Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

“Estudo da Interação de Derivados Aquo-solúveis de Celulose com Tensoativos Catiônicos”

Jean Cláudio Balan

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia,
Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de
São Paulo, como parte das exigências para a obtenção do
título de Mestre em Ciências, Área: **Química**

Versão revisada

RIBEIRÃO PRETO - SP

2006

Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

**“Estudo da Interação de Derivados Aquo-solúveis de Celulose
com Tensoativos Catiônicos”**

Jean Cláudio Balan

Profa. Dra. Laura Tiemi Okano

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia,
Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de
São Paulo, como parte das exigências para a obtenção do
título de Mestre em Ciências, Área: **Química**

Versão revisada

RIBEIRÃO PRETO - SP

2006

Balan, Jean Cláudio

Estudo da Interação de Derivados Aquo-solúveis de Celulose
com Tensoativos Catiônicos, 2006.

67 p. : il. ; 30cm

Dissertação de Mestrado, apresentada à Faculdade de Filosofia,
Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP – Área de concentração:
Química.

Orientador: Okano, Laura Tiemi.

1. Derivados de Celulose. 2. Tensoativo Catiônico.
3. Fluorescência.

“- Somos apenas um cérebro sofisticado que tomba numa sepultura para não ser mais nada? Nossa história se esgota nessa breve existência? São débeis os bilhões de seres humanos ligados a milhares de religiões que crêem numa vida que transcende a morte? O intelecto humano é apenas um computador cerebral? Não creio. Eu creio que o mundo bioquímico do cérebro não pode explicar completamente as contradições dos pensamentos, o território das emoções, os vales dos medos”.

O futuro da humanidade

A saga de Marco Pólo.

*Dedico este trabalho aos meus pais José Luiz e Olga,
pelas oportunidades e pelo amor incondicional;
à minha namorada, pela paciência e apoio e
à minha “irmãzinha” Vitória, pelo sorriso singelo e inspirador.*

Agradecimentos

A Deus, por tudo que faz em minha vida.

À Profa. Dra. Laura Tiemi Okano pela oportunidade, orientação, apoio e atenção dedicados durante a realização desse trabalho.

À Profa. Dra. Maria Elisabete Darbello Zaniquelli, pelo auxílio com equipamentos e ensinamentos.

Ao Prof. Dr. Omar El Seoud (IQ-USP-SP) e a Clariant S/A pelos detergentes utilizados nesta Dissertação.

Aos colegas do Grupo de trabalho do laboratório de Fotoquímica e Fotobiologia da USP de Ribeirão Preto.

Aos colegas Jacques, Mariana, Cristina e Daniel pelas contribuições durante algumas discussões, por toda a amizade, alegria e incentivos.

Ao CNPq pelo apoio financeiro

Índice

	Pág.
<i>Índice de Figuras</i>	
<i>Índice de Tabelas</i>	
<i>Resumo</i>	i
<i>Abstract</i>	ii
I. Introdução.....	1
1. Biopolímeros derivados de celulose.....	2
2. Tensoativos.....	5
2.1. Obtenção e aplicações industriais dos tensoativos.....	7
2.2. Comportamento dos tensoativos em água.....	8
3. Agregados tensoativos-polímeros.....	11
3.1. Técnicas utilizadas para determinação de alguns parâmetros físico-químicos envolvendo os agregados tensoativos-polímeros.....	13
3.1.1 Condutividade e grau de dissociação micelar.....	13
3.1.2 Medidas de viscosidade.....	15
3.1.3 Espectroscopia de fluorescência.....	21
II. Objetivos.....	28
III. Parte experimental.....	30
1. Materiais.....	30
1.1. Derivados de celulose.....	30
1.2. Tensoativos.....	30
1.3. Outros reagentes.....	30
2. Estrutura dos reagentes.....	31
3. Equipamentos.....	31
4. Métodos.....	32
4.1. Preparo de soluções.....	32
4.2. Medidas experimentais.....	32
IV. Resultados e discussões.....	34
1. Medidas de ponto de fusão.....	35
2. Medidas de viscosidade.....	36

	Pág.
3. Medidas de condutividade.....	39
3.1. 2-HEC + Detergentes.....	39
3.2. HPC + Detergentes.....	40
3.3. HPMC + Detergentes.....	41
3.4. Grau de dissociação micelar.....	45
4. Medidas de fluorescência.....	47
4.1. 2-HEC e CBz.....	48
4.2. 2-HEC e 2-Feniletil.....	49
4.3. HPC e Fenil.....	50
4.4. HPC e CBz.....	51
4.5. HPC e 2-Feniletil.....	52
4.6. HPMC e CBz.....	53
4.7. HPMC + Feniletil.....	54
4.8. Discussão dos valores de cac e cmc determinados por condutividade e por medidas de fluorescência estática.....	56
4.9. Tensoativo zwitteriônico CAPB em água (pH = 6,0; 4,5; 12).....	58
V. Conclusão.....	62
VI. Referências bibliográficas.....	64

Índice de Figuras

	Pág.
Figura 1: Estrutura da celulose.....	2
Figura 2: Estrutura da 2-Hidroxietil Celulose.....	3
Figura 3: Estrutura da Hidroxipropil Celulose.....	4
Figura 4: Estrutura da Hidroxipropil metil Celulose.....	5
Figura 5: Formação do agregado micelar.....	9
Figura 6: Variação de algumas propriedades físico-químicas em função da concentração de tensoativo.....	10
Figura 7: Representação de uma micela de um tensoativo catiônico.....	11
Figura 8: Esquema do gráfico esperado da condutividade em função da concentração: (a) tensoativo puro, (b) polímero e tensoativo.....	14
Figura 9: Parte do líquido movendo com taxa de cisalhamento (γ) sob uma tensão de cisalhamento (σ) aplicada.....	16
Figura 10: Classificação do comportamento reológico.....	17
Figura 11: Representação da relação entre viscosidade específica reduzida.....	19
Figura 12: Viscosímetro de Ostwald.....	20
Figura 13: Diagrama de Jablonski.....	23
Figura 14: Espectro de fluorescência do pireno em (A) metanol, (B) hexadecano e (C) escala I_1/I_3 pireno em solventes homogêneos, micelas e zeólitas.....	25
Figura 15: Estrutura química do cloreto de benzil-hexadecildimetilamônio (CBz).....	31
Figura 16: Estrutura química do cloreto de fenil-hexadecildimetilamônio (Fenil).....	31
Figura 17: Estrutura química do cloreto de 2-feniletil-hexadecildimetilamônio (2-Feniletil).....	31
Figura 18: Estrutura química da coco amido propil betaína (CAPB).....	31
Figura 19: Curva de condutividade da solução 0,5 % de 2-HEC em função de concentração de (A) CBz e (B) Feniletil, a 30 °C.....	39
Figura 20: Curva de condutividade da solução 0,5 % de HPC em função da concentração de (A) CBz, (B) Fenil e (C) 2-Feniletil, a 30 °C.....	40
Figura 21: Curva de condutividade da solução 0,5 % de HPMC em função da concentração de (A) CBz e (B) 2-Feniletil, a 30 °C.....	41

Figura 22: a): Comportamento de viscosidade específica reduzida de soluções de diferentes concentrações de HPMC em função da concentração de SDS, a 20 °C (Nilsson, 1995); b) Comportamento da viscosidade reduzida de soluções 0,20 % de EHEC a 25 e 45 °C que sofreram a adição de TTAB (brometo de tetradecil trimetil amônio) (Wang et al., 1995).....	43
Figura 23: Representação esquemática do modelo proposto para descrever as interações entre a HPMC e SDS (Nilsson, 1995).....	44
Figura 24: Curva de emissão da fluorescência de 5 µmol/L do pireno em soluções de 0,5 % de 2-HEC e concentração variável de CBz ($\lambda_{exc.}=337$ nm, $\lambda_{em.}=350-650$ nm).....	48
Figura 25: A) Razão entre a intensidade das bandas $I_{exc.}/I_1$ do pireno, em função do log [CBz], em solução 2-HEC (0,5 %).....	48
Figura 26: Curva de emissão da fluorescência de 5µmol/L do pireno em soluções de 0,5 % de 2-HEC e concentração variável de 2-Feniletil em ($\lambda_{exc.}=337$ nm, $\lambda_{em.}=350-650$ nm).....	49
Figura 27: A) Razão entre a intensidade das bandas $I_{exc.}/I_1$ do pireno, em função do log [Feniletil], em solução 2-HEC (0,5 %). B) Relação da intensidade I_1/I_3 em função do log [Feniletil].....	49
Figura 28: Curva de emissão da fluorescência de 5 µmol/L do pireno em soluções de 0,5 % de HPC e concentração variável de Fenil ($\lambda_{exc.}=337$ nm, $\lambda_{em.}=350-650$ nm).....	50
Figura 29: A) Razão entre a intensidade das bandas $I_{exc.}/I_{mon}$ do pireno, em função do log [Fenil], em solução HPC (0,5 %). B) Relação da intensidade I_1/I_3 em função do log [Fenil].....	50
Figura 30: Curva de emissão da fluorescência de 5 µmol/L do pireno em soluções de 0,5 % de HPC e concentração variável de CBz ($\lambda_{exc.}=337$ nm, $\lambda_{em.}=350-650$ nm).....	51
Figura 31: A) Razão entre a intensidade das bandas $I_{exc.}/I_{mon}$ do pireno, em função do log [CBz], em solução HPC (0,5%). B) Relação da intensidade I_1/I_3 em função do log [CBz].....	51

Figura 32: Curva de emissão da fluorescência de 5 $\mu\text{mol/L}$ do pireno em soluções de 0,5 % de HPC e concentração variável de cloreto de 2-Feniletil ($\lambda_{\text{exc.}}=337 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em.}}=350-650 \text{ nm}$).....	52
Figura 33: A) Razão entre a intensidade das bandas $I_{\text{exc}}/I_{\text{mon}}$ do pireno, em função do $\log [2\text{-Feniletil}]$, em solução HPC (0,5 %). B) Relação da intensidade I_1/I_3 em função do $\log [2\text{-Feniletil}]$	52
Figura 34: Curva de emissão da fluorescência de 5 $\mu\text{mol/L}$ do pireno em soluções de 0,5 % de HPMC e concentração variável de cloreto de CBz ($\lambda_{\text{exc.}}=337 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em.}}=350-650 \text{ nm}$).....	53
Figura 35: A) Razão entre a intensidade das bandas do $I_{\text{exc}}/I_{\text{mon}}$ do pireno, em função do $\log [\text{CBz}]$, em meio 0,5 % de HPMC. B) Relação da intensidade I_1/I_3 em função do $\log [\text{CBz}]$	53
Figura 36: Curva de emissão da fluorescência de 5 $\mu\text{mol/L}$ do pireno em soluções de 0,5 % de HPMC e concentração variável de 2-Feniletil ($\lambda_{\text{exc.}}=337 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em.}}=350-650 \text{ nm}$).....	54
Figura 37: A) Razão entre a intensidade das bandas do $I_{\text{exc}}/I_{\text{mon}}$ do pireno, em função do $\log [2\text{-Feniletil}]$, em meio 0,5 % de HPMC. B) Relação da intensidade I_1/I_3 em função do $\log [2\text{-Feniletil}]$	54
Figura 38: Curva de emissão da fluorescência de 5 $\mu\text{mol/L}$ do pireno em soluções aquosas de CAPB ($\lambda_{\text{exc.}}=337 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em.}}=350-650 \text{ nm}$).....	58
Figura 39: Razão entre a intensidade das bandas do $I_{\text{exc}}/I_{\text{mon}}$ do pireno: A) $\text{pH} = 6,0$; B) $\text{pH} = 4,5$ e C) $\text{pH} = 12$	58

Índice de Tabelas

	Pág.
Tabela 1: Exemplos de tensoativos.....	7
Tabela 2: Símbolos, nomes comuns e da IUPAC, valores limites para diversas fórmulas matemáticas para determinar a viscosidade.....	18
Tabela 3: Temperaturas de ponto de fusão (PF) (°C) dos reagentes.....	35
Tabela 4: Dados da viscosidade da água, e alguns pares biopolímero/detergente a 25 °C.....	37
Tabela 5: Dados de cac, cmc e α para os pares polímero-tensoativo em solução aquosa, a 30 °C.....	42
Tabela 6: Valores de cmc e α dos detergentes, a 25 °C.....	46
Tabela 7: Dados de cac e cmc para os pares polímero-tensoativo em solução aquosa, a 30 °C.....	55
Tabela 8: Comparativo entre as medidas de condutividade e fluorescência.....	56
Tabela 9: Dados da cmc para a CAPB em solução aquosa em diferentes pHs, a 30 °C.....	59

Resumo

Em diversas formulações industriais, encontram-se, facilmente, vários exemplos da utilização de biopolímeros derivados de celulose em conjunto com tensoativos. Entretanto, na literatura, há divergências se ocorre realmente uma interação entre um polímero não iônico, como os derivados aquo-solúveis de celulose, em conjunto com tensoativos catiônicos. Desta forma, neste projeto de Mestrado, foram investigadas as interações entre três derivados de celulose (2-hidroxietil celulose, 2-HEC; hidroxipropil celulose, HPC e hidroximetilpropil celulose, HMPC) e três tensoativos catiônicos (cloreto de benzil-hexadecildimetilamônio, CBz; cloreto de fenil-hexadecildimetilamônio, Fenil e cloreto de 2-feniletil hexadecildimetilamônio, 2-Feniletil) obtendo-se informações sobre a estrutura dos agregados formados por este sistema através de medidas de condutividade, fluorescência no estado estacionário e viscosidade. Estas técnicas forneceram os parâmetros de concentração de agregação crítica (cac), concentração micelar crítica (cmc), grau de dissociação micelar e viscosidade das soluções.

Em uma segunda etapa, foi investigada a variação da cmc do tensoativo zwitteriônico, coco amido propil betaína (CAPB), em soluções aquosas com diferentes pHs, visando futuros estudos de interação deste compostos com os biopolímeros derivados ou não de celulose.

Abstract

There are many industrial formulations that are consisted of a biopolymer, such as cellulose derivatives, and surfactants. However, in literature, there are some divergences if there is a cooperative interaction between non-ionic polymers, and cationic surfactants. For this reason, in this project, the interactions between three cellulose derivatives (2-hydroxyethyl cellulose, 2-HEC, hydroxypropyl cellulose, HPC, and hydroxymethylpropyl cellulose, HPMC), and cationic surfactants (benzyl-hexadecyldimethylammonium chloride, CBz, phenylhexadecyldimethylammonium chloride, Fenil, and 2-phenylethyl-hexadecyl dimethylammonium chloride, 2-Feniletil) were studied through conductivity, steady-state fluorescence and viscosity measurements. The critical aggregation concentration (cac), critical micelle concentration (cmc), micelle dissociation degree, and viscosity were determined for each polymer surfactant system.

In addition, the cmc of a zwitterionic surfactant, coco amido propyl betaine (CAPB), was measured in aqueous solutions of different pHs. This last experiment was performed as a preliminary essay to study the interaction of zwitterionic surfactant with several types of biopolymers.

I. INTRODUÇÃO

I. Introdução

1. Biopolímeros derivados de celulose

Atualmente, devido ao grande interesse em preservar o meio ambiente, surgem inúmeras preocupações fundamentais. Uma delas é onde encontrar matérias primas biodegradáveis e não tóxicas, enquanto outra seria como realizar uma exploração mais efetiva deste tipo de material. Neste contexto, os biopolímeros aparecem como matérias primas bastante atraentes para substituir os polímeros sintéticos de difícil degradação como o politereftalato de etileno (PET), poli(metacrilato de metila) (PMMA) e o politetrafluoretileno. Estes três polímeros, sem serem estabilizados por outros aditivos, podem levar anos para serem degradados pela exposição à luz solar na presença de oxigênio (FECHINE et al., 2006). Por outro lado, polissacarídeos como celulose ou amido e seus derivados representam uma classe bastante importante destes biopolímeros. Por exemplo, há estudos recentes na literatura que investigam se misturas de plásticos como o polietileno de baixa densidade com amido (EL-REHIM et al., 2004) ou celulose (KACZMAREK et al., 2006), podem torná-lo mais biodegradável. Estes estudos indicam que a presença do amido favorece a biodegradabilidade do material, enquanto a celulose não exibe um comportamento tão sinérgico como o amido.

Os biopolímeros como o amido e celulose são por si só matérias primas biodegradáveis, não tóxicas e facilmente modificáveis (JOBLING, 2004 ; ZHANG, 2001). Como nesta dissertação trabalhou-se com os derivados de celulose, iremos focar a descrição dos aspectos deste último biopolímero.

A celulose é a substância orgânica mais abundante na terra, uma vez que algumas centenas de bilhões de toneladas de celulose são anualmente fotossintetizadas pela fixação de dióxido de carbono na terra e no mar (KOBAYASHI, 2005). Ela é altamente insolúvel em solução aquosa, sendo composta por aproximadamente 10.000 a 15.000 unidades de D-glicose, ligadas entre si através de uma configuração β (1 $\rightarrow$ 4) (KOBAYASHI, 2005).

Figura 1: Estrutura da celulose

A presença dos grupos hidroxila na estrutura da celulose confere à mesma uma importante característica relacionada a sua reatividade. Esses grupos favorecem a ocorrência de várias reações orgânicas como a nitração, acetilação, esterificação, entre outras, permitindo a fácil obtenção de derivados aquo-solúveis de celulose (HEINZE et al., 2001). O trabalho de revisão de HEINZE e LIEBERT, 2001 (HEINZE et al., 2001) relata os novos métodos sintéticos para a funcionalização da celulose produzindo os seus derivados.

Os derivados de celulose possuem propriedades químicas e físicas fortemente influenciadas pelo tipo de substituinte, grau e uniformidade da substituição, entre outros aspectos (HEINZE et al., 2001). É possível produzir os derivados simples como o nitrato, acetato ou hidroxietil celulose e os hidrofobicamente modificados. O campo de aplicação destes polímeros engloba várias áreas industriais como a farmacêutica, cosmética, têxtil, tintas e mineral (HEINZE et al., 2001; WANG et al., 2006; ZHANG, 2001). Alguns exemplos desses derivados e suas características estão descritos a seguir:

a) 2- Hidroxietil Celulose (2- HEC):

É um derivado de celulose, não iônico, que apresenta um esqueleto polimérico hidrofílico. Sua estrutura é solúvel em meio aquoso devido à presença de grupos hidroxietílicos. A síntese da 2-hidroxietil celulose (2-HEC) é feita a partir da celulose, na presença de hidróxido de sódio e óxido de etileno (ZHANG, 2001; HEINZE et al., 2001, ISHIZU, 1991). Este derivado apresenta um vasto campo de aplicação como, por exemplo, pode atuar como agente espessante e estabilizante em formulações das indústrias de alimentos, têxtil, farmacêutica, de papel, entre outras.

Figura 2: Estrutura da 2-Hidroxietil Celulose

b) Hidroxipropil Celulose (HPC):

Este derivado não iônico de celulose pode ser preparado pelo tratamento da celulose com hidróxido de sódio e óxido de propileno a alta pressão e temperatura (FEDDERSEN et al., 1993). Possui as propriedades de modificar a viscosidade, tem boa compatibilidade química e é capaz de formar filmes flexíveis com alta capacidade de cobertura (SANFORD et al., 1983).

Suas características físicas são de um produto granular ou fibroso, de cor branca ou ligeiramente amarelada ou acinzentada. É inodoro, insípido e ligeiramente higroscópico. Seu volume aumenta na água, produzindo soluções coloidais, viscosas e de aspecto límpido a opalescente. É solúvel em etanol.

A HPC é utilizada em várias formulações químicas nas indústrias alimentícias, de tintas, de cosméticos e farmacêuticas, na presença ou não de tensoativos (ZHANG, 2001).

Figura 3: Estrutura da Hidroxipropil Celulose

c) Hidroxipropil metil celulose (HPMC):

A hidroxipropil metil celulose é um polímero derivado de celulose, não iônico e solúvel em água. Como a 2-HEC e a HPC, a HPMC é um éter, obtido pelo tratamento alcalino da celulose, através da reação com cloreto de metila e óxido de propileno. As aplicações industriais da HPMC são semelhantes às da HPC. Um outro tipo de aplicação deste derivado, diferente da HPC, é na indústria farmacêutica como agente retardador da liberação de fármacos, em formulações orais. Esta utilização deve-se à existência de uma grande variedade deste polímero, que se classifica de acordo com a sua viscosidade e a proporção entre os grupos substituintes (grupos metoxila e hidroxipropila) (LOPES et al., 2005). Esse composto é solúvel em água e produz soluções coloidais, viscosas, de aspecto límpido a opalescente. Este derivado é insolúvel em etanol.

Figura 4: Estrutura da Hidroxipropil metil celulose

Nas formulações industriais é comum a utilização dos biopolímeros derivados de celulose agregados com tensoativos e há na literatura recente vários trabalhos publicados que investigam estes sistemas. Citando apenas poucos exemplos de artigos publicados em 2006, temos um que estuda os complexos formados por carboximetil celulose e tensoativos catiônicos, cloreto de alquiltrimetil amônio, para melhorar a condutividade de folhas de papéis para receber coberturas antiestáticas (TIITU et al., 2006). Um segundo trabalho utiliza tensoativos com cargas opostas e agregados de polieletrólitos para formar partículas de gel tensoativo e polieletrólitos bastante estáveis (LAPITSKY et al., 2006). Um terceiro artigo relata a formação de nanopartículas de drogas utilizando o sistema ternário de droga/HPMC e dodecil sulfato de sódio (SDS) (MORIBE et al., 2006). Desta forma, no próximo item, descrevem-se as características básicas dos tensoativos.

2. Tensoativos

Tensoativos são moléculas anfifílicas, ou seja, possuem duas regiões estruturais, uma hidrofílica (ou polar) e outra hidrofóbica (ou apolar) presentes na mesma molécula. Em função da presença de grupos de polaridades distintas, os tensoativos tendem a se distribuir nas interfaces de fases fluidas com diferentes graus de polaridade (óleo/água e água/óleo). A formação de um filme molecular, ordenado nas interfaces, reduz as tensões interfaciais ou superficiais, sendo consequência exclusivamente das propriedades únicas dos tensoativos.

A presença de grupos de diferentes polaridades em uma única molécula pode resultar, também, na autoassociação formando agregados. Dependendo da forma e do número de

agregação, eles podem ser denominados micelas, cristais líquidos ou vesículas (ATTWOOD et al., 1983).

Um tensoativo típico possui a estrutura constituída por uma ou mais cadeias alquílicas ou alquifenílicas, formadas por oito a dezesseis átomos de carbono, e a outra parte, constituída por grupos iônicos ou não-iônicos polares ligados à cadeia carbônica. Dependendo dos grupos polares ou cabeças de grupo, os tensoativos podem ser classificados como: catiônicos, aniônicos, anfóteros ou não-iônicos (ATTWOOD et al., 1983).

Tensoativos catiônicos:

Um tensoativo catiônico possui em geral a fórmula $R_nX^+Y^-$, onde R representa uma ou mais cadeias hidrofóbicas, X é um elemento capaz de formar uma estrutura catiônica e Y é um contra íon. Em princípio, X pode ser N, P, S, As, Te, Sb, Bi e os contra-íons mais comuns são os halogênios (ATTWOOD et al., 1983).

Tensoativos aniônicos:

Dentre os tensoativos aniônicos mais freqüentemente utilizados estão os alquil sulfato de sódio ($ROSO_3^-Na^+$), onde o grupo R representa uma ou mais cadeias hidrofóbicas. O grupo sulfato, OSO_3^- , pode ser substituído por outros ânions, como o sulfonato ou o OPO_3^{2-} e os contra íons mais comuns são os metais alcalinos e alcalinos terrosos (FALBE, 1986).

Tensoativos zwitteriônicos ou anfóteros:

Os zwitteriônicos possuem grupos aniônicos e catiônicos presentes na mesma parte hidrofílica da molécula. Dependendo do pH da solução e da estrutura do detergente, podem prevalecer as espécies aniônica, catiônica ou neutra. Os tipos mais comuns desta classe de tensoativo incluem as N-alquil e C-alquil betaína e sulfataína, como, também, o álcool amino fosfatidil e ácidos (FALBE, 1986).

Tensoativos não-iônicos:

Os tensoativos não-iônicos não possuem cargas elétricas explícitas nas suas cabeças de grupo. São derivados do polioxietileno e polioxipropileno (de compostos como alquil fenol e álcool, ésteres de ácidos graxos, alquilaminas, amidas e mercaptanas) ou polialcoóis, ésteres de carboidratos, amidas de álcoois graxos e óxidos de amidas graxas (FALBE, 1986).

Na Tabela 1, encontram-se exemplos de tensoativos catiônicos, aniônicos, não-iônicos e anfóteros.

Tabela 1: Exemplos de tensoativos.

TIPO	TENSOATIVO	FÓRMULA ESTRUTURAL
CATIÔNICOS	Brometo de hexadeciltrimetil amônio	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$
	Cloreto de dodeciltrimetil amônio	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$
ANIÔNICOS	Dodecilsulfato de sódio	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3^-\text{Na}^+$
	N-dodecilsarcosinato de sódio	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{NCH}_2\text{COO}^-\text{Na}^+ \\ \\ \text{CO}(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3 \end{array}$
NÃO IÔNICOS	Éter hexadecil (20) poli-oxietilênico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{20}\text{OH}$
	Éter dodecil (4) poli-oxietilênico	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4\text{OH}$
ZWITTERIÔNICOS	N-dodecil-N,N-dimetil-betaína	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^-$
	3-(N-dodecil-N,N-dimetilamônio)-propano-1-sulfonato	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^-$

2.1. Obtenção e Aplicações Industriais dos Tensoativos

Os tensoativos constituem uma importante classe de compostos químicos amplamente utilizados em diversos setores. A maior parte dos tensoativos disponíveis comercialmente são sintetizados a partir de derivados de petróleo. (FALBE, 1986; SMITH, 1979). Entretanto, hoje em dia, o elevado índice de preocupação sobre as questões ambientais entre os consumidores, combinado com as novas legislações no controle das quantidades e dos possíveis resíduos químicos que podem ser jogados no meio ambiente, tornam os tensoativos naturais como uma excelente alternativa aos produtos existentes comercialmente. Vários tensoativos naturais são sintetizados por organismos vivos. As plantas podem produzir as saponinas, enquanto microrganismos são capazes de sintetizar desde lipídeos simples (ésteres de ácido carboxílico) até os complexos (ésteres de ácidos graxos contendo fósforo, bases nitrogenadas, e/ou açúcares). O próprio organismo humano produz ácidos biliares (ácido cólico e deoxicólico) que também podem atuar como tensoativos (BOGNOLO, 1999). Outras áreas de pesquisas da atualidade são a síntese de novos tensoativos poliméricos derivados de biopolímeros com o intuito de solubilizar a proteína de membranas que fazem parte de vários processos biológicos como a fotossíntese e a respiração (DUVAL-TERRIE et al., 2003) e a produção e

caracterização de vários tensoativos derivados de açúcares (MOLINA-BOLIVAR et al., 2006; NEIMERT-ANDERSSON et al., 2006; JOHNSON et al., 2004; YOSHIMURA et al., 2005).

De uma forma geral, os tensoativos são adequados para uma ampla gama de aplicações industriais envolvendo a sua capacidade de limpeza, lubrificação, emulsificação, solubilização, umectante, espumante e de dispersão de fases. Assim, a maior utilização dos tensoativos se concentra nas indústrias de produtos de limpeza (sabões e detergentes), de recuperação de petróleo, de cosméticos e produtos de higiene (FALBE, 1986).

No aspecto econômico, os tensoativos aniônicos e, em menor importância, os não-iônicos, se sobressaem devido ao grande volume de aplicação como umectantes, emulsionantes, dispersantes e detergentes nos produtos industriais. Os catiônicos são utilizados em menor escala, mas merecem destaque os sais quaternários de amônio que possuem excelente atividade germicida e são empregados em formulações de desinfetantes e anti-sépticos. Os zwitteriônicos, como a N-dodecil-N,N-dimetil-betaína, apresentam a vantagem de baixo poder de irritação à pele e aos olhos e, por este motivo, são encontrados em formulações de xampus para cabelos e sabonetes para a pele (FALBE, 1986; ATTWOOD et al., 1983).

2.2. Comportamento dos Tensoativos em água

Em concentrações da ordem de 10^{-5} mol/L, os tensoativos iônicos em solução aquosa comportam-se como eletrólitos simples ou como substâncias orgânicas simples, encontrando-se completamente dissociados. Quando se aumenta a concentração do tensoativo, ocorre o fenômeno de adsorção dos monômeros na interface ar-água com as cadeias dos hidrocarbonetos voltadas para fora da solução e os grupos hidrofílicos presentes na interface aquosa (ELWORTHY et al., 1968).

As forças de atração intermoleculares entre uma molécula de água e um grupo apolar são menores do que entre duas moléculas de água. Isso proporciona a diminuição da tensão superficial da água. Aumentando a concentração de tensoativo na solução, ocorre uma saturação na interface água-ar. Os monômeros de tensoativos em solução começam a se agregar em dímeros, trímeros, tetrâmeros. Com o aumento sucessivo de concentração do tensoativo na solução aquosa, finalmente, forma-se a micela, eliminando uma parte do contato água/óleo e diminuindo a energia livre do sistema (ELWORTHY et al., 1968).

Após essa saturação, a adição de novas moléculas de tensoativo tem pouco efeito sobre o valor da tensão superficial, principalmente após atingirem uma certa concentração denominada de concentração micelar crítica (cmc). Os valores da cmc dependem da estrutura

do tensoativo (tamanho da cadeia do hidrocarboneto) e das condições experimentais em estudo tais como a força iônica, presença e tipo dos contra-íons, temperatura, etc (ATTWOOD et al., 1983; ELWORTHY et al., 1968).

A Figura 5 representa esse comportamento.

Figura 5: Formação do agregado micelar (MYERS, 1999).

As formações micelares são acompanhadas por mudanças físico-químicas que podem ser determinadas por técnicas experimentais como medidas de variação da tensão superficial, pressão osmótica, condutividade, limpeza, entre inúmeras outras (ATTWOOD et al., 1983).

O comportamento das diferentes medidas físico-químicas (Figura 6), exibe uma faixa de concentração onde ocorre uma alteração da inclinação inicial das curvas. A mudança abrupta do comportamento das medidas físico-químicas representa a auto-associação das moléculas de tensoativo e determina a formação das micelas. Esse intervalo de concentração de tensoativo, onde ocorrem as mudanças experimentais observadas, denomina-se concentração mínima de tensoativo necessária para a formação das micelas, ou seja, a cmc.

Figura 6: Variação de algumas propriedades físico-químicas: 1) limpeza, 2) pressão osmótica, 3) condutividade equivalente, 4) tensão superficial em função da concentração de tensoativo. A área riscada corresponde a cmc (ATTWOOD et al., 1983).

As forças que controlam a estabilidade, forma e tamanho das micelas dependem de um balanço entre o efeito hidrofóbico e as interações eletrostáticas dos grupos hidrofílicos (BUNTON et al., 1986; HOLMBERG et al., 2002). Em outras palavras, tensoativos não-iônicos e zwitteriônicos possuem, tipicamente, menores valores de cmc que tensoativos iônicos similares, como por exemplo, o éter de polioxietileno dodecílico e a N-dodecil-N,N-dimetilamônio propanosulfonato possuem respectivamente valores de cmc de $8,7 \times 10^{-5}$ e $1,2 \times 10^{-3}$ mol/L comparados ao tensoativo aniônico dodecilsulfato de sódio, cuja cmc é de $8,0 \times 10^{-3}$ mol/L. Isso ocorre porque não há repulsão Coulômbica formal entre os grupos cabeça (BUNTON et al., 1986; HOLMBERG et al., 2002).

Tensoativos iônicos que possuem contra-íons divalentes, têm menores valores de cmc dos que possuem contra-íons univalentes porque a ligação de íons divalentes leva ao decréscimo da entropia (BUNTON et al., 1986; HOLMBERG et al., 2002). Com relação ao comprimento da cauda hidrofóbica, ocorre uma redução no valor da cmc e a micela cresce em tamanho com o aumento do comprimento da cadeia hidrocarbônica. Esses efeitos são mais acentuados em sistemas formados por tensoativos iônicos (HOLMBERG et al., 2002). Resumindo, a micelização é um processo cooperativo, resultado da insolubilidade das cadeias de hidrocarboneto em água, da natureza do grupo polar, da carga total do tensoativo, do contra-íon e do tipo e concentração do eletrólito adicionado. A temperatura, pressão e adição de solubilizantes também são importantes fatores que contribuem neste processo.

O modelo clássico de uma micela é descrito como um agregado aproximadamente esférico com um raio médio de 12 a 30 Å, dependendo da cadeia de hidrocarboneto que a formou e pode conter de 50 a 200 monômeros (número médio de monômeros do tensoativo existentes em uma micela) (BUNTON et al., 1986). Em uma solução aquosa, os grupos hidrofóbicos do tensoativo compõem o miolo micelar, e os grupos hidrofílicos, a superfície, voltados para a água (ATTWOOD et al., 1983).

Figura 7: Representação de uma micela de um tensoativo iônico (ATTWOOD et al., 1983).

O miolo é envolvido pela camada de Stern que contém os grupos iônicos e também 50 a 80 % dos contra íons, conferindo à micela uma carga residual. A camada de Stern é envolvida por uma dupla camada elétrica difusa, denominada de dupla camada de Gouy-Chapman, que contém o restante dos contra-íons solvatados. Os contra-íons contidos nesta e na camada de Stern podem trocar de posição com os íons da solução, pois ambos se encontram em equilíbrio (ATTWOOD et al., 1983).

3. Agregados Tensoativos-Polímeros

A interação entre tensoativos e macromoléculas tem sido objeto de estudo desde o início de 1950. Inicialmente, o sistema tensoativo/proteína foi investigado pela sua importância biológica. Depois, com o aparecimento dos polímeros sintéticos bem definidos e caracterizados, as investigações foram estendidas para a interação polímero/tensoativo (MÉSZÁROS et al, 2005). A crescente importância das misturas polímero-tensoativo em uma

grande variedade de aplicações (farmacêutica, tintas, recuperação de óleos, etc) tem impulsionado as atividades de pesquisa nesta área. Um exemplo típico é a mistura de etil(hidroxietil) celulose (EHEC) e o tensoativo aniônico dodecil sulfato de sódio (SDS). Na presença de quantidades moderadas de detergente e regime de concentração semidiluída de polímero, o sistema forma um hidrogel transparente e termoreversível em temperaturas elevadas. Diversas propriedades físico-químicas deste sistema foram estudadas através de inúmeras técnicas como medidas de viscosidade (KJØNIKSEN et al., 1998; LUND et al., 2001), auto-difusão por RMN (NILSSON et al., 2000), fluorescência (NILSSON et al., 1998; EVERTSSON et al., 1997), calorimetria (WANG et al., 1995), espalhamento estático e dinâmico de luz (KJØNIKSEN et al., 1998), condutividade elétrica e supressão da fluorescência resolvida no tempo (ZANA et al., 1992; KAMENKA et al., 1994). Determinou-se que o processo de gelificação é governado por uma relação delicada entre propriedades associativas e de expansão do sistema. A forte interação entre EHEC e um tensoativo iônico aumenta a repulsão eletrostática entre as cadeias do polímero, provocando uma inchação do esqueleto polimérico, enquanto que as interações hidrofóbicas (que promovem a conectividade da rede do polímero) aumentam conforme a temperatura se eleva. Em condições ótimas de temperatura, composição de polímero e tensoativo, o sistema pode formar um hidrogel físico. Esta formação de gel é governada por diversos fatores como a amostra de EHEC, concentração do polímero, tipo e quantidade do tensoativo adicionado, salinidade presente ou não e temperatura. Pode-se fazer um ajuste fino da temperatura de formação do gel, alterando-se um ou mais dos fatores mencionados. Alguns destes sistemas são caracterizados por temperaturas de formação de gel próxima a temperatura do corpo humano (37 °C) (BU et al., 2004).

Este tipo de hidrogel termoreversível é freqüentemente considerado para aplicações específicas de carregadores de drogas (JEONG et al., 1999), uma vez que podem ser injetados como uma solução fluida (sol) à temperatura ambiente e, após injeção sob a pele, o sol torna-se um gel na temperatura do corpo humano. A liberação da droga macromolecular da matriz do hidrogel será governada pela fração de volume do poro, o tamanho deste poro e suas interconexões, o tamanho da molécula considerada como droga e o tipo e forças de interações da droga com a cadeia matriz que forma a rede do hidrogel. Ao planejar uma rede de hidrogel para a liberação controlada de drogas é importante coincidir a porosidade da matriz de gel com o tamanho específico da molécula droga que será liberada (JEONG et al., 2002). Variações nas características morfológicas desta matriz de gel provocarão mudanças nos segmentos poliméricos e a velocidade de liberação pode ser controlada (BU et al., 2004).

Este exemplo mostra a importância do sistema polímero-tensoativo, porém, ainda existe muito campo para a investigação com outros sistemas físico-químicos semelhantes, como outros derivados aquo-solúveis de celulose como a hidroxipropil celulose ou derivados do amido em conjunto com detergentes catiônicos, aniônicos e zwitteriônicos. É interessante notar que na literatura, a interação entre um polímero não iônico solúvel em água e detergentes catiônicos é extremamente fraca, de forma contrária ao que acontece com detergentes aniônicos (GODDARD, 1993; ATTWOOD et al., 1983). Nos casos onde a diferença entre a cmc (concentração micelar crítica) e a cac (concentração de agregação crítica, onde ocorre o início da interação entre os monômeros de tensoativo e o esqueleto polimérico) é pequena, permanece a incerteza se existe uma complexação entre o polímero e o tensoativo. Um exemplo clássico é o par hidroxietil celulose (HEC) com SDS, onde se encontram na literatura estudos que indicam há a interação e outros que apontam que não há interação alguma (SJÖSTRÖM et al., 2001). SJÖSTRÖM e colaboradores (2001) afirmam que o EHEC, devido aos substituintes etila presentes no seu esqueleto, associa-se com haletos de alquiltrimetil amônio. Porém, a HEC não se associa a esses detergentes catiônicos. Estes resultados indicam que é necessária ainda uma investigação mais cuidadosa de cada par de biopolímero-tensoativo para obter uma melhor compreensão dos fenômenos que regem este tipo de associação.

3.1. Técnicas utilizadas para determinação de alguns parâmetros físico-químicos envolvendo os agregados tensoativos-polímeros.

A literatura fornece uma vasta quantidade de estudos relacionados com a interação entre biopolímeros e tensoativos, através de uma grande variedade de técnicas experimentais. Restringiremos nossa descrição às técnicas utilizadas nesta Dissertação de Mestrado.

3.1.1. Condutividade e grau de dissociação micelar

Medidas de condutividade envolvem medidas de transporte de eletricidade através da solução. A extensão do fluxo de corrente elétrica de uma solução eletrolítica depende da voltagem aplicada, do número, carga e mobilidade dos íons presentes na solução. O número de íons presentes se relaciona com a concentração, enquanto que a mobilidade depende da natureza geométrica dos íons, sua solvatação, viscosidade do solvente e temperatura (Shedlovsky et al., 1971).

Na literatura, sabe-se que a curva da condutividade em função da concentração de detergente em solução aquosa apresenta uma única quebra quando é atingida a cmc, ou seja, os monômeros agregam-se formando micelas (ATTWOOD et al., 1983). Na presença de uma concentração fixa de polímero e concentração variável de tensoativo, dependendo do par polímero-tensoativo, a curva de condutividade se desvia da única quebra. Isto é devido ao início de uma interação entre os monômeros do tensoativo que se ligam cooperativamente ao esqueleto polimérico, sendo esta concentração de detergente denominada de concentração de agregação crítica (cac) (GODDARD, 1993; ZANETTE et al., 2002). Aumentando-se a concentração de detergente, há um ponto onde ocorre a saturação do esqueleto polimérico, normalmente, coincidindo com a cmc do tensoativo puro.

*Figura 8: Esquema do gráfico esperado da condutividade em função da concentração:
(a) tensoativo puro; (b) polímero e tensoativo.*

Através do mesmo gráfico, há ainda, a possibilidade de calcular outro parâmetro, denominado grau de dissociação micelar. Para soluções de micelas puras, o grau de dissociação micelar, α , indica a fração dos contra-íons que se encontram dissociados das micelas. Neste caso, através de medidas de condutividade elétrica, pode-se utilizar o método de FRAHM (FRAHM et al., 1980) para determinar o grau de dissociação micelar, α , considerando a razão entre os coeficientes angulares antes e depois da cmc:

$$\alpha = \frac{C_2}{C_1} \quad [Eq. 1]$$

Onde: C_1 = coeficiente angular da reta obtida por condutividade antes da cmc e

C_2 = coeficiente angular da reta obtida por condutividade depois da cmc.

Na presença de polímero, pode-se adaptar o método de FRAHM, considerando os coeficientes angulares das retas antes e após a cac (DAL BO et al., 2005; WINNIK et al., 1987), obtendo-se o α_1 . É possível, também, considerar os coeficientes das retas antes e após a cmc, obtendo-se um segundo valor de grau de dissociação micelar, α_2 , considerando-se a formação de micelas puras co-existindo com a presença de agregados polímeros-tensoativos.

3.1.2. Medidas de Viscosidade

a) Definição de viscosidade

A viscosidade dos líquidos está relacionada ao movimento molecular. Para que uma molécula se desloque num líquido, deve adquirir pelo menos uma certa energia mínima (E_a) a fim de escapar das moléculas vizinhas. A probabilidade de uma molécula ter uma energia pelo menos igual a E_a é proporcional a $e^{E_a/RT}$. Assim, a mobilidade das moléculas no líquido obedece a uma relação do mesmo tipo frente à temperatura. Como a viscosidade, η , é inversamente proporcional à mobilidade das partículas, temos:

$$\eta \propto e^{E_a/RT} \quad [Eq. 2]$$

Esta expressão mostra que a viscosidade diminui com a elevação da temperatura (ATKINS, 1997).

Para demonstrar o efeito da viscosidade, NEWTON utilizou o modelo de duas placas de áreas A , separadas por uma distância h , movimentadas através da aplicação de uma força F , como mostra a Figura 9. De acordo com esse modelo, a força requerida por unidade de área (F/A) para manter uma diferença de velocidade entre as placas (dv/dx) é diretamente proporcional ao gradiente de velocidade através do líquido. Assim, o coeficiente de proporcionalidade é igual à viscosidade (η). A força por unidade de área é conhecida como

tensão de cisalhamento (σ) e o gradiente de velocidade é conhecido como taxa de cisalhamento (γ) (Barnes et al., 1989).

Figura 9: Parte do líquido movendo com taxa de cisalhamento (γ) sob uma tensão de cisalhamento (σ) aplicada (BARNES et al., 1989).

Através do modelo são definidas as equações:

$$\frac{F}{A} = \eta \frac{dv}{dx} \quad [Eq. 3]$$

Substituindo (F/A) por (σ) e (dv/dx) por (γ), tem-se a equação de Newton para a viscosidade de um fluido.

$$\eta = \frac{\sigma}{\gamma} \quad [Eq. 4]$$

b) Classificação reológica dos fluidos

De acordo com a reação que os fluidos apresentam após ocorrer a tensão de cisalhamento, podem-se classificar os fluidos em newtonianos e não-newtonianos.

i) Fluidos newtonianos

Esses tipos de fluidos apresentam uma relação linear entre a taxa e a tensão de cisalhamento, como mostra a equação de Newton (equação 4), ou seja, a viscosidade mantém-

se constante com a variação na taxa de cisalhamento. Como exemplos de fluidos newtonianos, podem-se citar os óleos e soluções de polímeros (FERREIRA et al., 2005).

ii) Fluidos não-newtonianos

Os fluidos não-newtonianos não apresentam uma relação linear entre a tensão e a taxa de cisalhamento. Os valores da viscosidade mudam com a variação nos valores da taxa de cisalhamento. Esses valores de viscosidade são considerados como viscosidade aparente, podendo aumentar ou diminuir, de acordo com as características de cada fluido.

Figura 10: Classificação do comportamento reológico.

Em alguns fluidos, os valores de viscosidade diminuem com o aumento da taxa de cisalhamento; nesse caso, diz-se que o material possui comportamento pseudoplástico, por exemplo, alguns tipos de emulsões. Quando o contrário acontece, ou seja, a viscosidade aumenta com aumento da taxa de cisalhamento, diz-se que o material possui comportamento dilatante, exemplo, suspensões com alta percentagem de sólido (FERREIRA et al., 2005).

Alguns fluidos não-newtonianos necessitam de uma tensão finita conhecida como tensão de escoamento para que ocorra movimento das partículas. Esse comportamento é característico de suspensões pseudo-homogêneas de partículas finas ou ultrafinas. O valor da tensão de escoamento denota a transição entre o comportamento de um sólido e um líquido. Uma das principais aplicações desse parâmetro tem sido no projeto e monitoramento do transporte de suspensões através de bombeamento, onde se deseja um valor da tensão de

escoamento que possibilite o transporte de suspensões sem a ocorrência de sedimentação de partículas (FERREIRA et al., 2005).

c) Caracterização da viscosidade

Diversos métodos existem para quantificar a viscosidade da solução, ou mais especificamente, a capacidade do soluto aumentar a viscosidade do solvente. Considera-se η_0 a viscosidade do solvente puro e o η a viscosidade de uma solução usando esse solvente. Dependendo do método, temos os vários termos descritos na Tabela 2.

Tabela 2: Símbolos, nomes comuns e da IUPAC, valores limites para diversas fórmulas matemáticas para determinar a viscosidade.

Fórmula Funcional	Símbolo	Nome Comum	Nome IUPAC	$\lim_{c \rightarrow 0}$
-	η	Viscosidade	-	η_0
η/η_0	η_r	Viscosidade Relativa	Relação de viscosidade	1
$\eta/\eta_0 - 1$	η_{sp}	Viscosidade Específica	-	0
$(\eta/\eta_0 - 1)/c$	η_{red}	Viscosidade Reduzida	-	$[\eta]$
$\lim_{c \rightarrow 0} \eta_{red}$	$[\eta]$	Viscosidade Intrínseca	Viscosidade Limite	-
η_{red}/c	$\eta_{sp,red}$	Viscosidade específica reduzida	-	-
$\ln(\eta_r)/c$	$\eta_{iner.}$	Viscosidade inerente	Número de viscosidade logarítmica	-

A viscosidade relativa ou razão da viscosidade é a relação entre os tempos de escoamento do solvente puro (como, por exemplo, a água) e da solução diluída. A viscosidade inerente ou número da viscosidade logarítmica é a razão entre o logaritmo natural da viscosidade relativa e a concentração em massa da solução. A viscosidade reduzida é a razão entre a viscosidade relativa menos uma unidade e a concentração em massa da solução. A viscosidade intrínseca ou número de viscosidade limite é o valor limite da viscosidade reduzida ou da viscosidade inerente, considerando-se um limite infinito de diluição da solução (HIEMENZ, 1986).

Alguns desses termos são aplicados para determinar a viscosidade de soluções poliméricas. O gráfico da Figura 11 representa as relações de determinadas medidas de viscosidade em função da concentração de uma solução de polímero.

Figura 11: Representação da relação entre viscosidade específica reduzida e viscosidade inerente com a viscosidade intrínseca de uma solução polimérica.

A viscosidade intrínseca de uma solução polimérica relaciona-se com a massa molar viscosimétrica média, $\bar{M}_v$, através da equação de Mark-Houwink aplicada a um polímero não fracionado:

$$[\eta] = K (\bar{M}_v)^a \quad [Eq.5.]$$

onde: K e “a” são constantes que dependem do polímero, do solvente e da temperatura.

Existem diversos tipos de equipamentos para determinar a viscosidade de uma solução ou de compostos químicos, alguns exemplos estão descritos a seguir:

- Reômetro capilar: realizam medidas de viscosidade intrínseca como a de resinas de poli(tereftalato de etileno).
- Viscosímetro rotacional de cilindro concêntrico: fornece parâmetros reológicos de suspensões de minerais (KLEIN et al., 1995).

➤ Viscosímetro de Ostwald: determina o coeficiente de viscosidade relativa a partir de uma substância padrão (HIEMENZ, 1986) e foi o equipamento utilizado neste trabalho.

Nesta Dissertação, empregou-se o viscosímetro de Ostwald. Ele é constituído por um tubo de diâmetro apropriado e regular, conectados a bojos estrategicamente arranjados para facilitar a medida do tempo decorrido para o escoamento de um volume preciso do fluido, conforme ilustra a Figura 12.

Figura 12 - Viscosímetro de Ostwald.

Para a realização de medidas de viscosidade relativa com esse equipamento são necessários dois tipos de fluidos com viscosidades diferentes. Essa medida será a relação entre o fluido 2 (uma solução de algum composto químico) em relação ao fluido 1 (solvente da solução), e é dada por :

$$\eta_{2,1} = \frac{\rho_2 t_2}{\rho_1 t_1} \quad [Eq. 5]$$

Onde:

- ρ é a densidade do fluido;
- t é o tempo de escoamento do fluido entre os pontos A e B (Figura 12);

- $\eta_{2,1} = \eta_2 / \eta_1$ é a viscosidade relativa do fluido “2” em relação ao fluido “1”.

d) Aplicações de Medidas de Viscosidade

O estudo da viscosidade é de grande interesse na fabricação e aplicação de materiais plásticos, lubrificantes, tintas, revestimentos, alimentos, produtos farmacêuticos, cosméticos, no transporte de fluidos e comportamento de polímeros em geral. No caso de soluções poliméricas, a viscosidade depende da concentração e tamanho (massa molecular) do polímero dissolvido.

Na determinação da relação de viscosidade em função da concentração da solução em sistemas poliméricos com tensoativos, muitos artigos apresentam esses estudos como valores de viscosidade específica reduzida, fornecendo um comparativo da solução polimérica pura com a adição do tensoativo (MYA et al., 2000; GUILLEMET et al., 1995). Outra forma de estudo é a determinação somente da viscosidade relativa de soluções (polímero/tensoativo) com diferentes concentrações. Com os resultados obtidos estipula-se a variação de viscosidade desse sistema.

A determinação da viscosidade pode servir de indicativo sobre como ocorrem as interações entre as cadeias poliméricas, principalmente quando um dos polímeros possui cargas (sulfato de poliestireno) e o outro é neutro (polivinilpirrolidona) (GARCÍA et al., 1997). Quando há misturas de iguais proporções em massa de ambos os polímeros em solução aquosa, observa-se que não ocorre interação entre os polímeros, devido à diminuição da viscosidade. Quando a proporção em massa do polímero neutro é maior em solução, o polímero carregado participa do sistema como uma solução aquosa onde ocorrerá a solubilização do polímero neutro; aumentando-se a compatibilidade e a viscosidade da mistura (GARCÍA et al., 1997).

3.1.3. Espectroscopia de Fluorescência

Uma molécula ao absorver radiação eletromagnética produz a excitação eletrônica indo do estado quântico molecular de mais baixa energia para um de mais alta. Esta molécula torna-se energeticamente instável com relação ao estado fundamental. Se a molécula não se rearranjar ou fragmentar por processos químicos, ela buscará perder esta energia de excitação para retornar ao estado fundamental por processos físicos. Na realidade, existem vários diferentes caminhos possíveis para retornar ao estado fundamental. Os processos mais favorecidos dependem do tipo de molécula e da natureza dos estados excitados envolvidos.

Esses caminhos são caracterizados por velocidades muito rápidas, e são comumente classificados em três categorias principais (GILBERT et al., 1991):

- *Processos não-radiativos*: onde os elétrons inicialmente em estados excitados são transferidos a outros de menor energia, sem que haja emissão de radiação eletromagnética, mas há liberação de calor para o meio. Apesar de todas as transições que não geram emissão de luz serem não-radiativas, incluindo a perda de energia por interações particulares com o solvente, o termo não-radiativo é usado preferencialmente para indicar processos intramoleculares. Esses processos são subdivididos de acordo com a multiplicidade do spin dos estados participantes em:
 - Conversão interna (CI): envolve a transferência de elétrons entre estados eletrônicos de mesma multiplicidade de spin;
 - Cruzamento entre sistemas (ISC): envolve a transferência de elétrons entre estados de diferentes multiplicidades de spin.
- *Processos radiativos*: envolvem o retorno para o estado fundamental por emissão do excedente de energia sob a forma de radiação eletromagnética pela molécula excitada e
- *Processos de supressão*, onde a energia é transferida a outra espécie (acceptor) (GILBERT et al., 1991).

Os processos radiativos são geralmente classificados como fenômenos de luminescência, que ocorrem a partir de estados eletronicamente excitados (LAKOWICZ, 1999). A luminescência é formalmente dividida em duas categorias: fluorescência e fosforescência, dependendo da natureza do estado excitado. Em estados excitados singlete, o elétron que foi excitado, preserva a multiplicidade que tinha quando no estado fundamental. Assim, seu retorno ao estado fundamental tende a ocorrer rapidamente pela emissão de um fóton. Esse processo é chamado de fluorescência. A velocidade de fluorescência é tipicamente da ordem de 10^8 s^{-1} , com tempo de vida da ordem de $1\text{-}10^2 \text{ ns}$ (LAKOWICZ, 1999).

Já a fosforescência é a emissão da luz a partir de estados triplete excitados, onde o elétron no estado excitado tem o mesmo spin do elétron remanescente no estado fundamental. Isto leva a transições com velocidades lentas ($10^3 \text{ a } 10^0 \text{ s}^{-1}$), com tempos de vida que podem variar de milissegundos a segundos (LAKOWICZ, 1999).

É importante ressaltar que tanto a fluorescência quanto a fosforescência (levando-se em conta que o povoamento dos estados triplete ocorre pelo ISC a partir do estado S_1) ocorrem usualmente a partir do estado S_1 . Isso porque a desativação de estados singlete superiores (S_2 , S_3 , etc), até S_1 ocorre usualmente por via não-radiativa (conversão interna) e é extremamente rápida (LAKOWICZ, 1999).

Com o auxílio do diagrama de Jablonski, pode ser visualizado e entendido o comportamento de um tipo de molécula no processo de absorção e emissão de luz.

Figura 13: Diagrama de Jablonski (GILBERT et al., 1991).

As propriedades fotofísicas de compostos fluorescentes podem ser utilizadas para estudo de microambientes desde que as moléculas usadas como sondas preencham os seguintes requisitos:

- A sensibilidade da sonda à propriedade que está sendo medida (por exemplo: polaridade, microviscosidade) deve ser bem caracterizada em solução homogênea para facilitar a interpretação dos resultados em meios restritos e organizados, como as micelas. Idealmente, a mudança medida deve ser apenas dependente da propriedade em estudo e não ser influenciada por efeitos adicionais. Exemplificando, no caso de sondas de polaridade, nenhuma interação específica sonda-solvente deve ocorrer;
- A característica da sonda que se altera deve ser facilmente medida. No caso de sondas fluorescentes, seu tempo de vida, rendimento quântico de emissão ou posição do máximo de emissão devem mudar em meios de polaridades distintas e

- c) A sonda deve ser quimicamente estável durante a realização da medida fotofísica (BOHNE et al., 1991).

Uma sonda com propriedades fotofísicas dependentes da polaridade do meio onde se encontra é o pireno. Ele vem sendo usado com sucesso para determinar a polaridade e microviscosidade em uma grande variedade de meios confinados (BOHNE et al., 1991). A estrutura fina vibrônica da emissão do pireno na forma monomérica exibe uma forte dependência com a polaridade do solvente (DONG et al., 1982; KALYANASUNDARAM et al., 1977). Em meio polar a banda 0-0 é aumentada por um mecanismo que envolve o acoplamento vibrônico semelhante ao efeito Ham no espectro de absorção do benzeno (KOYANAGI, 1968). Esta dependência da emissão do pireno em relação ao solvente é expressa como uma mudança bem definida na razão entre a primeira (0-0) e a terceira banda (razão I₁/I₃). Este fenômeno está relacionado com a simetria e substituições assimétricas nos anéis aromáticos do pireno diminuem a utilidade deste método (BOHNE et al., 1991).

A Figura 14 mostra o espectro de emissão do pireno em diferentes solventes (KALYANASUNDARAM et al., 1977). A razão I₁/I₃ varia de 0,5 em solventes não polares a 1,87 em água. Excelente concordância foi obtida para valores determinados por diferentes grupos de pesquisa e as diferenças relatadas são normalmente menores do que 10% (DONG et al., 1982). A razão I₁/I₃ pode ser extremamente alterada se o espectro de emissão for determinado com uma resolução baixa. Por este motivo, recomenda-se uma comparação desta razão com valores conhecidos da literatura. Uma outra opção é utilizar uma escala I₁/I₃ auto-calibrada para pireno em solventes de diferentes polaridades (BOHNE et al., 1991).

A sensibilidade do espectro de emissão vibrônico do pireno foi inicialmente usada para determinar a polaridade de micelas (KALYANASUNDARAM et al., 1977). A razão I₁/I₃ do pireno em micelas de dodecil sulfato de sódio (SDS) é 1,11; um valor próximo ao encontrado em álcoois, mostrando que o pireno se localiza em um microambiente menos polar do que a água, o solvente do seio da solução, mas mais polar do que hidrocarbonetos típicos. Esta escala I₁/I₃ também foi aplicada para testar a polaridade de vários outros meios confinados como vesículas (lipossomos), ciclodextrinas (KALYANASUNDARAM, 1987) e zeólitas (LIU et al., 1989).

Outra característica do pireno é a formação de excímero dependendo de sua concentração e/ou localização na solução (MIGUEL, 2001). O excímero consiste de um complexo contendo duas moléculas de pireno. Uma delas no seu primeiro estado

eletronicamente excitado e a segunda no estado fundamental. Sua formação pode ser representada como:

O excímero é uma nova entidade eletronicamente excitada, possuindo suas próprias estruturas eletrônica e geométrica, níveis de energia vibracional e rotacional e sua própria reatividade química. No processo radioativo, a ausência de uma ligação no estado fundamental faz com que a emissão do excímero provoque a dissociação do complexo:

onde: $h\nu_e$ é a emissão do excímero (GILBERT et al., 1991).

Figura 14: Espectro de fluorescência do pireno em: (A) metanol, (B) hexadecano e (C) escala I_1/I_3 para o pireno em solventes homogêneos, micelas e zeólitas (BOHNE et al., 1991).

Em soluções aquosas, com concentração de tensoativo abaixo da cmc e pireno em concentração da ordem de micromol/L, há a formação do excímero, cuja banda de emissão é observada de 450 a 600 nm, devido ao ambiente fornecido pela alta constante dielétrica da

água ser pouco favorável para a sua solubilização. Aumentando-se a concentração do tensoativo e ocorrendo a formação de micelas, verifica-se nitidamente o desaparecimento da banda do excímero e aumento da intensidade da banda do monômero do pireno. Portanto, quer seja através de um gráfico de I_1/I_3 ou I_{exc}/I_{mon} em função da concentração do tensoativo, é possível determinar quando ocorre o processo de micelização. Na presença de uma concentração fixa de polímero e variável de detergente, este método pode tornar-se mais sensível para a determinação da cac e cmc destes sistemas, do que medidas de tensão superficial ou condutométricas (SILVÉRIO et al., 2004).

II. OBJETIVOS

II. Objetivos

O objetivo desta Dissertação de Mestrado foi estudar a interação entre diversos derivados aquo-solúveis de celulose (2-hidroxietil celulose, 2-HEC; hidroxipropil celulose, HPC e hidroxipropil metil celulose, HPMC) com detergentes catiônicos (cloreto de benzil-hexadecildimetilamônio, CBz; cloreto de fenil-hexadecildimetilamônio, Fenil e cloreto de 2-feniletil-hexadecildimetilamônio, 2-Feniletil), utilizando as técnicas de condutividade, fluorescência estática e medidas de viscosidade. Através dessas técnicas foram determinados o grau de dissociação micelar (α), a concentração de agregação crítica (cac), a concentração micelar crítica (cmc) e a viscosidade relativa de pares formados pelo biopolímero e o tensoativo.

Foi realizada também, uma investigação do efeito do pH sobre soluções aquosas do tensoativo zwitteriônico cocoamidopropil betaína, (CAPB), determinando-se a concentração micelar crítica (cmc) em função da variação do pH. Este estudo teve como objetivo a caracterização físico-química do CAPB, visando futuras investigações sobre a interação deste tensoativo com os biopolímeros derivados aquo-solúveis de celulose.

III. PARTE EXPERIMENTAL

III. Parte Experimental

1. Materiais

1.1. Derivados de celulose:

- 2-Hidroxietil celulose (Aldrich, M_v média *ca.* 90.000. Grau de substituição 1,5. Substituição molar 2,5. Viscosidade de uma solução 5 % (p/p) em água a 25 °C, determinada pelo viscosímetro Brookfield, “spindle” 1, 30 rpm, é 75 a 150 cps);
- Hidroxipropil celulose (Aldrich, M_w média *ca.* 80.000; M_n médio *ca.* 10.000. Viscosidade de uma solução 10 % (p/p) em água a 25 °C, determinada pelo viscosímetro Brookfield, “spindle” 2, 60 rpm, é 150 a 700 cps) e
- Hidroxipropil metil celulose (Aldrich, M_n médio *ca.* 86.000, *ca.* 29 % metóxi e 5 % de óxido de propileno. Viscosidade de uma solução 2 % (p/p) em água a 20 °C de 4.000 cps. Grau de substituição do metóxi de 1,8 a 2,0. Substituição molar do óxido de propileno de 0,2 a 0,3).

1.2. Tensoativos:

- Cloreto de fenil-hexadecildimetilamônio (Fenil)
- Cloreto de benzil-hexadecildimetilamônio (CBz)
- Cloreto de 2-feniletil-hexadecildimetilamônio (2-Feniletil)
- Coco amido propil betaína (CAPB).

Os tensoativos catiônicos e o zwitteriônico foram amostras gentilmente cedidas pelo laboratório do Prof. Dr. Omar A. El Seoud – IQ-USP e da Clariant S.A., respectivamente.

1.3. Outros reagentes:

Pireno (Aldrich, 98 %), acetona (Mallinckrodt, P.A.), etanol e metanol (Synth, P.A.) e água ultrapura obtida pelo sistema Milli-Q.

A síntese dos tensoativos catiônicos encontra-se descrita em OKANO e colaboradores, 1997. Os tensoativos catiônicos e o zwitteriônico foram recristalizados de acetona e álcool etílico respectivamente, e tiveram o seu ponto de fusão determinado.

O pireno foi recristalizado de etanol e seu ponto de fusão foi registrado. Todos os derivados de celulose e solventes foram utilizados sem purificação prévia.

2. Estrutura dos reagentes

Figura 15: Estrutura química do cloreto de fenil-hexadecildimetilamônio (Fenil)

Figura 16: Estrutura química do cloreto de benzil-hexadecildimetilamônio (CBz)

Figura 17: Estrutura química do cloreto de 2-feniletil-hexadecildimetilamônio (2-Feniletil)

Figura 18: Estrutura química da coco amido propil betaína (CAPB)

3. Equipamentos

- As medidas de ponto de fusão foram obtidas por medidor de ponto de fusão modelo 340S.13 da Quimis.
- As medidas de viscosidade foram obtidas através de um viscosímetro de Ostwald (gentilmente emprestado pelo Laboratório da Profa. Dra. Maria Elisabete Darbello Zaniquelli – FFCLRP – USP).
- Os experimentos de condutividade foram realizados através de condutivímetro Digimed DM-31 com sensor analítico e eletrodo DMC-0,10, cuja constante de cela $K = 1 \text{ cm}^{-1}$ da Digimed.
- Os espectros de emissão de fluorescência foram feitos por um espectrofluorímetro modelo F-4500 da Hitachi.

- As medidas com variação de pH foram monitoradas através de um pHmetro digital e eletrodo de pH/mV da Digimed.

4. Métodos

4.1. Preparo de soluções

a) Experimentos de viscosidade e condutividade:

As soluções aquosas (sistema Milli-Q) dos derivados aquo-solúveis de celulose foram preparadas em concentração de 0,5 % em massa, pesando-se o soluto e após a diluição, permanecendo em agitação por aproximadamente 4 horas, para garantir a completa solubilização dos biopolímeros. A única exceção foi a solução contendo hidroxipropil metil celulose, que permaneceu por 24 horas, pois apresentava uma difícil solubilização. A partir desta solução de 0,5 % (m/m) dos biopolímeros, preparou-se uma solução mais concentrada do tensoativo em estudo de 5 mmol/L. A combinação das duas soluções acima forneceu soluções contendo a quantidade fixa de 0,5 % (m/m) do derivado aquo-solúvel de celulose e concentração variável de detergentes. Tais soluções foram utilizadas nos experimentos de condutividade e de viscosidade.

b) Experimento de fluorescência:

Inicialmente, foi preparada uma solução estoque de pireno em metanol (2 mmol/L). Alíquotas desta solução estoque foram adicionadas nas soluções de 0,5 % (m/m) de biopolímero e concentração variável de detergente para fornecer uma concentração final de pireno de 5 μ mol/L. Soluções de 0,5 % (m/m) de derivado aquo-solúvel de celulose e concentração variável de tensoativo e 5 μ mol/L de pireno tiveram seus espectros de emissão de fluorescência registrados.

4.2. Medidas experimentais

a) Viscosidade:

Verificou-se a viscosidade das soluções medindo-se o tempo necessário para o escoamento do fluido pelo viscosímetro de Ostwald. Devido ao tamanho do viscosímetro utilizado, não foi encontrada nenhuma cuba suficientemente grande para termostatizar a

temperatura de toda a solução. Desta forma, a determinação da viscosidade das soluções foram feitas na temperatura de 25 °C.

b) Condutividade:

Iniciou-se a medida de condutividade de uma solução 0,5 % (m/m) de biopolímero. Adicionaram-se alíquotas da solução estoque mais concentrada de detergente em 0,5 % (m/m) de derivado aquo-solúvel de celulose para fornecer concentrações mais diluídas de tensoativos. A condutividade específica da solução foi anotada para cada adição da solução contendo tensoativo e concentração fixa de biopolímero.

c) Fluorescência:

O espectro de emissão de fluorescência de 5 $\mu\text{mol/L}$ de pireno em soluções contendo a concentração fixa de 0,5 % (m/m) de derivado aquo-solúvel de celulose e concentração variável de detergente foi registrado na faixa de comprimento de onda de 350 a 650 nm, excitando-se o sistema em 337 nm, empregando-se aberturas de fendas de excitação e emissão de, respectivamente, 2,5 e 5 nm. A partir destes espectros foram construídas curvas da razão da intensidade da banda do excímero (I_{exc}), investigada no comprimento de onda de 460 nm, e do monômero (I_{mon}), fixada em 373 nm, em função do log da concentração do tensoativo. Também foram analisadas as curvas da razão da intensidade de fluorescência da banda I ($I_1 = I_{\text{mon}}$) e da banda III (I_3) (observada em 384 nm) em função do log da concentração do detergente.

Todas as medidas experimentais foram feitas a 30 °C (exceto as de viscosidade) e procurou-se manter as soluções protegidas da luz.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

IV. Resultados e Discussões

1. Medidas de ponto de fusão:

Os detergentes e o pireno após o procedimento de recristalização apresentaram os pontos de fusão descritos na Tabela 3.

Tabela 3: Temperaturas de ponto de fusão (PF) (°C) dos reagentes.

Reagente	PF experimental (°C)	PF literatura (°C)
Fenil	127-129	128-130 ^(b)
CBz	60-61	59 ^(a)
2-Feniletil	114-116	115-117 ^(b)
CAPB	90-100	-
Pireno	151,0 - 152,5	151,2 ^(c)

(a) THE MERK INDEX, 2000 (b) OKANO et al., 1997 (c) HANDBOOK CRC, 1998

O objetivo desta Dissertação de Mestrado foi o estudo da interação entre derivados aquo-solúveis de celulose e tensoativos catiônicos com estrutura química composta por $C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_2R Cl^-$, sendo R constituído por um grupo fenila (Fenil), ou benzila (CBz), ou 2-feniletila (2-Feniletil). Estes tensoativos foram sintetizados (OKANO et al., 1997) e seu comportamento físico-químico em solução aquosa foram caracterizados (OKANO et al., 2000). Assim, o único procedimento feito para purificação dos mesmos foi a recristalização de acetona. O ponto de fusão dos detergentes recristalizados e secos está descrito na Tabela 3, apresentando boa concordância com os valores da literatura.

O tensoativo anfótero coco amido propil betaína é um tensoativo comercial produzido pela indústria Clariant S.A./SP. O nome “betaína” tem relação com o acetato de trimetilamônio, que foi descoberto por Scheibler e isolado do açúcar de beterraba. Atualmente o termo “betaína” é usado para identificar tensoativos anfóteros de ânions sulfato e fosfato. O acetato de trimetilamônio que não possui propriedades tensoativas, adquire tal característica quando o grupo metil é substituído por uma cadeia hidrofóbica (LOMAX, 1996).

Foram feitas duas recristalizações de acetona da coco amido propil betaína e ainda assim, o ponto de fusão medido apresentou uma extensa faixa de temperatura de 90 a 100 °C (Tabela 3). Essa grande faixa de temperatura é explicada pela variação do número de

carbonos presentes na cadeia hidrofóbica desse detergente. O ideal seria continuarmos com a purificação deste tensoativo para obtermos um composto mais puro com uma faixa estreita de ponto de fusão. As demais alternativas seriam determinar por análise elementar a constituição do mesmo e verificar o comportamento de tensão superficial deste zwitteriônico.

Geralmente, a curva de tensão superficial de um tensoativo livre de impurezas tensoativas em função do aumento da concentração em solução aquosa exibe a diminuição da tensão superficial devido a adsorção dos monômeros na superfície água-ar. Com a saturação desta superfície por aumento da concentração de monômeros, ocorre o processo de micelização no seio da solução e os valores de tensão superficial tornam-se constantes. Na presença de impurezas tensoativas vindas do processo de síntese como a amina de longa cadeia alquílica, a curva de tensão superficial versus a concentração do tensoativo exibe um mínimo (ATTWOOD et al. 1983). Estas impurezas podem gerar resultados falsos sobre o comportamento do tensoativo em estudo, por exemplo, aumentando o seu número de agregação ou diminuindo o valor da concentração micelar crítica. Entretanto, devido ao exíguo tempo para realização desta dissertação, limitou-se a investigação do comportamento do CAPB com o ponto de fusão apresentado na Tabela 3.

O pireno, por ser uma sonda fotofísica, precisa de um alto grau de pureza, devido a grande sensibilidade da técnica de fluorescência (KALYANASUNDARAM, 1987; BOHNE, et al. 1991; LAKOWICZ, 1999). O valor apresentado na Tabela 3 encontrou-se adequado aos nossos propósitos.

Os derivados aquo-solúveis de celulose 2-hidroxietil celulose, 2-HEC; hidroxipropil celulose, HPC e hidroxipropil metil celulose, HPMC foram utilizados sem nenhuma purificação prévia e as consequências deste fato serão discutidas posteriormente.

2. Medidas de viscosidade

A Tabela 4 mostra os valores de viscosidade relativa de algumas soluções contendo 0,5 % (m/m) de derivado aquo-solúvel de celulose e de misturas destes biopolímeros com algumas concentrações de CBz a 25 °C, uma vez que não foi possível submergir totalmente o viscosímetro de Ostwald em um banho de água com temperatura estabilizada em 30 °C.

Tabela 4: Dados da viscosidade da água, e alguns pares biopolímero/detergente a 25 °C

Solução	Viscosidade (cP)
Água	$0,89 \pm 0,01$
0,5 % 2-HEC	$1,75 \pm 0,04$
0,5 % 2-HEC + 1 mmol/L CBz	$1,72 \pm 0,03$
0,5 % HPC	$1,56 \pm 0,02$
0,5 % HPC + 0,1 mmol/L CBz	$1,54 \pm 0,03$
0,5 % HPC + 6 mmol/L CBz	$2,1 \pm 0,1$
0,5 % HPMC	19 ± 3

Inicialmente, o valor experimental da viscosidade da água foi $0,89 \pm 0,01$ cP, valor que confere com a literatura, igual a 0,891 cP à 25 °C (HANDBOOK CRC PRESS, 1997-1998).

Observa-se que a presença de polímeros 2-HEC, HPC aumenta a viscosidade da água, sendo a solução de HPC ligeiramente mais fluida ($1,56 \pm 0,02$ cP) do que a da mesma concentração de 2-HEC ($1,76 \pm 0,04$ cP). A presença de 0,5 % de HPMC aumenta significativamente a viscosidade da solução tornando-se 19 ± 3 cP. A estrutura química da 2-HEC e HPC são bastante semelhantes. A diferença observada da solução de HPC ser um pouco menos viscosa do que a de 2-HEC pode estar relacionada com a massa molar determinada por tamanho, M_w , ou por viscosidade intrínseca, M_v , das amostras de derivados aquo-solúveis utilizados neste trabalho. A M_v é cerca de 90.000 e 80.000 para o 2-HEC e HPC, respectivamente. No caso da HPMC, a viscosidade é dependente da proporção dos grupos metoxila e hidroxipropila que atuam como substituintes (LOPES et al., 2005).

Para estudar o comportamento da viscosidade dos derivados aquo-solúveis de celulose em conjunto com tensoativos, escolheu-se aquele que possuímos em maior quantidade: o CBz. Na literatura, a cmc deste tensoativo em solução aquosa a 25 °C é de 0,40 mmol/L (TREINER et al., 1992), medida por condutividade. Assumindo que se ocorrer a interação cooperativa entre o polímero e o tensoativo, a cac é menor do que a cmc, considerou-se utilizar a concentração de CBz um pouco abaixo da cmc (0,1 mmol/L) e valores superiores a ela (1 e 6 mmol/L).

A presença do CBz nas soluções de 0,5 % de 2-HEC em concentração um pouco superior a cmc, 1 mmol/L, não altera a viscosidade deste par polímero-tensoativo ($1,76 \pm 0,04$ e $1,73 \pm 0,03$ cP, respectivamente para a solução contendo somente 2-HEC e 2-HEC/CBz). O mesmo acontece para o derivado HPC quando o CBz encontra-se em concentração abaixo da cmc 0,1 mmol/L ($1,56 \pm 0,02$ para $1,54 \pm 0,03$ cP para a solução do derivado HPC e HPC/CBz). Por um outro lado, quando a concentração de CBz é muito superior a da cmc, 6 mmol/L, a viscosidade da solução de 0,5 % HPC aumenta significativamente para $2,1 \pm 0,1$ cP.

Na literatura, há trabalhos que descrevem o comportamento da viscosidade específica η_{sp} da adição do tensoativo iônico dodecil sulfato de sódio (SDS) a uma solução contendo uma concentração fixa de polióxido de etileno (PEO). Esta viscosidade específica aumenta até atingir um valor máximo e depois diminui. (MYA et al., 2000).

O fenômeno acontece devido a expansão do esqueleto polimérico devido a repulsões eletrostáticas entre as micelas ligadas à cadeia. O máximo corresponde ao ponto de saturação de micelas ligadas à cadeia do polímero e a subsequente diminuição da viscosidade é atribuída à blindagem das interações de cargas pelos contra-íons em excessos. Um comportamento semelhante foi observado para a ligação de micelas catiônicas de brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTABr) ao polímero semiflexível hidroxipropil celulose, HPC (HORMNIRUN et al., 2000). Foi mostrado posteriormente que o máximo ocorre no raio hidrodinâmico, R_h , determinado por espalhamento dinâmico de luz, que se correlaciona com o máximo de viscosidade do sistema. A viscosidade específica depende da temperatura e da massa molecular do polímero. A quantidade de moléculas do tensoativo adsorvida no polímero varia com a massa molecular, mas é independente da temperatura. Os resultados sugerem que a força de interação entre polímero-tensoativo aumenta com o aumento da hidrofobicidade de cada componente (MYA et al., 2000)

Infelizmente, nesta Dissertação, não houve tempo para uma averiguação mais adequada do comportamento da viscosidade dos derivados aquo-solúveis de celulose frente a várias concentrações dos tensoativos. Tentou-se medir estas viscosidades em um reômetro, porém, os aparelhos encontrados (Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto – USP) não conseguiram determinarem as viscosidades das soluções estudadas, pois são equipamentos utilizados para leituras em substâncias com características de um alto índice de viscosidade como pomadas e cremes cosméticos.

3. Medidas de Condutividade

As Figuras 19 a 21 mostram o comportamento observado pela variação da condutividade específica em função da concentração do detergente, a 30 °C.

3.1. 2-HEC + Detergentes

Figura 19: Curva de condutividade da solução 0,5 % de 2-HEC em função de concentração de (A) CBz e (B) Feniletil, a 30 °C.

3.2. HPC + Detergentes

Figura 20: Curva de condutividade da solução 0,5 % de HPC em função da concentração de (A) Fenil, (B) CBz e (C) 2-Feniletil, a 30 °C.

3.3. HPMC + Detergentes

Figura 21: Curva de condutividade da solução com 0,5 % de HPMC em função da concentração de (A) CBz e (B) 2-Feniletil, a 30 °C.

Os gráficos apresentados nas figuras 19 a 21 mostraram inclinações de reta diferentes conforme mais tensoativo era adicionado a solução. Em função desta variação do comportamento da condutividade em função da concentração do detergente, calcularam-se a cac e cmc, fazendo a análise do ponto em comum às retas destas curvas. O grau de

dissociação micelar (α) foi calculado através da razão das inclinações destas retas, aplicando-se a Eq. 1. Valores de cac, cmc e α estão compilados na Tabela 5.

Tabela 5: Dados de cac, cmc e α para os pares polímero-tensoativo em solução aquosa, a 30 °C.

Biopolímero/ Detergente	cac (mmol/L)	cmc (mmol/L)	α_1	α_2
2-HEC/ CBz	0,19 $\pm$ 0,08	1,2 $\pm$ 0,28	0,42	0,79
2-HEC/ 2- Feniletil	-	0,56 $\pm$ 0,17	-	0,72
HPC/ Fenil	0,19 $\pm$ 0,05	0,74 $\pm$ 0,10	1,76	0,82
HPC/ CBz	0,13 $\pm$ 0,05	0,53 $\pm$ 0,1	0,87	0,69
HPC/ 2 - Feniletil	0,12 $\pm$ 0,06	0,59 $\pm$ 0,11	0,89	0,72
HPMC/ CBz	0,23 $\pm$ 0,07	0,64 $\pm$ 0,12	1,85	0,59
HPMC/ 2 – Feniletil	-	0,48 $\pm$ 0,15	-	0,56

Analisando as Figuras 19 a 21, percebe-se que a solução de 0,5 % dos derivados aquo-solúveis de celulose apresenta condutividade (2-HEC: 295 – 315 μ S/cm, HPC: 13,6 – 14 μ S/cm, HPMC: 40 – 42 μ S/cm). Como dito anteriormente, estes biopolímeros foram utilizados sem nenhum tratamento prévio. Portanto, este valor de condutividade pode ser devido à presença de sais e outras impurezas derivadas do seu processo de fabricação.

Como a solução de 0,5 % de 2-HEC já apresenta um alto valor de condutividade, o sistema formado por este derivado de celulose e os detergentes catiônicos apresentaram uma variação muito pequena de condutividade ao adicionarem-se pequenas concentrações de tensoativo. Nestes casos, os gráficos da Figura 19 representam a média dos valores de condutividade em função da concentração de tensoativo.

Nos agregados formados com o biopolímero HPC, Figura 20, nota-se um desvio acentuado da curva na faixa de concentração de 1 a 3 x 10⁻⁴ mol/L. É como se a condutividade caminhasse para a formação de um patamar, mas praticamente ao aumentar a concentração de

qualquer dos tensoativos catiônicos estudados (Fenil, CBz ou 2-Feniletil), há um salto acentuado no valor da condutividade. Posteriormente, a condutividade continua a aumentar de forma linear, apresentando uma inclinação diferente em concentrações superiores de tensoativo (ao redor de 5 a 6×10^{-4} mol/L para CBz e 2-Feniletil; $1,2 \times 10^{-3}$ mol/L para Fenil). Uma possível explicação para este comportamento reside na mudança de viscosidade da solução. Esta mudança da viscosidade depende do tipo de polímero e tensoativo em estudo, bem como, da concentração e temperatura. A Figura 22 a seguir exhibe, respectivamente, o comportamento de viscosidade específica reduzida de soluções de diferentes concentração de HPMC em função da concentração de SDS, a 20°C (Figura 22a) (NILSSON, 1995) e da viscosidade reduzida de soluções 0,20 % de EHEC a 25 e 45°C que sofreram a adição de TTAB (brometo de tetradecil trimetil amônio) (Figura 22b) (WANG et al., 1995).

Figura 22 a) Comportamento de viscosidade específica reduzida de soluções de diferentes concentração de HPMC em função da concentração de SDS, a 20°C (NILSSON,1995); b) Comportamento da viscosidade reduzida de soluções 0,20 % de EHEC a 25 e 45°C que sofreram a adição de TTAB (brometo de tetradecil trimetil amônio)) (WANG et al., 1995).

Ambos trabalhos estudaram a interação entre polímero e tensoativo empregando uma concentração de polímero menor do que nesta Dissertação ($<0,5\%$). NILSSON (1995) ao investigar o sistema de HPMC e SDS, verificou que a viscosidade aumenta com a adição de uma determinada concentração de detergente, e diminui com a continuidade da adição de SDS. NILSSON atribui este aumento devido à alterações das interações e mudanças do balanço hidrofílico/hidrofóbico no sistema.

Figura 23: Representação esquemática do modelo proposto para descrever as interações entre a HPMC e SDS (ver texto para maiores explicações) (NILSSON, 1995).

A baixa concentração de SDS, $[\text{SDS}] < \text{cac}$, não há adsorção de tensoativo na cadeia polimérica (Figura 23a). Quando a concentração de SDS é maior do que cac , o tensoativo começa a se adsorver como pequenos agregados na cadeia do HPMC (Figura 23b). Estes agregados aumentam de tamanho com a adição de mais tensoativo. Em uma concentração baixa de polímero, há um processo de formação de agregados intramolecular responsável pelo encolhimento da cadeia polimérica, enquanto que em concentrações elevadas de polímeros, o processo torna-se intermolecular criando uma rede tridimensional (Figura 23c). Em concentração elevada de SDS, acima da cmc , formam-se micelas normais e o HPMC pode se distribuir pela solução (Figura 23d).

WANG E OLOFSSON (1995), em seu artigo, descrevem que seus resultados foram obtidos utilizando soluções diluídas ou semidiluídas de polímeros. Entretanto, cogitam a possibilidade do aumento da concentração do polímero, permite um aumento da ligação do tensoativo com o aumento da temperatura, assim como, um processo de formação de gel e outros tipos de comportamento de solução.

Nesta Dissertação, a explicação exata do comportamento da condutividade da solução de 0,5 % de HPC em função da concentração dos tensoativos catiônicos, só poderá ser dada após a realização de medidas de viscosidade ou ainda de titulações calorimétricas para determinar a entalpia molar parcial da diluição destas soluções micelares.

A titulação por microcalorimetria fornece a entalpia da formação micelar em soluções aquosas e, quando a curva é comparada com uma titulação na presença de polímero, infere-se sobre o comportamento da interação do tensoativo iônico com o polímero (WANG et al., 1995).

Os experimentos utilizando a HPMC, Figura 21, apresenta um comportamento de condutividade em função da concentração do detergente de forma não linear. Isto também pode estar relacionado com a alta viscosidade do sistema ($19 \pm 3 \text{ cP}$). Esta alta viscosidade, desfavorece a difusão das moléculas dentro da solução, apesar da determinação da condutividade ter sido feita sob agitação magnética constante.

3.4. Grau de dissociação micelar.

A partir das inclinações das retas apresentadas nos gráficos das Figuras 19-21 determinaram-se os valores de grau de dissociação micelar α_1 da interação polímero-tensoativo e α_2 das micelas dos tensoativos, após a cmc , empregando a equação de FRAHM (FRAHM et al., 1980). Estes valores estão descritos na Tabela 5.

Para facilitar a discussão, a Tabela 6 descreve dados de cmc (medidos por tensão superficial e condutividade) e α para a solução aquosa dos detergentes Fenil, CBz e 2-Feniletil na ausência e presença de eletrólitos (OKANO et al., 1997).

Tabela 6: Valores de cmc e α dos detergentes, a 25 °C (OKANO et al., 1997).

Detergente	cmc ($\times 10^{-3}$) mol/L (solução aquosa)	cmc ($\times 10^{-4}$) mol/L (na presença de sais)	α
Fenil	1,26	0,20 ^(a)	0,37
CBz	0,40	0,20 ^(b)	0,40
2-Feniletil	0,19	0,20 ^(c)	0,41

(a) a 35 °C, 0,15 mol/L LiCl

(b) 0,08 mol/L NaCl

(c) 0,045 mol/L NaCl

Com relação aos valores de α_1 , eles se mostram maiores do que o valor de uma micela pura de detergente catiônico. O valor de α_1 do HPC/CBz e HPC/2-Feniletil é, respectivamente, 0,87 e 0,89, enquanto o grau de ionização das micelas puras determinado pelo mesmo método e equação (Tabela 6) foi 0,40 e 0,41, para os detergentes CBz e 2-Feniletil. Isto está de acordo com vários dados encontrados na literatura para sistemas semelhantes.

ZANA e colaboradores (1992), por exemplo, estudaram a interação entre etil(hidroxietil) celulose (EHEC) e cloreto de hexadeciltrimetilamônio (CTAC) por medidas de coeficiente de auto difusão do íon cloreto. Neste trabalho, uma solução contendo 0,5 % EHEC e 49,6 mmol/L CTAC apresenta, a 30 °C, um grau de ionização de 0,62; enquanto a solução de CTAC possui α como 0,33.

Outro trabalho de DEL BURGO e colaboradores (2004) que estuda micelas mistas compostas por um tensoativo não iônico contendo uma cadeia alquílica ligada a um resíduo de açúcar (OBG, n-octil- β -D-glucopiranosídeo) e brometo de dodeciltrimetilamônio por medidas condutimétricas, também, relata um aumento no grau de ionização micelar conforme

se aumenta a fração do não iônico OBG. Em outras palavras, o esqueleto polimérico tende a ligar-se com as moléculas dos tensoativos, após a cac, diminuindo o potencial da superfície micelar e aumentando o grau de ionização destes sistemas, comparados com uma micela pura. No caso da micela mista, o OBG comporta-se como os polímeros (DEL BURGO, 2004).

O valor de α_2 (Tabela 5) é reduzido em relação a α_1 , pois nesta situação assume-se que haja a presença de micelas livres em solução convivendo com os agregados polímero-micela. Portanto, o valor de condutividade acaba refletindo a presença destas duas espécies, gerando um valor de grau de ionização maior do que às micelas puras (Tabela 6).

Os tensoativos CBz e 2-Feniletil também foram estudados em conjunto com 2-HEC e HPMC. Apesar da Tabela 3 exibir valores de cac e cmc para o 2-HEC/CBz, o valor de α_1 , 0,42, para este sistema é o mesmo de uma micela pura de CBz, 0,40. Neste caso, o valor elevado de condutividade da própria solução de 0,5 % 2-HEC deve ter escondido efeitos possíveis de interação entre o CBz e 2-Feniletil com o 2-HEC.

Entretanto, apenas com estes resultados fica difícil afirmar que este tipo de polímero induz ou não a formação de agregados polímero-micela com estes dois detergentes.

Com relação ao derivado aquo-solúvel HPMC, devido a sua alta viscosidade, foi possível somente verificar agregação de surfactante-polímero com o CBz, porém, o grau de ionização calculado foi superior a 100 %. O que nos leva também, a assumir a mesma postura acima mencionada.

4. Medidas de Fluorescência:

As Figuras 24-37 mostram os espectros de fluorescência de 5 $\mu\text{mol/L}$ de pireno e a relação da razão I_1/I_3 e $I_{\text{exc.}}/I_{\text{mon.}}$ em função do log da concentração do detergente. Estes experimentos foram realizados para melhor determinação dos valores de cac e cmc dos vários sistemas de biopolímeros e tensoativos estudados nesta Dissertação.

4.1. 2-HEC e CBz

Figura 24: Curva de emissão da fluorescência de 5 $\mu\text{mol/L}$ do pireno em soluções de 0,5 % de 2-HEC e concentração variável de CBz ($\lambda_{\text{exc.}}=337 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em.}}=350 - 650 \text{ nm}$).

Figuras 25: A) Razão entre a intensidade das bandas $I_{\text{exc.}}/I_1$ do pireno, em função do $\log [\text{CBz}]$ em solução 2-HEC (0,5 %).
B) Relação da intensidade I_1/I_3 em função do $\log [\text{CBz}]$.

4.2. 2-HEC e 2-Feniletil

Figura 26: Curva de emissão da fluorescência de 5 $\mu\text{mol/L}$ do pireno em soluções de 0,5 % de 2-HEC e concentração variável de 2-Feniletil em ($\lambda_{\text{exc.}}=337 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em.}}=350 - 650 \text{ nm}$).

Figuras 27: A) Razão entre a intensidade das bandas $I_{\text{exc.}}/I_1$ do pireno, em função do $\log [2\text{-Feniletil}]$ em solução 2-HEC (0,5 %).

B) Relação da intensidade I_1/I_3 em função do $\log [2\text{-Feniletil}]$.

4.3. HPC e Fenil

Figura 28: Curva de emissão da fluorescência de 5 $\mu\text{mol/L}$ do pireno em soluções de 0,5 % de HPC e concentração variável de Fenil ($\lambda_{exc.}=337\text{ nm}$, $\lambda_{em.}=350 - 650\text{ nm}$).

Figuras 29: A) Razão entre a intensidade das bandas $I_{exc.}/I_{mon}$ do pireno, em função do $\log [\text{Fenil}]$ em solução HPC (0,5 %).
B) Relação da intensidade I_1/I_3 em função do $\log [\text{Fenil}]$.

4.4. HPC e CBz

Figura 30: Curva de emissão da fluorescência de $5 \mu\text{mol/L}$ do pireno em soluções de 0,5 % de HPC e concentração variável de CBz ($\lambda_{\text{exc.}}=337 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em.}}=350 - 650 \text{ nm}$).

Figuras 31: A) Razão entre a intensidade das bandas $I_{\text{exc.}}/I_{\text{mon}}$ do pireno, em função do $\log [\text{CBz}]$ em solução HPC (0,5 %) B) Relação da intensidade I_1/I_3 em função do $\log [\text{CBz}]$

4.5. HPC e 2-Feniletil

Figura 32: Curva de emissão da fluorescência de 5 $\mu\text{mol/L}$ do pireno em soluções de 0,5 % de HPC e concentração variável de cloreto de 2-Feniletil ($\lambda_{\text{exc.}}=337 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em.}}=350 - 650 \text{ nm}$).

Figuras 33: A) Razão entre a intensidade das bandas $I_{\text{exc.}}/I_{\text{mon}}$ do pireno, em função do $\log [2\text{-Feniletil}]$ em solução HPC (0,5 %).

B) Relação da intensidade I_1/I_3 em função do $\log [2\text{-Feniletil}]$.

4.6. HPMC e CBz

Figura 34: Curva de emissão da fluorescência de 5 $\mu\text{mol/L}$ do pireno em soluções de 0,5 % de HPMC e concentração variável de CBz ($\lambda_{\text{exc.}}=337\text{ nm}$, $\lambda_{\text{em.}}=350 - 650\text{ nm}$).

Figuras 35: A) Razão entre a intensidade das bandas do $I_{\text{exc.}}/I_{\text{mon}}$ do pireno, em função do $\log [\text{CBz}]$ em meio 0,5 % de HPMC.

B) Relação da intensidade I_1 / I_3 em função do $\log [\text{CBz}]$.

4.7. HPMC + Feniletil

Figura 36: Curva de emissão da fluorescência de $5 \mu\text{mol/L}$ do pireno em soluções de 0,5 % de HPMC e concentração variável de cloreto de 2-Feniletil ($\lambda_{\text{exc.}}=337 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em.}}=350 - 650 \text{ nm}$).

Figuras 37: A) Razão entre a intensidade das bandas do $I_{\text{exc.}}/I_{\text{mon}}$ do pireno, em função do $\log [2\text{-Feniletil}]$ em meio 0,5 % de HPMC.

B) Relação da intensidade I_1 / I_3 em função do $\log [2\text{-Feniletil}]$.

Analisando os gráficos da razão I_{exc}/I_{mon} e I_1 / I_3 versus $\log [\text{detergente}]$ determinaram-se a cac e cmc para cada sistema estudado. A tabela 7 contém a compilação destes dados.

Tabela 7: Dados de cac e cmc para os pares polímero-tensoativo em solução aquosa, a 30 °C

Biopolímero + Detergente	cac (mmol/L) (I_{exc}/I_1)	cmc (mmol/L) (I_{exc}/I_1)	cac (mmol/L) (I_1/I_3)	cmc (mmol/L) (I_1/I_3)
2-HEC + CBz	$0,06 \pm 0,02$	$0,94 \pm 0,29$	$0,04 \pm 0,02$	$0,36 \pm 0,07$
2-HEC + 2-Feniletil	$0,10 \pm 0,01$	$0,52 \pm 0,13$	$0,10 \pm 0,01$	$0,32 \pm 0,08$
HPC + Fenil	$0,14 \pm 0,05$	$0,58 \pm 0,16$	$0,13 \pm 0,04$	$0,60 \pm 0,08$
HPC + CBz	$0,07 \pm 0,02$	$0,52 \pm 0,18$	$0,03 \pm 0,01$	$0,53 \pm 0,19$
HPC + 2 - Feniletil	$0,07 \pm 0,02$	$0,22 \pm 0,04$	$0,14 \pm 0,02$	$0,30 \pm 0,06$
HPMC + CBz	$0,20 \pm 0,01$	$0,60 \pm 0,14$	$0,20 \pm 0,07$	$0,63 \pm 0,20$
HPMC + 2 -Feniletil	$0,04 \pm 0,02$	$0,40 \pm 0,13$	$0,05 \pm 0,01$	$0,48 \pm 0,26$

Os dados da tabela 7 foram obtidos uma vez que estudos realizados com soluções de poli(N-isopropilacrilamida) hidrofobicamente modificada em água contendo pireno mostram, inicialmente, a presença de uma intensa banda de emissão do excímero, demonstrando a alta interação hidrofóbica do pireno com o polímero que está predominantemente no estado não-iônico. Com a adição de tensoativo, a banda do excímero diminui enquanto ocorre um aumento na banda da emissão do monômero do pireno, indicando a presença de um melhor sítio de solubilização da sonda fotofísica (MIGUEL et al., 2001).

Da mesma forma, o trabalho de WINNIK e colaboradores (1987) relata o estudo da hidroxipropil celulose interagindo com o dodecilsulfato de sódio (SDS) e o cloreto de hexadeciltrimetilamônio (CTAC). O gráfico da intensidade relativa entre as bandas 1 e 3 e as bandas 1 e a banda do excímero, do espectro de emissão da fluorescência do pireno, apresentam uma quebra indicando a cac do sistema e no ponto onde a curva torna-se constante, a cmc, para os dois tipos de detergentes. Através da observação dos gráficos de espectro de fluorescência de todos os pares biopolímero/detergente, percebe-se que realmente ocorre a eliminação da banda relativa ao excímero conforme há um aumento na concentração de detergente. Convém lembrar que a concentração utilizada do pireno, da ordem de $5 \mu\text{mol/L}$ em solução aquosa, não é suficiente para o surgimento de bandas de excímero do pireno. A

presença desta última espécie é explicada unicamente pela interação hidrofóbica entre o pireno e o esqueleto dos biopolímeros estudados. Em outras palavras, o pireno procura auto-associar-se, formando o excímero, ao invés de distribuir-se uniformemente na solução polimérica. A adição de tensoativo a esta solução polimérica, provoca a formação de micelas e agregados biopolímero-tensoativo, fornecendo sítios de solubilização mais favoráveis ao pireno. Portanto, a intensidade da banda do seu monômero aumenta e diminui-se a intensidade da banda do excímero.

4.8. Discussão dos valores de cac e cmc determinados por condutividade e por medidas de fluorescência estática

Para os sistemas de biopolímeros/tensoativos catiônicos estudados nesta Dissertação, analisando-se as inclinações das curvas apresentadas nos gráficos de condutividade em função da concentração do detergente, bem como, as curvas da razão entre as intensidades das bandas do I_{exc}/I_{mon} ou I_1/I_3 em função do logaritmo da concentração do detergente, é possível determinar a cac e a cmc destes sistemas. Estes valores estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Comparativo entre as medidas de condutividade e fluorescência

Biopolímero + Detergente	cac	cmc	cac	cmc	cac	cmc
	(mmol/L)	(mmol/L)	(mmol/L)	(mmol/L)	(mmol/L)	(mmol/L)
	(I_{exc}/I_1)	(I_{exc}/I_1)	(I_1/I_3)	(I_1/I_3)	Condutiv.	Condutiv.
2-HEC/ Cbz	$0,06 \pm 0,02$	$0,94 \pm 0,29$	$0,04 \pm 0,02$	$0,36 \pm 0,07$	$0,19 \pm 0,08$	$1,2 \pm 0,28$
2-HEC/ 2-Feniletíl	$0,10 \pm 0,01$	$0,52 \pm 0,13$	$0,10 \pm 0,01$	$0,32 \pm 0,08$	-	$0,56 \pm 0,17$
HPC/ Fenil	$0,14 \pm 0,05$	$0,58 \pm 0,16$	$0,13 \pm 0,04$	$0,60 \pm 0,08$	$0,19 \pm 0,05$	$0,74 \pm 0,10$
HPC/ Cbz	$0,07 \pm 0,02$	$0,52 \pm 0,18$	$0,03 \pm 0,02$	$0,53 \pm 0,19$	$0,13 \pm 0,05$	$0,53 \pm 0,10$
HPC/ 2-Feniletíl	$0,07 \pm 0,03$	$0,22 \pm 0,04$	$0,14 \pm 0,03$	$0,30 \pm 0,06$	$0,12 \pm 0,08$	$0,59 \pm 0,11$
HMPC/ Cbz	$0,20 \pm 0,01$	$0,60 \pm 0,14$	$0,20 \pm 0,07$	$0,63 \pm 0,20$	$0,23 \pm 0,07$	$0,64 \pm 0,12$
HMPC/ 2-Feniletíl	$0,04 \pm 0,02$	$0,40 \pm 0,13$	$0,05 \pm 0,01$	$0,48 \pm 0,26$	-	$0,48 \pm 0,15$

Observando a Tabela 8, verifica-se inicialmente que as medidas de fluorescência são mais sensíveis para a determinação da cac do que as medidas de condutividade. Isto é devido a alta sensibilidade da primeira técnica (BOHNE et al., 1991; KALYANASUNDARAM et al., 1987; SILVÉRIO et al., 2004) sobre a segunda. Além disto, a presença de impurezas dos derivados de celulose utilizados nesta Dissertação e a possível variação de viscosidade da solução 0,5 % de biopolímero com concentração variável de detergente talvez tenha prejudicado a utilização das medidas de condutividade para determinação de valores de cac e cmc. Apesar destas observações, em alguns sistemas como o da HPC com os vários tensoativos catiônicos, existe uma boa concordância entre os valores de cac e cmc determinados pela razão das intensidades I_{exc}/I_{mon} ou I_1/I_3 com as medidas de condutividade.

Analisando cada sistema estudado, verifica-se que o detergente Fenil em solução aquosa possui a maior cmc dos três detergentes em investigação (1,26 mmol/L – Tabela 6). Este Fenil possui um alto ponto de névoa, fato que levou os autores OKANO e colaboradores (2000), utilizarem outro tipo de sal, LiCl, para a determinação do número de agregação por espalhamento estático de luz. Além disso, a temperatura deste estudo foi elevada para 35°C. Desta forma, só foi possível o estudo deste detergente quando na presença de HPC. Neste sistema, Fenil e HPC, a cac é $0,14 \pm 0,05$ mmol/L e a cmc diminui para $0,6 \pm 0,1$ mmol/L. A diminuição da cmc na presença de HPC pode estar relacionada com a forma que o detergente interage com o esqueleto polimérico, reduzindo a interação maior da cabeça de grupo do anel fenila (OKANO et al., 2000) e permitindo a formação de micelas em concentração inferior a medida em soluções aquosas.

Para o sistema de HPC/ CBz a técnica de condutividade forneceu valores mais altos de cac quando comparados com os determinados por fluorescência. Levando em consideração que os valores de fluorescência sejam mais precisos, temos que a cac do sistema HPC/CBz é extremamente baixa, ao redor de 4×10^{-5} mol/L. Já os valores de cmc (0,5 mmol/L) coincidem com os valores da solução aquosa (0,4 mmol/L). O sistema HPC/ 2-Feniletil foi mais bem comportado uma melhor concordância entre os valores de fluorescência e condutividade. Mesmo assim, a cac deste sistema é ao redor de 0,1 mol/L e a cmc de 0,26 mmol/L um pouco acima do valor de solução aquosa de 0,19 mmol/L. Uma possível explicação estaria relacionada com o grupo etil ligado ao grupo fenila (Figura 3). Os CH₂ podem assumir configurações conformacionais gauche em relação ao grupo fenila, e dificultar as interações com o biopolímero, fornecendo assim, valores superiores de cmc comparado com outros pares de biopolímero/tensoativo investigados nesta Dissertação.

Os pares de detergentes com a HPC demonstraram resultados parecidos com os obtidos por WINNIK (1987), que estudou os pares da HPC com o cloreto de hexadeciltrimetilamônio. Tanto a relação do excímero com a banda do monômero, quanto a relação do monômero com a banda 3, apresentaram valores de cac e cmc , salientando que, esses valores foram bastante próximos (ver tabela 8). Pelos resultados são comprovadas as interações dos tensoativos com a HPC. Em outras palavras, esse tipo de biopolímero apresenta sítios hidrofóbicos que facilitam as interações com os tensoativos catiônicos.

O par 2-HEC/CBz apresentou resultado satisfatório. Pelos gráficos é possível afirmar a formação de micelas antes da cmc do detergente em solução aquosa, além disso, a banda do excímero desaparece com a adição de detergente. Portanto, nesse sistema ocorre a formação micelar e a interação detergente/biopolímero.

Os sistemas de HPMC com tensoativos foram os mais difíceis de serem estudados devido a alta viscosidade de sua solução. Em virtude deste fato, os espectros de fluorescência do pireno (Figura 36) apresentaram-se bem definidos, com bandas bem resolvidas, comparados com os demais espectros em outros sistemas micelares. A Tabela 8 mostra que este biopolímero e os tensoativos 2-Feniletil e CBz também formam agregados polímero-micela, concordando com os valores determinados por condutividade.

4.9. Tensoativo Zwitteriônico CAPB em água (pH = 6,0; 4,5; 12)

Figura 38: Curva de emissão da fluorescência de $5\mu\text{mol/L}$ do pireno em soluções aquosas de CAPB ($\lambda_{\text{exc.}}=337\text{ nm}$, $\lambda_{\text{em.}}=350 - 650\text{ nm}$).

Figura 39: A) Razão entre a intensidade das bandas do I_{exc}/I_{mon} do pireno; A) $pH = 6$; B) $pH = 4,5$ e C) $pH = 12$

Tabela 9: Dados da cmc para a CAPB em solução aquosa em diferentes pHs, a $30^{\circ}C$

pH	cmc (mmol/L)
6,0	$2,4 \pm 0,3$
4,5	$1,9 \pm 0,4$
12,0	$2,4 \pm 0,4$

O detergente utilizado para as medidas de intensidade de fluorescência é composto por uma mistura de cadeias alquílicas contendo na sua estrutura de 12 a 18 átomos de carbonos ligados a cabeças de grupo de cargas positivas e negativas. Conforme o pH da solução deste detergente se altera, há uma predominância em maior grau de uma das cargas elétricas da

cabeça hidrofílica. Normalmente, quando o pH da solução é baixo, o zwitteriônico atua como um detergente catiônico. Por outro lado, quando o pH é alto, o zwitteriônico atua como aniônico (FALBE, 1986; ATTWOOD et al., 1983).

Pela Tabela 9, nota-se que as cmcs em diferentes pHs não apresentaram uma variação acentuada. Apenas quando o detergente se comporta como um catiônico, possui uma cmc abaixo das outras medidas, porém, permaneceu dentro da faixa de erro calculada. Essa observação comprova que a variação da natureza do grupo hidrofílico para tensoativos, que possuem a mesma cadeia hidrofóbica, não provoca grandes alterações no valor da cmc (FALBE, 1986; ATTWOOD et al., 1983).

V. CONCLUSÃO

V. Conclusão

Este trabalho teve como objetivo o estudo da interação entre vários derivados de celulose com tensoativos catiônicos onde a estrutura da cabeça de grupo variava no comprimento do substituinte ligado no nitrogênio. Este estudo foi realizado através de medidas de condutividade, fluorescência e viscosidade. Iniciou-se a caracterização físico-química do tensoativo zwitteriônico coco amido propil betaína, determinando-se a sua cmc em vários pH, através de medidas de fluorescência .

Os resultados mostraram que para uma concentração de 0,5 % de hidroxipropil celulose, há uma interação cooperativa com os tensoativos Fenil, CBz e 2-Feniletil. Por sua vez, há indícios que a 2-hidroxietil celulose também forma complexos tensoativo-polímeros com os tensoativos CBz e 2-Feniletil. Devido a alta viscosidade da solução de hidroxipropil metil celulose, a investigação da ligação cooperativa entre este derivado de celulose com os tensoativos CBz e 2-Feniletil foi prejudicada.

Para uma melhor comprovação da formação de um sistema cooperativo entre estes tensoativos catiônicos e derivados aquo-solúveis de celulose serão necessários medidas complementares de viscosidade e microcalorimetria. A partir da caracterização da cmc do tensoativo zwitteriônico em vários pHs, pode-se estudar a sua interação com estes derivados de celulose utilizando as técnicas de condutividade, fluorescência e viscosidade.

VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

VI. Referências Bibliográficas

- Atkins, P. W. *Físico-Química*, 6 ed., **1997**; Vol. 3.
- Attwood, D.; Florence, A. T. *Surfactant Systems; Their Chemistry, Pharmacy and Biology*; Chapman and Hall: New York, **1983**.
- Barnes, H. A.; Hutton, J. F.; Walters, K. *An Introduction to Rheology*, 1 ed.; Elsevier: New York, **1989**; Vol. 3.
- Bognolo, G. *Colloids Surf. A* **1999**, 152, 41.
- Bohne, C.; Redmond, R. W.; Scaiano, J. C. Use of Photophysical Techniques in the Study of Organized Assemblies. In *Photochemistry in Organized and Constrained Media*; Ramamurthy, V., Ed.; VCH Publishers: New York, **1991**; pp 79.
- Bu, H.; Kjøniksen, A. L.; Nyström, B. *Biomacromolecules* **2004**, 5, 610.
- Bunton, C. A.; Savelli, G. *Adv. Phys. Org. Chem.* **1986**, 22, 213.
- Dal Bo, A.; Schweitzer, B.; Felipe, A. C.; Zanette, D.; Lindman, B. *Colloids Surf. A* **2005**, 256, 171.
- del Burgo, P.; Junquera, E.; Aicart, E. *Langmuir* **2004**, 20, 1587.
- Dong, D. C.; Winnik, M. A. *Photochem. Photobiol.* **1982**, 35, 17.
- Duval-Terrie, C.; Huguet, J.; Muller, G. *Colloids Surf. A* **2003**, 220, 105.
- El-Rehim, H. A. A.; Hegazy, E.-S. A.; Ali, A. M.; Rabie, A. M. *J. Photochem. Photobiol. A* **2004**, 163, 547.
- Elworthy, P. H.; Florence, A. T.; MacFarlane, C. B. *Solubilization by Surface Active Agents*; Chapman and Hall Ltd: London, **1968**.
- Evertsson, H.; Holmberg, C. *Colloid Polym. Sci.* **1997**, 275, 830.
- Falbe, J., *Surfactant in Consumer Products - Theory, Technology and Application*; Ed.; Springer-Verlag: New York, 1986.
- Fechine, G. J. M.; dos Santos, J. A. B.; Rabello, M. S. *Quim. Nova* **2006**, 29, 674.
- Feddersen, R. L.; Thorp, S. N. *Industrial Gums, Polysaccharides and Their Derivatives*; 3rd ed.; Whistler, P., Miller, J. N., Eds.; Academic Press, Inc.: San Diego, **1993**; pp 537.
- Ferreira, E. E.; Brandão, P. R. G.; Klein, B. *Reologia de suspensões minerais: uma revisão*; Eds., **2005**; Vol. 58, pp 83.
- Frahm, J.; Diekmann, S.; Haase, A. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1980**, 84, 566.
- García, R.; Gómez, C. M.; Porcar, I.; Figueruelo, J. E.; Campos, A. *Eur. Polym. J.* **1997**, 33, 1723.

- Gilbert, A.; Baggott, J. *Essentials of Molecular Photochemistry*; Blackwell Scientific Publications: Oxford, 1991.
- Goddard, E. D. *Interactions of Surfactant with Polymers and Proteins*; CRC Press: Boca Raton, 1993.
- Guillemet, F.; Piculell, L. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 9201.
- Heinze, T.; Liebert, T. *Prog. Polym. Sci.* **2001**, 26, 1689.
- Hiemenz, P. C. *Principles of Colloid and Surface Chemistry*; Marcel Dekker: New York, 1986.
- Holmberg, K.; Jönson, B.; Kronberg, B.; Man, B. L. *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*, 2002.
- Hormnirun, P.; Sirivat, A.; Jamieson, A. M. *Polymer* **2000**, 41, 2127.
- Ishizu, A. In *Wood and Cellulosic Chemistry*; Hon, D. N. S., Shiraishi, N., Eds.; Marcel Dekker: New York, 1991.
- Jeong, B.; Bae, Y. H.; Kim, S. W. *Macromolecules* **1999**, 32, 7064.
- Jeong, B.; Kim, S. W.; Bae, Y. H. *Adv. Drug Delivery Rev.* **2002**, 54, 37.
- Jobling, S. *Curr. Opin. Plant Biol.* **2004**, 7, 210.
- Johnsson, M.; Engberts, J. B. F. N. *J. Org. Chem.* **2004**, 17, 934.
- Kaczmarek, H.; Oldak, D. *Polym. Degrad. Stab.* **2006**, 91, 2282.
- Kalyanasundaram, K. *Photochemistry in Microheterogeneous Systems*; Academic Press: Orlando, 1987.
- Kalyanasundaram, K.; Thomas, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 2039.
- Kamenka, N.; Burgaud, I.; Zana, R.; Lindman, B. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 6785.
- Kjøniksen, A. L.; Nyström, B.; Lindman, B. *Langmuir* **1998**, 14, 5039.
- Klein, B.; Laskowski, J. S.; Partridge, S. J. *J. Rheology* **1995**, 39, 827.
- Kobayashi, S. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, 43, 693.
- Koyanagi, M. *J. Mol. Spectrosc.* **1968**, 25, 273.
- Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 2nd ed.; Plenum Press: New York, 1999.
- Lapitsky, Y.; Eskuchen, W. J.; Kaler, E. W. *Langmuir* **2006**, 22, 6375.
- Lide, D. R., *Handbook of Chemistry and Physics*; 78th ed.; Ed.; CRC Press: Boca Raton; New York, **1997-1998**.
- Liu, X.; Iu, K.-K.; Thomas, J. K. *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 4120.
- Lomax, E. G. *Amphoteric Surfactants*, 2 ed.; Marcel Dekker: New York, 1996.
- Lopes, C. M.; Lobo, J. M. S.; Costa, P. *Rev. Bras. Cienc. Farm.* **2005**, 41, 143.

- Lopes, C. M.; Lobo, J. M. S.; Costa, P. Formas farmacêuticas de liberação modificada: polímeros hidrofílicos. In *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*, 2005; pp. 41.
- Lund, R.; Lauten, A. L.; Nyström, B.; Lindman, B. *Langmuir* **2001**, *17*, 8001.
- Mészáros, R.; Varga, I.; Gilányi, T. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 13538
- Miguel, M. G. *Adv. Colloid Interface Sci* **2001**, *89*, 1.
- Molina-Bolivar, J. A.; Hierrezuelo, J. M.; Ruiz, C. C. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 12089.
- Moribe, K.; Pongpeerapat, A.; Tozuka, Y.; Yamamoto, K. *Pharmazie* **2006**, *61*, 97.
- Mya, Y. K.; Jarnieson, A. M.; Sirivat, A. *Langmuir* **2000**, *16*, 6131.
- Myers, D. *Surfaces, Interfaces, and Colloids. Principles and Applications*; Wiley-VCH: New York, 1999.
- Neimert-Andersson, K.; Sauer, S.; Panknin, O.; Borg, T.; Soederlind, E.; Somfai, P. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 3623.
- Nilsson, S. *Macromolecules* **1995**, *28*, 7837.
- Nilsson, S.; Blokhuis, A. M.; Saure, A. *Langmuir* **1998**, *14*, 6082.
- Nilsson, S.; Thuresson, K.; Lindman, B.; Nyström, B. *Macromolecules* **2000**, *33*, 9641.
- Okano, L. T.; El Seoud, O. A.; Halstead, T. *Colloid Polym. Sci.* **1997**, *275*, 138.
- Okano, L. T.; Quina, F. H.; El Seoud, O. A. *Langmuir* **2000**, *16*, 3119.
- *The Merck Index: an Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals*; 13th ed.; O'Neil, M. J., Ed.; Merck Research Laboratories: Whitehouse Station, NJ, 2001.
- Sanford, P. A.; Baird, J. Industrial utilization of polysaccharides. In *The polysaccharides*; Aspinall, G. O., Ed.; Academic Press, 1983; Vol. 2; pp 411.
- Shedlovsky, T.; Shedlovsky, L. *Techniques of Chemistry*; Wiley-Interscience, **1971**; Vol. 1.
- Silvério, C. A.; Okano, L. T. *Colloid Surf. B* **2004**, *38*, 41.
- Sjöström, J.; Piculell, L. *Langmuir* **2001**, *17*, 3836.
- Smith, G. D. In *Solution Chemistry of Surfactant*; Mittal, K. L., Ed.; Plenum Press: New York, 1979; Vol. 1.
- Tiitu, A.; Laine, J.; Serimaa, R.; Ikkala, O. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *301*, 92.
- Treiner, C.; Makysse, A. *Langmuir*, **1992**, *8*, 794.
- Wang, G.; Olofsson, G. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 5588.
- Wang, J.; Somasundaran, P. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *293*, 322.
- Winnik, F. M.; Winnik, M. A.; Tazuke, S. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 594.
- Yoshimura, T.; Ishihara, K.; Esumi, K. *Langmuir* **2005**, *21*, 10409.
- Zana, R.; Binana-Limbelé, W.; Kamenka, N.; Lindman, B. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 5461.

- Zanette, D.; Soldi, V.; Romani, A. P.; Gehlen, M. H. *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, 246, 387.
- Zhang, L. M. *Carbohydr. Polym.* **2001**, 45, 1.