções-estoque de surfactante ou polímero, sendo então o volume completado com a solução salina correspondente.

Para a determinação de A_2 em diversas concentrações de sal adicionou-se alíquotas conhecidas de soluções salinas em alta concentração sobre um frasco apropriado ("vial" de cintilação) contendo concentração conhecida de polieletrólito.

5.2.4. Reação de polimerização da N-vinil-2-pirrolidinona

As reações de polimerização foram realizadas em pH~9.5 obtido pela adição de hidróxido de amônio. Soluções de 20% volume/volume de 1-vinil-2-pirrolidinona e 0,1% de hidróxido de amônio foram "sonicadas" e colocadas sob vácuo para degaseificação. A seguir, foram aquecidas até a temperatura apropriada (50 ou 70°C) em um balão de fundo redondo dentro de um banho de água. A temperatura dentro do balão foi monitorada por um termopar do tipo K. A solução foi constantemente homogeneizada através de uma barra magnética. A

solução foi retirada através de um tubo de PEEK (poli-aril-éter-éter-cetona) ou teflon e misturada com solvente (NH_4OH em água) por um programador de gradiente (ISCO modelo 2360). Uma bomba de HPLC (ISCO 2350) foi usada para sugar a mistura diluída vinda do programador. Após a estabilização de todos os detectores adicionou-se peróxido de hidrogênio (iniciador). O termopar mostrou que a adição de H_2O_2 não muda a temperatura de maneira significativa.

Todas as soluções foram filtradas através de membrana Millipore de 0,22mm. As reações foram paradas diminuindo-se a temperatura e/ou diluindo-se a mistura reacional.

5.2.4.1. Sistema de monitoramento da reação

O sistema foi baseado numa cela de espalhamento de luz construída pelo prof. Dr. Wayne F. Reed. Esta cela foi construída a partir de um cilindro de nylon preto de 1 ¼". No interior da cela tem-se um canal de 9mm de diâmetro e nas extremidades deste canal foram feitas duas conexões tipo HPLC. Foram feitos dois furos de 5,3 mm diametralmente opostos, duas janelas de borossilicato (Edmund Sci.) foram coladas nestes furos, permitindo que o feixe de laser atravessasse a cela. Um feixe de laser de diodo operando a 677nm foi focado no centro da câmara com a ajuda de uma lente com distância focal de 7cm. Fez-se um furo a 90° para a detecção da luz espalhada, colando-se ali uma fibra óptica (Polymicron Technology, FIP 400 440 480).

Na saída da fibra óptica foi conectado um fotodiodo Hamamatsu S1406-4 acoplado a uma amplificador DC de 1000x.

O esquema VIII mostra o arranjo do sistema.

Esquema VIII: Sistema de monitoramento de reações de polimerização. Os tubos por onde passa a amostra estão representados como linhas grossas, a linha fina ligando a cela de espalhamento ao foto diodo representa fibra óptica. As linhas tracejadas representam os fios de elétricos que levam os sinais até uma placa conversora A/D no computador.

A concentração total foi obtida através de um detector de índice de refração Waters 410. O dn/dc da VP e do PVP é o mesmo e igual a 0,173 a 632,8nm (medido através de refratômetro diferencial).

A concentração de monômero foi medida através de um detector UV Shimadzu SPD-10V com uma cela de 0.1mm (preparativa) de caminho óptico, devido à alta concentração usada. O VP apresenta $\epsilon \sim 8000$ a 240nm, a absorção foi medida a 265nm (fora da absorção máxima, portanto) também devido às altas concentrações de VP usadas.

Os sinais foram digitalizados através de conversor análogo-digital Data Translation DT2801-A para um PC IBM 80386 usando um programa escrito pelo prof. Reed.

5.2.4.2. Diluição da amostra

Como já demonstrado, dadas as altas concentrações de VP usadas na reação de polimerização, a amostra teve de ser diluída para a obtenção do sinal de espalhamento.

Isto foi feito com o uso de um programador de gradiente (ISCO 2360). O programador foi ajustado para misturar 4 partes da amostra para 96 de solvente puro (água + amônia). Porém, devido ao mecanismo de funcionamento deste programador, tornou-se impossível manter a concentração constante durante todo o experimento. Isto foi devido ao fato de que a viscosidade de mistura reacional aumenta muito durante a polimerização. Como o pistão do programador não é perfeitamente vedado, ocorrem vazamentos de ar para o interior do cilindro quando a solução a ser sugada tem alta viscosidade (informações do fabricante). Portanto, durante a reação, a concentração de material que chega aos detectores diminui. Isto não é de todo um problema, pois se está monitorando constantemente a concentração total, só causando alguma complexidade no

cálculo do “tempo morto” entre o balão reacional e os detectores, como será mostrado a seguir.

5.2.4.3. Considerações sobre tempo de reação e tempo de detector

Para a determinação do peso molecular em tempo real é importante saber a que tempo de reação (t_r) corresponde a amostra chegando ao detector, onde se define o tempo de detector (t_d). t_d reflete, portanto, as condições da reação num tempo anterior, t_r .

Como se pode perceber pelo esquema VIII, após a bomba HPLC, o fluxo pode ser mantido sempre constante tornando-se fácil a determinação do tempo que a amostra leva para ir da bomba a qualquer um dos detectores. Porém, como já citado, a proporção entre o solvente e a amostra que chega ao programador muda com o decorrer da reação, devido ao aumento da viscosidade da mistura reacional. Sendo assim, o tempo que a amostra leva para ir do balão de reação até os detectores é variável, aumentando com o passar do tempo.

Este fenômeno pode ser minimizado diminuindo-se o volume dos tubos que conduzem a amostra até os detectores. Neste projeto porém, em que o objetivo era testar a viabilidade do sistema, usou-se tubos de largura considerável, que conferiam um volume-morto de 0,47ml anteriores ao misturador.

Apesar disso, t_r pode ser calculado a partir de t_d de uma maneira exata. O tempo que a amostra leva para chegar à câmara de mistura do programador (τ), se a proporção amostra solvente for mantida constante, será igual a:

$$\tau = \text{vol} / (fQ) \quad (51)$$

Onde: -vol é o volume de tubo;
 -f é a proporção amostra/solvente;

-Q é o fluxo imposto pela bomba.

O volume de tubo no sistema foi determinado como sendo 0,47ml. Para um $f=0.04$ (4%) e $Q=2\text{ml/min}$, τ é igual a aproximadamente 5.9min. f não é constante durante a reação como já foi citado, o que leva ao aumento do τ conforme a reação ocorre.

O tempo, $\tau(t_d)$, que um elemento de massa leva para atravessar um distância de tubo L e atingir o detector em t_d é dado por:

$$L = \int_{t_d - \tau(t_d)}^{t_d} v(t') dt' \quad (52)$$

Onde: $-v(t')$ é a velocidade do elemento fluido no tempo t' ;

Sendo A a área da seção transversal do tubo, então $\text{vol}=AL$ e $v(t')A=f(t')Q$, que é o fluxo de fluido sendo sugado do reator. Sendo $f(t_d)=C(t_d)/m_0$, onde m_0 é a concentração inicial de monômero, então:

$$\frac{\text{vol} \cdot m_0}{Q} = \int_{t_d - \tau(t_d)}^{t_d} C(t') dt' \quad (53)$$

Para medidas discretas de tempo e concentração:

$$\frac{\text{vol} \cdot m_0}{Q} = \sum_{j=t_{d,i}-\tau_{t_i}}^{t_d} C_j \Delta t_j \quad (54)$$

Onde: $-\Delta t_i$ é o intervalo entre dois pontos sucessivos (usualmente constante e igual a 1 a 3s neste trabalho);

Para se determinar o ponto $t_{d,i}$ que corresponde ao ponto $t_{r,i}$ na reação tem-se a relação:

$$t_{r,i} = t_{d,i} - \tau_{t_i} \quad (55)$$

Como o detector de RD permite a determinação de $C(t)$, simplesmente somamos $C(j)$ para achar $\tau_{t,i}$ para cada ponto. O tempo de reação (t_r) pode ser determinado então para todos os pontos de tempo de detector (t_d).

Havia também um volume morto de cerca de dois mililitros entre a câmara de mistura do programador e o primeiro detector (EL), 1ml entre o detector EL e UV e 0,31ml entre o detector UV e o RD. O tempo para a amostra atravessar esses volumes é constante e dependente apenas de Q .

A difusão da amostra dentro dos tubos leva à mistura das porções adjacentes. Isso foi empiricamente testado através da injeção de 10 μ l do produto final de PVP (aproximadamente 10mg/ml) no tubo que retirava amostra do balão de reação. Mediu-se a largura da banda à meia altura através do refratômetro, obtendo-se uma largura de 70s após 400s. O intervalo entre medidas era de 1 a 3s, portanto existe sim mistura entre pontos adjacentes. Porém como as reações duraram da ordem de 10.000s, a resolução final era bastante boa. Uma diminuição no volume morto pode melhorar ainda mais essa resolução.

6. Resultados e Discussão

6.1. Efeito da uréia sobre agregados supramoleculares e polieletrólitos

6.1.1. CMC

Determinou-se a CMC de diversos surfactantes iônicos (positivos e negativos) através da condutimetria. Um gráfico da condutividade específica contra a concentração de surfactante adicionada tem a forma mostrada na figura 1.

Como pode ser visto na figura 1, o intercepto das regressões lineares dos pontos em alta e baixa concentração de surfactante equivale à CMC⁵. Sepulveda e Cortez⁷⁸ propuseram que a razão entre o coeficiente angular das retas antes e depois da CMC equivale ao grau de dissociação iônica (α). Este procedimento, apesar de não ter sido claramente validado é amplamente utilizado por autores da área.

A tabela I mostra os valores de CMC e α obtidos por condutividade para diversos surfactantes e em várias concentrações de uréia.

Figura 1: Variação da condutividade de uma solução de surfactante (CTAB) em presença de uréia 5M. As retas são regressões dos pontos em alta e baixa concentração. O intercepto equivale à concentração micelar crítica (CMC).

Tabela I: CMC e α , obtidos através de condutimetria, de diversos surfactantes na presença de diferentes concentrações de uréia.

Surfactante	[uréia] (M)	α	CMC x 10 ³ M
CTACl	0	0.33	1.60
	0.5	0.36	1.64
	1.0	0.37	1.68
	3.0	0.42	2.31
	5.0	0.44	3.03
CTAB	0	0.26	0.949
	3.0	0.29	1.57
	5.0	0.33	2.43
TTAB	0	0.23	3.82
	3.0	0.28	6.60
	5.0	0.31	9.48
SDS	0	0.36	8.33
	3.0	0.55	10.0

Nesta tabela verifica-se que a uréia aumenta a CMC dos quatro surfactantes iônicos. Porém, o efeito parece ser mais pronunciado para os três catiônicos (CTACl, CTAB e TTAB). Se o α é analisado, o efeito parece ser inverso, com um efeito mais pronunciado sobre o SDS.

O maior efeito da uréia sobre a CMC de surfactantes catiônicos pode ser confirmado na literatura⁴⁰. Em conjunto com outras evidências, isto pode ser interpretado como resultante de uma interação preferencial da uréia com grupos positivos, aumentando, por exemplo, a estabilidade da molécula de surfactante solvatada (por uréia?), diminuindo a diferença energética entre o monômero em água e na micela o que se reflete na CMC. Essa aparente preferência da uréia em interagir com entidade positivas será discutida mais adiante.

O maior efeito sobre o α de SDS pode ser devido apenas à mudança na constante dielétrica do meio (78 em água pura e 87 em uréia 3M). O maior efeito sobre catiônicos será corroborado com resultados mostrados adiante.

6.1.2. Supressão de Fluorescência

A sonda fluorescente β -NBN (esquema IX) apresenta características peculiares que permitem seu uso no estudo da condensação iônica em agregados supramoleculares.

Esquema IX: Sonda N- Butil 2,3-naftalimida (β -NBN).

Barros e outros⁷⁷ estudaram o comportamento fotofísico desta sonda, demonstrando que seu espectro de emissão de fluorescência muda quando a sonda passa para um solvente com polaridade distinta, e que os íons brometo e cloreto suprimem a fluorescência da β -NBN de maneira muito diferente, sendo o primeiro mais eficiente que o segundo.

Brochzstain e outros⁷⁹ mostraram que esta sonda incorpora-se em micelas catiônicas e que se pode estudar a condensação iônica na interface de micelas usando a β -NBN.

Neste trabalho usou-se a β -NBN para estudar a condensação iônica em micelas e vesículas na presença de soluções concentradas de uréia.

A incorporação da sonda aos agregados pode ser acompanhada pela mudança no comprimento de emissão máxima de fluorescência ($\lambda_{\text{máx}}$), como é visto nas figuras 2-7.

Figura 2: Incorporação da β -NBN a micelas de HPS em água. O $\lambda_{\text{máx}}$ é obtido do espectro de emissão de fluorescência da sonda excitada a 330 nm.

Figura 3: Incorporação da β - NBN a micelas de HPS na presença de 3M de uréia. $\lambda_{\text{máx}}$ foi obtido do espectro de emissão de fluorescência da sonda excitada a 330 nm. O gráfico inserido mostra a linearização realizada para determinação da constante de incorporação K_s (vide texto).

Figura 4: Incorporação da β -NBN a micelas de CTACl em água. O $\lambda_{\text{máx}}$ é referente ao comprimento de onda de maior emissão de fluorescência da sonda. Excitação = 330 nm.

Figura 5: Incorporação da β -NBN a micelas de CTACl em uréia 3M. O $\lambda_{\text{máx}}$ é obtido do espectro de emissão da sonda excitada a 330 nm.

Figura 6: Incorporação da β -NBN a vesículas de DODAC. O $\lambda_{\text{m\acute{a}x}}$ de emissão é obtido do espectro de emissão de fluorescência da sonda excitada a 330 nm.

Figura 7: Incorporação da sonda β -NBN a vesículas de DODAC em uréia 3M. $\lambda_{\text{máx}}$ de fluorescência foi obtido do espectro de emissão da sonda excitada a 330 nm.

Os gráficos das figuras 2-7 podem ser linearizados conforme descrito por Connors⁸⁰, permitindo a determinação da constante de incorporação da sonda (S) ao agregado (K_s), assumindo-se um equilíbrio simples do tipo:

onde:

$$K_s = [S.\text{Agregado}] / [S] [\text{Agregado}] \quad (57)$$

rearranjando os termos e combinando as equações 56 e 57 temos:

$$1/F_R = 1 + 1/K_s C_D \quad (58)$$

Onde:

$-C_D$ é a concentração de detergente na pseudofase micelar ($C_D = C_T - \text{CMC}$);

$-F_R$ é a fração de sonda incorporada ao agregado, assumida como diretamente proporcional ao deslocamento do comprimento de onda máximo de emissão, ou seja, sendo λ_{inc} o comprimento de onda máximo de emissão da sonda totalmente incorporada (ou seja, em alta concentração de detergente), λ_0 o comprimento de onda máximo de emissão da sonda no solvente, temos que, para qualquer $\lambda_{máx}$:

$$F_R = (\lambda_{máx} - \lambda_0) / (\lambda_{inc} - \lambda_0) \quad (59)$$

Então K_s pode ser obtido da inclinação do gráfico de $1/F_R \times 1/C_D$, desde que tenhamos o valor da CMC do detergente no sistema em questão.

Aplicando esse método aos dados de deslocamento no máximo de emissão de fluorescência (figuras 2-7) obteve-se retas como a mostrada no inserto da figura 3. Os valores de K_S obtidos são mostrados na tabela II

Tabela II: Constante de incorporação (K_S) da β -NBN para os agregados supramoleculares estudados

Agregado	$K_S \times 10^{-3} (M^{-1})$ em água	$K_S \times 10^{-3} (M^{-1})$ em uréia 3M
Micelas de HPS	13.3	2.73
Micelas de CTACl	11.5	2.42
Vesículas de DODAC	2.50	0.452

A diferença na constante de incorporação pode ser explicada por um aumento na solubilidade da sonda na presença de soluções concentradas de uréia. Isto causa uma diminuição na “preferência” da sonda pelo agregado em relação à solução aquosa, o que se reflete numa menor constante de incorporação.

É interessante notar que as constantes de incorporação nas micelas são muito parecidas entre si e distintas daquela para vesículas (tabela II). As micelas, como já dito, são estruturas dinâmicas e fluidas, o que pode ser um ambiente melhor para a acomodação (ou solubilização) da sonda do que a estrutura rígida da bicamada das vesículas de DODAC, onde o anfifílico se apresenta na fase gel (a temperatura de transição de fase do DODAC está entre 37 e 45°C⁸¹) com pouca liberdade de movimento quando comparada à fase sol.

A diferença na supressão da fluorescência da sonda por cloreto ou brometo persiste na presença de uréia, como ser visto na figura 8. Nesta figura os resultados da supressão de fluorescência estão dispostos numa representação de Stern-Volmer, onde a razão entre a fluorescência na ausência do supressor e a fluorescência na presença do mesmo é apresentada em função da concentração de supressor. A inclinação de cada reta é igual à constante de Stern-Volmer (K_{sv}).

Na tabela IV estão mostradas as constantes de Stern-Volmer obtidas a partir da figura 8.

Figura 8: Representação de Stern Volmer para a supressão de fluorescência da sonda β -NBN. Os símbolos cheios indicam a presença de uréia 3M. ($\square$), brometo de sódio; ($\circ$) cloreto de sódio.

Tabela III: Valores de K_{SV} para a supressão de fluorescência da β -NBN em água e em uréia 3M para cloreto e brometo. (β -NBN = 4.14×10^{-6} M).

Supressor	K_{SV} em água (M^{-1})	K_{SV} em uréia 3M (M^{-1})
Cloreto	1.49	0.293
Brometo	40.0	29.8

Apesar da diferença entre cloreto e brometo se manter, as constantes de Stern-Volmer mudam. Ocorre diminuição de ambas as constantes em uréia. A aproximação do íon com a espécie excitada deve ser dificultada na presença de uréia o que diminui a eficiência da supressão. Este processo deve se dar pela solvatação do íon (supressor) e/ou da sonda.

Nas figuras 9-11 estão mostradas as projeções de Stern-Volmer para a sonda incorporada em micelas de HPS e CTACl e também em vesículas de DODAC. A concentração dos agregados é alta o suficiente para garantir que toda a sonda esteja incorporada nos mesmos (vide figuras 2-7). No caso das micelas de CTACl/Br, os resultados podem ser tratados através do modelo da troca iônica em pseudo-fase, conforme descrito a seguir.

Considerando a supressão de fluorescência totalmente dinâmica, Abuin e outros⁸² deduziram equações que permitem calcular as razões entre cloreto e brometo ligados em várias concentrações de brometo:

$$\frac{\sigma_{Br}}{\sigma_{Cl}} = \frac{(I_{Cl}^0/I_{Br,Cl}) - 1}{(I_{Cl}^0/I_{Br}^0) - (I_{Cl}^0/I_{Br,Cl})} \quad (60)$$

Onde: σ_{Br} e σ_{Cl} são, respectivamente, o grau de cobertura dos íons brometo e cloreto;

I_{Cl}^0 e $I_{Br,Cl}$ são a fluorescência da β -NBN incorporada em CTACl na ausência e na presença de Brometo, respectivamente;

I_{Br}^0 é intensidade de fluorescência da β -NBN incorporada a micelas de CTAB.

Pelo modelo da troca iônica em pseudo-fase (PPIEM)³⁴, temos:

$$\sigma_{Cl} = Cl_b / C_D = \sigma_{Cl}^0 - \sigma_{Br} = \sigma_{Cl}^0 / [1 + (\sigma_{Br} / \sigma_{Cl})] \quad (61)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{Br} = Br_b / C_D &= \sigma_{Cl}^0 \cdot (\sigma_{Br} / \sigma_{Cl}) / [1 + (\sigma_{Br} / \sigma_{Cl})] \\ &= \frac{\left\{ -A_1 + [(A_1)^2 + 4(1 - K_{Br/Cl}) Br_{ad} K_{Br/Cl} (1 - \alpha) C_D]^{1/2} \right\}}{[2C_D (1 - K_{Br/Cl})]} \end{aligned} \quad (62)$$

Onde:

- σ_{Cl}^0 é o grau de cobertura de cloreto na ausência de brometo adicionado;

- Br_{ad} é a concentração de brometo adicionado;

- Cl_b ou Br_b são as concentrações de contraíons especificamente ligados à interface;

- C_D é a concentração de surfactante micelizado;

- $K_{Br/Cl}$ é a constante de troca entre brometo e cloreto

$$(K_{Br/Cl} = Br_b \cdot Cl_f / Br_f \cdot Cl_b);$$

- α é o grau de dissociação;

e:

$$A_1 = \alpha C_D + CMC + Cl_{ad} + K_{Br/Cl} \cdot Br_{ad} + K_{Br/Cl} (1 - \alpha) C_D \quad (63)$$

Este modelo parece ser aplicável neste caso pois há fortes indícios de que a supressão da β -NBN por íons seja dinâmica⁷⁹. O fato das projeções de Stern-Volmer se apresentarem como retas (figura 8) também aponta nesta direção.

Com esse formalismo, a partir dos dados de fluorescência, foram obtidas as constantes de troca iônica por regressão não-linear. As linhas sólidas mostradas na figura 10 são os melhores ajustes obtidos com esse procedimento. Os valores de constante de troca obtidos em várias concentrações de uréia estão na tabela IV.

Figura 9: Gráfico de Stern-Volmer da supressão de fluorescência da β -NBN incorporada a micelas de HPS (10mM). (O) em água, e (●) em uréia 3M.

Figura 10: Supressão de fluorescência da sonda β -NBN por íons brometo incorporada a micelas de CTACl. Os pontos cheios são na presença de uréia 3M e os vazios na ausência. As linhas representam os melhores ajustes obtidos com a teoria PPIEM (vide texto).

Figura 11: Representação de Stern-Volmer para a supressão de fluorescência β -NBN incorporada a vesículas de DODAC. A concentração inicial de surfactante era 7mM. (O) água, (●) uréia 3M

Tabela IV: Constantes de troca brometo/cloreto para micelas de CTAX, calculadas por regressão não-linear usando o modelo PPIEM*

[Uréia] (M)	0	2	3	5**
$K_{Br/Cl}$	4.6	3.5	1.1	0.9

*O α foi mantido fixo para cada concentração de uréia: 0.28 para água, 0.30 para uréia 2M, 0.33 para 3M e 0.35 para 5M.

** Para esta concentração de uréia o ajuste se mostrou pouco satisfatório e o resultado numérico deve ser tomado com reserva, embora a tendência de diminuição da constante seja clara.

Calculou-se também a constante de Stern-Volmer aparente para brometo, na presença de cloreto, usando-se a regressão linear da porção inicial das curvas das figuras 9-11. Os resultados estão na tabela V.

Tabela V: K_{SV} calculada a partir da porção linear inicial das figuras 9 (8 pontos), 10 (7 pontos) e 11 (4 pontos). R representa o coeficiente de correlação linear

Surfactante	$K_{SV} (M^{-1})$ (água)	$K_{SV} (M^{-1})$ (uréia)	R água/uréia 3M
HPS	13.9	12.8	99.86/99.97
CTACl	279.6	202.9	99.85/99.99
DODAC	282.1	141.3	99.67/98.21

Para as micelas zwitteriônicas e as vesículas de DODAC, analisadas apenas qualitativamente, pode-se perceber que a curva de supressão por brometo em presença de uréia (figuras 9 e 11) apresenta-se sempre abaixo da curva em água e que o platô é atingido em concentrações maiores de brometo. Juntos esses resultados indicam que a troca de cloreto por brometo se dá mais facilmente em água pura que nas soluções de uréia estudadas, ou seja que a constante de troca é menor em uréia quando comparada com aquela em água pura. Isto também é

evidenciado pelo K_{SV} aparente calculado para a porção inicial das curvas (tabela V).

O fato de que a região constante dos gráficos nas figuras 10 e 11 é atingida em concentrações maiores de brometo para os resultados em uréia indica que o cloreto ainda permanece na interface em concentrações mais altas de brometo quando comparamos as curvas na presença e na ausência de uréia. Este dado só pode ser explicado por uma constante de troca menor para os casos em que a uréia está presente.

No caso das micelas catiônicas a constante de troca pôde ser analisada quantitativamente pelo modelo PPIEM. Os resultados expressos na tabela IV, além de mostrarem a diminuição da constante de troca, apontam para uma constante igual a 1 a partir de 3M de uréia. Isto significa a perda da seletividade da ligação iônica na interface de micelas de CTACl. Recentemente, Abuin e outros⁸³ observaram comportamento semelhantes na troca iônica entre Tl^+ e Na^+ na superfície de micelas de SDS.

Esta perda da seletividade pode ser resultado da interação direta da uréia com a interface e/ou desta com os íons em solução.

No caso da interação com a interface, a uréia estaria solvatando as cabeças polares dos anfifílicos. Neste caso, a interação específica que ocorre na camada de Stern responsável pela seletividade³⁵ estaria prejudicada. Possivelmente, a uréia apresenta uma forte interação com as cabeças polares, impedindo que haja “contato direto” entre estas e os contra-íons.

A uréia poderia também solvatar diretamente os íons, interferindo, também, na sua ligação à interface. É provável que a uréia atue interagindo tanto com a interface quanto com os íons em solução.

6.1.3. Espalhamento de Luz de Agregados Supramoleculares e Polieletrólitos na Presença de Soluções Concentradas de Uréia

6.1.3.1. Micelas

Um parâmetro indispensável para obtenção do peso molecular de agregados através do espalhamento de luz é o dn/dc . Este parâmetro é obtido medindo-se a diferença entre o índice de refração do solvente puro e outras com diferentes concentrações do soluto, neste caso de agregados. Obtém-se então um gráfico de Δn x concentração e a inclinação da reta é tomada como dn/dc . Em baixas concentrações essa relação usualmente se mostra linear. No caso presente, as relações entre Δn e concentração apresentaram-se lineares nas concentrações estudadas para todos os sistemas.

O valor de dn/dc pode apresentar uma pequena variação com o comprimento de onda da luz incidente. Por isso determinou-se os valores de dn/dc a vários comprimentos de onda e extrapolou-se a reta para se obter o valor a 632,8nm (comprimento de onda do laser de He-Ne usado).

A tabela VI mostra os resultados de dn/dc obtidos para os agregados na concentrações de uréia usadas.

Tabela VI: dn/dc 's determinados para vários agregados supramoleculares. Valores extrapolados para um comprimento de onda igual a 632,8nm (vide texto).

Agregado	dn/dc ($\text{cm}^{-3} \cdot \text{g}$)	
	Água Pura	Uréia 3M
CTAB	0.150	0.120
PAA	0.214	0.183
TTAB	0.160	0.120
	0.110 (NaBr 3M)	0.110 (1.5M NaCl)
		0.100 (NaCl 3M)
		0.097 (NaBr 1.5M)
		0.080 (NaBr 3M)
DODAC	0.150	0.120
SDS	0.113	0.089
HA	0.155	0.134

Quando altas concentrações de sal adicionado foram usadas, como no caso do efeito da uréia na transição esfera-bastão de micelas de TTAB, os valores de dn/dc foram obtidos por interpolação (pressupondo uma relação linear) entre os valores sem sal e em altas concentrações do mesmo.

Serão mostrados agora os dados relativos a micelas de CTAB. A estrutura molecular desse surfactante foi apresentada no esquema V. Em baixa força iônica (até ~100mM) e em baixa concentração (até ~ 10mg/ml) o CTAB forma micelas esféricas ou esfero cilíndricas em água³⁰.

Através do Espalhamento de Luz mediu-se o peso molecular médio das micelas de CTAB em água e uréia 3M. os resultados são mostrados na tabela V. O peso molecular do "monômero" é 349,41g/mol, o que permitiu o cálculo do número médio de agregação n_a , também apresentado na tabela VII.

Tabela VII: Parâmetros obtidos para micelas de CTAB através de espalhamento de luz.

[NaBr] (mM)	sem uréia			Uréia 3M		
	$M_w \times 10^{-4}$ (mol/g)	n_a	$A_2 \times 10^4$ (mol.cm ² /g)	$M_w \times 10^{-4}$ (mol/g)	n_a	$A_2 \times 10^4$ (mol.cm ² /g)
10	5,7	164	12,7	5,7	163	12,7
50	6,9	198	1,71	7,4	211	3,68
100	30	845	-0,407	7,6	218	1,16

Os valores de n_a apresentados na tabela VII estão um pouco acima daqueles comumente encontrados na literatura. Esta aparente discrepância será melhor explorada mais adiante.

A tabela VII indica que o peso molecular das micelas de CTAB em concentrações baixas e médias de sal não mostram variação devido à presença de uréia. Na presença de 100mM, em água pura, as micelas já começam a apresentar formas esfero-cilíndricas ou em bastão, o que explica o abrupto aumento do peso molecular nessas condições. Em uréia 3M, mesmo na presença de 100mM de NaBr, as micelas ainda apresentam formato esférico, não havendo aumento abrupto do peso molecular. Essa supressão da formação de micelas em bastão será discutida mais adiante.

Esperava-se um efeito no segundo coeficiente virial pois, como sabido, a uréia aumenta o grau de ionização de micelas, o que leva a uma maior repulsão entre elas e consequente aumento do A_2 . Considerando o erro sistemático do A_2 (5%, conforme estimado por Reed⁷), este aumento só é percebido em 50mM de NaBr e acima. Convém citar que o espalhamento em baixa concentração de sal apresenta erro ainda maior que 5% pois o sinal de espalhamento é muito baixo nessas condições. Portanto um pequeno aumento no A_2 pode ter ocorrido mas não foi possível detectá-lo.

Outro sistema estudado foram micelas de SDS. Este sistema, na ausência de uréia, tem sido amplamente estudado inclusive por espalhamento de luz³¹.

A tabela VIII mostra o peso molecular das micelas de SDS em diversas concentrações de NaCl e na ausência e presença de 3M de uréia.

Tabela VIII: Parâmetros obtidos para micelas SDS através de espalhamento de luz.

[NaCl] (mM)	sem uréia			uréia 3M		
	$M_w \times 10^{-4}$ (mol/g)	n_a	$A_2 \times 10^4$ (mol.cm ² /g)	$M_w \times 10^{-4}$ (mol/g)	n_a	$A_2 \times 10^4$ (mol.cm ² /g)
10	1,9	68	53,5	1,7	63	41,3
50	2,2	81	9,21	2,1	78	12,8
100	2,5	93	6,5	2,8	104	4,8

Dentro do erro sistemático, que é estimado em 10% devido à dependência quadrática com o dn/dc ⁷, o peso molecular não apresenta diferença entre água e uréia para todas as concentração de NaCl. No caso do A_2 , parece haver um pequeno aumento para 50mM de NaCl, nas demais concentrações de sal os valores estão dentro do erro experimental.

É interessante notar que os valores de n_a obtidos neste trabalho parecem estar um pouco acima dos valores comumente citados para micelas de SDS ($n_a \sim 70$).

A tabela IX compara os valores obtidos neste trabalho com obtidos na literatura.

Tabela IX: Número de agregação (n_a) de micelas de vários surfactantes

Surfactante	n_a	[Sal] (mM)	Método*	Referência
SDS	75	0	FSS	Alargova ⁸⁴
	76	0	FD	Alargova ⁸⁴
	94	100 (NaCl)	EL	Corti ⁸⁵
	104	300 (NaCl)	EL	Corti ⁸⁵
	110	500 (NaCl)	EL	Corti ⁸⁵
	68	10 (NaCl)	EL	Este trab.
	81	50 (NaCl)	EL	Este trab.
	93	100 (NaCl)	EL	Este trab.
CTACl	66	0	FSS	Alargova ⁸⁴
	101	0	FD	Alargova ⁸⁴
CTAB	164	10 (NaBr)	EL	Este trab.
	198	50 (NaBr)	EL	Este trab.
TTAB	93	0	FD	Alargova ⁸⁴

* FSS: fluorescência Steady-State, FD: fluorescência resolvida no tempo, EL: Espalhamento de Luz

Um trabalho recente mostrou que os números de agregação obtidos por supressão de fluorescência estática em estado estacionário (“stead-state”) subestimam o valor real⁸⁴. A grande maioria dos dados presentes na literatura é obtida por esse método e alguns deles estão indicados na tabela IX. Berr e outros⁸⁶, usando espalhamento de nêutrons a baixo ângulo chegam a um número de agregação de 127 ± 1 para micelas de CTAB em ausência de sal. Jones e Piercy⁸⁷ usando Espalhamento de Luz, indicam um n_a de 76 para DTAB (brometo de dodecil-trimetil-amônio, contém 4 unidades de CH_2 a menos que o CTAB) na presença de 50mM de NaBr a 25°C.

Na ausência de sal adicionado, dois trabalhos independentes realizados a 35⁸⁸ e a 30°C⁸⁹, usando Espalhamento de Luz, determinaram o peso molecular de micelas de CTAB por volta de 3.2×10^4 g/mol. Trap e Hermans, citados por

Imae⁸⁸, observaram valores de aproximadamente 1×10^6 g/mol para micelas de CTAB na presença de 20mM de KBr.

Não era objetivo deste trabalho um estudo sistemático do número de agregação, mesmo porque para a obtenção de valores mais precisos faz-se necessário o uso de um laser de maior potência e de menor comprimento de onda, o que permitiria um sinal de espalhamento maior para baixos pesos moleculares (como visto, o espalhamento de luz é proporcional a $1/\lambda^4$). Além disso, a CMC precisa ser determinada com extrema precisão para que o valor de concentração de surfactante micelizado seja também preciso. Mesmo assim, este trabalho mostra a necessidade de um estudo sistemático e aprofundado do número de agregação de micelas. Como o objetivo deste trabalho era a comparação de valores na presença e na ausência de soluções concentradas de uréia, tal estudo não foi realizado.

De qualquer maneira, à luz das condições em que os experimentos foram realizados (na presença de sal e a 25°C), os valores de número de agregação obtidos neste trabalho são coerentes e justificáveis.

Analizando conjuntamente os resultados para micelas de CTAB e SDS, parece haver um maior efeito no A_2 para micelas de CTAB do que para aquelas de SDS em concentrações acima de 10mM de sal (tabela VII e VIII). Guardando-se as devidas precauções, pois os sais em questão são diferentes (NaBr no caso de CTAB e NaCl no caso do SDS), mais uma vez parece haver uma efeito ligeiramente maior da uréia sobre agregados positivos. Isso também foi observado em monocamadas por Souza³⁸.

Essa preferência poderia ser explicado pela forma e distribuição de cargas na molécula de uréia (esquema III). A molécula apresenta estrutura planar (delocalização dos orbitais p do nitrogênio e da carbonila) em forma de Y e numa das extremidades apresenta-se o oxigênio com carga líquida igual a $-0,740$ enquanto que os grupos NH_2 (tomados juntos devido ao pequeno volume dos dois H) apresentam cada um carga líquida de -0.270 , estando a carga positiva “confinada” no interior do Y no átomo de carbono ($+1,280$). Portanto existe uma densidade de carga negativa bastante grande no oxigênio o que talvez permita,

devido à sua posição na extremidade da molécula, uma interação mais forte da molécula com cargas positiva do que com negativas.

6.1.3.2. Transição esfera-bastão em micelas de TTAB

Quando em alta concentração de sal e/ou surfactante as micelas de TTAB sofrem uma transição e passam para um formato cilíndrico, esta transição é conhecida como segunda CMC ou transição pós micelar⁹⁰. Nesta a fase, o número de agregação varia com a concentração de surfactante. Estudou-se, através de espalhamento de luz, essa transição das micelas de TTAB na presença de uréia.

A figura 12 mostra como varia o sinal de espalhamento de luz quando se mantém constante a concentração de TTAB e aumenta-se a força iônica. Ela mostra claramente que a uréia retarda o aparecimento das micelas em bastão para o sistema TTAB/NaBr. O aumento abrupto do sinal de espalhamento indica a segunda CMC. Como pode ser visto na figura, ele ocorre em uma concentração de NaBr menor que 0,5M em água e de aproximadamente a 0,8M em uréia 3M.

Quando se manteve a força iônica constante e variou-se a concentração de TTAB foram obtidos os resultados mostrados na figura 13.

O parâmetro de Kc/R_0 é igual ao inverso do peso molecular se $A_2 = 0$ (equação 22). As micelas mudam de forma exatamente quando temos $A_2 \sim 0$ ⁸⁸.

Sendo assim, pode-se concluir da figura 13 que a uréia também inibe a transição para micelas em bastão (pois esta ocorre em concentrações mais altas de TTAB quando a uréia está presente) e que as micelas em bastão formadas são menores. Por exemplo, em 2M de NaBr o Kc/R_0 em água é 8.37×10^{-7} mol/g para uma concentração de TTAB de 4mg/ml, o que equivale a um peso molecular de $1,2 \times 10^6$ g/mol e um número de agregação de $3,6 \times 10^3$. Quando 3M de uréia está presente, também em 2M de NaBr, o valor de Kc/R_0 para 4mg/ml de TTAB é de $5,23 \times 10^{-6}$ mol/g, o que equivale a $1,9 \times 10^5$ g/mol, sendo o n_a igual a 5.6×10^2 .

Estes resultados estão em concordância com aqueles obtidos por Nguyen e Bertrand⁵⁸ através de calorimetria. O presente estudo avança na medida em que mostra como o peso molecular varia.

Figura 12: Sinal de espalhamento de luz para micelas TTAB. O aumento abrupto do sinal (voltagem) está relacionado ao aparecimento de micelas em bastão.

Figura 13: Variação do espalhamento de luz (Kc/R_θ) de micelas de TTAB em várias concentrações de NaBr e uréia.

A supressão da transição para bastão acompanha a tendência da uréia em interferir com mudanças de fase como a CMC. A uréia parece estabilizar a forma esférica das micelas, permitindo que uma concentração de micelas nessa forma seja encontrada em solução mesmo em altas concentrações de sal. Isto é claramente evidenciado nas figuras 12 e 13.

Estudou-se também a formação de micelas em bastão na presença de altas concentrações de cloreto ou brometo. Apesar do surfactante ser um sal de brometo, a concentração desse contra-íon (ordem de milimolar) que provém do surfactante é muito baixa, se comparada à concentração de sal necessária à formação de micelas em bastão (ordem de molar). Sendo assim parece razoável estudar os parâmetros estruturais do agregado de "TTACl" usando para isso TTAB em alta concentração de NaCl.

Em condições idênticas (5mg/ml de TTAB e 3M de uréia) não houve o aparecimento de micelas em bastão para concentrações de até 3,5M de NaCl. Como já visto, micelas em bastão começam a aparecer em concentrações próximas a 0,8M de NaBr, nas mesmas condições ([TTAB]=5mg/ml, [uréia]=3M). Isto indica que, mesmo na presença de uréia, os dois sais se comportam diferentemente no que tange à formação de micelas em bastão (segunda CMC). Se essa transição é somente resultado da quantidade de íons ligados, então pode-se dizer que os dois íons (Cl^- e Br^-) comportam-se de maneira diferente quanto à ligação na superfície do agregado. Isto refuta parcialmente a tese de que a uréia causaria desaparecimento da especificidade da ligação iônica.

Esse comportamento foi mais melhor estudado resultado nos dados da figura 14, onde a variação do peso molecular das micelas (considerando que $A_2=0$) em diferentes proporções de cloreto e brometo é apresentada.

A figura 14 indica que, mesmo na presença de uréia 3M, o cloreto e o brometo causam efeitos bastante diferentes na micelas de TTAB, o que sugere que ainda que a uréia esteja interferindo na constante de troca entre esses dois íons, o efeito causado pela ligação de cada nas micelas um é bem diferente. Pode-se perceber que as micelas em 1,5M de NaBr têm um peso molecular acima

de 80000g/mol, enquanto que em 1,5M de NaCl o M_w é de aproximadamente 25000g/mol.

O perfil da curva deve refletir a razão entre brometo e cloreto ligados à interface. Porém, na ausência de uréia, o peso molecular também cai rapidamente quando se adiciona cloreto à solução de surfactante mais brometo de sódio, como pode ser visto na figura 15. Portanto, o peso molecular não deve ser um bom indicativo da proporção entre brometo e cloreto ligados, visto que, em água, a constante de troca é próxima de 5 e baixas concentrações de cloreto não deveriam mostrar influência em um parâmetro que refletisse diretamente a razão entre cloreto e brometo ligados.

Os efeitos da uréia sobre a formação de micelas em bastão merecem um tratamento mais aprofundado e confirma a possibilidade do uso da uréia como modulador das propriedades de micelas, o que possibilita a obtenção de agregados com características específicas para diversos tipos de aplicação.

Na tentativa de tratar esses efeitos à luz das teorias atuais, Briganti, Puvvada e Blankschtein⁹¹ obtiveram bons resultados modelando, através da abordagem termolecular, o comportamento de soluções de surfactantes não-iônicos na presença de uréia. Foi possível prever a CMC (aumenta com uréia), tamanho da micela (diminui) e a temperatura de transição esfera-bastão (aumenta); usando somente correções nos parâmetros efetivos (de “bulk”), como, por exemplo, a diminuição da tensão superficial água/hidrocarboneto com uréia, solubilidade das caudas em uréia, etc. Essa mesma abordagem poderia ser feita para surfactantes iônicos, simplesmente corrigindo o fator eletrostático para a constante dielétrica na presença de uréia. Não foi possível realizar tal estudo neste trabalho, porém, sua relevância é incontestável, pois ajudaria a mostrar se o efeito uréia é apenas inespecífico (mudando as propriedades do solvente água: polaridade, constante dielétrica, tensão superficial água-hidrocarboneto, etc.), ou específico (interagindo e solvatando as cabeças polares, notadamente as iônicas).

Figura 14: Peso molecular de micelas de TTAB em presença de uréia 3M e diferentes proporções de NaBr e NaCl. [TTAB]=5mg/ml, concentração de sal total = 1.5M.

Figura 15: Luz espalhada por micelas de TTAB em água em diversas proporções de NaCl/NaBr.

6.1.3.3. Polieletrólitos

O efeito da uréia sobre polímeros carregados (polieletrólitos) também foi estudado. Estes polímeros respondem à concentração salina: aumentando-se a força iônica eles apresentam menor valor de A_2 e R_g . Parecem ser então um bom modelo para o estudo de aditivos que interferem em interações eletrostáticas.

O primeiro polieletrólito estudado foi o cloreto de poli-alil-amina mostrado no esquema X.

Esquema X: Fórmula estrutural do polieletrólito cloreto de poli-alil-amina (PAA).

As tabelas X e XI mostram os resultados obtidos por espalhamento de luz para o PAA de dois pesos moleculares diferentes. Na figura 16, um Zimm Plot característico é mostrado.

Tabela X: Parâmetros obtidos através do espalhamento de luz para soluções de PAA de baixo peso molecular em NaCl 100mM

	MW x 10 ⁻⁴	A ₂ x 10 ³
[uréia] (M)	(g/mol)	(mol•cm ² /g)
0	2,90	4,80
3	3,04	4,90

Tabela XI: Parâmetro através do espalhamento de luz para o PAA de alto peso molecular

	Sem uréia			uréia 3M		
NaCl	M _w x 10 ⁻⁵	A ₂ x 10 ³	R _g	M _w x 10 ⁻⁵	A ₂ x 10 ³	R _g
(mM)	(g/mol)	(mol•cm ² /g)	(Å)	(g/mol)	(mol•cm ² /g)	(Å)
10	1,11	12,1	231	1,32	11,3	309
25	1,25	6,85	251	1,25	5,6	330
50	1,12	3,58	230	1,23	3,15	284
100	1,04	2,00	216	1,15	1,97	244

Figura 16: Representação de Zimm (“Zimm Plot”) para os resultados de espalhamento do polieletrólito PAA em presença de uréia 3M e 100mM de NaCl. Os parâmetros obtidos a partir do gráfico estão na tabela X.

Na tabela XI estão mostrados os valores de A_2 determinados para quatro concentrações diferentes de sal (NaCl). Neste caso - polímero de maior peso molecular - parece haver uma pequena tendência do A_2 em ser menor em uréia 3M para baixas concentrações de NaCl. Porém, essa diferença está muito próxima do erro estatístico (5% para o A_2).

Para um estudo mais detalhado da influência da uréia sobre o A_2 do PAA em solução realizou-se o experimento cujos resultados são mostrados na figura 17. Nesta, pode-se acompanhar a variação do A_2 com a concentração de NaCl em presença e na ausência de uréia 3M. É possível determinar o A_2 usando o sinal de espalhamento de luz e apenas uma concentração do polímero, desde que o peso molecular seja conhecido. Faz-se isso rearranjando-se a equação 22:

$$A_2 = \left(\frac{Kc}{R_\theta} - \frac{1}{M_w} \right) \cdot \frac{1}{2c} \quad (64)$$

Fica evidente pela análise da figura 17 que a presença de uréia 3M não interfere no A_2 do polieletrólito PAA nas concentrações de sal estudadas.

Este resultado parece estar em contradição com os resultados obtidos com micelas catiônicas. Porém, em solução, o PAA se apresenta com um “fio” carregado positivamente, enquanto as micelas catiônicas apresentam a carga distribuída numa superfície. O efeito da uréia pode ser devido à interação com a superfície, como será apresentado posteriormente, não afetando polieletrólitos que tem a carga ao longo de uma estrutura em “fio”.

É importante notar, que, apesar do raio de giracão do PAA parecer aumentar ligeiramente na presença de uréia 3M, os valores obtidos ($\sim 250\text{\AA}$) estão muito próximos do limite de detecção da técnica ($\lambda/20 \approx 300\text{\AA}$), por isso, qualquer especulação sobre esses valores seria desprovida de fundamento.

Figura 17: Diminuição do A_2 devida à blindagem eletrostática para o polímero cloreto de poli-alil-amina de baixo peso molecular na presença e na ausência de uréia 3M.

Outro polieletrólito - ácido hialurônico (HA) - foi estudado e a uréia também apresentou pouco ou nenhum efeito sobre ele. Os resultados estão na tabela XII.

Tabela XII: Variação dos parâmetros de espalhamento de luz para o polieletrólito ácido hialurônico.

[NaCl] (mM)	Sem uréia			Em uréia 3M		
	$M_w \times 10^{-6}$ (g/mol)	$A_2 \times 10^3$ (mol.cm ² /g)	$R_g \times 10^{-3}$ (Å)	$M_w \times 10^{-6}$ (g/mol)	$A_2 \times 10^3$ (mol.cm ² /g)	$R_g \times 10^{-3}$ (Å)
10	1,58	10,4	2,08	1,56	9,98	2,14
50	1,39	3,2	1,37	1,14	3,55	1,52
200	1,41	2,39	1,44	1,50	2,27	1,45

O ácido hialurônico é um polieletrólito carregado negativamente, que apresenta alto peso molecular e raio de giração por volta de 1500Å em solução salina, o que facilitaria a observação de qualquer efeito que levasse a um “esticamento” ou contração do polímero em solução. Espera-se o primeiro efeito se a carga líquida do polímero é aumentada fazendo com que a repulsão eletrostática cause o aumento do raio de giração do polímero.

Como pode ser observado na tabela XII a uréia parece não ter efeito também sobre as propriedades estruturais do ácido hialurônico em solução.

6.1.3.4. Comportamento de micelas na presença de polieletrólitos de carga oposta

Aumentando-se a concentração de um polietrólito em uma solução de micelas de carga oposta três estágios podem ser observados^{92,93}: (i) em baixas concentrações as micelas e o polieletrólito estão separados na solução; (ii) em concentrações maiores os monômeros se ligam à moléculas do polieletrólito

formando complexos solúveis e; (iii) ocorre separação de fases, que podem ser duas ou mais.

Sabendo disso, estudou-se o comportamento do sistema de micelas de CTAB e poliestireno sulfonato de sódio (PSS, polieletrólito carregado negativamente) na presença e na ausência de uréia, com o intuito de comparar a influência da uréia sobre esse tipo de transição de fases com outras transições já estudadas (primeira e segunda CMC's).

A figura 18 mostra o limiar de precipitação do sistema na presença de uréia 3M. Em água, nas mesmas condições, o sistema apresentou sempre precipitação.

A uréia parece aumentar a região onde o complexo CTAB/PSS é solúvel, pois a concentração de PSS onde ocorre precipitação (limiar de precipitação) diminui quando sal é adicionado ao sistema (dados não mostrados). Isto significa que o aumento na concentração de sal facilita a precipitação em presença de uréia 3M, efeito contrário ao causado por sal em água⁹⁴. Em outras palavras, a uréia deve permitir a formação de complexos solúveis de CTAB/PSS. Estes complexos são carregados e a adição de sal ao sistema diminui sua repulsão eletrostática causando a precipitação.

Figura 18: Concentração de PSS a partir da qual se observa duas fases (limiar de precipitação) para micelas de CTAB (5mg/ml) em diversas concentrações de uréia.

Contrariamente, na ausência de uréia, a adição de sal leva à estabilização de uma só fase que contém o polímero e o surfactante como espécies separadas, devido à diminuição na atração eletrostática entre as duas espécies em solução. É isto o que ocorre com o sistema CTAB/poliacrilato⁹⁴.

Mais uma vez a uréia parece interferir em um tipo de transição de fase, alongando a região onde polímero e micelas de cargas opostas coexistem numa só fase. Como foi dito, há indícios de que a uréia aumente a solubilidade do complexo surfactante+polímero em solução e não previna a ligação das micelas ao polímero. As tentativas de caracterização do complexo formado através de “Zimm plots” foram inúteis, provavelmente porque o peso molecular do complexo dependa da concentração deste em solução. Porém, como o aumento da concentração salina facilita a precipitação do complexo em uréia, parece que o complexo é formado mesmo na presença de uréia. Se, ao contrário, a uréia impedisse a ligação polímero-surfactante, o sal deveria aumentar esse efeito pois, como se sabe, ele “blinda” a força eletrostática tornando mais fraca a interação entre cargas opostas em solução.

6.1.3.5. Estabilidade de Vesículas na Presença de Uréia

A vesículas formadas através de “sonicação” pelo anfifílico cloreto de diocta-decil-amônio (DODAC) são, mesmo na presença de baixa concentração salina, meta-estáveis³⁷. Com o passar do tempo elas se fundem e acabam por precipitar.

Estudou-se o comportamento temporal do peso molecular e do raio hidrodinâmico de vesículas de DODAC na presença de uréia com o intuito de, primeiro, verificar se, mesmo na presença desse aditivo, haveria formação de vesículas de tamanho comparável àquele obtido em água e se a uréia causava aceleração ou desaceleração no processo de fusão de vesículas.

Foram usadas as técnicas de espalhamento de luz estático (para obtenção do peso molecular) e dinâmico (raio hidrodinâmico R_h). Os resultados estão mostrados na tabela XIII e na figura 19.

Tabela XIII: Peso molecular obtido para vesículas sonicadas de DODAC. Tempo contado a partir do dia da preparação das vesículas.

Tempo (dias)	$M_w \times 10^{-6}$		
	Sem uréia	Uréia 3M	Uréia 5M
0	4,02	3,65	6,25
1	4,93	4,59	8,73
7	6,50	7,37	14,9
13	7,03	8,30	12,2
20	8,54	10,3	13,1
34	8,66	11,2	10,7

Figura 19: Variação temporal do raio hidrodinâmico de vesículas de DODAC em diferentes concentrações de uréia. As concentrações de DODAC eram 0,814, 1,092 e 0,812mM para as amostras sem uréia e em uréia 3M e 5M respectivamente. A concentração de NaCl era de 5mM para as duas primeiras e 2mM para a amostra em uréia 5M

A concentração de amônia formada nas amostras no final do experimento (depois de 34 dias) foi determinada através da quantidade de uréia degradada. O resultado mostrou que menos de 0,1% da uréia tinha se degradado. Convém lembrar que a degradação da uréia produz amônia que, por sua vez, gera íons (NH_4^+ e OH^-) em solução o que pode instabilizar a suspensão de vesículas.

É interessante a comparação dos resultados de espalhamento estático com o dinâmico. Apesar do M_w atingir um platô e até cair ao longo do tempo para as vesículas em uréia 5M (tabela XIII), o raio hidrodinâmico continua a aumentar (figura 17). Provavelmente, quando o M_w começa a diminuir está havendo algum tipo de perda de massa, como por exemplo precipitação, que é o resultado final do processo de fusão vesicular. Isto não se reflete no raio hidrodinâmico, onde o sinal bruto de espalhamento não é importante e sim sua variação em domínios de tempo curtos. Portanto, não está havendo diminuição real do M_w , apenas a precipitação que causa diminuição da concentração de vesículas em suspensão.

A fusão de vesículas é um processo complexo⁹⁵. Propor um mecanismo para a facilitação da fusão causada pela uréia somente com os dados apresentados seria temerário e não é objetivo desta tese.

Recentemente, Amaral e outros⁵⁵ sugeriram que o efeito de percolação em micelas reversas se dá, não pela formação de estruturas bicontínuas, mas sim pela maior facilidade de fusões intermicelares. Este fenômeno pode em parte ser extrapolado para vesículas, pois também aqui temos uma interface carregada. A presença da uréia pode alterar o estado de fluidez da bicamada ou diminuir a repulsão inter-vesicular. Ambos os efeitos facilitariam a fusão.

6.2. Desenvolvimento de sistema de monitoramento de peso molecular em reações de polimerização

6.2.1. Determinação de peso molecular

A reação de polimerização da N-vinil-2-pirrolidinona foi estudada através do sistema desenvolvido de monitoramento do peso molecular em tempo real. Diversas condições de reação diferentes foram usadas com o intuito de testar a capacidade do sistema em acompanhar algumas das mais diversas situações que podem se apresentar durante uma polimerização. Um sumário das reações realizadas e suas condições está na tabela XIV. Nesta tabela (XIV) estão listados também os valores de peso molecular do polímero final obtido em tempo real ($M_{w,final}$), assim como aquele obtido por cromatografia de exclusão de tamanho acoplada a espalhamento de luz ($M_{w,SEC}$). Também nessa tabela estão listados valores de polidispersidade do produto final, determinada por SEC (M_z/M_w), a temperatura em que o experimento foi realizado (T) e a razão entre a molaridade do monômero – VP – e do iniciador -H₂O₂- ($[VP]/[H_2O_2]$). Este último parâmetro está implicado no mecanismo da reação radicalar como será discutido adiante.

As notas apresentadas na tabela XIV indicam procedimentos especiais que foram realizados nos experimentos número 6, 7 e 8. No experimento 6 retirou-se alíquotas do produto durante a reação em tempos conhecidos para comparação entre valores obtidos em tempo real e por SEC para diferentes tempos de reação.

No experimento 7 simulou-se uma modificação nas condições de reação com a mesma ainda em curso, adicionando-se mais H₂O₂ alguns minutos após a primeira adição.

No experimento 8 tentou-se deliberadamente obter uma reação onde restasse ainda alguma concentração de monômero. Este tipo de reação é conhecido pelo termo em inglês “dead-end”. Isto ocorre se a razão VP/H₂O₂ for muito alta, como será discutido adiante.

Tabela XIV. Índice de polidispersidade (M_z/M_w) e M_w final para a série de reações realizadas. A concentração de VP era de 20% (v/v) para todas as reações.

no. da reação	$M_{w,final}$ $\times 10^{-3}$	M_z/M_w	$M_{w,SEC}$ $\times 10^{-3}$	T (°C)	$[VP]/[H_2O_2]$ (M/M) *	Notas
1	17,0	-	-	70	9,5	-
2	34,0	-	-	70	18,4	-
3	16,0	2,55	14,5	70	9,5	-
4	101	2,55	102,0	70	47,4	-
5	26,0	2,53	19,5	50	9,5	-
6	25,0	2,46	22,6	50	9,5	Alíquotas Retiradas
7	41,0	2,7	53,4	70	42,1/4,7	2 adições de H_2O_2
8	900	-	-	70	474	“Dead- end”

* Assumindo que a concentração inicial de H_2O_2 era 100%.

A reação escolhida, polimerização da N-Vinil-pirrolidinona (VP), como já foi dito, apresenta mecanismo radicalar em cadeia, portanto se faz necessário a determinação de pelo menos três variáveis para a obtenção do peso molecular real do polímero (vide o capítulo Materiais e Métodos): o espalhamento de luz (EL), a concentração total (monômero + polímero, C_T) e a concentração de monômero (C_M). Desta forma pode-se calcular o peso molecular baseado na concentração de polímero formado ($C_T - C_M$).

A concentração total foi obtida a partir valores de índice de refração e a concentração de monômero a partir absorção no UV. Os sinais brutos (não tratados) obtidos para o experimento 2 estão apresentados na figura 20. As condições desse experimento foram (tabela XIV): temperatura = $70 \pm 1^\circ\text{C}$ (medida pelo termopar), $[\text{VP}] = 0.2\text{g/ml}$ (20%) em água contendo 0,3% de amônia. O volume total de reação foi de 150ml. A reação foi iniciada a $t = 200\text{s}$, parando-se a bomba de HPLC e injetando-se 0,5ml de H_2O_2 , de forma que $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.098\text{M}$. Após a parada da bomba pode-se observar um pico no sinal de EL. Estabeleceu-se no programador a razão de 4% de amostra e 96% de solvente e a bomba de HPLC foi mantida a 1,5 ml/min.

Figura 20: Sinais brutos adquiridos para o monitoramento da polimerização da N-vinil pirrolidinona. Reação no. 2 na tabela XIV. EL= sinal de Espalhamento de Luz; RD= índice de refração diferencial; UV=sinal do detector de absorção no ultra-violeta (265nm).

Para a obtenção do peso molecular em tempo real a partir dos sinais obtidos necessita-se: (i) de um padrão de espalhamento de luz, para se transformar a voltagem em R_θ (calibração); (ii) o A_2 do polímero formado e (iii) a concentração de polímero.

Para a calibração usou-se o tolueno como padrão de espalhamento. Este apresenta $R_\theta = 1,075 \times 10^{-5}$ a 677nm (comprimento de onda do laser de diodo usado). Os valores de R_θ para a amostra foram determinados conforme a equação abaixo:

$$\frac{I_T - I_f}{I_{am} - I_B} \cdot f = \frac{1,075 \times 10^{-5}}{R_{\theta(am)}} \quad (65)$$

Onde: $-I_T$ é a intensidade de luz espalhada pelo tolueno puro;

$-I_f$ é leitura de fundo (laser bloqueado);

$-f$ é o fator que corrige a diferença na luz espalhada que chega ao detector devida aos diferentes índices de refração dos dois solventes (água e tolueno).

$-I_{am}$ é a intensidade de luz espalhada pela amostra;

$-I_B$ é a intensidade de luz espalhada pelo solvente.

O A_2 da PVP muda com o peso molecular de acordo com a fórmula (relação empírica que compara duas dimensões diferentes: $\text{mol.cm}^2/\text{g}^2$ e g/mol):

$$A_2(\text{mol.cm}^2/\text{g}^2) = 5.52 \times 10^{-3} M_w^{-0.21} \quad (66)$$

Esta expressão foi obtida através da caracterização de PVP's de diferentes pesos moleculares (dados não mostrados).

A concentração real de polímero, como já citado, pode ser obtida pela subtração da concentração de monômero (C_M) da concentração total (C_T , polímero + monômero).

Quando a VP se polimeriza (esquema VII) uma dupla ligação desaparece, esta dupla ligação confere ao monômero VP uma banda centrada em 240nm. O polímero por sua vez têm absorbância (e turbidez) desprezíveis neste comprimento de onda. Isto pode ser monitorado através da espectroscopia UV-Vis. A concentração de monômero foi calculada através de curva padrão obtida usando-se concentrações conhecidas de VP. Usou-se um comprimento de onda diferente de 240nm, pois a absorbância neste comprimento de onda era muito elevada, optou-se por isso pela absorbância a 265nm.

A relação obtida entre o sinal do detector UV e a concentração de VP (C_M) é a seguinte:

$$C_M(\text{g/cm}^3) = 0,001 \times (23,05 - 0,5 \times \sqrt{2125 - 3828UV(\text{volts})}) \quad (67)$$

A concentração total (monômero + polímero) foi obtida através da medida de incremento no índice de refração ($dn/dc_{VP} = dn/dc_{PVP} = 0.173 \text{ cm}^3/\text{g}$) com um refratômetro diferencial como descrito na seção Materiais e Métodos. Pôde-se então calcular as concentrações de polímero (C_P) e total (C_T) em tempo real para o experimento mostrado na figura 20. Os resultados estão mostrados figura 21.

Figura 21. Concentração total da mistura de reação diluída e concentração de polímero em função do tempo de detector (t_d) para a reação no. 2.

A análise da figura 21 mostra que a concentração inicial chegando aos detectores é muito próxima da concentração resultante da razão de mistura definida no misturador ($4\% \times 0,2\text{g/cm}^3 = 8\text{mg/cm}^3$). Isto significa que a eficiência do misturador quando a viscosidade da mistura reacional é baixa é bastante boa. Observa-se também que a concentração cai à medida que a reação ocorre, devido ao aumento da viscosidade. Este fato não é de forma alguma prejudicial, pois a correção do M_w devida ao A_2 ($2A_2c$) torna-se menos importante ao longo do tempo. Sendo assim, um erro no A_2 tornar-se-á menos importante à medida que a concentração de polímero chegando aos detectores diminui.

Analizando-se ainda a figura 21 pode-se perceber que a concentração de polímero ao final da reação é igual à concentração total, mostrando que todo monômero reagiu.

De posse da concentração de polímero e do sinal de espalhamento é possível agora o cálculo do peso molecular, segundo a equação 21. Na figura 22 mostra-se para o mesmo experimento da figura 20, o peso molecular aparente ($M_{w,ap} = R_0/Kc$), assim como o peso molecular real corrigido pelo A_2 conforme a equação 66. No ponto em que a correção é maior, ela é de aproximadamente 23%, o que mostra a necessidade desta correção.

Na mesma figura 22, chama atenção o fato de que a região abaixo de 1000s apresenta uma dispersão dos pontos experimentais muito grande. Isto é devido ao baixo espalhamento e à baixa concentração de polímero nessa região o que, quando aplicados à equação 22, geram um alto erro experimental.

Convém lembrar neste ponto que a amostra chegando aos detectores reflete o que ocorreu na reação num tempo anterior, conforme descrito no item 5.2.4.3.

A figura 23 mostra o efeito da correção do tempo nos resultados da figura 22. Nela, mostra-se o peso molecular real em função do tempo de detector (t_d) e do tempo de reação (t_r). O tempo que amostra leva para atingir o primeiro dos detectores é, no início da reação, igual a 460s e 670s no final. Isto significa que as duas curvas na figura 23 são parecidas mas não podem ser superpostas.

Figura 22: Variação do peso molecular aparente ($M_{w,ap}$) e corrigido M_w com A_2 para a reação no. 2.

Figura 23: Peso molecular *versus* o tempo de detector e o tempo de reação para o experimento mostrado na figura 20.

Na figura 24 pode-se ver o efeito da base sobre o qual se faz o cálculo do peso molecular. Introduce-se o termo M_w' que é o “peso molecular” calculado usando-se como base a concentração total sem descontar-se a concentração de monômero ainda presente. Também está mostrada a concentração de polímero.

M_w' está relacionado a M_w pela relação:

$$M_w'(t) = (1 - m(t)/m_0) M_w(t) \quad (68)$$

Onde: $-m(t)$ é a concentração restante de monômero no tempo t ;

$-m_0$ é a concentração inicial de monômero.

Fica clara a necessidade da correção da base usada para o cálculo do peso molecular pela simples análise da figura 24. Durante toda a reação o peso molecular do polímero é subestimado, sendo a diferença tanto maior quanto menor o tempo de reação.

Na figura 25 tem-se M_w (real) e o tempo de reator para várias reações em diferentes condições, os parâmetros para cada uma delas estão na tabela XIV. Como era esperado para qualquer reação de polimerização radicalar em cadeia, o peso molecular obtido cresce com a razão monômero/iniciador.

Figura 24: M_w em função do tempo de detector, de acordo com a definição típica para polimerizações em cadeia. M_w' é a média do peso molecular usando a concentração total (monômero + polímero), normalmente usada para polimerizações passo-a-passo. Também está mostrada a concentração de polímero C_p .

Figura 25: Variação do peso molecular com o tempo de reator para várias condições de reação, listadas na tabela XIV. Os números correspondem aos experimentos indicados na tabela citada.

Na figura 26 estão mostrados os pesos moleculares finais dos polímeros obtidos para diferentes razões monômero/iniciador. Pode-se constatar que a relação obtida é muito próxima de linear, ou seja, o peso molecular aumenta linearmente com a razão monômero/iniciador definida no começo da reação. Isto tem implicações no estudo da cinética da polimerização, o que será discutido mais adiante.

Na figura 27 está apresentada a variação do peso molecular com o grau de conversão. O grau de conversão é obtido dividindo-se a concentração de polímero pela concentração total. Este tipo de representação é muito utilizada em estudos de cinética de reações de polimerização. É interessante notar nesta figura que o peso molecular atinge rapidamente o valor final ainda em taxas de conversão baixa, com exceção da reação com a mais alta razão monômero/iniciador (no. 4). Isto será discutido em profundidade mais adiante.

Observando a constância do peso molecular durante as diversas reações, decidiu-se testar o método para uma reação na qual as condições fossem modificadas durante o experimento. Isto mimetiza um ajuste na reação durante a sua execução. Na figura 28 estão os sinais brutos resultado desse experimento. Após o consumo de aproximadamente 20% do monômero, mais iniciador foi adicionado.

Figura 26: Peso molecular final de 7 reações diferentes vs a razão monômero/iniciador (vide tabela XIV). Todas as reações ocorreram a 70°C.

Figura 27: Peso molecular de várias reações em função do grau de conversão.

Figura 28: Sinais brutos para o experimento número 7 (tabela XIV), no qual o iniciador foi adicionado duas vezes para diminuir o M_w durante a reação.

A figura 29 mostra como o peso molecular varia durante o experimento no. 7. Pode-se notar a diminuição no M_w (médio) após a adição de mais iniciador (H_2O_2). Assim que o iniciador é adicionado, aumenta o número de radicais o que leva à formação de cadeias com pesos moleculares menores, refletindo-se no peso molecular médio medido.

A figura 30 mostra a distribuição de pesos moleculares ($C(M)$) do produto final do experimento número 7 obtida através de cromatografia de exclusão de tamanho (SEC). É interessante notar a presença de duas populações: uma formada depois da primeira adição (maior M_w) e outra formada após a segunda adição (menor M_w). Na tabela XIV está mostrado o peso molecular médio obtido através de SEC. Este valor é muito próximo daquele obtido pelo técnica em tempo real.

Também usando SEC, foi possível obter o fator de polidispersidade M_z/M_w , que estão apresentados na tabela XIV. Todos são por volta de 2,5. Os pesos moleculares estão próximos daqueles obtidos em tempo real.

A figura 31 mostra os resultados de SEC para um experimento onde várias alíquotas foram retiradas em diversos intervalos de tempo (número 6), diluídas e resfriadas. Note-se que aparecem dois picos ao longo de toda reação, e que a posição (volume eluído) de cada um não se modifica durante a reação, reforçando o fato já observado de que o peso molecular se apresenta praticamente constante durante toda a reação.

Na figura 32, gráfico superior, pode-se observar a variação da polidispersidade como grau de monômero restante, também estão indicados os pontos no tempo quando foram retiradas as amostras analisadas por SEC no gráfico inferior.

Figura 29: Variação do peso molecular para o experimento número 7 onde foram feitas duas injeção de iniciador.

Figura 30: Distribuição de pesos moleculares (obtida por SEC) do produto final do experimento número 7.

Figura 31: Cromatografia (SEC) de alíquotas do experimento no. 6 retiradas a tempos diferentes. O pico de monômero em volume eluído maior diminui com o passar do tempo e o de polímero aumenta. Os picos de polímero estão todos no mesmo volume eluído e podem ser virtualmente superpostos, o que significa que realmente o peso molecular varia muito pouco com o decorrer da reação, como foi detectado pela técnica em tempo real.

Figura 32: Gráfico superior: índice de polidispersidade M_z/M_w obtido por SEC para dois tempos distintos do experimento número 6. Também mostrado o grau de conversão de monômero. Gráfico inferior: análise da distribuição de peso molecular dos pontos A e B, obtida por SEC.

A análise das figuras 31 e 32 aponta mais uma vez para o fato de que o peso molecular se apresenta constante durante toda a reação de polimerização da VP. A cromatografia de duas amostras obtidas em tempos bastante diferentes mostram o mesmo peso molecular que, além disso, está em concordância com aquele obtido em tempo real.

Esses resultados serão discutidos a seguir.

6.2.2. Cinética reacional

Os resultados apresentados mostram claramente que as cadeias em formação atingem rapidamente o peso molecular final, mesmo quando pouco monômero foi consumido. Este fato é comum em reações de polimerização radicalares pois as constantes de polimerização e terminação são muito mais rápidas que a constante de iniciação¹.

O fato mais interessante a ser analisado foi a constância do peso molecular ao longo de toda reação. Como será visto a seguir, esta observação não é facilmente explicada pelos modelos de cinética de polimerização atualmente em uso. Tal constância também não tinha sido relatada para nenhuma outra reação de polimerização.

Outro resultado importante a ser analisado é a dependência linear do M_w com a razão monômero/iniciador.

A análise da cinética da reação ajuda na tentativa de compreensão desses fenômenos, por isso ela será descrita agora com maiores detalhes.

A reação pode ser assumida como tendo três passos: iniciação, propagação e terminação. A transferência de cadeias será ignorada, principalmente devido à relação linear entre o M_w final e a razão monômero/iniciador, o que não é esperado caso tal transferência ocorra em escala apreciável¹. A decomposição do iniciador é representada por:

Onde: -I é o iniciador (neste caso H_2O_2);

- k_d é a constante de primeira ordem e;

- $I\bullet$ é o radical livre produzido ($OH\bullet$).

A decomposição do radical é um evento de primeira ordem, então

$$I(t) = I_0 e^{-k_d t} \quad (70)$$

Onde: - I_0 é a concentração inicial do iniciador.

A transformação do monômero em um radical pode ser representada por:

Onde: -m representa o monômero;

- k_i é a constante de iniciação;

- R_1 é o monômero-radical.

A variação na concentração de iniciador-radical ao longo do tempo pode ser obtida combinando-se as duas equações anteriores o que leva a:

$$\frac{dI\bullet}{dt} = 2k_d I - k_i f m I\bullet \quad (72)$$

Onde: -f é a eficiência do iniciador, ou seja, a proporção de moléculas de iniciador que efetivamente reagem com monômeros.

Se R_i representa um radical livre contendo i monômeros, então o passo de propagação é representado como:

A terminação pode ocorrer por dois mecanismos: recombinação e/ou desproporcionamento:

Onde: $-P_i$ é o produto polimérico final, algumas vezes chamado de “cadeia morta” pois não será mais alongada.

Esses dois mecanismos de terminação são de segunda ordem, e são frequentemente tomados juntos numa única constante de terminação k_t . Se outras possíveis reações, tais como transferência de cadeia e terminação de primeira ordem de radicais, são ignoradas, as seguintes equações governam a concentração de monômero e radical, respectivamente $m(t)$ e $R(t)$:

$$\frac{dm}{dt} = -2mfk_i mI - k_p mR \quad (76)$$

$$\frac{dR}{dt} = 2fk_i mI - k_t R^2 \quad (77)$$

Estas duas equações acopladas (a última delas não linear) contém 4 constantes de velocidade e também a eficiência do iniciador (f). Devido à presença dessas cinco variáveis independentes, não se pretende modelar o sistema através dessas equações. Para isso, far-se-á uso de algumas aproximações comumente usadas no tratamento teórico de reações poliméricas.

Uma das aproximações mais usadas é a aproximação para um estado de “quase”-equilíbrio (QSSA, “quasi-steady state approximation”)⁹⁶. Este modelo parte do pressuposto que $dR/dt \sim 0$ e prevê que:

$$R(t) = \sqrt{\frac{2fk_0k_d}{k_t}} e^{-k_d t/2} \quad (78)$$

O chamado comprimento de cadeia cinético, v , é a probabilidade de um radical propagando encontrar um monômero dividida pela probabilidade de terminação. Portanto:

$$v = \frac{k_p m}{k_t R} \quad (79)$$

Pela aproximação QSSA temos:

$$v = \frac{k_p m}{\sqrt{2fk_d k_t I}} \quad (80)$$

Esta é a origem da predição de que o tamanho da cadeia polimérica é proporcional ao inverso da raiz quadrada da concentração de iniciador. A figura 24 mostra que o M_w final é inversamente proporcional à concentração relativa de iniciador, portanto, a QSSA falha em explicar este comportamento.

A QSSA também prevê que $m(t)$ deve cair exponencialmente no caso de cadeias longas e decomposição extremamente lenta do iniciador. O decaimento de $m(t)$ observado em diversos experimento é mostrado na figura 33. É perceptível que nenhum deles se apresenta como uma exponencial simples. Mesmo que o decaimento do iniciador seja levado em conta, usando a QSSA $m(t)$ deve se comportar segundo a equação:

$$m(t) = m_0 \exp \left[\left(\frac{8fk_p^2 I_0}{k_t k_d} \right)^{1/2} (e^{-k_d t} - 1) \right] \quad (81)$$

Mesmo assim, as curvas de $m(t)$ obtidas não estão de acordo com esta função.

Figura 33: Padrão de decaimento da concentração de monômero ($m(t)$) para as várias condições de reação estudadas. Os números correspondem aos experimentos na tabela XIV.

Através da mesma equação 81 pode-se perceber que há situações em que nem todo monômero é consumido ao final da reação (“dead-end reaction”). Os resultados de UV obtidos mostram que todas as reações consumiram totalmente o monômero exceto a reação no. 8, na qual se fez uma tentativa deliberada para a obtenção de uma reação com “dead-end”.

A presença de um patamar de M_w para a maioria das reações, todavia, indica algum tipo de estado de equilíbrio. Se a noção de comprimento de cadeia cinético ainda é válida, ou seja, que a velocidade instantânea de polimerização seja proporcional a $m(t)/R(t)$, então um M_w constante implica que:

$$\frac{m(t)}{R(t)} \approx \frac{m_0}{R_0} \quad (82)$$

Isto é, a concentração de monômero e de radical diminuem na mesma velocidade (aqui m_0 e R_0 referem-se a concentração de monômero e iniciador quando o patamar de M_w começa). Um modelo cinético para essa condição deve ser, portanto, encontrado. Uma manipulação puramente matemática, de significado físico duvidoso, pode ser obtida como a seguir. As equações de velocidade levam a:

$$\frac{dm}{dR} = \frac{-k_p m R}{2fk_d I - k_t R^2} \quad (83)$$

Onde a experimentalmente justificada aproximação para cadeias longas é usada: $2fk_d I \ll k_p m R$, ou seja, a maioria dos monômeros é incorporada nas cadeias ao invés de ser radicalizada. Se, adicionalmente, $2fk_d I \ll k_t R^2$ (para o que não se tem justificativa experimental, pois não se tem o valor de nenhuma constante ou de f), então segue-se que:

$$\frac{m(t)}{m_0} = \left(\frac{R(t)}{R_0} \right)^{k_p / k_t} \quad (84)$$

Neste caso, $m(t)/R(t)$ só pode ser constante se $k_p=k_t$ no patamar. Isto não parece ser impossível pois implica que a velocidade de reação com qualquer radical (polimérico ou não) é a mesma. Porém quando se busca valores de k_p e k_t na literatura, esta condição torna-se improvável. Por exemplo, Odian⁹⁶ encontrou que k_t é aproximadamente 4 ordens de magnitude maior que k_p ($k_t \approx 10^6$ - 10^8 e $k_p \approx 10^2$ - 10^4). Kaplan e Rodrigues⁹⁷ mediram as constantes de velocidade para a polimerização da vinil-pirrolidinona usando como iniciador Azo-bis-di-isobutironitrila. A 30°C, quando efeitos de retardo estão ausentes, os valores foram: $k_t=2,59 \times 10^7 \text{ mol s}^{-1} \text{ l}^{-1}$ e $k_p=1,25 \times 10^3 \text{ mol s}^{-1} \text{ l}^{-1}$. Estes resultados indicam que deve haver uma outra explicação física válida para o patamar de M_w no lugar da meramente matemática condição de $k_p=k_t$.

Efeitos de retardo podem ser vistos em todos os resultados apresentados, mesmo após a correção do tempo (“lag-time”). A figura 33 mostra que o patamar inicial fica maior quando a razão monômero/iniciador aumenta. Esse patamar inicial, ou a região de decréscimo lento, pode ser aproximado das equações 76 e 77 para valores baixos de t . Considerando $I(t) = I_0$, e tomando-se as equações 69 e 71, pode-se obter soluções imediatas da equação 77, e a integração da eq. 76 leva a:

$$m(t) = m_0 [\cosh(t\sqrt{2fk_d k_t I_0})]^{-k_p/k_t} \quad (85)$$

Esta função condiz qualitativamente com o comportamento das diferentes curvas na figura 33. Diminuindo-se I_0 , torna-se o patamar inicial mais duradouro, o que é consistente com os experimentos. A diminuição da razão k_p/k_t também causa aumento do patamar.

Usando-se os dados da figura 33, escolheu-se um valor de $m(t)/m_0=0,9$. O tempo t' onde esse valor ocorre foi relacionado com $\sqrt{\frac{m_0}{I_0}}$ na figura 34. O gráfico resultante está próximo da linearidade, como o inverso da equação 85 sugere:

$$t' = \frac{\cosh^{-1} \left[(1.11)^{k_t/k_p} \right]}{\sqrt{2fk_d k_t I_o}} \quad (86)$$

Sendo assim, é razoável dizer que os patamares presentes na figura 33 sejam prevesíveis devido à forma do gráfico (cosseno hiperbólico) que resulta da solução (para tempos baixos) das equações cinéticas que regem a reação de polimerização da N-vinil-pirrolidinona.

A inibição (ou retardo) causada por impurezas, tais como oxigênio, pode ter também um efeito considerável nas polimerizações radicalares. A reprodutibilidade dos resultados e a relação muito próxima da linear entre o M_w final e a razão monômero/iniciador, porém, sugerem que os efeitos devidos a impurezas, degaseamento incompleto, etc. são praticamente negligenciáveis.

Em muitas situações as constantes de velocidade controladas por difusão podem mudar conforme a reação ocorre. Os efeitos difusionais podem ser separados em três fenômenos¹: os efeitos gel, vítreo e de gaiola. O último leva em conta a possibilidade de auto-terminação dos radicais primários, que podem estar muito próximos logo após a geração. O efeito gaiola é normalmente corrigido através do fator de eficiência f . Todavia, f pode mudar durante a reação devido ao aumento da viscosidade.

A diminuição na mobilidade dos monômeros é apontado como responsável pelo efeito vítreo que resulta no decréscimo de k_p .

A diminuição na constante de terminação k_t (efeito gel) é causada pelo decréscimo na mobilidade das cadeias poliméricas e leva ao aumento do M_w . Esse efeito foi originalmente descrito por Trommsdorf⁹⁸. Dada a constância no patamar de M_w para experimentos que resultaram em polímeros de baixo peso molecular, parece que os efeitos difusionais estavam completamente ausentes em todos os experimentos. Para altos M_w 's finais, como no experimento número 4, há um aumento mensurável no M_w em tempos tardios, que pode ser associado com um pequeno efeito da viscosidade tal como o efeito Trommsdorf.

Figura 34: Tempo (t') necessário para que $m(t)$ decaia até $0.9m_0$.

6.2.3. Erro sistemático

Uma importante característica de qualquer técnica nova é o erro inerente aos resultados. Será feita agora uma breve consideração sobre o erro sistemático da técnica desenvolvida, serão deixados de lado os erros relativos a fatores de calibração, dn/dc e A_2 .

O desvio-padrão associado aos valores pode ser obtido analisando a variação da linha de base, usando a equação:

$$\sigma_v = \sqrt{s_v^2} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (V_i - \langle V \rangle)^2} \quad (87)$$

Onde n é o número de medidas;
 $\langle V \rangle$ é a média de todos os valores.

Na tabela XV estão os valores de σ da reação 2 para o espalhamento de luz, RI e UV.

Tabela XV. Desvio padrão de linha de base do experimento no. 2.

detector	meio	σ
Espalhamento	fundo	0.0035 V
	água	0.0147 V
	monômero	0.0150 V
RI	monômero	$9.82 \cdot 10^{-6} \text{ g cm}^{-3}$
UV	monômero	$3.00 \cdot 10^{-6} \text{ g cm}^{-3}$

Como pode ser visto na tabela XV a flutuação do Espalhamento é menor para as medidas de contagem de fundo pois são devidas apenas ao ruído eletrônico no detector de luz e na placa conversora. As flutuações maiores para água e monômero são provindas de flutuações no laser e/ou efeitos de fluxo e concentração.

Não foi usada nenhuma amplificação adicional para qualquer um dos detectores, então a resolução da placa A/D de 12 bits para o intervalo de -10 a 10V era de 4.9mV. Isto causa um sinal “em degraus” que pode ser visto no sinal de UV da figura 29.

O desvio padrão para os vários detectores está relacionado com o erro sistemático no peso molecular conforme as equações a seguir. O erro relativo à razão de Rayleigh será:

$$\Delta R_{\theta} = \frac{R_{\theta, \text{tol}} F}{\langle V_{\text{tol}} \rangle} \sigma_{V, LS} \quad (90)$$

Onde: -F é um fator de proporcionalidade entre o espalhamento de solvente diferentes (água e tolueno neste caso) e é devido às perdas por refração;

- $R_{\theta, \text{tol}}$ é a razão de Rayleigh para o tolueno ;

- $\langle V_{\text{tol}} \rangle$ é média da voltagem obtida quando tolueno está fluindo pela cela de espalhamento.

Diferenciando M_w na equação 22 leva à seguinte realção entre o desvio médio quadrado de M_w ($\Delta M_{w,i}^2$) em qualquer ponto I no tempo:

$$\Delta M_{w,i}^2 = \left(\frac{\partial M_w}{\partial R_{\theta}} \right)_i^2 \langle (\Delta R_{\theta})^2 \rangle + \left(\frac{\partial M_w}{\partial c} \right)_i^2 \langle (\Delta c)^2 \rangle + 2 \left(\frac{\partial M_w}{\partial R_{\theta}} \frac{\partial M_w}{\partial c} \right)_i \langle \Delta R_{\theta} \Delta c \rangle \quad (91)$$

Como os detectores RD e ES são independentes, assim como sua flutuações, então $\langle \Delta R_{\theta} \Delta c \rangle = 0$ e o erro relativo do M_w , σ_{M_w}/M_w em cada ponto pode ser estimado como sendo:

$$\frac{\sigma_{M_w}}{M_w} \Big|_i = \frac{\sqrt{(\Delta M_{w,i}^2)}}{M_{w,i}} = \frac{1}{M_{w,i}} \sqrt{\left(\left(\frac{\partial M_w}{\partial R_{\theta}} \right)_i \right)^2 \langle (\Delta R_{\theta})^2 \rangle + \left(\left(\frac{\partial M_w}{\partial c} \right)_i \right)^2 \langle (\Delta c)^2 \rangle} \quad (92)$$

A figura 35 mostra que o método é suficientemente preciso para tempos maiores que 1000s, que é o tempo necessário para a reação começar a ocorrer numa taxa apreciável, depois do que se chama de “lag-time” químico. Após este tempo o erro se aproxima de 3%.

Figura 35: Erro sistemático (superior) calculado através da equação 92 para os pontos mostrados no gráfico inferior.

7. Conclusões

Pelos resultados obtidos, pode-se dizer que a uréia interfere, principalmente, nas assim chamadas transições de fase que ocorrem em sistemas micelares: CMC e segunda CMC. Como visto, a uréia leva essas transições a ocorrerem em concentrações mais altas de surfactante. Não é possível, com os dados obtidos nesta tese, dizer com segurança qual o mecanismo predominante, se direto ou indireto, provavelmente ocorrendo uma combinação de ambos.

A influência da uréia sobre a condensação iônica em micelas, estudada através de supressão de fluorescência, demonstra que a uréia deve atuar também de forma direta, senão sobre as micelas, então na solvatação dos íons livres.

A uréia não modificou significativamente o peso molecular (medido por Espalhamento de Luz) de micelas esféricas mesmo em altas concentrações (até 3M), embora a literatura sugira um decréscimo. Uma diminuição no peso molecular foi sim observada para micelas em bastão. Isto leva à conclusão de que o efeito da uréia é, em geral, leve, o que concorda com os resultados obtidos para vesículas de DODAC, que puderam ser formadas em até 5M de uréia (um efeito grande nas forças que dirigem a formação de vesículas deveria impedir esse processo ou mudar muito o tamanho das vesículas).

Na segunda parte desta tese foi possível construir um sistema capaz de monitorar em tempo real o peso molecular de PVP durante a reação que produz esse polímero.

O sistema se mostrou capaz de acompanhar modificações nas condições durante a reação, o que comprova sua utilidade prática no controle da qualidade do polímero formado.

O peso molecular da PVP se mostrou constante praticamente durante toda a polimerização o que certamente sugere algum tipo de equilíbrio. A falha das teorias atuais em explicar tal comportamento indicam a necessidade de aprimoramento desses modelos, ao menos para polimerização em questão.

8. Referências Bibliográficas

-
- (1) ALLCOCK H. R. AND LAMPE, F.W. (1990) **“Contemporary Polymer Chemistry”**. Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J., USA.

 - (2) CANDAU S.V. (1987) in **Surfactant Solutions: New Methods of Investigation**. Editado por Zana, R. Marcel Dekker, New York, USA.

 - (3) VAN ZANTEN, J. H. AND MONBOUQUETTE, H.G. (1991) Characterization of Vesicles by Classical Light Scattering. **J. Coll. Interf. Sci.**, *146*, 330-336.

 - (4) ZIMM, B.H.; STEIN, R.S.; DOTY, P. (1945) **Polymer Bulletin**, *1* (4/5), 90-119.

 - (5) HIEMENZ, P. C. (1986) **“Principles of Colloid and Surface Chemistry”**, 2nd ed. Marcel Dekker, New York, USA.

 - (6) CHU, BENJAMIN (1991) **“Laser Light Scattering-Basic Principles and Practice”**. 2nd edition, AP, San Diego CA.

 - (7) REED W.F. (1995) Data Evaluation for Unified Multidetector Size Exclusion Chromatography – Molar-Mass, Viscosity and Radius of Gyration Distributions. **Macromol. Chem. and Phys.**, *196*, 1539-1575.

 - (8) FINSKY R. (1994) Particle Sizing by Quasi-Elastic Light Scattering. **Advances in Colloid and Interface Science**, *52*, 79-143.

 - (9) FORD, N. C. (1995) **“Light Scattering Apparatus”** in Dynamic Light Scattering editado por Pecora R., Plenum Press, New York, 1985.

-
- (10) (a)STRYER L. (1996) “**Bioquímica**”, 4a. ed., Guanabara Koogan, Rio de Janeiro-RJ. (b) VOET, D. AND VOET, J.G. (1990) “**Biochemistry**”, John Wiley and Sons, New York, USA. (c) LEHNINGER, A.L.; NELSON, D.L. AND COX, M.M. (1995) “**Princípios de Bioquímica**” 2a. ed., Sarvier, São Paulo.
- (11) WALLQVIST, A.; COVELL, D.G. AND THIRUMALAI, D (1998). Hydrophobic Interactions in Aqueous Urea solution with Implications for the Mechanism of Protein Denaturation. **J. Am. Chem. Soc.**, *120*, 427-428
- (12) TSAI, J., GERSTEIN, M. AND LEVITT, M.(1996) Keeping the Shape but Changing the Charges: A Simulation Study of Urea and its Iso-Steric Analogs. **J. Chem. Phys.** , *104*, 9417-9431.
- (13) FRANK, H.S. AND FRANKS, F. (1968) Structural Approach to the Solvent Power of Water for Hydrocarbons: Urea as Structure Breaker. **J. Chem Phys.**, *48*, 4746-4757.
- (14) MIZUTANI, Y.; KAMOGAWA, K. AND NAKANISHI, K. (1989) Effect of Urea on Hydrophobic Interaction: Raman Difference Spectroscopy on C-H Stretching Vibration of Acetone and the C-N Stretching Vibration of Urea, **J. Phys. Chem.**, *93*, 5650-5654.
- (15) FINER, E.G.; FRANKS, F. AND TAIT, M.J.(1972) Nuclear Ressonance Studies of Aqueous Urea Solutions. **J. Am. Chem. Soc.**, *94*, 4424-4430.
- (16) WETLAUFER, D.B. e outros. (1964) Non-Polar Group Participation in the Denaturation of Proteins by Urea and Guanidinium Salts. Model Compound Studies. **J. Am. Chem. Soc.**, *86*; 508-512.

-
- (17) NOZAKI, Y. AND TANFORD, C. (1963) The Solubility of Amino Acids and Related Compounds in Aqueous Urea Solutions. **J. Biol. Chem.**, 238, 4074-4081.
- (18) MULLER, N (1990). A Model for the Partial Reversal of Hydrophobic Hydration by Addition of a Urea-like Cosolvent. **J. Phys Chem.**, 94, 3856-3859.
- (19) NANDI, N.K. AND ROBINSON, D.R. (1984) Effects of Urea and Guanidine Hydrochloride on Peptide and Nonpolar Groups. **Biochemistry**, 23, 6661-6668.
- (20) KUHARSKI, R.A. AND ROSSKY, P.J. (1984) Molecular Dynamics Study of Solvation in Urea-Water Solution. **J. Am. Chem. Soc.**, 106, 5786-5793.
- (21) SCHOLZTZ, J. M. E OUTROS. (1995) Urea Unfolding of Peptide Helices as a Model for Interpreting Protein Unfolding. **Proc. Natl. Acad. Sci. USA**, 92, 185-189.
- (22) LIEPINSH, E. AND OTTING, G.(1994) Specificity of Urea Binding to Proteins. **J. Am. Chem. Soc.**, 116, 9670-9674.
- (23) NANDEL, F.S. e outros. (1998) Mechanism of Hydration of Urea and Ganidium ion: a Model Study of Denaturation of Proteins. **Pure & Appl. Chem.** 70, 659-667.
- (24) WALLQVIST A.; COVELL D.G. AND THIRUMALAI, D. (1998) Hydrophobic Interactions in aqueous Urea Solutions with Implications for the Mechanism of Urea Denaturation. **J. Am. Chem. Soc.** 120, 427-428.

(25) WEAST R.C. (editor) (1972) "**CRC Handbook of Chemistry and Physics**", 52nd, Chemical Rubber Co., Ohio, USA.

(26) BRESLOW R AND GUO T. (1990) Surface Tension Measurements Show that Chaotropic Salting-in Debaturants are not just Water-Structure Breakers. **Proc. Nat. Acad. Sci. USA**, 87, 167-169.

(27) FLORENZANO, F.H. et al (1996) Urea Decreases Anion Selectivity in Cationic Micelles. **Langmuir**, 12, 1166-1171.

(28) IGLESIAS, E. AND MONTENEGRO, L. (1995) Effects of Ureas on the Kinetics of Acid Hydrolysis of 1-Phenylethyl Nitrite in Water and in Aqueous Micellar Solutions of Sodium Dodecyl Sulfate. **J. Chem. Soc. Far. Trans.** , 91, 1349-1356.

(29) ISRAECHIVILLI, J. N. (1991) "**Intermolecular and Surface Forces**". 2nd ed., Academic Press, London, UK.

(30) DORSHOW R. e outros (1982) Dynamic Light Scattering from Cetyltrimethylammonium Bromide Micelles: Intermicellar Interactions at Low Ionic Strengths. **J. Phys. Chem.**, 86, 2388-2395.

(31) MAZER, N.A.; BENEDEK, G.B. AND CAREY, M.C. (1976) Investigation of Micellar Phase of Sodium Dodecyl-Sulfate in Aqueous Sodium-Chloride Solutions Using Quasi-Elastic Light Scattering Spectroscopy. **J. Phys. Chem.**, 80, 1075-1085.

(32) ALMGREN, M. (1992) Diffusion-Influenced Deactivation Processes in the Study of Surfactant Aggregates. **Adv. Coll. Interf. Sci.**, 41, 9-32.

-
- (33) EVANS, F. D. and WANNERSTRÖM, H. (1994) **"The Colloidal Domain: Where Physics, Chemistry, Biology and Technology Meet."** 1st Ed., VCH, Cambridge, UK.
- (34) QUINA, F.H. AND CHAIMOVICH, H. (1979) Ion Exchange in Micellar Solutions: 1. Conceptual Framework for Ion-Exchange in Micellar Solutions **J. Phys Chem.**, 83(14), 1844-1850.
- (35) MORGAN, J.P.D. (1994) Tese de doutorado, Universidade de Sidney, Austrália.
- (36) NINHAM, B.W. AND YAMINSKY, V. (1997) Ion Binding and Ion Specificity: The Hofmeister Effect and Onsager and Lifshitz Theories. **Langmuir**, 13, 2097-2108.
- (37) CUCCOVIA I.M. et al. (1990) Size, Electrophoretic Mobility, and ion Dissociation of Vesicles Prepared with Synthetic Amphiphiles. **J. Phys Chem.**, 94 (9) 3722-3725.
- (38) DE SOUZA, S.M.B., CHAIMOVICH, H.; POLITI, M.J. (1995) Effects of Urea on Dioctadecylammonium Monolayers. **Langmuir**, 11, 1715-1722.
- (39) MUKERJEE P. AND RAY, A. (1963) The Effect of Urea on the Micelle Formation and Hydrophobic Bonding. **J. Phys. Chem.** 7, 190-199.
- (40) EMERSON M.F AND HOLTZER A. (1967) The Hydrophobic Bond in Micellar systems. Effects of Various Additives on the Stability of Micelles of sodium Dodecyl Sulfate and of n-Dodecyltrimethylammonium Bromide. **J. Phys Chem.** 71(10), 3320-3327.

-
- (41) RUIZ, C. C. AND SÁNCHEZ, F. G. (1994) Effect of Urea on Aggregation Behavior of Triton X-100 Micelar Solutions: A Photophysical Study. **J. Coll. Interf. Sci.**, *165*, 110-115.
- (42) JHA, R. AND AHLUWALIA, J. C. (1993) Thermodynamics of Micelization of some Decyl Poly(oxyethylene glycol) Ethers in Aqueous Urea Solutions. **J. Chem. Soc. Far. Trans.**, *89*, 3465-3469.
- (43) SCHICK, M. J. (1964) Effect of Electrolyte and Urea on Micelle Formation. **J. Phys Chem.**, *68* (12), 3585-3601.
- (44) ASAKAWA T. e outros. (1995) Effect of Urea on the Micelle Formation of Fluorocarbon Surfactants. **Langmuir**, *11*, 2376-2379.
- (45) ALMGREN, M. AND SWARUP, S. (1983) Size of Sodium Dodecyl Sulfate Micelles in the Presence of Additives. **J. Colloid Interf. Sci.**, *91*(1), 256-266.
- (46) RUIZ, C.C. (1995) A Photophysical Study of The Urea effect on Micellar Properties of Sodium Dodecylsulfate Aqueous Solution. **Colloid Polym. Sci.** *273*, 1033-1040.
- (47) DAS GUPTA, P.K. AND MOULIK, S. P. (1989) Effects of Urea and Noionic Surfactant on the Micelization and Counterion Binding Properties of Cetyltrimethyl Ammonium Bromide and Sodium dodecil Sulfate. **Colloid Polym. Sci.**, *267*, 246-254.
- (48) ABU-HAMDIYYAH, M. AND KUMARI, K. (1990) Solubilization Tendency of 1-Alkanols and Hydrophobic Iteration in Sodium Lauryl Sulfate in Ordinary Water, Heavy Water, and Urea Solutions. **J. Phys. Chem.**, *94*, 6445-6452.

(49) (a) DE LISI R. e outros. (1989) Thermodynamics of N,N,N-octylpentyltrimethylammonium chloride in water-urea mixtures. **J. Solution Chem.**, 26 889-911. (b) DE LISI, R.; FISICARO, E. & MILIOTO, S (1988). Thermodynamic Properties and Conductivities of Some Dodecylsurfactants in Water. **J. Sol. Chem.**, 17, 1015-1041

(50) (a) BAGLIONI P. e outros (1990). ESR Study of sodium Dodecyl Sulfate and Dodecyltrimethylammonium Bromide Micellar Solutions. Effect of Urea. **J. Phys. Chem.**, 94, 8218-8222. (b) BAGLIONI P.; FERRONI E. AND KEVAN, L. (1990) Electron Spin Echo Modulation Study of Sodium Dodecyl Sulfate and Dodecyltrimethylammonium Bromide Micellar Solutions in the Presence of Urea: Evidence for Urea Interaction at the Micellar Surface. **J. Phys. Chem.**, 94, 4296-4298.

(51) HAO J. e outros. (1997) Electron Spin Resonance Study of Effect of Urea on Microenvironmental Properties of Alkylbenzenesulfonate Micellar Solutions. **Langmuir**, 13 ,1897-1900.

(52) (a) KANG, Y. S.; MCMANUS, H. J. D. AND KEVAN L. (1992) Electron Magnetic Resonance Studies on the Photoionization of N-Alkylphenothiazines in Micellar Solutions: Effect of Urea on The Radical Photoyield. **J. Phys. Chem.** 96, 10049-10055. (b) KANG, Y. S.; MCMANUS, H. J. D. AND KEVAN L.(1992) An Electron Magnetic Resonance Study on the Photoionization of N-Alkylphenothiazines in Dioctadecyldimethylammonium Chloride Frozen Vesicles: The Effect of Urea, 1,3-Dimethylurea, 1,3-Diethylurea, and 1,1',3,3'-Tetramethylurea. **J. Phys. Chem.** 96, 10055-10060.

-
- (53) AMARAL, C. L. C. e outros. (1992) Formation and Properties of Reversed Micelles of Aerosol OT Containing Urea in the Aqueous Pool. **Langmuir**, 8, 2417-2421.
- (54) GARCÍA-RÍO L. e outros. (1994) Effects of Additives on the Internal Dynamics and Properties of Water/AOT/Isooctane Microemulsions. **Langmuir**, 10, 1676-1683.
- (55) AMARAL, C.L.C.; ITRI, R. AND POLITI, M.J. (1996) Structure Determination of AOT/n-Hexane/Water/Urea Reversed Micelles by Light and Small Angle X-ray Scattering. **Langmuir**, 12, 4638-4643.
- (56) ALMEIDA, F.C.L.; CHAIMOVICH, H. AND SCHREIER, S. (1994) Electron Spin Resonance Study of the Effect of Urea on the Properties of AOT Reverse Micelles in Isooctane. **Langmuir**, 10, 1786-1792.
- (57) SOUZA, S.M.B., CHAIMOVICH, H. E POLITI M.J., manuscrito em preparação.
- (58) NGUYEN, D. AND BERTRAND, G. L.(1992) Calorimetric Studies of the Sphere-Rod Transition of Sodium Dodecyl Sulfate: Effects of Electrolytes e Non-Electrolytes at 25°C. **J. Phys. Chem.**, 96, 1994-1998.
- (59) L. ROMSTED, comunicação pessoal.
- (60) REED, W. F. (1995) Time-Dependent Light Scattering from Singly and Multiple Stranded Linear-Polymers Undergoing Random and Endwise Scission. **J. Chem. Phys.**, 103, 7576-7584.

-
- (61) CATALANI, L. H. et al (1997) Real-Time Determination of Ultraviolet Degradation Kinetics of Polymers in Solution. **Int. J. Polym. Anal. Charact.**, 3, 231-247.
- (62) REED, C. E.; REED, W. F. (1989) Light Scattering of Randomly Cut Random Coils with Application to the Determination of Depolymerization Rates. **J. Chem. Phys.**, 91, 7193-7199.
- (63) GHOSH, S.; REED, W. F. (1995) New Characteristic Signatures from Time-Dependent Light Scattering during Depolymerization, with Application to Proteoglycan Subunit Degradation. **Biopolymers**, 35, 435-450.
- (64) PUSKAS J.E.; LANZENDORFER M.G. and PATTERN W.E. (1998) Mid-RD real-time monitoring of the Carbocationic Polymerization of Isobutylene and Styrene. **Polymer Bulletin**, 40 (1) 55-61.
- (65) BIJLSMA S.; LOUWERSE, D.J. and SMILDE AK. (1998) Rapid Stimation of rate constants of Batch Processes Using On-Line SW-NIR. **AIChE Journal**, 44, 2713-2723.
- (66) CLAY, P.A. AND GILBERT R.G. (1995) Molecular-Weight Distributions in Free-Radical Polymerizations.1. Model Development and Implications for Data Interpretation. **Macromolecules**, 28, 552-569.
- (67) YOON W.J. et al. (1998) Calculation of molecular Weight Distribution in a Batch Thermal Polymerization of Styrene. **Macromolecular Theory and Simulations**, 7, 327-332.

-
- (68) KOURTI, T. (1990) Online Particle-Size Determination During Latex Production Using Dynamic Light-Scattering. **Advances in Chemistry Series**, 227, 105-123.
- (69) FIKENTSCHER, H. F.; HERRLE, K. (1945) **Mod. Plast.**, 23, 157-198.
- (70) BILLMEYER, F.D. Jr. (1984) “**Textbook of Polymer Science**”, 3rd ed., Wiley-Interscience, New York, USA.
- (71) ACHILIAS, D. S.; KIPARISSIDES, C. (1992) Development Of a General Mathematical Framework for Modeling Diffusion-Controlled Free-Radical Polymerization Reactions. **Macromolecules**, 25, 3739-3750.
- (72) NORWOOD, D. P.; REED, W. F. (1997) Comparison of on-Line Single-Capillary and Bridge Capillary Viscometric Detectors for Size Exclusion Chromatography. **Int. J. Polym. Anal. Charact.**, 4, 99-132.
- (73) PERRIN, D.D.; ARNAREGO, W. L.; PERRIN, D.R. (1966) in “**Purification of Laboratory Chemicals**”, Pergamon Press.
- (74) BERCI, P.; TOSCANO, V.G. AND POLITI, M.J. (1988) Solvent –Induced Changes in the Photophysical Properties of N-Alkylphthalimides. **J. Photochemistry Photobiology A**, 4: 51-58.
- (75) STELMO, M. e outros . (1987) Quantitative-Determination of Alkylammonium Amphiphiles Using Neutral Detergents. **J. Coll. Interf. Sci.**, 117(1), 200-204.

-
- (76) SCHALES, O. & SCHALES, S.S. (1941) A Simple and Accurate Method for the Determination of Chloride in Biological Fluids. **J. Biol. Chem.**, *140*; 879-884.
- (77) BARROS, T.C. e outros (1993) Photophysical Properties of N-Alkylnaphthalimides and analogs. **J. Photochemistry and Photobiology**, *76*, 55-60.
- (78) SEPULVEDA, L. and CORTEZ, J. (1985). Ionization Degrees and Critical Micelle Concentrations of Hexadecyltrimethylammonium and Tetradecyltrimethylammonium Micelles with Different Counterions. **J. Phys. Chem.**, *89*, 5322-5324.
- (79) BROCHSZTAIN, S. e outros. (1990) Ion Binding and Selectivity in Zwitterionic Micelles. **J. Phys. Chem.-US**, *94*, 6781-6785.
- (80) CONNORS, K.A. (1987) **"Binding Constants. The Measurement of Molecular Complex Stability"**; John Wiley, New York, USA.
- (81) GUGLIOTTI, M.; POLITI, M.J. AND CHAIMOVICH H. (1998) Phase transition temperature of vesicles determined by surface tension measurements: A fast method. **J. Coll. Interf. Sci.**, *198*, 1-5.
- (82) ABUIN, E. e outros. (1983) Quenching of Aromatic Hydrocarbon Fluorescence by Counterions in Aqueous Micellar Solution - Relationship to Ion-Exchange. **J. Phys. Chem.**, *87*, 5166-5172.
- (83) ABUIN, E.B.; LISSI, E. A. AND BORSARELLI, C. (1996) Ti^+/Na^+ Competitive Binding at the Surface of Dodecylsulfate Micelles in Water-Urea Mixtures. **J. Colloid Interf. Sci.**, *184*, 652-657.

-
- (84) ALARGOVA, R.G. e outros (1998) Micelle Aggregation Numbers of Surfactants in Aqueous Solutions: A Comparison between the Results from Steady-State and Time Resolved Fluorescence Quenching. **Langmuir**, 14, 5412-5418.
- (85) CORTI M. AND DEGIORGIO V.(1981) Quasi-Elastic Light Scattering Study of Intermicellar Interactions in Aqueous Sodium Dodecyl-sulfate Solutions. **J. Phys. Chem.**, 85, 711-717.
- (86) BERR S.S e outros. (1986) Small-Angle Neutron Scattering from Hexadecyltrimethylammonium Bromide Micelles in Aqueous Solutions. **J. Phys. Chem** 1986, 90, 5766-5770.
- (87) JONES, M. N. and PIERCY, J. (1972) Light Scattering Studies on n-Dodecyltrimethylammonium Bromide and n-Dodecylpyridinium Iodine. **J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1.**, 68, 1839-1848.
- (88) IMAE, T.; KAMIYA, R. AND IKEDA, S. (1985) Formation of Spherical and Rod-Like Micelles of Cetyltrimethylammonium Bromide in Aqueous NaBr Solutions. **J. Coll. Interf. Sci.**, 108(1), 215-225.
- (89) EKWALL, P.; MANDELL, L. AND SOLYOM, P. (1971) The Aqueous Cetyl Trimethylammonium Bromide Solutions. **J. Coll. Interf. Sci.**, 35, 519-528.
- (90) MOROI Y. (1992) **Micelles: Theoretical and Applied Aspects**". Plenum Press New York, USA.
- (91) BRIGANTI, G.; PUVVADA, S.; BLANKSCHTEIN,D. (1991) Effect of Urea on Micellar Properties of Aqueous-Solutions of Nonionic Surfactants. **J. Phys. Chem**, 95, 8989-8995.

-
- (92) HAYAKAWA, K. AND KWAK, J.C.T. (1982) Surfactant-Polyelectrolyte Interactions. 1. Binding of Dodecyltrimethylammonium Ions by Sodium Dextran Sulfate and Sodium Poly(styrenesulfonate) in Aqueous Solution in the Presence of Sodium Chloride. **J. Phys. Chem.**, 86, 3866-3870.
- (93) THALBERG, K.; LINDMAN, B. AND BERGFELDT, K. (1991) Phase Behavior of Systems of Polyacrylate and Cationic Surfactants. **Langmuir**, 7, 2893-2898.
- (94) HANSSON, P. AND ALMGREN, M. (1994) Interaction of Alkyltrimethylammonium Surfactants with Polyacrylate and Poly(styrenesulfonate) in Aqueous Solution: Phase Behavior and Surfactant Aggregation Numbers. **Langmuir**, 10, 2115-2124.
- (95) WILSCHUT, J.; HOEKSTRA, D. (1986) Membrane Fusion: Lipid Vesicles as a Model System. **Chem. Phys. Lipids**, 40, 145-166.
- (96) ODIAN, G. (1991) "Principles of Polymerization", 2nd ed., John Wiley & Sons, New York.
- (97) KAPLAN, R. H.; RODRIGUEZ, F. (1975) Kinetics of Free-Radical Polymerization of Vinyl-Pyrrolidinone Using a Rotating-Sector Technique. **Appl. Polymer Symp.**, 26, 181-195.
- (98) TROMMSDORF, E.; KOHLE, H.; LAGALLY, P. (1948) Zur Polymerisation des Methacrylsäuremethylesters. **Makromol. Chem.**, 1, 169-177.