UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

Partículas Híbridas de Polissacarídeos e Polímeros Sintéticos

ALLINY FERREIRA NAVES
Dissertação de Mestrado

Prof. Dra. Denise Freitas Siqueira Petri
Orientadora

SÃO PAULO – SP

2005

Os químicos são uma estranha classe de mortais, impelidos por um impulso quase insano a procurar seus prazeres em meio a fumaça e vapor, fuligem e chamas, venenos e pobreza, e no entanto, entre todos esses males, tenho a impressão de viver tão agradavelmente que preferiria morrer a trocar de lugar com rei da Pérsia.

*Johann Joachim Becher,
Physica Subterranea (1667)*

*À minha mãe Essiones, meu pai José e meu irmão
Marcelo que com todo amor e carinho sempre apoiaram
minhas decisões.*

*Às minhas avós Dejanira e Maria (in memoriam)
que sempre cuidaram de mim.*

*À Denise, pela oportunidade de trabalhar
em seu grupo, por me orientar e me apoiar nos
momentos em que mais precisei.*

AGRADECIMENTOS

À minha grande amiga Ana Paula, que mesmo à distância me ajudou muito a superar esta etapa da vida.

Ao meu grande amigo Wellington por sempre me incentivar, com quem tenho uma imensa dívida de gratidão.

À Priscila, um pequeno ser que conquistou meu coração e minha amizade, que me ajudou a superar a saudade e se tornou minha eterna companheira das baladas.

À Arlete, uma pessoa maravilhosa que me orientou bastante, tanto no dia-a-dia do laboratório quanto na vida pessoal.

Aos amigos de Goiânia: Eduardo, Leandro, Bomba, Thiago, Camila, Danila, Carol e Harley, dos quais sempre vou sentir falta.

À Fernandinha, minha amiga e companheira que me ajudou bastante nos momentos de tristeza nessa “Paulicéia Desvairada”.

Às minhas tias Zica, Maria e à minha madrinha Nena, por confiarem em mim.

À minha querida afilhada Shara.

Aos meus amigos de apartamento Plácido e Robson, por suportar as minhas “brincadeiras” e pela ótima convivência.

Aos Prof Wilson Botter Jr e Sérgio Botelho, pessoas maravilhosas com as quais tive o imenso prazer de conviver durante a graduação e que despertaram o meu prazer pela pesquisa.

Às minhas amigas de Goiatuba: Herina e Katiany, e em especial à Anne Francielli com quem dividi meus maravilhosos momentos da “aborrecência”.

Aos amigos e colegas de laboratório: André, Caio, Juliana, Karina, Lizandra, Paulo, Romeu e Sabrina por sempre suportar meus momentos de devaneio.

Ao Prof. Frank Quina pela amizade.

À Mafê por ser uma pessoa tão cativante.

Aos funcionários da secretaria de pós-graduação, Cibelle, Emiliano, Marcelo e Milton.

Aos funcionários do IQ, especialmente ao Nivaldo, Vanda e Paulo que colaboraram para a realização deste trabalho.

Ao CNPq pela bolsa concedida e auxílio financeiro e ao IQ-USP pelas instalações.

ÍNDICE

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	vi
RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 A concentração de agregação crítica (cac)	2
1.2 Associação entre surfatantes catiônicos e poliânions	3
1.3 Associação entre surfatantes aniônicos e policátions	4
1.4 A relevância do uso dos complexos e as partículas híbridas	5
2 OBJETIVOS	9
3 PARTE EXPERIMENTAL	10
3.1 Materiais	10
3.2. Sistema CTAB/CMC	12
3.3 Sistema SDS/CH	12
3.4 Métodos para determinar a concentração de agregação crítica (cac) e a concentração micelar crítica (cmc)	13
3.4.1 Medidas de tensão superficial	13
3.4.2 Medidas de condutividade iônica	15
3.4.3 Medidas de turbidez	15
3.5 Síntese das partículas híbridas	15
3.6 Purificação das partículas híbridas	17
3.7 Caracterização dos sistemas coloidais	18
3.7.2 Ensaios de estabilidade coloidal	19
3.7.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	19
3.7.4 Teor de sólidos, taxa de conversão e densidade numérica de partículas	20
3.7.5 Solubilidade em THF	22
3.7.6 Análise por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Termogravimetria/Termogravimetria Diferencial (TG/DTG)	23
3.7.7 Cromatografia de permeação em gel (GPC)	24
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
4.1 Determinação do efeito do polissacarídeo na tensão superficial, condutividade e turbidez das soluções de tensoativos	25

4.1.1 Sistema CTAB/CMC	25
4.1.2 Sistema SDS/CH:	40
4.2 Aspectos gerais das sínteses das partículas híbridas.....	57
4.2.1 Partículas híbridas de PMMA e CMC	58
4.2.2 Partículas híbridas de PS e CMC	62
4.2.3 VAc e CMC	72
4.2.4 Complexos de SDS/CH como sítios de polimerização.....	72
4.3 – Estabilidade coloidal.....	73
5 CONCLUSÕES	77
6 REFERÊNCIAS	80

Índice de Figuras

Figura 1– Tensiômetro Krüss K6 utilizado nos experimentos.	14
Figura 2 – Anel de du Noüy utilizado nos experimentos.	14
Figura 3 – Equipamento utilizado para as diálises.	18
Figura 4 – Variação da tensão superficial de soluções de CTAB/CMC90-0,7 em função da concentração de CTAB: (○) CTAB puro; (■) CTAB/CMC90-0,7.....	27
Figura 5 - Variação da tensão superficial de soluções de CTAB/CMC250-0,7 em função da concentração de CTAB: (○) CTAB puro; (■) CTAB/CMC250-0,7.....	27
Figura 6 - Variação da tensão superficial de soluções de CTAB/CMC250-1,2 em função da concentração de CTAB: (○) CTAB puro; (■) CTAB/CMC250-1,2.....	28
Figura 7 – Variação da turbidez de soluções de CTAB/CMC em função da concentração de CTAB: (Δ) CTAB/CMC90-0,7; (●) CTAB/CMC250-0,7	36
Figura 8 – Variação da turbidez de soluções de CTAB/CMC em função da concentração de CTAB: (●) CTAB/CMC250-0,7; (□) CTAB/CMC250-1,2	37
Figura 9 – Variação da condutividade iônica de soluções de CTAB/CMC em função da concentração de CTAB: (Δ) CTAB/CMC90-0,7; (●) CTAB/CMC250-0,7.....	38
Figura10 – Variação da condutividade iônica de soluções de CTAB/CMC em função da concentração de CTAB: (●) CTAB/CMC250-0,7; (□) CTAB/CMC250-1,2.....	39
Figura 11 - Variação da tensão superficial de soluções de SDS/CH880-14,6 em função da concentração de SDS: (+) SDS puro; (▽) SDS/CH880- 14,6.....	42
Figura 12 – Variação da tensão superficial de soluções de SDS/CH810-15,7 em função da concentração de SDS: (+) SDS puro; (■) SDS/CH810- 15,7.....	44
Figura 13 – Variação da tensão superficial de soluções de SDS/CH130-12 em função da concentração de SDS: (+) SDS puro; (○) SDS/CH130-12	45

Figura 14 - Variação da tensão superficial de soluções de SDS/CH310-21,5 em função da concentração de SDS: (+) SDS puro; (◇) SDS/CH310-21,5.....	47
Figura 15 - Variação da tensão superficial de soluções de SDS/CH390-0,4 em função da concentração de SDS: (+) SDS puro; (●) SDS/CH390-0,4.....	49
Figura 16 – Variação da turbidez de soluções de SDS/CH880-14,6 em função da concentração de SDS.....	52
Figura 17 – Variação da turbidez de soluções de SDS/CH810-15,7 em função da concentração de SDS.....	53
Figura 18 – Variação da turbidez de soluções de SDS/CH130-12 em função da concentração de SDS.....	54
Figura 19 – Variação da turbidez de soluções de SDS/CH310-21,5 em função da concentração de SDS.....	55
Figura 20 – Variação da turbidez de soluções de SDS/CH390-0,4 em função da concentração de SDS.....	56
Figura 21 – MEV de partículas híbridas de PMMA/CTAB/CMC90-0,7 secas ao ar.	60
Figura 22 – Distribuição do tamanho das partículas de PMMA/CTAB/CMC90-0,7 sintetizadas pela Formulação 1 (A) e Formulação 2 (B)	61
Figura 23 - MEV de partículas híbridas de PS/CTAB/CMC90-0,7 secas ao ar.....	64
Figura 24 - Distribuição do tamanho das partículas de PMMA/CTAB/CMC90-0,7 sintetizadas pela Formulação 1 (A) e Formulação 2 (B).	65
Figura 26 – Curvas DSC das partículas híbridas de PS/CTAB/CMC90-0,7 (Formulação 1); PS/CTAB/CMC250-0,7 (Formulação 1) e PS comercial.....	68
Figura 27 – Análise de GPC obtida para partículas de PS/CTAB/CMC90-0,7 (Formulação 1)	69
Figura 28 – Análise de GPC obtida para partículas de PS/CTAB/CMC250-0,7 (Formulação 1)	69
Figura 29 – Curvas TG/DTG de PS/CTAB/CMC250-0,7 (Formulação 1) em atmosfera dinâmica de N ₂ e razão de aquecimento de 10 °C min ⁻¹	71
Figura 30 – Imagens de dispersões estocadas de PMMA/CTAB/CMC90-0,7 com N _p = 1,55 x 10 ¹² partículas mL ⁻¹ em 0,3 mol L ⁻¹ de NaCl (A), PMMA sintetizado através da Formulação 1 na ausência de CMC (B) e dispersões de poli(sulfato de estireno) comercial com N _p = 2 x 10 ¹² partículas mL ⁻¹ em 0,3 mol L ⁻¹ de NaCl (C).	74

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Códigos e características dos polissacarídeos utilizados, onde DS é o grau de substituição das amostras de CMC, DA é o grau de acetilação das amostras de CH e $\overline{M}_v$ é a massa molar média viscosimétrica.....	11
Tabela 2 – Formulações utilizadas para as sínteses das partículas híbridas de PMMA em CTAB/CMC	16
Tabela 3 – Formulações utilizadas para as sínteses das partículas híbridas de PS em CTAB/CMC.....	16
Tabela 4 – Formulações utilizadas para as sínteses das partículas híbridas de PVAc em CTAB/CMC	16
Tabela 5 – Códigos das partículas sintetizadas.....	17
Tabela 6 – Valores de Γ_s e A_s calculados para os sistemas CTAB/CMC90-0,7; CTAB/CMC250-0,7 e CTAB/CMC250-1,2 para as concentrações críticas c1, c2 e c3 correspondentes.....	35
Tabela 7 – Valores de c1, c2 e c3 para os sistemas CTAB/CMC90-0,7, CTAB/CMC250-0,7 e CTAB/CMC250-1,2 determinados por tensão superficial (a), turbidez (b) e condutividade (c).....	40
Tabela 8 – Valores de c1, c2 e c3 para os sistemas SDS/CH880-14,6, SDS/CH810-15,7, SDS/CH130-12, SDS/CH310-21,5 e SDS/CH390-0,4 determinados por tensão superficial (a) e turbidez (b).....	49
Tabela 9 – Valores de Γ_s e A_s calculados para os sistemas SDS/CH880-14,6; SDS/CH810-15,7; SDS/CH130-12, SDS/CH310-21,5 e para as concentrações críticas c1, c2 e c3 correspondentes.....	50
Tabela 10 – Características das partículas híbridas de PMMA e CMC obtidas	59
Tabela 11 – Características das partículas híbridas de PS e CMC obtidas	63
Tabela 12 – Valores de “onset”, “endset” e “mid point” determinados através das curvas DSC para as amostras de PS/CTAB/CMC-90 (Formulação 1), PS/CTAB/CMC-250 (Formulação 1) e PS comercial.....	67

SÍMBOLOS E ABREVIações

Λ	Condutividade iônica
ε	Constante dielétrica do meio
ϕ	Conversão percentual de monômero em polímero
χ	Parâmetro de Flory-Huggins
ζ	Potencial zeta
β	Razão de aquecimento
γ	Tensão superficial
η	Viscosidade do meio
ΔG	Variação da energia livre de Gibbs
Γ_s	Quantidade de material adsorvido na interface
a	Raio da partícula
A_s	Área ocupada por molécula na superfície
cac	Concentração de agregação crítica
CH	Quitosana
c_i	Concentração das espécies i
CMC	Carboximetilcelulose
cmc	Concentração micelar crítica
CTAB	Brometo de cetiltrimetilamônio
d	Distância de separação entre os centros das partículas
D	Diâmetro hidrodinâmico das partículas
$d\gamma_i$	Variação da tensão superficial
$d\mu_i$	Variação do potencial químico
DA	Grau de acetilação
DS	Grau de substituição
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DTG	Termogravimetria diferencial
GPC	Cromatografia de permeação em gel
1H RMN	Ressonância magnética nuclear de próton
k_B	Constante de Boltzmann
m	Massa da partícula
m_e	Mobilidade eletroforética
MEV	Microscopia eletrônica de varredura

MMA	Metacrilato de metila
$\overline{M}_n$	Massa molar numérica média
$\overline{M}_w$	Massa molar ponderal média
$\overline{M}_v$	Massa molar viscosimétrica média
N	número de monômeros na cadeia do polieletrólito
N_p	Densidade numérica de partículas
PMMA	Poli(metacrilato de metila)
PS	Poliestireno
PVAc	Poli(acetato de vinila)
QELS	Espalhamento de luz quase-elástico
R	Constante dos gases
r	Raio médio das partículas
r_D	Espessura da dupla camada elétrica
s	Distância de separação entre a superfície de duas partículas
S	Estireno
SDS	Dodecil sulfato de sódio
T	Temperatura
T_g	Temperatura de transição vítrea
TG	Termogravimetria
$U_{repulsão}$	Energia potencial proveniente da repulsão entre camadas elétricas
V	Volume da partícula
VAc	Acetato de vinila

RESUMO

Neste trabalho estudou-se a formação de complexos entre polieletrólitos e surfatantes de cargas opostas e uma nova rota para sintetizar partículas poliméricas estáveis, na qual a polimerização ocorre dentro dos complexos. O comportamento de misturas formadas pelo poliânion carboximetilcelulose (CMC) e o surfatante catiônico brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e pelo policátion quitosana (CH) e o surfatante aniônico dodecilsulfato de sódio (SDS) foi investigado na interface líquido-ar por medidas de tensão superficial e na solução através de medidas de turbidez e condutividade. Foi avaliado o efeito da massa molar viscosimétrica média e da densidade de carga dos polieletrólitos na formação de complexos.

A síntese de poliestireno e poli(metacrilato de metila) em emulsão foi realizada na concentração de agregação crítica (cac) do sistema CMC/CTAB. As partículas híbridas foram caracterizadas por medidas de potencial zeta, espalhamento de luz e microscopia eletrônica de varredura. Todas as dispersões foram estáveis na força iônica de $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl durante quatro dias. A estabilidade coloidal foi atribuída à presença de uma camada de hidratação formada pela CMC em volta das partículas. Esta nova rota sintética tem a vantagem de produzir partículas de látex estabilizadas com grupos funcionais na superfície em uma única etapa utilizando uma quantidade reduzida de surfatante.

ABSTRACT

This work reports the complex formation between polyelectrolytes and opposite charged surfactants, and a new procedure to synthesize stable polymeric particles, where the polymerization takes place in the complex. The behavior of mixtures of carboxymethyl cellulose (CMC) and the cationic surfactant cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), and chitosan (CH) and the anionic surfactant sodium dodecylsulfate (SDS) was investigated in the dilute range at the liquid-air interface by means of surface tension, and in the bulk solution by turbidity and conductivity measurements. The effect of the molecular weight and charge density of the polyelectrolytes on the complexation with oppositely charged surfactants was studied.

The synthesis of polystyrene or poly(methyl methacrylate) was carried out by emulsion polymerization in the critical aggregation concentration (cac) of the CMC/CTAB system. The hybrid particles were characterized by zeta potential and light scattering measurements and scanning electron microscopy. All dispersions were stable in the ionic strength of 2.0 mol L^{-1} NaCl at least during four days. The colloidal stability was attributed to the presence of a hydrated CMC layer around the particles. The present procedure brings the advantage of synthesizing and stabilizing particles with functional groups on the surface in a one-step method using very small amounts of surfactant, a friendly condition for the environment.

1 INTRODUÇÃO

Misturas de polieletrólitos e surfatantes de cargas opostas podem ser utilizadas em um grande número de aplicações industriais, como na fabricação de papéis, tintas, filmes, cosméticos, entre outros. Sistemas contendo polieletrólitos e surfatantes de cargas opostas resultam na formação de complexos, os quais provocam alterações nas propriedades das soluções. Conseqüentemente, as interações nesses sistemas têm sido amplamente investigadas, tanto em estudos teóricos^{1,2}, quanto em trabalhos experimentais^{3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17,18}.

A formação de complexos entre polieletrólitos surfatantes de cargas opostas é dirigida por interações eletrostáticas entre as cabeças carregadas dos tensoativos e os segmentos de cargas opostas do polieletrólito, resultando na liberação de contra-íons e, portanto, num ganho entrópico. Além disso, a presença de segmentos de cargas opostas reduz a repulsão eletrostática entre as cabeças carregadas dos tensoativos, favorecendo a nucleação dos mesmos. Portanto, a formação de complexos polieletrólito/surfatante ocorre numa concentração de surfatante muito menor

que a concentração micelar crítica (cmc) observada na ausência do polieletrólito. Para fins práticos, como polimerizações em emulsão industriais¹⁹, tal efeito pode ser uma estratégia útil para reduzir a quantidade de surfatante liberado em dejetos industriais²⁰, um problema ambiental atual.

1.1 A concentração de agregação crítica (cac)

A concentração na qual ocorre a formação de complexos em soluções contendo surfatantes iônicos e polieletrólitos de cargas opostas é conhecida como concentração de agregação crítica. A noção de concentração de agregação crítica foi introduzida por Hayakawa e colaboradores. Logo depois, em 1986 Chu e Thomas²¹ fizeram uma analogia com a micelização de surfatantes mostrando, através de medidas emissão de fluorescência, que as intensidades dos picos de absorção correspondentes a determinados comprimentos de onda aumentavam em função da adição de surfatante em uma certa concentração de polímero. Mais tarde, trabalhos utilizando outras técnicas, principalmente tensão superficial, identificaram a existência de outras concentrações críticas^{8,15,22,23}.

Há varios métodos utilizados para determinar as concentrações críticas de sistemas contendo polieletrólitos e surfatantes, tanto na interface líquido-ar quanto em solução. Os estudos na interface líquido-ar, em sua maioria, são realizados através de medidas de tensão superficial^{8,11,12,15,24,25,26}. Entretanto, medidas de elipsometria^{8,11},

espalhamento de nêutrons de baixo ângulo²⁷ e espalhamento de raios-X de baixo ângulo^{7,14,28} têm auxiliado bastante na elucidação de fenômenos ocorridos na interface líquido-ar. Tais estudos revelam a adsorção de agregados de polímeros e surfatantes na interface líquido-ar. Em solução, técnicas como viscosimetria^{8,12,15,16}, condutividade iônica, potenciometria utilizando eletrodos seletivos, turbidimetria^{26,29}, espalhamento de luz quase-elástico e estático e calorimetria³⁰ estimam o tipo de interações, os números de agregação e a estrutura dos complexos formados entre surfatantes e polieletrólitos.

1.2 Associação entre surfatantes catiônicos e poliânions

O estudo de soluções contendo complexos formados entre surfatantes catiônicos e poliânions têm sido bastante explorado. O comportamento de fases^{4-7,13-15} dessas soluções depende de vários fatores, tais como (i) densidade de carga, tamanho⁸⁻¹⁶ e flexibilidade¹⁻² da cadeia do polieletrólito; (ii) tamanho da cadeia hidrocarbônica e carga do surfatante; e (iii) pH e força iônica do meio³¹. Estudos na interface líquido-ar⁸⁻¹² mostram a coadsorção de CMC e DTAB. A estrutura da camada adsorvida na interface muda de microgéis a uma monocamada de surfatante conectado a micelas ou bicamadas através das cadeias de polieletrólito.

Thalberg e colaboradores³² estudaram as interações entre ácido hialurônico e surfatantes catiônicos variando o tamanho da cadeia hidrocarbônica do tensoativo. Em seu trabalho eles reportaram que o

aumento da diferença entre a cac e a cmc é diretamente proporcional ao comprimento da cadeia do surfatante.

A carboximetilcelulose (CMC)³³ é um dos mais importantes derivados da celulose. O grau de substituição médio (DS) da CMC é definido como o número médio de grupos carboximetil por unidade repetitiva e geralmente varia entre 0,4-1,5. Em pH maior que 4,0 a CMC se comporta como um poliânion. A CMC é um sal de sódio que se torna solúvel em água quando seu DS é maior que 0,5 e tem sido frequentemente utilizada na indústria de tintas, alimentos e cosméticos como espessante.

Guillot e colaboradores estudaram a complexação entre CMC e DTAB na interface líquido-ar e em solução utilizando amostras de CMC com massa molar e grau de substituição constantes em função da concentração de DTAB. Em seu trabalho foi evidenciado, através de medidas de tensão superficial, que a complexação entre DTAB e CMC começa em concentrações muito pequenas de surfatante, entretanto, na solução a complexação ocorre em concentrações maiores.

1.3 Associação entre surfatantes aniônicos e polications

Em comparação aos estudos de sistemas formados por surfatantes catiônicos e poliânions, há uma menor quantidade de trabalhos abordando as interações entre surfatantes aniônicos e polications em solução. Dentre estes, poucos versam sobre cac. Há alguns trabalhos reportando a adsorção de dodecilsulfato de sódio (SDS) sobre filmes de

quitosana³⁴ e as interações entre SDS e quitosana (CH) em interfaces sólido-líquido³⁵.

A quitosana (CH) é um polissacarídeo biodegradável e não tóxico obtido através da desacetilação da quitina, que contem unidades 2-acetamida-2-deoxi-D-glicopirranose e 2-amina-2-deoxi-D-glicopirranose unidas por ligações glicosídicas $\beta(1\rightarrow4)$. A quitosana é insolúvel em água, porém se torna solúvel em soluções diluídas de ácidos orgânicos³⁶. Quando dissolvida em meio ácido ($\text{pH} < 6,0$)³⁷, a quitosana se comporta como polieletrólito com cargas positivas em seus grupos amino. Como polieletrólito, a quitosana é caracterizada pelo seu grau de acetilação (DA) e quanto menor for o DA, menos solúvel é a quitosana. Em alguns trabalhos na literatura^{38,39} a quitosana tem sido usada com agente floculante.

1.4 A relevância do uso dos complexos e as partículas híbridas

O intenso uso de partículas poliméricas coloidais na formulação de tintas, cosméticos e peças automotivas têm motivado o desenvolvimento de novas metodologias para sua obtenção. A polimerização em emulsão é a rota sintética frequentemente adotada por grandes fabricantes de partículas poliméricas como, por exemplo, BASF, Petroflex e PPG. Tradicionalmente, neste método, tensoativos, monômero e iniciador são adicionados em meio aquoso, sob temperatura controlada, permitindo a etapa de iniciação da polimerização. Os oligômeros formados no meio aquoso difundem para o núcleo hidrofóbico das micelas, onde ocorre a propagação das cadeias

poliméricas. Na etapa de terminação, as cadeias atingem alta massa molar e formam partículas esféricas protegidas por uma monocamada de tensoativo. As vantagens do processo são principalmente (i) o uso do meio aquoso ao invés de solvente orgânico, (ii) fácil controle de temperatura reacional, e (iii) a obtenção de partículas compostas por cadeias poliméricas de alta massa molar. A desvantagem do processo industrial é o uso de grande quantidade de tensoativo, cujo excesso é liberado para o meio ambiente, causando a formação de espumas em rios.

Geralmente, as partículas poliméricas são sintetizadas numa primeira etapa através de um processo de polimerização em emulsão comum, e então, numa segunda etapa, as mesmas são estabilizadas através da adição de polímeros que adsorvem na superfície da partícula. Contudo, durante a estabilização pode ocorrer floculação ou coalescência das partículas.

A estabilidade coloidal de complexos formados por partículas poliméricas carregadas e polieletrólitos naturais tem sido extensivamente estudada. Devido à existência de forças atrativas entre as partículas coloidais, é necessário que haja repulsão entre as mesmas para que a estabilidade das dispersões se estabeleça. Há, basicamente, duas formas pelas quais pode-se estabilizar dispersões coloidais, a estabilização eletrostática e a estérica⁴⁰.

A estabilização eletrostática se dá através de repulsão entre a dupla camada elétrica das partículas. Porém, a espessura da dupla camada

elétrica depende da força iônica do meio. Aumentando a força iônica, as duplas camadas são comprimidas, e as dispersões coagulam facilmente.

A estabilização estérica é resultante da adsorção de polímeros nas superfícies das partículas poliméricas. Esses polímeros devem possuir dimensões necessárias para promover a estabilidade coloidal através de repulsões estéricas. A maior vantagem deste tipo de estabilização é que as macromoléculas não sofrem tanto o efeito do aumento da força iônica.

A estabilização eletroestérica é a combinação das estabilizações eletrostática e estérica. Neste caso, a estabilização se dá pela adsorção de polímeros eletricamente carregados (polieletrólitos) na superfície das partículas. Este tipo de estabilização é muito comum em sistemas biológicos.

Diante dessas desvantagens, o desenvolvimento de uma nova metodologia para a síntese de partículas poliméricas se torna necessário. Neste trabalho, propõe-se a síntese de partículas poliméricas estabilizadas por polieletrólitos em uma única etapa. As partículas crescem dentro dos complexos formados por tensoativos e polieletrólitos. Este tipo de polimerização em emulsão utilizando soluções de complexos polieletrólitos/surfatantes tem sido pouco estudada^{36,41}. Marie e colaboradores obtiveram partículas estáveis de poliestireno (PS) com uma quantidade muito pequena de coágulos utilizando quitosana combinada com cloreto de cetiltrimetilamônio. Esquena e colaboradores obtiveram partículas estáveis de PS e poli(metacrilato de metila) (PMMA) utilizando um surfatante a base de poli-frutose na polimerização. A utilização destes complexos para a síntese de dispersões poliméricas trazem grandes vantagens: (i) o uso de

tensoativo pode ser diminuído em até 100 vezes, (ii) as partículas apresentam altíssima estabilidade coloidal, (iii) polieletrólitos de origem natural, como polissacarídeos podem ser específicos para determinadas proteínas ou drogas. Estas partículas são formadas por polímeros sintéticos e possuem polissacarídeos fortemente aderidos sobre suas superfícies, conferindo-lhes um caráter híbrido. Portanto, partículas híbridas são aquelas que possuem em sua estrutura polímeros sintéticos e de origem natural.

2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo estudar:

- (i) O efeito da massa molar e densidade de carga do polieletrólito na formação de complexos com surfatantes de carga oposta;
- (ii) O uso destes complexos como sítios para polimerização em emulsão.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 *Materiais*

Para os experimentos foram utilizados os seguintes reagentes sem purificação prévia: tensoativo catiônico brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB, Sigma), tensoativo aniônico dodecil sulfato de sódio (SDS, Sigma); estireno (S, Sigma), metacrilato de metila (MMA, Fluka), ácido acético glacial (HAc, Nuclear), persulfato de potássio ($K_2S_2O_8$, Merck), tetrahidrofurano (THF, Nuclear), metanol (Nuclear), cloreto de sódio (NaCl, Nuclear). O monômero acetato de vinila (VAc, Rhodia) foi destilado a 72,2 °C, pois inicialmente atribuiu-se a impossibilidade de se obter partículas híbridas de PVAc à impurezas presentes no monômero. Os demais monômeros não foram destilados.

Os polissacarídeos utilizados foram carboximetil celulose (CMC, Aldrich), com diferentes graus de substituição (DS) e massas molares médias viscosimétricas ($\overline{M}_v$), e quitosana (CH, Fluka). Também foram utilizadas algumas amostras de quitosanas sintetizadas com diferentes graus de acetilação (DA) e $\overline{M}_v$ cedidas pelo grupo do Prof. Sérgio P.

Campana Filho (IQUSP-São Carlos). A identificação e as características de cada polissacarídeo estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Códigos e características dos polissacarídeos utilizados, onde DS é o grau de substituição das amostras de CMC, DA é o grau de acetilação das amostras de CH e $\overline{M}_v$ é a massa molar média viscosimétrica

Amostra	DS	DA (%)	$\overline{M}_v$ (g/mol)
^(a) CMC90-0,7	0,7	---	90.000
^(a) CMC250-0,7	0,7	---	250.000
^(a) CMC250-1,2	1,2	---	250.000
^(a) CH880-14,6	---	14,6	880.000
^(b) CH810-15,7	---	15,7	810.000
^(b) CH130-12	---	12,0	130.000
^(b) CH310-21,5	---	21,5	310.000
^(b) CH390-0,4	---	0,4	390.000

^(a) – Dados fornecidos pelo fabricante

^(b) – Dados de DA e $\overline{M}_v$ obtidos por ^1H RMN e viscosimetria capilar, respectivamente, pelo grupo do Prof. Sérgio P. Campana Filho (IQUSP-São Carlos).

As estruturas químicas dos reagentes utilizados nas polimerizações estão apresentadas a seguir.

Carboximetil celulose

Quitosana

Estireno

Metacrilato de Metila

Acetato de vinila

3.2. Sistema CTAB/CMC

Foram preparadas soluções aquosas do tensoativo CTAB numa faixa de concentração de $0,0005$ a $4,0000 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. O polieletrólito CMC sólido foi adicionado às soluções de CTAB previamente preparadas, de modo que a concentração final de CMC fosse sempre de $1,0 \text{ g L}^{-1}$. As soluções foram estocadas por 20 horas antes de se realizar as medidas para garantir condições de equilíbrio.

3.3 Sistema SDS/CH

As amostras de quitosana foram dissolvidas em solução de ácido acético $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ numa concentração de $0,2 \text{ g L}^{-1}$ durante 48 horas sob

agitação. Soluções de SDS também preparadas em ácido acético $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foram adicionadas às soluções de CH anteriormente preparadas de modo que as concentrações finais de SDS variassem numa faixa de $0,0001$ a $10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. A concentração final de quitosana permaneceu constante em $0,1 \text{ g L}^{-1}$. Manteve-se o pH em torno de $3,0$ para assegurar a solubilidade da quitosana. As soluções foram estocadas por 72 horas antes de realizar as medidas para garantir condições de equilíbrio.

3.4 Métodos para determinar a concentração de agregação crítica (cac) e a concentração micelar crítica (cmc)

Foram realizadas medidas de tensão superficial, condutividade e turbidez para determinar a concentração micelar crítica (cmc) e a concentração de agregação crítica (cac) dos sistemas CTAB/CMC e SDS/CH. As polimerizações em emulsão foram feitas na concentração de agregação crítica (cac) determinada para cada sistema.

3.4.1 Medidas de tensão superficial

As medidas de tensão superficial foram feitas em um tensiômetro Krüss K6 (Figura 1), com precisão de $0,5 \text{ mN m}^{-1}$, pelo método do anel de Du Noüy, utilizando um anel de platina (Figura 2), a $(25 \pm 1) ^\circ\text{C}$.

No início de cada medida de tensão superficial o anel de platina foi flambado para retirar traços de impurezas. Antes de medir a tensão

superficial das soluções contendo surfatante e polieletrólito mediu-se a tensão superficial da água comparando o valor medido com aquele tabelado no Handbook of Physical Chemistry ($71,75 \text{ mN m}^{-1}$ a 25°C)⁴².

Figura 1– Tensiômetro Krüss K6 utilizado nos experimentos.

Figura 2 – Anel de du Noüy utilizado nos experimentos.

3.4.2 Medidas de condutividade iônica

A condutividade iônica das soluções foi determinada em um condutivímetro Digimed DM-31 com uma célula condutométrica de frequência 1 kHz, calibrada com uma solução padrão de KCl de condutividade iônica $1412 \mu\text{S cm}^{-1}$ a $(25 \pm 1) ^\circ\text{C}$. A temperatura das soluções foi mantida em $(25 \pm 1) ^\circ\text{C}$.

3.4.3 Medidas de turbidez

As medidas de turbidez foram realizadas a $(25 \pm 1) ^\circ\text{C}$ em um espectrofotômetro Beckman Coulter DU640, operando a $\lambda = 400 \text{ nm}$. Água destilada foi utilizada como branco. No caso das soluções SDS/CH, a solução de ácido acético $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foi utilizada como branco.

3.5 Síntese das partículas híbridas

As sínteses das partículas híbridas foram realizadas em soluções de CTAB/CMC utilizando a CMC com DS 0,7 e $\overline{M}_v$ $90.000 \text{ g mol}^{-1}$ na cac do sistema ($0,250 \text{ mmol L}^{-1}$). Também foram realizadas sínteses na ausência do polissacarídeo ou do surfatante. A concentração da CMC foi fixada em $1,0 \text{ g L}^{-1}$.

Todas as polimerizações foram realizadas seguindo um procedimento típico de polimerização em emulsão, a diferença na síntese foi o uso das soluções dos complexos ao invés de soluções de tensoativo puro.

Borbulhou-se N_2 desde o início do aquecimento, até a adição do iniciador $K_2S_2O_8$ (aproximadamente 30 min) a 50 °C no caso do VAc e a 70 °C no caso do MMA e S. O acetato de vinila foi adicionado quando a temperatura atingiu (60 ± 2) °C. Os monômeros MMA e S foram adicionados quando a temperatura atingiu (80 ± 2) °C. Durante as sínteses, essas temperaturas foram mantidas constantes. O tempo de reação foi de 2 horas, sob refluxo e agitação mecânica (500 rpm) constantes. As Tabelas 2, 3 e 4 mostram as diferentes condições de síntese para a obtenção das partículas híbridas de PS, PMMA e PVAc, respectivamente.

Tabela 2 – Formulações utilizadas para as sínteses das partículas híbridas de PMMA em CTAB/CMC

Formulação	MMA (g)	Sistema	Água (g)	$K_2S_2O_8(g)$
1	9,43	CTAB/CMC90-0,7	140	0,045
2	36,24	CTAB/CMC90-0,7	140	2,0
3	9,43	CTAB	140	0,045

Tabela 3 – Formulações utilizadas para as sínteses das partículas híbridas de PS em CTAB/CMC

Formulação	S (g)	Sistema	Água (g)	$K_2S_2O_8(g)$
1	9,09	CTAB/CMC90-0,7	140	0,045
2	37,76	CTAB/CMC90-0,7	140	2,0
3	9,09	CTAB	140	0,045

Tabela 4 – Formulações utilizadas para as sínteses das partículas híbridas de PVAc em CTAB/CMC

Formulação	VAc (g)	Sistema	Água (g)	$K_2S_2O_8(g)$
1	9,32	CTAB/CMC90-0,7	140	0,045
2	9,32	CMC90-0,7	140	0,045
3	9,32	CTAB	140	0,045

Nas sínteses realizadas apenas na presença de CTAB, a concentração do surfatante foi fixada em $0,25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Nas sínteses realizadas apenas na presença do polieletrólito, a concentração de CMC foi fixada em $1,0 \text{ g L}^{-1}$. Os códigos utilizados para identificar as partículas sintetizadas estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Códigos das partículas sintetizadas

	Monômero	Código
Formulação 1	MMA	PMMA/CTAB/CMC90-0,7
Formulação 2	MMA	PMMA/CTAB/CMC90-0,7
Formulação 3	MMA	PMMA/CTAB
Formulação 1	S	PS/CTAB/CMC90-0,7
Formulação 2	S	PS/CTAB/CMC90-0,7
Formulação 3	S	PS/CTAB
Formulação 1	VAc	---
Formulação 2	VAc	---
Formulação 3	VAc	PVAc/CTAB

3.6 Purificação das partículas híbridas

Para remover os produtos de decomposição das polimerizações como surfatante e iniciador, moléculas de monômeros que não reagiram e cadeias de oligômeros que não cresceram em uma polimerização em emulsão emprega-se a diálise. As partículas híbridas foram purificadas utilizando-se membranas de diálise (Viskase Corporation, EUA) com faixa de corte de massa molar de $14.000 \text{ g mol}^{-1}$. Foram realizadas trocas da água de diálise até que a condutividade iônica da mesma ficasse em torno de $5 \mu\text{S cm}^{-1}$, pois este é aproximadamente o valor da condutividade iônica da água

destilada. O equipamento utilizado para a diálise está apresentado na Figura 3.

Figura 3 – Equipamento utilizado para as diálises.

3.7 Caracterização dos sistemas coloidais

3.7.1 Determinação do tamanho e da carga superficial das partículas

A determinação do tamanho e da carga superficial das partículas híbridas foram realizadas no laboratório da Profa Dra Ana Maria Carmona-Ribeiro (IQ-USP) no equipamento ZetaPlus – Zeta Potencial Analyzer (Brookhaven Instruments Corporation, Holtsville, NY), provido de um laser de 677 nm. As amostras foram preparadas diluindo-se aproximadamente 1 gota de dispersão em 10 mL de solução de KCl 0,001 mol L⁻¹. Os valores de potencial zeta (ζ) foram determinados por mobilidade eletroforética (m_e) utilizando a equação de Smoluchowski⁴³:

$$\zeta = \frac{m_e \eta}{\epsilon} \quad (1)$$

onde η é a viscosidade do meio igual a 0,890 cP e ε é a constante dielétrica do meio igual a 78,54.

O diâmetro hidrodinâmico das partículas (D) foi obtido por espalhamento de luz dinâmico a 90,0°. A polidispersidade das partículas foi determinada por análise de espalhamento de luz quase-elástico (QELS) seguindo técnicas matemáticas bem estabelecidas.

3.7.2 Ensaios de estabilidade coloidal

Os ensaios de estabilidade coloidal foram realizados na presença do eletrólito forte NaCl. As dispersões foram submetidas ao teste de estabilidade coloidal com soluções de NaCl 0,3 e 2,0 mol L⁻¹, esta última concentração é relativa à forças iônicas de formulações de tintas⁴⁴. As dispersões foram estocadas e observadas até que ocorresse a coagulação.

3.7.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando elétrons secundários foram realizadas num equipamento LEO 440-I, no laboratório do Instituto de Geociências da USP. Dispersões diluídas foram preparadas (1 gota de dispersão em 10 mL de água), gotejadas sobre

o porta-amostras, secas em estufa a 35 ° C e recobertas com uma fina camada de Au (20 nm).

3.7.4 Teor de sólidos, taxa de conversão e densidade numérica de partículas

O teor de sólidos e a conversão de monômero em polímero foram determinados por gravimetria. A densidade numérica de partículas (N_p) foi determinada por gravimetria e por QELS. Uma alíquota de 1 mL das partículas híbridas foi seca em estufa a 60°C em um frasco previamente pesado até massa constante. A diferença entre os valores da massa do frasco contendo a amostra seca e a massa do frasco forneceu o teor de sólidos em 1 mL de dispersão.

A influência da razão molar entre CTAB e monômero ([CTAB]:[monômero]) nos teores de sólidos foi estudada na faixa de $0,4 \times 10^{-4}$ a $9,6 \times 10^{-4}$. A porcentagem de conversão de monômero em polímero foi calculada a partir do teor de sólidos. Primeiro calculou-se a massa total de sólidos, X, na dispersão, pois em cada síntese se utiliza 140 mL de solução aquosa de CMC, obtendo-se aproximadamente 140 mL de dispersão:

1 mL-----massa conhecida de sólidos

140 mL-----X

A seguir, calculou-se a conversão percentual de monômero em polímero (ϕ), considerando que, se toda a massa de monômero adicionada durante a síntese polimerizasse, a conversão seria de 100%.

Total de monômero adicionado g -----100%

X g ----- ϕ

Conhecendo-se o diâmetro hidrodinâmico médio das partículas (D) e o teor de sólidos por mL foi possível calcular a densidade numérica de partículas (N_p) por mL de dispersão:

$$\text{Raio médio das partículas } (r) = \frac{D}{2} \quad (2)$$

Considerando as partículas perfeitamente esféricas, o volume médio (V) de cada partícula é dado por:

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3 \quad (3)$$

Admitindo que a densidade das partículas seja igual a $1,0 \text{ g cm}^{-3}$, a massa de cada partícula (m) será igual ao valor de V calculado e, a partir do teor de sólidos por mL, obtém-se N_p :

1 partícula-----m

N_p -----massa de sólidos em 1 mL obtida por secagem a 60 °C

3.7.5 Solubilidade em THF

As partículas híbridas de PS e PMMA secas em estufa a 60 °C foram solubilizadas em 10 mL de THF e filtradas em microfiltros de poli(tetrafluoro etileno) com poros de 45 µm de diâmetro (Roth, Alemanha). O THF foi escolhido por ser um bom solvente para PS e PMMA e por não dissolver a CMC. Portanto, a facilidade com que o THF extrai as cadeias do polímero na partícula híbrida pode evidenciar o tipo de interação entre os polímeros sintéticos e a CMC. A adição de metanol ao filtrado pode provocar a precipitação do material solubilizado, pois o metanol é um mau solvente para PS e PMMA.

A precipitação é identificada pela aparência turva do sistema. Quando isto ocorre, constata-se que houve a solubilização do polímero em THF e que a carboximetil celulose ficou retida nos poros do filtro. Se a adição de metanol ao filtrado não provocar o aparecimento de polímero precipitado, pode-se concluir que as cadeias de PMMA nem de PS não se solubilizaram em THF.

3.7.6 Análise por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Termogravimetria/Termogravimetria Diferencial (TG/DTG)

As partículas híbridas de PS/CTAB/CMC90-0,7 e PS/CTAB/CMC250-0,7 foram secas em estufa a 60 °C e submetidas à análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC). Estas análises foram realizadas no laboratório do Prof Dr Jivaldo do Rosário Matos (IQ-USP), como parte de um projeto realizado durante a disciplina de pós-graduação “Introdução aos Métodos Termoanalíticos – FBF5751-1”, ministrada por ele. As curvas de DSC foram obtidas utilizando-se uma célula calorimétrica modelo DSC-50 (Shimadzu), numa faixa de temperatura de 25-150 °C sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 mL min⁻¹), com uma razão de aquecimento (β) de 10 °C min⁻¹. Cadinhos de Al contendo aproximadamente 6 mg de amostra foram utilizados. Foram considerados os valores de temperatura de transição vítrea (T_g) da segunda corrida de aquecimento, comparando-os com os valores para os respectivos polímeros sintéticos. As curvas TG/DTG foram obtidas em uma termobalança Shimadzu modelo TGA 50 na faixa de temperatura entre 25-600 °C utilizando cadinhos de Pt com cerca de 4 mg de amostra, sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 mL³ min⁻¹) e β de 10 °C min⁻¹.

3.7.7 Cromatografia de permeação em gel (GPC)

Para análise por cromatografia de permeação em gel utilizou-se um equipamento GPC, LC-10AD (Shimadzu) com os detectores (um espectrofotômetro no ultravioleta e um refratômetro) acoplados ao conjunto das colunas de PS (G5000, G4000 e G3000 Progel TKS, Supelco) utilizadas. As amostras PS/CTAB/CMC90-0,7 e PS/CTAB/CMC250-0,7 (secas a 60⁰ C em estufa) foram dissolvidas em THF, na concentração de 1 mg mL⁻¹, e filtradas em membranas com poros de 0,45 µm de diâmetro (Roth, Alemanha). Foram injetados 50 µL da solução filtrada na coluna de GPC, previamente calibrada com padrões de PS. Estes ensaios foram realizados no laboratório do Prof. Dr. Luiz Henrique Catalani (IQ-USP), com o auxílio do Dr. Guilhermino J. M. Fachine.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Determinação do efeito do polissacarídeo na tensão superficial, condutividade e turbidez das soluções de tensoativos

4.1.1 Sistema CTAB/CMC

Neste sistema surfatante/polieletrólito estudou-se o efeito da adição do polieletrólito aniônico CMC em soluções do surfatante CTAB, fixando a concentração do polieletrólito em $1,0 \text{ g L}^{-1}$ e variando a concentração do surfatante. Além disso, avaliou-se a influência da massa molar e do grau de substituição do polieletrólito na formação dos complexos. Para isso, utilizou-se amostras de CMC com massas molares médias viscosiméticas ($\overline{M}_v$) de $90.000 \text{ g mol}^{-1}$ e $250.000 \text{ g mol}^{-1}$ e graus de substituição (DS) 0,7 e 1,2. Os sistemas foram codificados como CTAB/CMC90-0,7; CTAB/CMC250-0,7 e CTAB/CMC250-1,2.

4.1.1.1 Tensão Superficial

Os valores de tensão superficial das soluções de CMC90-0,7; CMC250-0,7 e CMC250-1,2 na concentração de $1,0 \text{ g L}^{-1}$ são $(71,5 \pm 0,5) \text{ mN m}^{-1}$; $(72,0 \pm 0,5) \text{ mN m}^{-1}$ e $(71,5 \pm 0,5) \text{ mN m}^{-1}$, respectivamente. Comparando estes valores com o da tensão superficial da água ($72,75 \text{ mN m}^{-1}$), evidencia-se que a carboximetil celulose não atua como tensoativo na concentração fixada, comportamento já relatado na literatura⁴⁵.

Nas curvas de tensão superficial, γ , em função da concentração de CTAB foram observadas três concentrações críticas identificadas como c_1 , c_2 (ou c_{ac}) e c_3 . As Figuras 5, 6 e 7 apresentam as mudanças nos valores de γ em função da concentração de CTAB para os sistemas CTAB/CMC90-0,7, CTAB/CMC250-0,7 e CTAB/CMC250-1,2, respectivamente. Juntamente com as medidas de tensão superficial dos sistemas estão apresentados os valores de tensão superficial das soluções de CTAB puro a $(25 \pm 1) ^\circ\text{C}$, cujo valor da concentração micelar crítica (cmc) é $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$. Os dados reportados na literatura indicam somente duas concentrações críticas^{8-12, 18} para sistemas contendo tensoativos catiônicos e polieletrólitos aniônicos. Neste trabalho, para a faixa de concentração de $0,01$ a $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, onde c_1 aparece, foram preparadas sete soluções com incrementos muito pequenos de concentração. Se esses incrementos na concentração de CTAB fossem maiores, talvez a primeira concentração crítica não teria sido observada.

Figura 4 – Variação da tensão superficial de soluções de CTAB/CMC90-0,7 em função da concentração de CTAB: (○) CTAB puro; (■) CTAB/CMC90-0,7 (as linhas pontilhadas são guias)

Figura 5 - Variação da tensão superficial de soluções de CTAB/CMC250-0,7 em função da concentração de CTAB: (○) CTAB puro; (■) CTAB/CMC250-0,7 (as linhas pontilhadas são guias)

Figura 6 - Variação da tensão superficial de soluções de CTAB/CMC250-1,2 em função da concentração de CTAB: (○) CTAB puro; (■) CTAB/CMC250-1,2 (as linhas pontilhadas são guias)

Com a adição de CTAB, a tensão superficial começa a diminuir até um primeiro patamar. Este patamar é observado por volta de (55 ± 1) mN m⁻¹ nos três sistemas e seu início é chamado de c1. Os valores de c1 são de 0,03 mmol L⁻¹ e 0,04 mmol L⁻¹ na presença de CMC90-0,7 e CMC250-0,7, respectivamente. Este efeito que provoca a diminuição no valor da tensão superficial é bem reportado na literatura por Goddard⁴⁶, sendo descrito como fortes interações Coulômbicas entre o polieletrólito e o surfatante e observado em concentrações de surfatante muito baixas, onde o surfatante puro não adsorve na superfície. Por isso, admite-se que nesta faixa de concentração ocorre o início da associação entre o surfatante e o polieletrólito. Pelo fato dessa associação ocorrer em uma faixa de

concentração de CTAB muito pequena, a diferença entre $0,03 \text{ mmol L}^{-1}$ e $0,04 \text{ mmol L}^{-1}$ não é suficiente para considerar que a massa molar do polieletrólito exerça influência no valor de c_1 . Entretanto, na presença de CMC250-1,2 c_1 é observado em $0,01 \text{ mmol L}^{-1}$, evidenciando que o grau de substituição do polieletrólito pode influenciar no processo inicial da associação entre CTAB e CMC.

Aumentando a concentração de CTAB, a tensão superficial continua diminuindo até um segundo patamar, cujo início foi identificado como c_2 . Esta concentração crítica é atribuída ao início da formação de agregados surfatante/polieletrólito na solução, sendo conhecida como concentração de agregação crítica, cac^{8-11} . No caso dos complexos CTAB/CMC o patamar identificado como a cac aparece por volta de $(48 \pm 1) \text{ mN m}^{-1}$ em todos os sistemas, sendo este 10 unidades maior que o valor de γ para as soluções CTAB puro a $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$. Portanto, pode-se admitir que além das moléculas de surfatantes, há também cadeias de polieletrólitos adsorvidas na interface líquido-ar. Provavelmente a monocamada formada na interface é uma mistura de segmentos carregados da CMC e moléculas de CTAB orientadas. Tal efeito de coadsorção também foi observado por Guillot e colaboradores em misturas de CMC e dodeciltrimetilamônio (DTAB). Os valores da cac são iguais a $0,25 \text{ mmol L}^{-1}$ na presença de CMC90-0,7 e CMC250-0,7, respectivamente. Pode-se observar que a massa molar da CMC não influencia na formação dos complexos CTAB/CMC. Comportamento semelhante já foi reportado na literatura por François e colaboradores para o sistema SDS/poli(óxido de etileno). Na presença de

CMC250-1,2 o valor da cac encontrado foi de 0,125 mmol L⁻¹. Quando o DS da CMC aumentou de 0,7 para 1,2 a cac foi reduzida à metade, portanto, o grau de substituição exerce um papel significativo na formação dos complexos. Enquanto nas misturas CTAB/CMC90-0,7 e CTAB/CMC250-0,7 o valor da cac é quatro vezes menor que o valor da cmc do CTAB puro, na mistura CTAB/CMC250-1,2 a cac é reduzida a 1/8.

A associação entre polieletrólitos e surfatantes é dirigida principalmente por interações eletrostáticas e pelo ganho entrópico devido à liberação de contra-íons. A redução na energia livre de Gibbs padrão, ΔG° , das micelas quando ocorre associação com um polímero pode ser calculada por⁴⁷:

$$\Delta G^\circ = RT \ln \left(\frac{cac}{cmc} \right) \quad (4)$$

Considerando os valores de cac observados, a redução para os sistemas CTAB/CMC90-0,7 e CTAB/CMC250-0,7 é de 3,4 kJ mol⁻¹. A associação entre surfatantes catiônicos e CMC determinada por técnicas potenciométricas leva a uma diminuição no ΔG° de 6,54 kJ mol⁻¹, enquanto em complexos formados por poli(óxido de etileno) e surfatantes catiônicos a redução corresponde a 1,88 kJ mol⁻¹ ⁴⁸.

No caso dos sistemas CTAB/CMC250-0,7 e CTAB/CMC250-1,2, a redução em ΔG° calculada através da Equação 4 é de 3,4 kJ mol⁻¹ e 5,2 kJ mol⁻¹, respectivamente. Aumentando a densidade de carga da CMC, as

interações eletrostáticas entre CMC e CTAB e o ganho entrópico devido à liberação de contra-íons são fortemente favorecidos. A condensação de contra-íons ocorre quando a distância média entre as cargas se torna menor que 0,714 nm (comprimento de Bjerrum). Portanto, os contra-íons são mantidos nas proximidades da cadeia do polímero quando a distância média efetiva entre as cargas se iguala ao comprimento de Bjerrum. Para a CMC completamente dissociada, a condensação de contra-íons se inicia quando $DS > 0,75$. Além disso, a presença de polieletrólitos em soluções de surfatantes de cargas opostas contribui para reduzir as repulsões eletrostáticas entre as cabeças carregadas das moléculas de surfatante, permitindo que a nucleação ocorra em uma concentração menor do que a cmc do surfatante observada na ausência do polieletrólito.

Com a adição de surfatante, a tensão superficial não varia até que as cadeias de polieletrólito sejam saturadas. A partir do momento em que ocorre a saturação das cadeias do polieletrólito, a tensão superficial começa a diminuir novamente até atingir o terceiro e último patamar. Aumentando a concentração de CTAB, os valores de tensão superficial diminuem para aproximadamente 40 mN m^{-1} , evidenciando que há um aumento da quantidade de surfatante adsorvido na interface líquido-ar. Neste terceiro e último patamar começa a terceira concentração crítica, c_3 . Esta é a concentração na qual ocorre a formação de micelas livres de CTAB na solução. Tanto a massa molar quanto o grau de substituição não exercem influência nessa formação de micelas, pois em todos os sistemas c_3 se localiza em $0,8 \text{ mmol L}^{-1}$. Entretanto, observa-se que a massa molar exerce

um pequeno efeito na diminuição do valor de tensão superficial. Na presença de CMC90-0,7 a tensão superficial diminui para $(40 \pm 1) \text{ mN m}^{-1}$, enquanto na presença de CMC250-0,7 e CMC250-1,2 esse valor cai para $(42 \pm 1) \text{ mN m}^{-1}$. Os valores de tensão superficial na presença de CMC90-0,7 são mais próximos do valor da tensão superficial para soluções de CTAB puro, $(38 \pm 1) \text{ mN m}^{-1}$, nas proximidades da cmc, indicando que as cadeias maiores de CMC não são completamente desorvidas pelas moléculas de CTAB, mesmo em concentrações maiores de surfatante.

Considerando que em sistemas compostos por polieletrólitos e surfatantes de cargas opostas, neste caso o CTAB/CMC, há quatro tipos diferentes de íons, generalizando, os íons do polieletrólito, os íons do surfatante, e seus contra-íons Na^+ e Br^- . Pode-se escrever a equação de adsorção de Gibbs relacionando a variação da tensão superficial, $d\gamma$, com a variação de potencial químico, $d\mu_i$, das espécies i presentes na interface através da Equação 5:

$$d\gamma = -(\Gamma_{\text{Na}^+} d\mu_{\text{Na}^+}) - (\Gamma_{\text{Br}^-} d\mu_{\text{Br}^-}) - (\Gamma_{\text{Poli}} d\mu_{\text{Poli}}) - (\Gamma_{\text{Surf}} d\mu_{\text{Surf}}) \quad (5)$$

onde é Γ_i a quantidade da espécie i na superfície. Assumindo que a formação de complexos na superfície é controlada pela liberação de contra-íons, pode-se admitir que:

$$\Gamma_{\text{Na}^+} = \Gamma_{\text{Br}^-} \quad (6)$$

$$\text{e } \Gamma_{Surf} = N\Gamma_{Poli} \quad (7)$$

considerando a neutralidade elétrica na interface, sendo N o número de monômeros na cadeia do polieletrólito. Em soluções diluídas, pode-se fazer a seguinte aproximação:

$$d\mu_i \cong k_B T \ln c_i \quad (8)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta e c_i a concentração da espécie i .

Substituindo as Equações 5, 6 e 7 na Equação 8:

$$d\gamma = -2k_B T \Gamma_{Surf} d \ln [c_{Surf} (c_{Poli})^{1/N}] \quad (9)$$

como N é um número muito grande:

$$d\gamma = -2k_B T \Gamma_{Surf} d \ln c_{Surf} \quad (10)$$

A partir da Equação 11 pode-se estimar os valores da quantidade de material adsorvido na superfície, Γ_s . A área ocupada por molécula adsorvida na interface, A_s , para as concentrações críticas c_1 , c_2 (cac) e c_3 pode ser calculada a partir da Equação 12:

$$\Gamma_s = \frac{-1}{2k_B T} \frac{d\gamma}{d \ln c_{Surf}} \quad (11)$$

$$A_s = \frac{1}{\Gamma_s} \quad (12)$$

Estes valores Γ_s e A_s foram determinados para o CTAB puro e para os sistemas CTAB/CMC90-0,7, CTAB/CMC250-0,7 e CTAB/CMC250-1,2 e estão apresentados na Tabela 6. Os valores de A_s determinados em c1 para os sistemas CTAB/CMC90-0,7 e CTAB/CMC250-0,7 foram similares e ficaram em torno de $(263 \pm 13) \text{ \AA}^2$, que são cerca de 3 vezes maiores que a área estimada para a monocamada de CTAB puro, $(90 \pm 5) \text{ \AA}^2$. Na presença de CMC250-1,2 o valor da A_s foi o maior, $(357 \pm 13) \text{ \AA}^2$, indicando que o aumento no DS da CMC favorece a coadsorção de CTAB e CMC na interface. Com o aumento da quantidade de CTAB observa-se uma diminuição da A_s , isto é, uma diminuição do empacotamento molecular dos complexos adsorvidos na interface. Pelos valores de A_s pode-se concluir que o grau de substituição influencia no tamanho dos complexos formados adsorvidos na interface líquido-ar, pois na presença de CMC250-1,2 esses complexos são maiores. Estes dados mostram claramente que as cadeias de polieletrólito estão fortemente associadas às moléculas de CTAB na interface. Quando o DS é maior, a distância entre as moléculas de CTAB situadas na interface é a maior. Na complexação, os segmentos carregados do polímero podem atuar como espaçadores para as moléculas de surfatante na interface.

Tabela 6 – Valores de Γ_s e A_s calculados para os sistemas CTAB/CMC90-0,7; CTAB/CMC250-0,7 e CTAB/CMC250-1,2 para as concentrações críticas c1, c2 e c3 correspondentes

Sistema	Concentração Crítica	Γ_s (moléculas/m ²)	A_s (Å ²)
CTAB	cmc	$(1,33 \pm 0,06) \times 10^{18}$	90 ± 5
CTAB/CMC90-0,7	c1	$(0,38 \pm 0,02) \times 10^{18}$	263 ± 13
	c2	$(0,70 \pm 0,03) \times 10^{18}$	143 ± 7
	c3	$(1,06 \pm 0,05) \times 10^{18}$	94 ± 5
CTAB/CMC250-0,7	c1	$(0,38 \pm 0,02) \times 10^{18}$	263 ± 13
	c2	$(0,72 \pm 0,04) \times 10^{18}$	139 ± 12
	c3	$(1,01 \pm 0,05) \times 10^{18}$	99 ± 5
CTAB/CMC250-1,2	c1	$(0,28 \pm 0,01) \times 10^{18}$	357 ± 18
	c2	$(0,61 \pm 0,03) \times 10^{18}$	164 ± 8
	c3	$(0,94 \pm 0,05) \times 10^{18}$	106 ± 5

4.1.1.2 Turbidez

As medidas de turbidez das soluções dos complexos evidenciaram duas concentrações críticas, c2 (cac) e c3, através de mudanças na inclinação das curvas de turbidez para os três sistemas. A Figura 7 mostra que na presença de CMC90-0,7 e CMC250-0,7 a partir de $0,25 \text{ mmol L}^{-1}$ ocorre um aumento da intensidade da turbidez dessas soluções. Este aumento na turbidez é identificado como a cac e é independente da massa molar da CMC. No entanto, na presença de CMC250-1,2 o aumento de intensidade na turbidez ocorre em uma concentração de $0,125 \text{ mmol L}^{-1}$, como apresentado na Figura 8. Nesses valores de concentração ocorreu uma separação de fase macroscópica identificada pelo aumento da intensidade da turbidez nas soluções. Esses valores identificados como a cac dos sistemas determinados por medidas de

turbidez coincidiram com aqueles determinados pelas medidas de tensão superficial.

Figura 7 – Variação da turbidez de soluções de CTAB/CMC em função da concentração de CTAB: (Δ) CTAB/CMC90-0,7; ($\bullet$) CTAB/CMC250-0,7 (as linhas pontilhadas são guias)

Aumentando a concentração de CTAB até $4,0 \text{ mmol L}^{-1}$, a turbidez das soluções aumentam ainda mais, ocorrendo separação de fase seguida da coagulação dos complexos. As medidas de turbidez evidenciaram c3 em $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ para sistemas CTAB/CMC90-0,7 e CTAB/CMC250-0,7. Na presença de CMC250-1,2 c3 foi observada em $0,8 \text{ mmol L}^{-1}$ (Figura 8). Portanto, as medidas de turbidez confirmam que a massa molar não exerce efeito sobre a cac de misturas contendo CTAB e CMC e que o DS da CMC é um fator que influencia na formação dos complexos CTAB/CMC^{2,15}.

Figura 8 – Variação da turbidez de soluções de CTAB/CMC em função da concentração de CTAB: (●) CTAB/CMC250-0,7; (□) CTAB/CMC250-1,2 (as linhas pontilhadas são guias)

4.1.1.3 Condutividade

A Figura 9 apresenta as medidas de condutividade iônica obtidas para as misturas CTAB/CMC90-0,7 e CTAB/CMC250-0,7. Pode-se observar que ocorre uma mudança na inclinação das curvas de condutividade iônica. A concentração na qual ocorre a primeira mudança de inclinação é identificada como c_1 e a concentração em que a inclinação da curva de condutividade iônica se torna mais acentuada é identificada como c_3 . Os valores encontrados para c_1 e c_3 ($0,04 \text{ mmol L}^{-1}$ e $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$, respectivamente) são independentes da massa molar da CMC. Os valores

de c_1 são idênticos àqueles determinados por medidas de tensão superficial e turbidez, contudo, os valores encontrados para c_3 nas medidas de condutividade iônica são um pouco maiores que aqueles determinados pelas outras técnicas.

Figura 9 – Variação da condutividade iônica de soluções de CTAB/CMC em função da concentração de CTAB: (Δ) CTAB/CMC90-0,7; (●) CTAB/CMC250-0,7 (as linhas pontilhadas são guias)

Na presença de CMC250-1,2, c_1 e c_3 foram observados em $0,02 \text{ mmol L}^{-1}$ e $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$, respectivamente (Figura10). Aumentando a densidade de carga, o valor de c_1 diminui, concordando com as medidas de tensão superficial. Além disso, foi observado um aumento de 20% na condutividade iônica das soluções contendo CTAB/CMC250-1,2. Neste caso, também, os valores de c_3 encontrados através das medidas de

condutividade são maiores do que aqueles determinados pelas outras técnicas. Embora as medidas de condutividade iônica sejam frequentemente utilizadas na determinação de concentrações críticas, às vezes, variações em concentrações de surfatante muito baixas são muito pequenas para a obtenção de resultados precisos.

Figura10 – Variação da condutividade iônica de soluções de CTAB/CMC em função da concentração de CTAB: (●) CTAB/CMC250-0,7; (□) CTAB/CMC250-1,2 (as linhas pontilhadas são guias)

A Tabela 7 sumariza as concentrações críticas obtidas para as misturas de CTAB/CMC na interface líquido-ar por medidas de tensão superficial e na solução por medidas de turbidez e condutividade. De uma maneira geral, os valores encontrados para c_1 , c_2 (cac) e c_3 na interface coincidem com aqueles encontrados na solução. Guillot e colaboradores

estudaram misturas de CMC com DTAB na interface líquido-ar por medidas de tensão superficial e na solução por medidas de espelhamento de luz, refratometria e viscosidade. Eles encontraram valores consistentes para a cac, onde ocorre a formação de agregados de surfatantes na forma de micelas que se associam às cadeias do polieletrólito. Além disso, para concentrações de DTAB maiores que c3 eles observaram a formação de agregados esféricos, cujo raio hidrodinâmico aumenta com a concentração de DTAB.

Tabela 7 – Valores de c1, c2 e c3 para os sistemas CTAB/CMC90-0,7, CTAB/CMC250-0,7 e CTAB/CMC250-1,2 determinados por tensão superficial (a), turbidez (b) e condutividade (c)

	CMC90-0.7/CTAB	CMC250-0.7/CTAB	CMC250-1.2/CTAB
c1 (a)	0,03	0,04	0,01
c2/cac (a)	0,25	0,25	0,125
c3 (a)	0,80	0,85	0,85
c1 (b)	---	---	---
c2/cac (b)	0,25	0,25	0,15
c3 (b)	1,0	1,0	0,80
c1 (c)	0,04	0,04	0,02
c2/cac (c)	---	---	---
c3 (c)	1,5	1,5	1,5

4.1.2 Sistema SDS/CH:

Neste sistema surfatante/polieletrólito estudou-se o efeito da adição do polieletrólito catiônico CH na tensão superficial, turbidez e condutividade de soluções do surfatante aniônico SDS, fixando a concentração do polieletrólito em 0,1 g L⁻¹ (amostra comercial de quitosana com $\overline{M}_v$ de 880.000 g mol⁻¹ e DA 14,6) e variando a concentração do

surfatante. Além disso, avaliou-se a influência da massa molar e do grau de acetilação do polieletrólito na formação dos complexos utilizando amostras de CH sintetizadas com diferentes $\overline{M}_v$ e DA pelo grupo do Prof. Dr. Sérgio P. Campana Filho (IQUSP-São Carlos) fixando também a concentração dessas amostras de quitosana em $0,1 \text{ g L}^{-1}$.

4.1.2.1 Tensão Superficial

O valor de γ determinado para a solução $0,1 \text{ g L}^{-1}$ de CH880-14,6 é $(70,0 \pm 0,5) \text{ mN m}^{-1}$, portanto nesta concentração a amostra comercial de quitosana não apresenta efeito tensoativo. A curva de tensão superficial em função da concentração de SDS para o sistema SDS/CH880-14,6 (Figura 11) apresentou três patamares, comportamento semelhante ao observado para os sistemas contendo o tensoativo catiônico CTAB e o polieletrólito aniônico CMC.

Figura 11 - Variação da tensão superficial de soluções de SDS/CH880-14,6 em função da concentração de SDS: (+) SDS puro; (∇) SDS/CH880-14,6 (as linhas pontilhadas são guias)

O primeiro patamar que inicia em $0,02 \text{ mmol L}^{-1}$ e termina em $0,06 \text{ mmol L}^{-1}$, com $\gamma = (62,0 \pm 0,5) \text{ mN m}^{-1}$, representa o início de uma associação entre o surfatante e o polieletrólito.

Dependendo do caráter hidrofóbico do surfatante e da densidade de carga do polieletrólito, a associação entre surfatantes iônicos e polieletrólitos de cargas opostas é classificada como cooperativa. Com o aumento da concentração de SDS a γ diminui até formar um segundo patamar em $(48,0 \pm 0,5) \text{ mN m}^{-1}$. Este patamar iniciado em $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, é o começo de uma associação cooperativa, isto é, a cac do sistema SDS/CH880-14,6. Nessa concentração ocorre a nucleação, que é favorecida pela liberação de contra-íons e pelas interações eletrostáticas. As mudanças conformacionais no polieletrólito também contribuem para a nucleação. A formação de complexos entre SDS e CH nesse mesmo valor de concentração já foi reportada na literatura^{25,28}. Prado e colaboradores, através de medidas de calorimetria, determinaram a cac entre quitosana de DA 11,7% e SDS. A cac do sistema SDS/CH encontrada por eles foi de $2,09 \text{ mmol L}^{-1}$ de SDS trabalhando numa concentração de CH igual a $0,1 \text{ g L}^{-1}$. Estes resultados mostram que aumentando 10 vezes a concentração de CH, a cac aumentou em aproximadamente 20 vezes. Como a quitosana pode formar pequenos microgéis em solução, este aumento na cac pode indicar

que uma maior quantidade de surfatante é necessária para que ocorra a formação de complexos quando a concentração de quitosana é aumentada.

Continuando a adição de SDS, a tensão superficial diminui até começar a formação do terceiro patamar em $7,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de SDS. Neste ponto, o valor da γ é $(37 \pm 0,5) \text{ mN m}^{-1}$, valor similar ao da λ na cmc do SDS puro ($38,0 \text{ mN m}^{-1}$). Portanto, esta concentração foi atribuída ao início da formação de micelas livres na solução. A Tabela 8 mostra as concentrações críticas observadas.

Dentre as amostras de quitosana sintetizadas a que tem $\overline{M}_v$ e DA próximos à amostra de quitosana comercial é a CH810-15,7, contudo, sua curva de tensão superficial em função da adição de SDS apresentou um comportamento um pouco diferente daquele da Figura 11. A solução $0,1 \text{ g L}^{-1}$ de CH810-15,7 apresentou $\gamma = (67,0 \pm 0,5) \text{ mN m}^{-1}$. Ao contrário da amostra de quitosana comercial, esta amostra de quitosana sintetizada apresenta efeito tensoativo na concentração de polieletrólito fixada. Pode-se observar na Figura 12 que o primeiro patamar aparece em $\gamma = (48 \pm 0,5) \text{ mN m}^{-1}$ e $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ de SDS, sendo este valor atribuído à cac (ou c2). O patamar termina em $0,4 \text{ mmol L}^{-1}$ e a partir dessa concentração ocorre um aumento da tensão superficial para $(55,0 \pm 0,5) \text{ mN m}^{-1}$ em $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de SDS. Este aumento na tensão superficial provavelmente corresponde a um processo de dessorção das moléculas de SDS da superfície. Este aumento na curva de tensão superficial já foi reportado na literatura por Bahadur e colaboradores para a associação entre SDS e poli(N-óxido de 4-vinilpiridina) (PVPNO), um polímero que apresenta cargas positivas em pH ácido. Em

misturas de polímero e surfatante a substância de maior poder tensoativo deissorverá a de menor poder tensoativo da interface líquido-ar, quando a concentração de surfatante for suficientemente alta. A faixa de concentração em que isto ocorre é modulada pelas interações polímero/tensoativo.

A partir de c3, a curva de γ em função da concentração de SDS se torna semelhante à da amostra CH880-14,6. Adicionando-se mais surfatante a tensão superficial diminui até $(37,5 \pm 0,5) \text{ mN m}^{-1}$, indicando a formação de micelas de SDS livres em solução.

Figura 12 – Variação da tensão superficial de soluções de SDS/CH810-15,7 em função da concentração de SDS: (+) SDS puro; (■) SDS/CH810-15,7 (as linhas pontilhadas são guias)

Para estudar o efeito da massa molar na formação dos complexos SDS/CH, foram realizadas as mesmas medidas com as soluções preparadas com a amostra CH130-12 que tinha uma $\overline{M}_v$ bem menor porém um DA

próximo ao da amostra CH880-15,7. A solução $0,1 \text{ g L}^{-1}$ de CH130-12 apresentou tensão superficial de $(67,7 \pm 0,5) \text{ mN m}^{-1}$, indicando que esta amostra de quitosana sintetizada também apresenta um pequeno efeito tensoativo na concentração de polieletrólito trabalhada.

A curva de tensão superficial das soluções SDS/CH130-12 em função da concentração de SDS (Figura 13) apresentou 3 patamares. O valor da γ no primeiro patamar foi de $(58 \pm 0,5) \text{ mN m}^{-1}$, sendo identificado como a c1 do sistema, cujo início ocorreu em $0,04 \text{ mmol L}^{-1}$ de SDS. Este patamar é bem pequeno e termina em $0,06 \text{ mmol L}^{-1}$, a mesma concentração em que termina o primeiro patamar para o sistema SDS/CH preparado com a amostra de quitosana comercial.

Figura 13 – Variação da tensão superficial de soluções de SDS/CH130-12 em função da concentração de SDS: (+) SDS puro; (O) SDS/CH130-12 (as linhas pontilhadas são guias)

O segundo patamar que inicia em $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ de SDS e apresenta γ de $(47,5 \pm 0,5) \text{ mN m}^{-1}$, foi atribuído à cac (ou c2) deste sistema. Este patamar termina em $0,7 \text{ mmol L}^{-1}$ de SDS. A partir daí ocorre um aumento da tensão superficial até atingir um máximo em $(52,5 \pm 0,5) \text{ mN m}^{-1}$ com 2 mmol L^{-1} de SDS. Este comportamento foi semelhante ao apresentado pelo sistema SDS/CH810-15,7.

Com a adição de SDS até 10 mmol L^{-1} a tensão superficial continua diminuindo até atingir um mínimo em $(35,5 \pm 0,5) \text{ mN m}^{-1}$ e $7,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de SDS. Neste ponto, começa a ocorrer a formação de micelas de SDS livres na solução.

Comparando estes três primeiros sistemas, observou-se que a massa molar não exerce influência na formação dos complexos, pois todos apresentaram c2 (ou cac) e c3 em $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ e $7,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de SDS, respectivamente. Entretanto, as curvas de tensão superficial obtidas para as amostras de quitosana sintetizadas apresentaram um comportamento um pouco diferente da amostra de quitosana comercial, apresentando um máximo nos valores da γ , indicando uma diminuição da quantidade de material adsorvido ou uma troca de adsorbato na interface líquido-ar. Também não se observou efeito da massa molar nos máximos de γ . A c1, que está geralmente relacionada com ligações não cooperativas, dobrou quando a massa molar foi reduzida.

Para avaliar o efeito do DA na formação dos complexos, foram escolhidos os sistemas SDS/CH310-21,5 e SDS/CH390-0,4. A tensão superficial da solução $0,1 \text{ g L}^{-1}$ de CH/310-21,5 foi de $(65,8 \pm 0,5) \text{ mN m}^{-1}$

indicando que esta amostra apresenta efeito tensoativo. A Figura 14 apresenta as medidas de tensão superficial para o sistema SDS/CH310-21,5. Observa-se que desde o início da adição de SDS ocorre a formação de um largo patamar por volta de $(62,5 \pm 0,5) \text{ mN m}^{-1}$ que termina em $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ de SDS.

Figura 14 - Variação da tensão superficial de soluções de SDS/CH310-21,5 em função da concentração de SDS: (+) SDS puro; (◇) SDS/CH310-21,5 (as linhas pontilhadas são guias)

A partir dessa concentração a tensão superficial diminui até atingir um pequeno patamar em $(42,5 \pm 0,5) \text{ mN m}^{-1}$, que inicia em 3 mmol L^{-1} e termina em 5 mmol L^{-1} de SDS. Aumentando a quantidade de SDS um novo patamar é formado a partir de 6 mmol L^{-1} com $\gamma = (38,5 \pm 0,5) \text{ mN m}^{-1}$, correspondendo à formação de micelas livres em solução.

O valor da tensão superficial obtido para a solução $0,1 \text{ g L}^{-1}$ de CH390-0,4 foi $(70,0 \pm 0,5) \text{ mN m}^{-1}$, sendo esta, portanto, a única amostra de quitosana sintetizada que não apresentou efeito tensoativo. Esse comportamento talvez possa ser explicado pelo fato de a amostra CH310-0,4 ser quase totalmente desacetilada. A Figura 15 apresenta as medidas de tensão superficial obtidas para as soluções de SDS/CH390-0,4. Com a adição de SDS observa-se o início da formação de um patamar em $0,02 \text{ mmol L}^{-1}$ com $\gamma = (62,0 \pm 0,5) \text{ mN m}^{-1}$. Este valor de γ é semelhante ao valor de γ encontrado para a c1 na presença da amostra de quitosana comercial (CH880-14,6), podendo ser considerado como o início de uma associação entre os monômeros de SDS e a quitosana. O segundo patamar inicia em $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ de SDS, com $\gamma = (57,5 \pm 0,5) \text{ mN m}^{-1}$, sendo este um valor de γ maior que o observado para os outros sistemas. Neste caso também ocorre um máximo de γ após o segundo patamar em $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de SDS. Com adição contínua de SDS, a tensão superficial diminui até atingir o valor de $\gamma = (38,0 \pm 0,5) \text{ mN m}^{-1}$ na concentração de SDS de $8,0 \text{ mmol L}^{-1}$. Nesta concentração ocorre a formação de micelas livres na solução. A Tabela 8 sumariza as concentrações críticas determinadas através das curvas de tensão superficial para todos os sistemas SDS/CH contendo as diferentes amostras de quitosana.

Aumentando o grau de desacetilação, as interações eletrostáticas e natureza cooperativa das interações são favorecidas⁴⁹. O valor da cac no caso da amostra de menor grau de desacetilação (CH310-21,5) é 15 vezes

maior que aquele observado para a amostra de maior grau de desacetilação (CH390-0,4).

Figura 15 - Variação da tensão superficial de soluções de SDS/CH390-0,4 em função da concentração de SDS: (+) SDS puro; (•) SDS/CH390-0,4 (as linhas pontilhadas são guias)

Tabela 8 – Valores de c_1 , c_2 e c_3 para os sistemas SDS/CH880-14,6, SDS/CH810-15,7, SDS/CH130-12, SDS/CH310-21,5 e SDS/CH390-0,4 determinados por tensão superficial (a) e turbidez (b)

	SDS/ CH880-14,6	SDS/ CH810-15,7	SDS/ CH130-12	SDS/ CH310-21,5	SDS/ CH390-0,4
c1 (a)	0,02	---	0,04	0,2	0,02
c2/cac (a)	0,1	0,1	0,1	3,0	0,2
c3 (a)	7,0	7,0	7,0	6,0	8
c1 (b)	---	---	---	---	---
c2/cac (b)	0,4	0,4	0,4	0,3	0,5
c3 (b)	8,0	7,0	9,0	6,0	---
c_{máxima} (a)	---	2,0	2,0	---	0,9
c_{máxima} (b)	1,0	1,0	2,0	0,7	2,0

No caso dos sistemas formados por SDS e CH também foram calculados Γ_s e A_s (Tabela 9) a partir das concentrações críticas determinadas através das curvas de tensão superficial.

Tabela 9 – Valores de Γ_s e A_s calculados para os sistemas SDS/CH880-14,6; SDS/CH810-15,7; SDS/CH130-12, SDS/CH310-21,5 e para as concentrações críticas c1, c2 e c3 correspondentes

Sistema	Concentração Crítica	Γ_s (moléculas/m ²)	A_s (Å ²)
SDS	cmc	$(1,97 \pm 0,04) \times 10^{18}$	50 ± 5
SDS/CH880-14,6	c1	$(0,10 \pm 0,01) \times 10^{18}$	996 ± 50
	c2	$(0,30 \pm 0,01) \times 10^{18}$	331 ± 16
	c3	$(0,82 \pm 0,04) \times 10^{18}$	122 ± 6
	C_γ máxima	---	---
SDS/CH810-15,7	c1	---	---
	c2	$(0,30 \pm 0,01) \times 10^{18}$	331 ± 16
	c3	$(0,80 \pm 0,04) \times 10^{18}$	124 ± 6
	C_γ máxima	$(0,31 \pm 0,02) \times 10^{18}$	321 ± 16
SDS/CH130-12	c1	$(0,15 \pm 0,01) \times 10^{18}$	644 ± 32
	c2	$(0,31 \pm 0,02) \times 10^{18}$	324 ± 16
	c3	$(0,84 \pm 0,04) \times 10^{18}$	119 ± 6
	C_γ máxima	$(0,36 \pm 0,02) \times 10^{18}$	278 ± 14
SDS/CH310-21,5	c1	$(0,21 \pm 0,02) \times 10^{18}$	486 ± 24
	c2	$(0,59 \pm 0,03) \times 10^{18}$	168 ± 8
	c3	$(0,78 \pm 0,04) \times 10^{18}$	128 ± 6
	C_γ máxima	---	---
SDS/CH390-0,4	c1	$(0,07 \pm 0,003) \times 10^{18}$	1376 ± 69
	c2	$(0,19 \pm 0,01) \times 10^{18}$	521 ± 26
	c3	$(0,80 \pm 0,04) \times 10^{18}$	125 ± 6
	C_γ máxima	$(0,14 \pm 0,01) \times 10^{18}$	714 ± 36

Os valores de Γ_s e A_s obtidos para o SDS puro na cmc são semelhantes aqueles tabelados na literatura. No caso das misturas SDS/CH, na c1 os valores de A_s variam entre 644 e 1376 Å², indicando a presença de agregados na interface. Com o aumento da quantidade de SDS a A_s diminui,

ou seja, ocorre uma diminuição no tamanho dos agregados adsorvidos na interface, da mesma forma que no sistema CTAB/CMC. Contudo, os agregados formados pelo sistema SDS/CH são bem maiores que os formados pelo par CTAB/CMC. Pelos dados de A_S encontrados não é possível avaliar a influência da $\overline{M}_v$ ou do DA nestes casos. Pode-se observar que em c3, onde há formação de micelas livres na solução dos complexos, não deveria haver agregados adsorvidos na interface. Entretanto, os valores das A_S na presença de SDS/CH são aproximadamente duas vezes o valor da A_S encontrado para o SDS puro na cmc ($50 \text{ \AA}^2$).

Considerando que os valores de c2 correspondem à cac dos sistemas, foram calculadas as $\Delta G^0_{\text{SDS/CH}}$ para cada sistema. Os sistemas CH880-14,6; CH810-15,7 e CH130-12 que apresentaram cac em $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ tiveram uma redução de $10,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ na energia livre de Gibbs padrão. Os sistemas CH310-21,5 e CH390-0,4 que apresentaram maiores valores para a cac, tiveram uma redução na energia livre de Gibbs padrão de 9,1 e $2,4 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectivamente.

4.1.2.2 Turbidez

Tomaremos como critério para classificar uma solução como límpida o valor de turbidez de 0,025. Analisando a curva de turbidez obtida para o sistema SDS/CH880-14,6 (Figura 16) observa-se que a partir de $0,4 \text{ mmol L}^{-1}$, ocorre um aumento gradativo da turbidez das soluções até um

máximo de turbidez em $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$. A partir desse último valor a turbidez diminui novamente até alcançar um mínimo em $8,0 \text{ mmol L}^{-1}$.

Um fato bastante interessante que acontece e que pode ser observado visualmente nos sistemas SDS/CH é que com a adição do surfatante, a turbidez das soluções aumenta até um máximo, no qual ocorre a floculação dos complexos devido à neutralização das cargas na quitosana.

Figura 16 – Variação da turbidez de soluções de SDS/CH880-14,6 em função da concentração de SDS (as linhas pontilhadas são guias)

Aumentando a concentração de SDS observa-se o fenômeno da defloculação em $4,0 \text{ mmol L}^{-1}$, evidenciado pela diminuição de turbidez. Isto indica que, ao contrário do que ocorre nos sistemas CTAB/CMC, a formação de complexos insolúveis entre SDS e quitosana é um processo reversível,

pois o aumento da quantidade de surfatante provoca a defloculação do sistema.

A curva de turbidez obtida para o sistema SDS/CH810-15,7 (Figura 17) é semelhante à curva de turbidez da amostra de quitosana comercial. A partir de $0,4 \text{ mmol L}^{-1}$ de SDS ocorre um aumento gradativo da turbidez das soluções até um máximo de turbidez em $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$. A partir desse último valor a turbidez diminui novamente até alcançar um mínimo em $7,0 \text{ mmol L}^{-1}$.

Figura 17 – Variação da turbidez de soluções de SDS/CH810-15,7 em função da concentração de SDS.

A concentração SDS na qual se observa um máximo de turbidez devido à formação de agregados está muito próxima daquela na qual se observou um máximo na curva de tensão superficial, indicando que

moléculas de tensoativo estão sendo deslocadas da interface líquido-ar para o "bulk" da solução, onde se formam agregados. Estudos calorimétricos⁵⁰ para misturas de SDS e CH (~ 75 a 85% de desacetilação) mostraram que na faixa de 0 a 0,5 mmol L⁻¹ de SDS o processo é exotérmico e passa a ser endotérmico na faixa de 0,5 a 1,0 mmol L⁻¹ de SDS. A cac foi determinada por medidas potenciométricas em 0,4 mmol L⁻¹ de SDS e um máximo de turbidez foi observado em 0,7 mmol L⁻¹ de SDS.

A curva de turbidez obtida para as soluções SDS/CH130-12 em função da concentração de SDS está representada na Figura 18. Nota-se que a partir de 0,4 mmol L⁻¹ de SDS a turbidez das soluções começa a aumentar até atingir um máximo em 2,0 mmol L⁻¹ de SDS. O valor de turbidez de 0,025 é atingido novamente com 9,0 mmol L⁻¹ de SDS.

Figura 18 – Variação da turbidez de soluções de SDS/CH130-12 em função da concentração de SDS.

Pode-se observar que, como os graus de acetilação dessas amostras são bem próximos, a quantidade de surfatante necessária para neutralizar as cargas do polieletrólito são as mesmas na presença da CH880-15,7 e na presença da CH130-12. Adicionando SDS, a turbidez das soluções continua diminuindo até $9,0 \text{ mmol L}^{-1}$, e depois começa a aumentar novamente, confirmando a formação de micelas de SDS na solução.

As medidas de turbidez de SDS na presença de CH310-21,5 estão apresentadas na Figura 19. A curva plotada mostra que a partir de $0,3 \text{ mmol L}^{-1}$ de SDS ocorre um aumento na turbidez das soluções até atingir um máximo em $0,7 \text{ mmol L}^{-1}$ de SDS. Adicionando-se SDS a turbidez diminui até um mínimo em $6,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de SDS.

Figura 19 – Variação da turbidez de soluções de SDS/CH310-21,5 em função da concentração de SDS.

A curva de turbidez de SDS na presença de CH390-0,4 apresentada na Figura 20 mostra que a partir de $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ ocorre um aumento da turbidez das soluções até atingir um máximo em $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$. Para o sistema SDS/CH310-21,5, onde a densidade de carga é menor que no sistema SDS/CH390-0,4, o máximo de turbidez foi observado em $0,7 \text{ mmol L}^{-1}$ de SDS, ou seja, numa concentração três vezes menor. Isto indica que a formação dos agregados não é de natureza predominantemente eletrostática. A turbidez começa a diminuir até $6,0 \text{ mmol L}^{-1}$ onde se inicia um patamar. A Tabela 8 mostra as concentrações críticas determinadas a partir de medidas de turbidez para cada sistema. Os valores de cac determinados por medidas de tensão superficial e turbidez para a amostra comercial estão próximos daqueles encontrados na literatura.

Figura 20 – Variação da turbidez de soluções de SDS/CH390-0,4 em função da concentração de SDS.

As propriedades físico-químicas de soluções de quitosana são governadas por vários fatores como temperatura, pH, força iônica, concentração de surfatante e grau de acetilação. A flexibilidade da quitosana em solução depende do grau de acetilação. Além disso, a hidrofobicidade dos monômeros acetilados tem um papel importante em seu comportamento dinâmico e reológico⁵¹. Por isso, o estudo da associação entre SDS e CH é bastante complexo. Na cac, há evidências experimentais de que as moléculas de SDS se associam às cadeias de CH na forma de micela e não de monômeros. Após a saturação da CH, ou após a neutralização de cargas, começa a ocorrer a formação de agregados.

4.2 Aspectos gerais das sínteses das partículas híbridas

Foram realizadas polimerizações em emulsão dos monômeros S, MMA e VAc, sendo o S o monômero mais hidrofóbico e o VAc o monômero mais hidrofílico deles. As polimerizações de S, MMA e VAc realizadas na presença de CTAB 0,25 mmol L⁻¹ ocorreram, mas não foi possível obter dispersões poliméricas estáveis. Ao final de todas as sínteses, ocorreu a formação de agregados de partículas, evidenciando a instabilidade dos sistemas. Nesses casos, nas superfícies das partículas há cargas negativas provenientes dos grupos terminais sulfato (oriundos do iniciador K₂S₂O₈) e cargas positivas das cabeças das moléculas de CTAB. Provavelmente há

domínios positivos e negativos que se atraem eletrostaticamente levando à agregação das partículas.

4.2.1 Partículas híbridas de PMMA e CMC

A síntese das partículas híbridas de PMMA e CMC realizadas na cac do sistema CTAB/CMC e obtidas através da Formulação 1 apresentaram diâmetro médio de (340 ± 10) nm e índice de polidispersidade de $0,076 \pm 0,028$, determinados pelas medidas de QELS. O valor do potencial ζ de $-(52 \pm 2)$ mV evidencia cargas negativas na superfície das partículas, indicando a presença da CMC na superfície das mesmas. Os valores de potencial ζ de cadeias de CMC adsorvidas sobre partículas de poliestireno amidina registrados na literatura⁵² são de $-(55 \pm 5)$ mV. Portanto, o valor médio de ζ obtido para as partículas evidencia a presença das cadeias de CMC na superfície das partículas.

O valor da densidade numérica de partículas N_p de $1,55 \times 10^{12}$ partículas por mL foi calculado considerando o diâmetro da partícula e o teor de sólidos. As dispersões resultantes apresentaram pH 4,8 e condutividade iônica próximo de $100 \mu\text{S cm}^{-1}$, correspondendo à metade do valor medido antes da polimerização para o sistema composto apenas pelo surfatante e o polieletrólito. Esta diminuição de condutividade pode ter sido causada pelo processo de diálise que eliminou os eletrólitos de baixa massa molar. As

características das partículas híbridas de PMMA e CMC obtidas através das diferentes formulações estão apresentadas na Tabela 10.

Tabela 10 – Características das partículas híbridas de PMMA e CMC obtidas

	Formulação 1	Formulação 2
D (nm)	340 ± 10	388 ± 23
Polidispersidade	$0,076 \pm 0,028$	$0,097 \pm 0,024$
ζ (mV)	$-(52 \pm 2)$	$-(53 \pm 2)$
$N_p \times 10^{12} \text{ mL}^{-1}$	$1,55 \pm 0,06$	$6,86 \pm 0,01$
Teor de sólidos (mg mL^{-1})	32 ± 3	210 ± 2
Conversão (%)	48 ± 4	94 ± 2
pH	$4,8 \pm 0,1$	$3,7 \pm 0,1$
Λ ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	106 ± 7	169 ± 5

As superfícies das partículas de PMMA/CTAB/CMC90-0,7 obtidas pela Formulação 1 não são tão lisas quanto aquelas observadas para partículas polimerizadas por processos de polimerização em emulsão convencionais. Imagens de MEV (Figura 21) mostram que as partículas secas apresentaram diâmetro médio variando entre 100 e 380 nm, valores estes que são comparáveis àqueles medido por QELS.

Para fins práticos, o teor de sólidos de 32 mg mL^{-1} obtido pela Formulação 1 (Tabela 2) não é satisfatório. O aumento da quantidade de monômero e iniciador (Formulação 2) levou à conversão praticamente total de monômero em polímero e elevou o teor de sólidos para 210 mg mL^{-1} , enquanto os valores médio de tamanho das partículas e de potencial ζ praticamente não mudaram.

Figura 21 – MEV de partículas híbridas de PMMA/CTAB/CMC90-0,7 secas ao ar.

Distribuições típicas de tamanho de partículas para partículas híbridas PMMA/CTAB/CMC90-0,7 obtidas pelas Formulações 1 e 2 são mostradas nas partes A e B da Figura 22, respectivamente. Uma fração muito pequena de partículas com um diâmetro de cerca de 600 nm foi observada em dispersões obtidas pela Formulação 1 (Figura 22A), enquanto a Formulação 2 (Figura 22B) resultou em partículas com distribuição de tamanho unimodal.

Sendo o tetrahidrofurano (THF) um bom solvente para o PMMA, porém incapaz de dissolver a CMC, este foi escolhido para avaliar o tipo de interação nas partículas híbridas sintetizadas. Adicionando-se 1 mL de THF às partículas secas (10 mg), observou-se a formação de pequenos géis e algumas partículas sólidas. As partículas foram atribuídas a CMC pura. O

sistema foi filtrado em uma membrana de poli(tetrafluoroetileno) (PTFE). Adicionou-se metanol ao filtrado para checar a presença das cadeias de PMMA, que precipitariam se estivessem dissolvidas em THF. Contudo, o filtrado continuou límpido, indicando que mesmo um bom solvente (THF) não foi capaz de extrair as cadeias de PMMA das partículas híbridas.

Figura 22 – Distribuição do tamanho das partículas de PMMA/CTAB/CMC90-0,7 sintetizadas pela Formulação 1 (A) e Formulação 2 (B)

Baseando-se nisso, foi proposto um modelo para a formação das partículas híbridas. Antes da adição do monômero e do iniciador, o sistema é composto por complexos de CMC e CTAB. A complexação é dirigida por interações eletrostáticas entre os grupos cabeça do CTAB e os grupos carboxilato da CMC ao longo da cadeia, com consequente liberação de contra-íons, que confere grande ganho entrópico. Tais interações diminuem a repulsão eletrostática entre as cargas da CMC e os monômeros, sendo

que as cadeias do polieletrólito podem assumir uma conformação mais flexível entrelaçando o complexo nucleado. A adição de monômero leva à formação de oligo-radicais na fase aquosa. Os oligoradicais migram para o núcleo hidrofóbico do complexo, como na polimerização em emulsão convencional. Como a interação entre os grupos OH da CMC podem formar ligações de hidrogênio com as carbonilas dos oligoradicais, é possível que a propagação também ocorra na interface complexo/água. Isto explicaria as superfícies rugosas das partículas híbridas observadas por MEV. Além disso, interações fortes entre as cadeias de PMMA e CMC também explicariam a formação de géis na presença de um solvente seletivo. Além das interações entre os oligoradicais e a CMC, as interações entre o surfatante e o polímero também devem ser consideradas. Por exemplo, a área por molécula de dodecil sulfato de sódio aumenta com a polaridade do polímero⁵³. As partículas de PMMA sintetizadas na presença de CMC90-0,7, mas na ausência de CTAB se dissolveram em THF. Esta é uma evidência de que o sistema ternário PMMA/CTAB/CMC forma um material altamente coeso.

4.2.2 Partículas híbridas de PS e CMC

A polimerização do S foi realizada na cac (c2) do sistema CTAB/CMC. As partículas de PS e CMC obtidas pela Formulações 1 e 2

apresentaram valores de D , potencial ζ e taxas de conversão menores que aqueles obtidos para partículas de PMMA e CMC (Tabela 11).

As interações desfavoráveis entre os oligo-radicaís hidrofóbicos do estireno e as cadeias de CMC no meio aquoso podem dificultar a entrada dos oligoradicaís nos complexos. Isto pode provocar a terminação dos oligoradicaís de S na fase aquosa e reduzir a conversão de monômero em polímero.

Tabela 11 – Características das partículas híbridas de PS e CMC obtidas

	Formulação 1	Formulação 2
D (nm)	227 ± 10	612 ± 25
Polidispersidade	$0,08 \pm 0,02$	$0,06 \pm 0,03$
ζ (mV)	$-(39 \pm 1)$	$-(58 \pm 2)$
$N_p \times 10^{12} \text{ mL}^{-1}$	$3,9 \pm 0,1$	$1,73 \pm 0,1$
Teor de sólidos (mg mL^{-1})	24 ± 3	207 ± 3
Conversão (%)	37 ± 4	94 ± 1
pH	$4,7 \pm 0,1$	$3,5 \pm 0,1$
Λ ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	110 ± 5	195 ± 5

A imagem de MEV na Figura 23 evidencia que as partículas híbridas de PS/CTAB/CMC90-0,7 obtidas pela Formulação 1 apresentam diâmetro médio variando de 160 a 210 nm e uma superfície lisa. As dimensões observadas pelo MEV estão de acordo com aquelas observadas pelo QELS. Os valores negativos de potencial ζ indicam que, semelhante às partículas de PMMA/CTAB/CMC90-0,7, as cadeias de CMC estão localizadas na superfície da partícula, com os grupos carboxilato orientados em direção ao meio aquoso.

Figura 23 - MEV de partículas híbridas de PS/CTAB/CMC90-0,7 secas ao ar.

Aumentando as quantidades de monômero e iniciador utilizadas (Formulação 2), obteve-se partículas híbridas PS/CTAB/CMC90-0,7 maiores, com valores de potencial ζ mais negativos. A razão de conversão alcançou 94% e o teor de sólidos aumentou para 207 mg mL⁻¹. Estas características indicam que as cadeias de CMC estão na superfície das partículas e que elas podem representar uma barreira somente quando pequenas quantidades de monômero e iniciador são utilizados.

Distribuições típicas de tamanho de partículas para partículas híbridas PS/CTAB/CMC90-0,7 obtidas pelas Formulações 1 e 2 são mostradas nas partes A e B da Figura 24, respectivamente. Partículas com

um diâmetro de cerca de 200 nm foram observadas em dispersões obtidas pela Formulação 1 (Figura 24A) com distribuição de tamanho unimodal, enquanto a Formulação 2 (Figura 24B) resultou em partículas de diâmetro maior (cerca de 600 nm).

Figura 24 - Distribuição do tamanho das partículas de PMMA/CTAB/CMC90-0,7 sintetizadas pela Formulação 1 (A) e Formulação 2 (B).

4.2.2.1 DSC e GPC das partículas híbridas de PS e CMC

O solvente THF também é um bom solvente para PS. Adicionou-se 1 mL de THF às partículas híbridas de PS/CTAB/CMC secas obtidas pela Formulação 1 e observou-se a solubilização completa das mesmas. O sistema foi filtrado em membrana de PTFE e logo após foi adicionado metanol ao filtrado. Este tornou-se turvo, indicando a precipitação de PS. Ao contrário das partículas de PMMA/CTAB/CMC90-0,7, as partículas de PS podem ser facilmente separadas das cadeias de CMC na presença de um

bom solvente pois as interações entre as cadeias de CMC e PS na superfície da partícula são fracas. Uma nova alíquota do filtrado foi preparada e analisada por cromatografia de permeação em gel (GPC) usando uma coluna calibrada com amostras padrão de PS e dois detetores (espectrofotômetro de UV e refratômetro). Foi obtida uma distribuição de tamanho bimodal. A primeira população apresentou $M_w = 124\,686\text{ g mol}^{-1}$ e $M_n = 77\,928\text{ g mol}^{-1}$, enquanto a segunda apresentou $M_w = 11\,858\text{ g mol}^{-1}$ e $M_n = 3236\text{ g mol}^{-1}$.

A determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) foi realizada para as partículas híbridas de PS/CTAB/CMC90-0,7, PS/CTAB/CMC250-0,7 e para amostras de PS comercial (BASF, Ludwigshafen), como mostra a Figura 25. O valor de T_g determinado para partículas de PS/CTAB/CMC90-0,7 foi $102\text{ }^\circ\text{C}$. Amostras de PS comercial apresentaram T_g em $92\text{ }^\circ\text{C}$. A Tabela 12 mostra os valores de “onset”, “endset” e “mid point” determinados através das curvas DSC para PS/CTAB/CMC90-0,7, PS/CTAB/CMC250-0,7 e PS comercial. O comportamento das partículas híbridas de PS/CTAB/CMC90-0,7 é comparável ao apresentado pelo PS comercial e ambos estão de acordo com os valores encontrados na literatura^{54, 55}, onde os valores reportados de T_g estão entre $90\text{--}110\text{ }^\circ\text{C}$. Contudo, a T_g encontrada para as partículas híbridas de PS/CTAB/CMC250-0,7 é $12\text{ }^\circ\text{C}$ menor do que aquela encontrada para as partículas híbridas de PS/CTAB/CMC90-0,7, semelhante a encontrada por Sanchez e colaboradores, onde uma diminuição na massa molar do PS de $600.000\text{ g mol}^{-1}$ para 4000 g mol^{-1} registrou uma queda na

T_g de 22 °C. Quando a concentração de grupos terminais aumenta, a dinâmica dos rearranjos conformacionais cooperativos dos segmentos das cadeias é favorecida. Um grupo terminal gera um volume livre maior do que uma unidade monomérica. Portanto, um aumento na fração de volume livre diminui a temperatura de transição vítrea. Além do mais, o empacotamento e a distribuição de tamanho podem influenciar no volume livre. Os resultados obtidos indicam que as cadeias de PS na presença de CMC250-0,7 são provavelmente menores e/ou mais polidispersas do que as cadeias de PS com a CMC90-0,7.

Tabela 12 – Valores de “onset”, “endset” e “mid point” determinados através das curvas DSC para as amostras de PS/CTAB/CMC-90 (Formulação 1), PS/CTAB/CMC-250 (Formulação 1) e PS comercial

Amostra	Onset (°C)	Endset (°C)	Mid point (°C)
PS/CTAB/CMC-90	99	105	102
PS/CTAB/CMC-250	73	83	78
PS-commercial	88	96	92

As medidas de GPC foram realizadas para determinar a distribuição de massa molar para as cadeias de PS que cresceram na presença da CMC90-0,7 e CMC250-0,7 e estão apresentadas nas Figuras 32 e 33, respectivamente. Ambos os casos mostram que nas curvas de GPC obtidas na presença de carboximetil celulose a distribuição de massa é multimodal. Nas faixas de massa molar menor, a razão M_w/M_n proporciona uma maior polidispersidade das cadeias de PS obtidas na presença da

CMC250-0,7. Tal fato pode ser responsável pela diminuição nos valores de T_g .

Figura 25 – Curvas DSC das partículas híbridas de PS/CTAB/CMC90-0,7 (Formulação 1); PS/CTAB/CMC250-0,7 (Formulação 1) e PS comercial.

Em faixas de massa molar alta, a razão $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ obtida para PS/CTAB/CMC90-0,7 (Formulação 1) e PS/CTAB/CMC250-0,7 (Formulação 1) são similares, indicando que o comprimento da cadeia da CMC não tem efeito na massa molar média do PS.

Figura 26 – Análise de GPC obtida para partículas de PS/CTAB/CMC90-0,7 (Formulação 1)

Figura 27 – Análise de GPC obtida para partículas de PS/CTAB/CMC250-0,7 (Formulação 1)

As áreas dos picos correspondentes às frações de baixa massa molar são cerca de 52% e 54% da área total para as partículas de PS/CTAB/CMC90-0,7 (Formulação 1) e PS/CTAB/CMC250-0,7 (Formulação 1), respectivamente, e são provavelmente correspondem a monômeros que não reagiram, restos de surfatantes e oligômeros de cadeia muito curta. Estes resultados corroboram com a taxa de conversão de 37% apresentado na Tabela 11 (página 68).

Durante os estágios iniciais de polimerização, a concentração de monômero nas partículas de látex é controlada por parâmetros termodinâmicos como a tensão interfacial, entre as partículas de látex e o meio aquoso e o parâmetro de Flory-Huggins, χ . Os cálculos feitos para o estireno em emulsão a 50 °C, com $\chi = 0,45$ e tensão interfacial igual a 20 $mN m^{-1}$, mostraram que as concentrações de monômero são cerca de 55% e 62% da concentração de monômero puro para partículas com um raio de 50 e 100 nm, respectivamente. Ao fim da polimerização, a concentração de monômero residual depende da eficiência do iniciador. A eficiência do persulfato é por volta de 3%, gerando cerca de 5% de monômero residual nas partículas. O teor de monômero residual nas partículas foi determinado por análise termogravimétrica. As curvas TG/DTG das partículas de PS/CTAB/CMC250-0,7 (Figura 28) apresentaram 5 estágios de perda de massa. As etapas pertencentes aos picos de temperatura entre 51 e 156 °C correspondem à perda de massa devido a resíduos de polimerização e evaporação de monômeros que não reagiram.

Figura 28 – Curvas TG/DTG de PS/CTAB/CMC250-0,7 (Formulação 1) em atmosfera dinâmica de N₂ e razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

A perda de massa de cerca de 6,7% é um pouco maior do que o teor de monômero residual encontrado para polimerizações em emulsão de estireno. Isto mostra que a presença da CMC hidrofílica não representa uma barreira para o monômero hidrofóbico⁵⁶. As perdas de massa entre 205 e 351 °C correspondem à decomposição da CMC⁵⁷ e de oligômeros, respectivamente, com uma perda de massa de 16,1%. A etapa pertencente ao pico em 426 °C foi atribuída à decomposição do PS. As poucas moléculas de surfatante residual são provavelmente decompostas juntas com as cadeias de PS.

4.2.3 VAc e CMC

A síntese de um monômero mais hidrofílico, o VAc, na cac do sistema CTAB/CMC não foi possível. Contudo, como dito anteriormente, sob as mesmas condições, mas na ausência de CMC, a polimerização do VAc ocorre. Isto significa que pode ocorrer a terminação dos oligo-radicaís na fase aquosa ou que o nível de monômeros livres na fase aquosa diminui muito na presença de CMC. Se as interações entre VAc e CMC forem favoráveis, duas conseqüências são esperadas: (i) ao invés de difundir para a micela, os oligo-radicaís adsorvem nas cadeias de carboximetil celulose presentes na fase aquosa, onde a terminação ocorre rapidamente; (ii) a solubilidade do monômero na fase aquosa é diminuída. Outro importante aspecto diz respeito à reatividade do monômero. Os radicaís formados nos monômeros S e MMA por abstração do hidrogênio são bem estabilizados por efeito de ressonância. Portanto, nestes casos a formação de radicaís é favorecida. Ao contrário, os monômeros de VAc não são estabilizados por efeito de ressonância.

4.2.4 Complexos de SDS/CH como sítios de polimerização

Inicialmente, a síntese de partículas híbridas na presença dos complexos SDS/CH fazia parte do cronograma de mestrado. Contudo, devido à falta de tempo, não foi possível cumprir esta parte do cronograma, que foi executada por outra pessoa do grupo.

4.3 – Estabilidade coloidal

O uso de partículas poliméricas em processos industriais requer dispersões coloidais estáveis sob condições desejadas. Por exemplo, no caso de tintas comerciais é desejável que dispersões de partículas poliméricas sejam estáveis em força iônica igual ou maior a $2,5 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl⁵⁸.

A estabilidade das dispersões estocadas das partículas híbridas de PMMA/CTAB/CMC90-0,7 e PS/CTAB/CMC90-0,7 obtidas através da Formulação1 na presença de 0,3 e $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl foi, em ambos os casos, observada durante um período de 1 mês e 1 semana, respectivamente. A Figura 29A mostra a estabilidade coloidal de uma dispersão de PMMA/CTAB/CMC90-0,7 obtida com a Formulação 1 em $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl. No presente sistema, a hidratação das camadas formadas pelas cadeias de CMC que cobrem as partículas provavelmente evitam a agregação.

Para confirmar o papel importante das cadeias de CMC na estabilidade coloidal de partículas híbridas, a polimerização de PMMA puro foi feita seguindo a mesma formulação, porém na ausência do polieletrólito CMC. O material resultante foi um coágulo, como mostrado na Figura 29B. A atração eletrostática entre os grupos sulfato terminais e os grupos cabeça catiônicos vizinhos provavelmente provocam o processo de agregação. Por essa razão, outro experimento de estabilidade coloidal foi realizado utilizando dispersões de látex comercial de poli(sulfato de estireno)

(Interfacial Dynamics Corporation, Portland, OR) com $N_p = 2,0 \times 10^{12}$ partículas mL^{-1} na presença de $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl. As partículas de PSS precipitaram imediatamente, como mostra a Figura 29C.

Portanto, a estabilidade coloidal para partículas híbridas pode ser atribuída a dois fatores: (i) à presença dos grupos carboxilato da CMC, gerando repulsão eletrostática e (ii) à hidratação dos grupos OH da CMC, que podem ser altamente hidratados, formando uma densa camada de hidratação em volta das partículas.

Figura 29 – Imagens de dispersões estocadas de PMMA/CTAB/CMC90-0,7 com $N_p = 1,55 \times 10^{12}$ partículas mL^{-1} em $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl (A), PMMA sintetizado através da Formulação 1 na ausência de CMC (B) e dispersões de poli(sulfato de estireno) comercial com $N_p = 2 \times 10^{12}$ partículas mL^{-1} em $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl (C).

A estabilidade de partículas de PMMA/CTAB/CMC90-0,7 e PS/CTAB/CMC90-0,7 obtidas através das Formulações 2 na presença de $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl foi observada por 4 dias para os dois casos.

Comparando com as partículas obtidas através da Formulação 1, estas partículas mostraram menor estabilidade, que pode ser explicada baseada em um aumento significativo do diâmetro D , como observado para as partículas de PS/CTAB/CMC90-0,7, ou da concentração de N_p , como observado para as dispersões de PMMA/CTAB/CMC90-0,7. Aumentando as taxas de conversão, ambos N_p e D aumentam, causando uma diminuição da distância interpartículas.

Segundo a teoria DLVO de estabilidade de dispersões coloidais, há um balanço entre as interações repulsivas das cargas das duplas camadas elétricas nas partículas vizinhas e as interações atrativas de van der Waals entre moléculas nas partículas. A energia potencial proveniente da repulsão entre as duplas camadas nas partículas de raio a pode ser representada por⁵⁹:

$$U_{repulsão} = + \frac{Aa^2\zeta^2}{d} e^{-s/r_D} \quad (13)$$

onde A é uma constante, ζ é o potencial zeta, d é a distância de separação entre os centros das partículas, s é a distância de separação entre as superfícies de duas partículas ($s = R - 2a$ para partículas de raio a) e r_D é a espessura da dupla camada elétrica. Esta expressão é válida para partículas

pequenas com dupla camada espessa ($a \ll r_D$). Quando a dupla camada é fina ($a \gg r_D$), a expressão se torna:

$$U_{repulsão} = + \frac{Aa^2\zeta^2}{d} \ln(1 + e^{-s/r_D}) \quad (14)$$

O potencial de interação U entre duas partículas carregadas varia em função da distância de separação das cargas^{44, 60}, sendo que curvas de energia potencial, U , em função da distância de separação entre a superfície das partículas, s , apresentam dois mínimos de energia, um segundo correspondente à floculação e um primeiro relativo à coagulação. Partículas que floculam sob a influência de uma força iônica podem ser redispersas por processos de agitação pois a floculação é um processo reversível. Ao contrário, nas partículas em que ocorre a coagulação, o primeiro mínimo de energia potencial e as forças de van der Waals são predominantes, sendo este um processo irreversível. Portanto, o que se observa nestes sistemas formados por partículas híbridas é a coagulação.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram investigadas as interações entre polieletrólitos e surfatantes de cargas opostas. No primeiro sistema, avaliou-se o efeito da massa molar e do DS da CMC em soluções de CTAB/CMC na interface líquido-ar e na solução. A cac desse sistema é 8 vezes menor a cmc encontrada para o CTAB puro e apenas o grau de substituição influencia na formação dos complexos.

No sistema SDS/CH foi investigada a influência da massa molar e do grau de acetilação do polieletrólito na formação dos complexos. Semelhantemente ao sistema CTAB/CMC não foi possível observar influência da massa molar na formação dos complexos. Nos sistemas onde a quitosana apresentou maior grau de acetilação, observou-se os maiores valores de cac , evidenciando a natureza eletrostática das interações nesta concentração crítica. Para quitosanas com graus de acetilação menores, os valores de cac obtidos foram 80 vezes menor que a cmc do SDS puro. Nos sistemas SDS/CH observamos ainda um máximo em turbidez que coincidiu com um máximo de tensão superficial. Estes máximos foram atribuídos à

formação de agregados macroscópicos. Nestas concentrações críticas o efeito do grau de acetilação foi tal que quanto maior o DA menor era a concentração de SDS para a formação dos agregados, indicando que a formação dos agregados macroscópicos não é de natureza predominantemente eletrostática. O mesmo efeito foi observado para as concentrações críticas c3.

Partículas híbridas estáveis de PMMA/CMC e PS/CMC foram sintetizadas através de polimerização em emulsão nas soluções dos complexos CTAB/CMC através de dois tipos diferentes de formulação. A partir da Formulação 1 obteve-se partículas mais estáveis, porém com baixas taxas de conversão e baixo teor de sólidos. Contudo, a Formulação 2 produziu dispersões com maior rendimento e teor de sólidos. Independente da formulação, a estabilidade coloidal das dispersões estocadas de PMMA/CMC e PS/CMC na presença de NaCl 2,0 mol L⁻¹ foi observada durante um período de quatro dias. A estabilidade provavelmente é devido à presença de camadas hidratadas de CMC em volta das partículas.

As análises de DSC e TG/DTG foram realizadas para as partículas PS/CMC. As curvas DSC, juntamente com as análises de GPC, mostraram que o aumento da massa molar da CMC contribui para a formação de cadeias de PS mais polidispersas, com baixa massa molar, como evidenciado pela diminuição na T_g em 23 °C. As curvas TG/DTG foram muito importantes para determinar as quantidades de (i) monômero residual, (ii) CMC e oligômeros e (iii) cadeias de PS nas partículas.

Estes estudos podem ser muito interessantes para a indústria de tintas, onde as resinas são obtidas por polimerização em emulsão utilizando surfatantes iônicos. A redução na quantidade de surfatante através da formação de complexos com polieletrólitos biodegradáveis, como a CMC, pode trazer vantagens econômicas e ecológicas. Além disso, as polimerizações na presença desses complexos mostram que é possível obter partículas coloidais estáveis em uma única etapa, atendem às necessidades industriais com menor comprometimento ambiental.

6 REFERÊNCIAS

-
- 1 Diamant, H., Andelman, D. Self-Assembly in Mixtures of Polymers and Small Associating Molecules. **Macromolecules**, 33, 8050-8061, 2000.
 - 2 Wallin, T., Linse, P. Monte carlo simulations of polyelectrolytes at charged micelles. 1. Effects of chain flexibility. **Langmuir**, 12, 305-314, 1996.
 - 3 Hayakawa, K., Santerre, J. P., Kwak, J. C. T. Study of surfactant-polyelectrolyte interactions. Binding of dodecyl and tetradecyltrimethylammonium bromide by some carboxylic polyelectrolytes. **Macromolecules**, 16, 1642-1645, 1983.
 - 4 Thalberg, K., Lindman, B. Interaction between hyaluronan and cationic surfactants. **Journal of Physical Chemistry**, 93, 1478-1483, 1989.
 - 5 Thalberg, K., Lindman, B., Karlstrom, G. Phase behaviour of systems of cationic surfactant and anionic polyelectrolyte: influence of surfactant chain length and polyelectrolyte molecular weight. **Journal of Physical Chemistry**, 95, 3370-3376, 1991.

-
- 6 Sokolov, E., Yeh, F., Khokhlov, A., Gringberg, V. Y., Chu, B. Nanostructure formation in polyelectrolyte-surfactant complexes. **Journal of Physical Chemistry B.**, 102, 7091-7098, 1998.
- 7 Ilkkti, P., Martin, T., Cabane, B., Piculell, L. Effects of polyelectrolytes on the structures and interactions of surfactant aggregates. **Journal of Physical Chemistry B.** 103, 9831-9840, 1999.
- 8 Asnacios, A., Klitzing, R., Langevin, D. Mixed monolayers of polyelectrolytes and surfactants at the air-water interface. **Colloids and Surface A**, 167, 189-197, 2000.
- 9 Jain, N.J., Albouy, P.-A., Langevin, D. Study of adsorbed monolayers of a cationic surfactant and an anionic polyelectrolyte at the air-water interface. Role of the polymer charge density. **Langmuir**, 19, 8371-8379, 2003.
- 10 Jain, N. J., Albouy, P.-A., Langevin, D. Study of adsorbed monolayers of a cationic surfactant and an anionic polyelectrolyte at the air-water interface. **Langmuir**, 19, 5680-5690, 2003.
- 11 Monteux, C., Williams, C.E., Meunier, J., Anthony, O., Bergeron, V. Adsorption of oppositely charged polyelectrolyte/surfactant complexes at the air/water interface: formation of interfacial gels. **Langmuir**, 20, 57-63, 2004.
- 12 Guillot, S., Delsanti, M., Désert, S., Langevin, D. Surfactant-induced collapse of polymer chains and monodisperse growth of aggregates near the precipitation boundary in carboxymethylcellulose-DTAB aqueous solutions. **Langmuir**, 19, 230-237, 2003.
- 13 Svensson, A., Piculell, L., Cabane, B., Ilkkti, P. A new approach to the phase behaviour of oppositely charged polymers and surfactants. **Journal of Physical Chemistry B.**, 106, 1013-1018, 2002.

-
- 14 Leonard, M. J., Strey, H. H. Phase diagrams of stoichiometric polyelectrolyte-surfactant. **Macromolecules**, 36, 9549-9558, 2003.
- 15 Jain, N. J., Trabelsi, S., Guillot, S., McLoughlin, D., Langevin, D., Letellier, P., Turmine, M. Critical aggregation concentration in mixed solutions of anionic polyelectrolytes and cationic surfactants. **Langmuir**, 20, 8496-8503, 2004.
- 16 Plucktaveesak, N., Konop, A.J., Colby, R.H. Viscosity of polyelectrolyte solutions with oppositely charged surfactant. **Journal of Physical Chemistry B.**, 107, 8166-8171, 2003.
- 17 Staples, E., Tuckere, I., Penfold, J., Warren, N., Thomas, R.K., Taylor, D.J.F. Organization of Polymer-Surfactant Mixtures at the Air-Water Interface: Sodium Dodecyl Sulfate and Poly(dimethyldiallylammonium chloride). **Langmuir**, 18, 5147-5153, 2002.
- 18 Goddard, E. D., Ananthapadmanabhan, K. P., **Interactions of Surfactants with Polyelectrolytes and Proteins**, Florida, CRC Press, 1993, 427p.
- 19 Gilbert, R.G. **Emulsion Polymerization: A Mechanistic Approach**, London, Academic Press, 1975, 362p.
- 20 Just, E.K., Majewicz, T.G. In: Kroschwitz, J.I. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**, New York, John Wiley & Sons, 1985, v.3, p. 226.
- 21 Chu, D. Y., Thomas, J. K. Effect of cationic surfactants on the conformation transition of poly(methacrylic acid). **Journal of the American Chemical Society**, 108, 6270-6276, 1986.
- 22 Francois, J., Dayantis, J., Sabbadin, J. Hydrodynamic behaviour of the poly(ethylene oxide)-sodium dodecylsulphate complex. **European Polymer Journal**, 21, 165-174, 1985.

-
- 23 Naves, A. F., Petri, D. F. S. The effect of molecular weight and degree of substitution on the interactions between carboxymethyl cellulose and cetyltrimethylammonium bromide. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, 254, 207-214, 2005.
- 24 Chari, K., Seo, Y-S., Satija, S. Competitive Adsorption at the Air-Water Interface from a Self-Assembling Polymer-Surfactant Mixture. **Journal of Physical Chemistry B**, 108, 11442-11446, 2004.
- 25 Desbrières, J., Rinaudo, M., Babak, V., Vikhoreva, G. Surface activity of water soluble amphipilic chitin derivates. **Polymer Bulletin**, 39, 209-215, 1997.
- 26 Bahadur, P., Dubin, P., Rao, Y. K. Complex Formation between Sodium Dodecyl Sulfate and Poly(4-vinylpyridine N-oxide). **Langmuir**, 11, 1951-1955, 1995.
- 27 Claesson, P. M., Bergstrom, M., Dedinaite, A., Kjellin, M., Legrand, J. F., Grillo, I. Mixtures of Cationic Polyelectrolyte and Anionic Surfactant Studied with Small-Angle Neutron Scattering. **Journal of Physical Chemistry B**, 104, 11689-11694, 2000.
- 28 Babak, V. G.; Merkovich, E. A.; Desbrières, J.; Rinaudo, M. Formation of an ordered nanostructure in surfactant-polyelectrolyte complexes formed by interfacial diffusion. **Polymer Bulletin**, 45, 77-81, 2000.
- 29 Thongngam, M., McClements, D. J. Characterization of interactions between chitosan and an anionic surfactant. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, 52, 987-991, 2004.
- 30 Prado, A. G. S., Macedo, J. L., Dias, S. C. L., Dias, J. A. Calorimetric studies of the association of chitin and chitosan with sodium dodecyl sulfate. **Colloids and surfaces B: Biointerfaces**, 35, 23-27, 2004.

-
- 31 Kayitmazer, A. B., Seyrek, E., Dubin, P. L., Staggemeier, B. A. Influence of Chain Stiffness on the Interaction of Polyelectrolytes with Oppositely Charged Micelles and Proteins. **Journal of Physical Chemistry B**, 107, 8158-8165, 2003.
- 32 Thalberg, K., Lindman, B. Interaction between hyaluronan and cationic surfactants. **Journal of Physical Chemistry**, 93, 1478-1483, 1989.
- 33 Hoogendam, C. W., Keizer, A. de, Stuart, M. A. C., Bijsterbosch, B. H., Smit, J. A. M., Dijk, J. A. P. P. van, Horst, P. M. van der, Batelaan, J. G. Persistence length of carboxymethylcellulose as evaluated from size exclusion chromatography and potentiometric titrations. **Macromolecules**, 31, 6297-6309, 1998.
- 34 Bae, H. S.; Hudson, S.M. The cooperative binding behavior of sodium dodecyl sulfate to crosslinked chitosan films. **Journal of Polymer Science: Part A**, 35, 3755-3765, 1997.
- 35 Dédinaite, A., Ernstsson, M., Chitosan-SDS Interactions at a Solid-Liquid Interface: Effects of Surfactant Concentration and Ionic Strength. **Journal of Physical Chemistry B**, 107, 8181-8188, 2003.
- 36 Esquena, J., Domingues, F. J., Solans, C., Leveck, B., Booten, K., Tadros, T. F. Stabilization of Latex Dispersions Using a Graft Copolymer of Inulin Based Surfactants. **Langmuir**, 19, 10463-10467, 2003.
- 37 Roberts, G. A. F. **Chitin chemistry**, London, The MacMillan Press LTD, 1992, 350p.
- 38 Ashmore, M., Hearn, J., Karpowicz, F. Flocculation of Latex Particles of Varying Surface Charge Densities by Chitosans. **Langmuir**, 17, 1069-1073, 2001.

-
- 39 Ashmore, M., Hearn, J., Karpowicz, F. Flocculation of Model Latex Particles by Chitosans of Varying Degrees of Acetylation. **Langmuir**, 16, 4906-4911, 2000.
- 40 Napper, D. H., **Polymeric stabilization of colloidal dispersions**, London, Academic Press, 1983, 420p.
- 41 Marie, E., Landfester, K., Antonietti, M. Synthesis of Chitosan-Stabilized Polymer Dispersions, Capsules, and Chitosan Grafting Products via Miniemulsion. **Biomacromolecules**, 3, 475-481, 2002.
- 42 Weast, R. C. (Ed). **Handbook of chemistry and physics**, 64th ed, Florida, CRC Press, 1983-1984.
- 43 Grabowski, E. F., Morrison, I. D. Particle Size Distributions from Analyses of Quasi-Elastic Light-Scattering Data. In: Dakneke, B. **Measurements of Suspended Particles by Quasi-Elastic Light Scattering**, New York, Wiley-Science, 1983, chapter 7, 200-236.
- 44 Hiemenz, P.C.; Rajagopalan, R. **Principles of Colloid and Surface Chemistry**, New York, Marcel Dekker, 1997, 650p.
- 45 Asnacios, A., Langevin, D., Argillier, J. F. Complexation of Cationic Surfactant and Anionic Polymer at the Air-Water Interface. **Macromolecules**, 29, 7412-7417, 1996.
- 46 Goddard, E. D. Polymer/Surfactant Interaction: Interfacial Aspects. **Journal of Colloid and Interface Science**, 256, 228-235, 2002.
- 47 Charreyre, M. T., Boullanger, P., Delair, Th., Mandrad, B., Pichot, C. Preparation and characterization of polystyrene latexes bearing disaccharidre surface groups. **Colloid & Polymer Science**, 271, 668-679, 1993.

-
- 48 Tanford, C. **The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes**, New York, Wiley-Interscience, 1993.
- 49 Wei, Y. C., Hudson, S. M. Binding of sodium dodecyl sulfate to a polyelectrolyte based on chitosan. **Macromolecules**, 26, 4151-4154, 1993.
- 50 Thongngam, M., McClements, D. J. Influence of pH, ionic strength, and temperature on self-association and interactions of sodium dodecyl sulfate in the absence and presence of chitosan. **Langmuir**, 21, 79-86, 2005.
- 51 Nyström, B., Kjoniksen, A-L., Iversen, C. Characterization of association phenomena in aqueous systems of chitosan of different hydrophobicity. **Advances in Colloid and Interface Science**, 79, 81-103, 1999.
- 52 Reis, E. A. O., Carashi, J. C., Carmona-Ribeiro, A. M., Petri, D. F. S. Polyelectrolytes at Charged Particles: Particle Number Density, Molecular Weight, and Charge Ratio Effects. **Journal of Physical Chemistry B**, 107, 7993-7997, 2003.
- 53 Vijayendran, B. H. Effect Of Carboxylic Monomers On Acid Distribution In Carboxylated Polystyrene Latices. **Journal of Applied Polymer Science**, 23, 893-901, 1979.
- 54 Sanchez, F. H., Dueñas, J. M. M., Ribelles, J. L. G. Influence of the molecular mass on the segmental relaxation times of polystyrene determined by DSC. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 72, 631-640, 2003.
- 55 Brandrup, J., Immergut, E. H. **Polymer Handbook**, 2nd. Edition, New York, New York, Interscience, 1966.
- 56 Castro, L. B. R., Soares, K. V., Naves, A. F., Carmona-Ribeiro, A. M., Petri, D. F. S. Synthesis of Stable Polystyrene and Poly(methyl methacrylate)

Particles in the Presence of Carboxymethyl Cellulose. **Industry & Engineering Chemistry Research**, 43, 7774-7779, 2004.

57 Kroschwitz, J. I. (editor). **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**, volume 3, New York, John Wiley & Sons, 1985.

58 Butler, L. N.; Fellows, C. M.; Gilbert, R. G. Water Sensitivity of Latex-Based Films. **Industry & Engineering Chemistry Research**, 42, 456-464, 2003.

59 Atkins, P. W., **Physical Chemistry**, 5th ed, Oxford, Oxford University Press, 1994, 1031p.

60 Carmona-Ribeiro, A. M. Theoretical and experimental stabilities of amphiphile vesicles in the presence of sodium chloride. **Journal of Physical Chemistry**, 93, 2630-2634, 1989.

CURRICULUM VITAE

ALLINY FERREIRA NAVES

Nascida em Goiatuba-GO aos 16 de julho de 1981.

EDUCAÇÃO

Colégio Antares, Goiatuba-GO, 1998.

Universidade Federal de Goiás, Goiânia-GO, 2002.
Graduação em Química (Bacharelado)

OCUPAÇÃO

Bolsista PIBIC-CNPq: 08/2001 a 07/2002

Bolsista CNPq: 03/2003 a 02/2005

PUBLICAÇÕES

Naves, A. F., Kosaka, P. M., Matos J. R., Petri, D. F. S. *“Thermal behavior of polystyrene synthesized in the presence of carboxymethylcellulosed cetyltrimethylammonium bromide”* – Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **2005**, 79, press.

Naves, A. F., Petri, D. F. S. *“The effect of molecular weight and degree of substitution on the interactions between carboxymethyl cellulose and*

cetyltrimethylammonium bromide” – Colloids and Surfaces A, **2005**, 254, 207-214.

Castro, L. B. R., Soares, K. V., Naves, A. F., Carmona-Ribeiro, A. M., Petri, D. F. S. “*Synthesis of stable polystyrene and poly(methyl methacrylate) particles in the presence of carboxymethyl cellulose*” – Industrial & Engineering Chemistry Research, **2004**, 43, 7774-7779.

PARTICIPAÇÕES EM CONGRESSOS

Naves, A. F., Campanha Filho, S. P., Petri, D. F. S. “*The Effect Of Molecular Weight And Charge Density On The Interactions Between Natural Polyelectrolytes And Surfactants*”

15th International Surfactants in Solution Symposium (SIS)

Fortaleza, Brazil

CD-Rom do 15th SIS, 2004

Naves, A. F.; Botter Jr, W. “*Comportamento de Filmes de Elastômeros naturais sob irradiação em microondas*”

XLII Congresso Brasileiro de Química

Rio de Janeiro, RJ

CD-Rom do XLII CBQ, 2002.

Naves, A. F.; Botter Jr, W. *“Obtenção e caracterização de elastômeros naturais clorados de plantas latexcentes do cerrado”*

25ª RA da Sociedade Brasileira de Química

Poços de Caldas, MG

Livro de Resumos da 25ª RA da SBQ, 2002.

Naves, A. F.; Oliveira, S. B.; Botter Jr, W. et al. *“Estudo Da Termo E Fotodegradação Dos Elastômeros Naturais: Guatambu (Aspidosperma Macrocarpon) E Mangabeira (Hancornia Speciosa)”*.

VIII Seminário de Iniciação Científica – UFG

Goiânia, GO

CD-ROM do VIII Seminário de Iniciação Científica – UFG, 2000.

Naves, A. F.; Oliveira, S. B.; Botter Jr, W. et al. *“Reologia de Soluções de Elastômeros Naturais de Tiborna, Guatambu e Mangabeira Submetidas a Tratamento Fotoquímico”*

XL Congresso Brasileiro de Química - Química : ontem, hoje e sempre

Recife, CE

Livro de Resumos do XL CBQ, 2000.

Naves, A. F.; Oliveira, S. B.; Botter Jr, W. et al. *“Degradação Fotoquímica de Borrachas Naturais (BN) Obtidas de Tiborna, Mangabeira e Guatambu”*

XL Congresso Brasileiro de Química - Química : ontem, hoje e sempre

Recife, CE

Livro de Resumos do XL CBQ, 2000.

Naves, A. F.; Oliveira, S. B.; Botter Jr, W. et al. *“Estudo da Termo e Fotodegradação dos Elastômeros Naturais: Aspidosperma macrocarpon e Hancornia speciosa”*

LII Reunião Anual da SBPC

Brasília, DF

Livro de Resumos da LII Reunião Anual da SBPC, 2000.

PREMIAÇÕES

Naves, A. F.; Botter Jr, W. *“Comportamento de Filmes de Elastômeros naturais sob irradiação em microondas”*

5º lugar na XV Jornada de Iniciação em Química - XLII Congresso Brasileiro de Química

Rio de Janeiro, RJ, 2002.