

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE FÍSICO-QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

*ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE FASES E
DE ESTRUTURAS DE COMPLEXOS
FORMADOS ENTRE
POLIETILENOIMINAS E
DODECILSULFATO.*

Aluna: Lilian Padula

Orientador: Prof. Dr. Watson Loh

CAMPINAS

Abril/ 2007

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

P136e

Padula, Lilian.

Estudo do equilíbrio de fases e de estruturas de complexos formados entre polietilenoiminas e dodecilsulfato / Lilian Padula. -- Campinas, SP: [s.n], 2007.

Orientador: Watson Loh.

Mestrado - Universidade Estadual de Campinas,
Instituto de Química.

1.SAXS. 2. Cristal líquido liotrópico. 3. Equilíbrio de fases. 4. Dodecilsulfato de sódio. I. Loh, Watson. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: Phase equilibria and structural study of polyethyleneimine and dodecylsulfate complexes

Palavras-chaves em inglês: SAXS (Small Angle X-ray Scattering), Lyotropic liquid crystal, Phase equilibria, Sodium dodecylsulfate

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Mestre em Química na área de Físico-Química

Banca examinadora: Prof. Dr. Watson Loh (orientador), Prof. Dr. Fred Fujiwara (IQ-UNICAMP), Prof. Dr. Miguel Jafelicci Júnior (IQ-UNESP)

Data de defesa: 09/04/2007

Agradecimentos

- Aos meus pais, Vanda e Rovilson, pelo apoio e carinho durante toda a minha formação pessoal e profissional;

- Ao Prof. Dr. Watson Loh pela orientação e dedicação durante a realização deste trabalho;

- Aos amigos e colegas de laboratório pela amizade e auxílio nas tarefas do dia-a-dia;

- Ao meu namorado, Denis, pela compreensão e companheirismo;

- Aos funcionários do instituto, pela disposição em auxiliar nas tarefas necessárias para realização deste trabalho;

- A CNPq e Fapesp pelo auxílio financeiro

Curriculum vitae

Graduação:

Bacharelado em química

Período: março/2000 a julho/2004

Instituição: Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP

Iniciação Científica

Período: 08/2001 a 08/2002.

Local: Unicamp

Orientador: Prof. Dr. José Augusto Rosário Rodrigues.

Descrição: Estudo de reduções microbiológicas de compostos dicarbonílicos.

Iniciação Científica

Período: 07/2003 a 12/2004.

Local: Unicamp

Orientador: Prof. Dr. Carlos Roque Duarte Correia

Descrição: Trabalho realizado na área de química orgânica, cujo objetivo era a síntese de auxiliares quirais.

Monitoria

Período: 03/2004 a 08/2004.

Local: Unicamp

Descrição: Auxiliava os alunos ingressantes em engenharia química durante as atividades na disciplina de laboratório de química.

Programa de Estágio Docente

Período: 07/2004 a 12/2004.

Local: Unicamp

Descrição: Auxiliava esclarecendo dúvidas dos alunos do curso de química noturno, durante os experimentos do curso de físico-química experimental.

Participação em congressos e trabalhos apresentados

26ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (26 a 29 de maio de 2003).

Título: “Redução Microbiológica de compostos 1,2- dicarbonílicos”.

Autores: Padula, L; R.R, José Augusto.

15ª Reunião Anual dos Usuários do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (Fevereiro/ 2005)

Título: nenhum trabalho apresentado

8º Simpósio Latino Americano de Físico-Química Orgânica (09 a 14 de outubro de 2005).

Título: “Structural and phase equilibria study of polyethyleneimine and sodium dodecylsulfate complexes”.

Autores: Padula, L; Loh, W.; Silva, R. C.

16ª Reunião Anual dos Usuários do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (Fevereiro/ 2006)

Título: “Phase Equilibria and Aggregate Structures of Complexes of Surfactants and Polyelectrolytes in Water”

Autores: Padula, L.; Bernardes, J.; Loh, W.

2nd International Symposium on Calorimetry and Chemical Thermodynamics (abril/ 2006).

Título: “ Poly(ethylene imine) + Dodecylsulfate complexes in water- a structural and phase equilibria study.

Autores: Padula, L.; Loh, W.

17ª Reunião Anual dos Usuários do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (Fevereiro/ 2006).

Título: “Complexes of polyethyleneimine and sodium dodecylsulfate – A phase equilibria and structure study”.

Autores: Padula, L.; Loh, W.

Resumo

Polieletrólitos e surfatantes de carga oposta associam-se fortemente, levando à formação de fases líquido cristalinas com estruturas supramoleculares. A geometria da fase líquido cristalina depende de parâmetros tais como: concentração, razão molar (surfatante/ monômero), características do polímero, presença de aditivos e cossolventes. O objetivo desse trabalho é estudar o equilíbrio de fases e mudanças estruturais das fases líquido cristalinas em sistemas binários contendo complexo polietilenoimina-dodecilsulfato – (PEI-DS) e água, observando assim, a dependência das fases em relação às variáveis tais como razão molar surfatante/ monômero, massa molar e estrutura do polímero (ramificado ou linear) e quantidade de água. Os complexos apresentaram diferenças de comportamento quando utilizados polímeros de diferentes massas molares. O polímero de maior massa molar (2000 g.mol^{-1}) apresentou apenas estruturas lamelares, já o polímero de menor massa molar (423 g.mol^{-1}) apresentou estruturas lamelares e hexagonais.

Depois de estudados os efeitos das diferentes características do polímero sobre o sistema binário composto por complexo e água, foi escolhido um determinado complexo cuja razão molar $n_{\text{surfatante}}/n_{\text{monômero}}$ é 0,75. Este foi estudado na presença de água e um cossolvente. Os cossolventes escolhidos foram decanol e p-xileno, para ambos os sistemas houve predominância de fase hexagonal.

De maneira geral, a troca do contra-íon simples, Na^+ , pelo contra-íon polimérico, PEI, provocou diferenças no comportamento das mesofases tanto na geometria quanto nas dimensões estruturais, tanto para os sistemas binários quanto para os sistemas ternários.

Phase equilibria and structural study of polyethyleneimine and dodecylsulfate complexes

Polyelectrolytes associate strongly with oppositely charged surfactants in water, being able to generate liquid crystalline phases with interesting supramolecular structures. The geometry of the liquid crystalline phase depends on parameters such as: concentration, surfactant/monomer ratio, polymer characteristics and presence of cosolvents. The objective of this work is to study the phase equilibria and the structural changes of liquid crystalline phases in binary systems which contain a complex polyethyleneimine dodecylsulfate – (PEI-DS) and water, analyzing the dependence of these phases on variables such as surfactant/monomer ratio, polymer molar mass and structure (branched or linear) and water content. Different polymers led to different phase behavior. While complex with PEI 2000 g. mol⁻¹ formed only lamellar phases the PEI 423 g. mol⁻¹ formed lamellar and hexagonal ones.

The complex formed with surfactant/ monomer ratio of 0.75 was studied in the presence of water and cosolvents. The cosolvents were decanol and p-xylene and for both systems the hexagonal phase predominate.

The counterion exchange from simple, Na⁺, to polymeric, PEI, produced differences on mesophases geometry and structural dimensions, both in binary and ternary systems.

Lista de Tabelas

Tabela 4.1: A tabela corresponde a: complexos obtidos, aos valores calculados das razões $n_{\text{surf}}/n_{\text{mon}}$ para cada complexo (desvio padrão calculado a partir das análises realizadas em triplicata), valores de pH das soluções poliméricas utilizadas na síntese dos complexos e os valores aproximados de grau de protonação dos polímeros em determinado pH.	36
Tabela 4.2: Valores dos parâmetros obtidos para as amostras apresentadas na figura 4.6, as quais foram analisadas em diferentes períodos.	48
Tabela 5.1: Os valores do parâmetro, a , calculados para as estruturas hexagonais obtidas tanto para os complexos quanto para o surfatante em água. Os valores de concentração correspondem a menor e a maior concentração na região de uma fase do diagrama em que foram obtidos espectros de SAXS.	83

Apêndices

Tabela A.1: : Composição das amostras, fases presentes e parâmetros estruturais determinados para os espectros aqui apresentados. Os parâmetros correspondem à distância entre os planos, d , raio da micela cilíndrica, r_{hc} , ou espessura da lamela, d_{hc} , e área ocupada por molécula de surfatante na interface do agregado. A abreviação hex corresponde à estrutura hexagonal	108
Tabela A.2: Composição das amostras, fases presentes e parâmetros estruturais determinados para os espectros aqui apresentados. Os parâmetros correspondem à distância entre os planos, d , raio da micela cilíndrica, r_{hc} , ou espessura da lamela, d_{hc} , e área ocupada por molécula de surfatante na interface do agregado. A abreviação hex corresponde à estrutura hexagonal.	111
Tabela A.3: Composição das amostras, fases presentes e parâmetros estruturais determinados para os espectros aqui apresentados. Os parâmetros correspondem à distância entre os planos, d , e área ocupada por molécula de surfatante na interface do agregado, a_s	113

Tabela A.4: Composição das amostras, fases presentes e parâmetros estruturais determinados para os espectros aqui apresentados. Os parâmetros correspondem à distância entre os planos, d , e área ocupada por molécula de surfatante na interface do agregado, a_s .	115
Tabela B.1: Composição e parâmetros estruturais obtidos para as curvas de SAXS apresentadas acima. Os parâmetros correspondem à distância entre os planos, d , raio da micela cilíndrica, r_{hc} , espessura da lamela, d_{hc} e área ocupada por molécula de surfatante na superfície do agregado, a_s . As abreviações das fases correspondem a estrutura hexagonal, hex, estrutura lamelar, lam, fase aquosa, A e fase oleosa, O.	126
Tabela B.2: Parâmetros estruturais e composição dos pontos indicados no diagrama ternário, figura B.11. Os parâmetros indicados são a distância entre os planos, d , o raio da micela cilíndrica, r_{hc} , espessura da lamela, d_{hc} e área ocupada por surfatante na superfície do agregado, a_s . As fases apresentadas estão abreviadas do seguinte modo: estrutura hexagonal, Hex, estrutura lamelar, Lam, fase aquosa, A e fase oleosa, O.	131

Lista de Figuras

Figura 1.1: Tipos de agregados e seus parâmetros críticos.....	4
Figura 1.2: Representação do diagrama de fases piramidal para misturas complexas. O plano convencional de mistura está em cinza.	10
Figura 1.3: Estruturas químicas das polietilenoiminas (a) linear e (b) ramificada.	13
Figura 1.4: Curvas de protonação de diferentes compostos ¹⁷ . As letras (a), (b), (c), (d) e (e) correspondem respectivamente as curvas de protonação para o PEI, PEI/lauril, PEI/ β -ciclodextrina, PEI/o,o'-dihidroxiazobenzeno e trietilenotetramina.	14
Figura 3.1: Linhas de diluição para ambos os sistemas ternários. Na linha vermelha (1) mantém-se a relação complexo/cossolvente constante e a quantidade de água é variada, já na linha preta (2) a relação água/complexo é mantida constante e a quantidade de cossolvente é alterada.	23
Figura 3.2: Imagem de uma amostra preparada para o sistema binário na região de duas fases do diagrama binário.	24
Figura 3.3: Esquema de funcionamento do SAXS.....	25
Figura 3.4: Representação da fase hexagonal.....	29
Figura 3.5: Representação de uma micela cilíndrica.....	30
Figura 3.6: Representação simplificada de uma lamela.....	32
Figura 4.1: Curvas obtidas para o PEI 2000 g.mol ⁻¹ e o PEI 423g.mol ⁻¹ para ambos os polímeros foi utilizado 5 mL de solução com concentração de 10% (m/m) de polímero com a temperatura de 25° C. A concentração da solução de HCl utilizada foi de 12 mol.L ⁻¹	37

Figura 4.2: Espectros de SAXS obtidos na região de duas fases do diagrama do complexo 0,50DSPEI423, com: (a) 30 e (b) 90 % de água.

..... 42

Figura 4.3: Diagramas binários mapeados à 25°C para os complexos sintetizados. Os diagramas (a) e (b) foram obtidos para os complexos sintetizados com o polímero de menor massa molar, 423 g. mol⁻¹, com as razões molares $n_{\text{surf}}/n_{\text{mon}}$ de 0,5 e 0,75. Os diagramas (c) e (d) foram obtidos para o polímero de maior massa molar 2000 g. mol⁻¹ com as razões molares $n_{\text{surf}}/n_{\text{mon}}$ 0,4 e 0,5.

..... 43

Figura 4.4: Espectro de SAXS do complexo 0,75DSPEI423 na região em que há a formação de mesofase hexagonal com 90% de água.

..... 45

Figura 4.5: Espectro de SAXS do complexo 0,5DSPEI2000 na região em que há a formação de estrutura lamelar com 5% de água.

..... 45

Figura 4.6: Espectros de SAXS, obtidos para amostras de mesma composição, do complexo 0,5DSPEI2000 com 70% de água em diferentes tempos de estabilização das amostras.

..... 47

Figura 4.7: Valores de raio da micela cilíndrica em função da fração mássica de água. Esses valores foram obtidos para os complexos de PEI 423 g. mol⁻¹, na região de uma fase dos diagramas binários, correspondente à formação de estruturas hexagonais.

..... 49

Figura 4.8: Distância entre os planos da estrutura em função da fração mássica de água para as estruturas hexagonais obtidas para os complexos formados pelo polímero PEI 423 g. mol⁻¹ e com razão molar $n_{\text{surf}}/n_{\text{mon}}$ de 0,75 e 0,50.

..... 50

Figura 4.9: Gráfico da área ocupada por molécula de surfatante na superfície do agregado (a_s) em função da fração mássica de água para as estruturas hexagonais formadas pelos complexos que contém o PEI 423 g.mol⁻¹ com as razões molares 0,50 e 0,75.

..... 51

Figura 4.10: Distância entre os planos, d , em função da fração mássica de água para as estruturas lamelares dos complexos 0,4DSPEI2000 e 0,5DSPEI2000.	52
Figura 4.11: Gráfico da área ocupada por molécula de surfatante na superfície da lamelar em função da fração mássica de água, para os complexos 0,50DSPEI2000 e 0,40DSPEI2000.	53
Figura 4.12: Espectro de SAXS obtido para o sistema 0,75DSPEI2000 com 30% de água, onde há o surgimento de picos não pertencentes às estruturas apresentadas, e que poderiam corresponder a uma fase hexagonal distorcida ou ao aparecimento do mono hidrato de SDS.	55
Figura 4.13: A variação da posição dos picos verificados experimentalmente e os calculados para a estrutura hexagonal distorcida utilizando a atribuição de Zhou et al ³³ e a posição do primeiro pico obtido experimentalmente. Os complexos para os quais os valores foram comparados são: (a) 0,75DSPEI2000, (b) 0,85DSPEI2000 e (c) 0,75DSPEI423.	57
Figura 4.14: Os diagramas binários contendo o SDS monohidratado. As letras (a), (b) e (c) correspondem respectivamente ao 0,85DSPEI423, 0,85DSPEI2000 e 0,75DSPEI2000. O asterisco * indica que há a presença do cristal monohidratado.	59
Figura 4.15: Espectros de SAXS obtidos para as amostra compostas por (a) 80% de p-xileno, 14% de água e 6% de complexo e (b) 26% de p-xileno, com 52% água e 22% de complexo. A razão molar água/ complexo ficou aproximadamente constante a 2,5. A distância entre os planos, d , para a letra (a) é de 39,5 Å e para a letra (b) é de 38,8 Å.	62
Figura 4.16: Espectros de SAXS obtidos para os sistemas contendo (a) 27% de decanol, 50% de água e 23% de complexo e (b) 34% de decanol, 40% de água e 16% de complexo. A razão molar água/ complexo permaneceu constante em aproximadamente 2,5. A distância entre os planos, d , para a letra (a) é de 37,9 Å e para a letra (b) é de 36,8 Å.	63

Figura 4.17: Espectros de SAXS obtidos para a mesma composição, 26% decanol, 52% de água e 22% de complexo, mas com ordens diferentes de adição dos solventes. O primeiro gráfico, (a), corresponde a amostra em que os dois solventes foram adicionados ao mesmo tempo, o segundo (b) decanol foi adicionado primeiro e o terceiro (c) a água foi adicionada primeiro.

..... 64-5

Figura 4.18: Espectros de SAXS obtidos para a mesma composição, 26% p-xileno, 52% de água e 22% de complexo, mas com ordens diferentes de adição dos solventes. O primeiro gráfico, (a), corresponde à amostra em que os dois solventes foram adicionados ao mesmo tempo, o segundo (b) corresponde a amostra em que o p-xileno foi adicionado primeiro e em seguida a água e no terceiro caso (c) a água foi adicionada primeiro e em seguida o p-xileno.

..... 66-7

Figura 4.19: Diagrama ternário obtido para o sistema formado por p-xileno, água e 0,75DSPEI423, à 25°C, com as quantidades expressas em fração mássica. As letras H, A, O e L correspondem respectivamente a fase hexagonal, água, óleo e fase lamelar. As linhas contínuas indicam as linhas de fronteira determinadas com certeza e as linhas tracejadas indicam as posições aproximadas das linhas de fronteira. Os pontos correspondem às composições globais de todas as amostras preparadas.

..... 68

Figura 4.20: Gráficos dos parâmetros obtidos para o sistema ternário formado por 0,75DSPEI423, água e p-xileno, com razão água/complexo de 2,5. Os gráficos (a) e (b) correspondem a distância entre os planos, d , e a área ocupada por surfatante na superfície da micela cilíndrica, a_s , versus a fração mássica de óleo. As letras (c) e (d) correspondem ao raio da micela cilíndrica, r_{hc} , e ao parâmetro de cela, a , versus a fração mássica de óleo. A linha pontilhada indica o momento onde surge uma terceira fase.

..... 70

Figura 4.21: Diagrama ternário contendo decanol, água e 0,75DSPEI423, à 25° C, valores expressos em frações mássicas com razão água complexo constante 2,5. As letras H, A, O e L correspondem respectivamente a fase hexagonal, água, óleo e fase lamelar. As linhas contínuas indicam as linhas de fronteira determinadas com certeza e as tracejada indicam as possíveis posições das linhas de fronteira. Os pontos correspondem às composições globais de todas as amostras preparadas.

..... 72

Figura 4.22: Gráficos dos parâmetros para o sistema ternário contendo decanol. Os parâmetros calculados em função da fração mássica de decanol, x_{decanol} , foram: (a) distância d entre os planos, d , (b) área ocupada por molécula de surfatante na superfície do agregado, a_s , (c) raio da micela cilíndrica, r_{hc} , e (d) parâmetro de cela, a . A linha tracejada indica a fronteira entre a formação de duas e três fases na amostra.	73
Figura 4.23: Comparação entre os parâmetros obtidos para o sistema contendo p-xileno e para o sistema contendo decanol. Os parâmetros comparados foram distância entre os planos, d ; área ocupada por surfatante na superfície do agregado cilíndrico, a_s ; raio da micela cilíndrica, r_{hc} ; parâmetro de cela, a . Todos os parâmetros estão em função da fração mássica do óleo correspondente, $x_{\text{óleo}}$.	75
Figura 4.24: Diagrama ternário parcial do sistema contendo SDS, decanol e água, obtido com o auxílio do diagrama binário SDS, água da literatura. Onde H, L e L_1 correspondem respectivamente a estrutura hexagonal, estrutura lamelare fase micelar com excesso de água.	77
Figura 4.25: Diagrama ternário parcial obtido para o sistema contendo SDS, água e p-xileno. As letras H, L e L_1 correspondem respectivamente a fase, fase hexagonal, fase lamelar e fase micelar aquosa.	79
Figura 5.1: Diagrama de fases obtido para o SDS e água ³⁸ , com mudança de temperatura.	84
Figura 5.2: Ilustração do efeito de ponte entre agregados cilíndricos na estrutura hexagonal e de bicamadas na estrutura lamelar.	88
Figura 5.3: (a) Diagrama ternário do 0,75DSPEI423, água e decanol e (b) diagrama parcial do SDS, água e decanol.	91
Figura 5.4: (a) Diagrama ternário do 0,75DSPEI423, água e p-xileno e (b) diagrama parcial do SDS, água e p-xileno.	91

Apêndice

Figura A.1: Diagrama binário obtido para o complexo 0,5DSPEI423 em diferentes concentrações de água. As letras L, H e A correspondem respectivamente a lamelar, hexagonal e água.	106
Figura A.2: Espectro de SAXS para o complexo 0,5DSPEI423 contendo 10% de água.	106
Figura A.3: Espectro de SAXS para o complexo 0,5DSPEI423 contendo 25% de água.	107
Figura A.4: Espectro de SAXS para o complexo 0,5DSPEI423 contendo 30% de água.	107
Figura A.5: Espectro de SAXS para o complexo 0,5DSPEI423 contendo 70% de água.	108
Figura A.6: Diagrama binário obtido para o complexo 0,75DSPEI423 em diferentes concentrações de água. As letras L, H e A correspondem respectivamente a lamelar, hexagonal e água.	109
Figura A.6: Espectro de SAXS para o complexo 0,75DSPEI423 contendo 3% de água.	109
Figura A.8: Espectro de SAXS para o complexo 0,75DSPEI423 contendo 15% de água.	110
Figura A.9: Espectro de SAXS para o complexo 0,75DSPEI423 contendo 30% de água.	110
Figura A.10: Espectro de SAXS para o complexo 0,75DSPEI423 contendo 90% de água.	111

Figura A.11: Diagrama binário obtido para o complexo 0,4DSPEI2000 em diferentes concentrações de água. As letras L e A correspondem respectivamente a estrutura lamelar e água.	112
Figura A.12: Espectro de SAXS para o complexo 0,4DSPEI2000 contendo 3% de água.	112
Figura A.13: Espectro de SAXS para o complexo 0,4DSPEI2000 contendo 50% de água.	113
Figura A.14: Diagrama binário obtido para o complexo 0,5DSPEI2000 em diferentes concentrações de água. As letras L e A correspondem respectivamente a estrutura lamelar e água.	114
Figura A.15: Espectro de SAXS para o complexo 0,5DSPEI2000 contendo 3% de água.	114
Figura A.16: Espectro de SAXS para o complexo 0,5DSPEI2000 contendo 90% de água.	115
Figura A.17: Diagrama binário obtido para o complexo 0,85DSPEI423 em diferentes concentrações de água. As letras L, H e A correspondem respectivamente a lamelar, hexagonal e água. O * corresponde a possível presença do monohidrato de SDS.	116
Figura A.18: Espectro de SAXS para o complexo 0,85DSPEI423 contendo 3% de água.	116
Figura A.19: Espectro de SAXS para o complexo 0,85DSPEI423 contendo 10% de água.	117
Figura A.20: Espectro de SAXS para o complexo 0,85DSPEI423 contendo 50% de água.	117

Figura A.21: Espectro de SAXS para o complexo 0,85DSPEI423 contendo 70% de água	118
Figura A.22: Diagrama binário obtido para o complexo 0,85DSPEI2000 em diferentes concentrações de água. As letras L e A correspondem respectivamente a estrutura lamelar e água. O * corresponde ao possível surgimento do monohidrato de SDS.	119
Figura A.23: Espectro de SAXS para o complexo 0,85DSPEI2000 contendo 3 % de água.	119
Figura A.24: Espectro de SAXS para o complexo 0,85DSPEI2000 contendo 40% de água.	120
Figura A.25: Espectro de SAXS para o complexo 0,85DSPEI2000 contendo 90% de água.	120
Figura B.1: Diagrama ternário 0,75DSPEI423, decanol e água. Os pontos no diagrama indicam os pontos obtidos experimentalmente, maiores detalhes figura 4.22, pag. 76. Os números correspondem as amostras cujos espectros estão apresentados abaixo, e os parâmetros se encontram na tabela B.1.	121
Figura B.2: Espectro de SAXS, da amostra 01, para o sistema 0,75DSPEI423, água e decanol nas concentrações indicadas na tabela B.1.	122
Figura B.3: Espectro de SAXS, da amostra 02, para o sistema 0,75DSPEI423, água e decanol nas concentrações indicadas na tabela B.1.	122
Figura B.4: Espectro de SAXS, da amostra 03, para o sistema 0,75DSPEI423, água e decanol nas concentrações indicadas na tabela B.1.	123
Figura B.5: Espectro de SAXS, da amostra 04, para o sistema 0,75DSPEI423, água e decanol nas concentrações indicadas na tabela B.1.	123

Figura B.6: Espectro de SAXS, da amostra 05, para o sistema 0,75DSPEI423, água e decanol nas concentrações indicadas na tabela B.1.	124
Figura B.7: Espectro de SAXS, da amostra 06, para o sistema 0,75DSPEI423, água e decanol nas concentrações indicadas na tabela B.1.	124
Figura B.8: Espectro de SAXS, da amostra 07, para o sistema 0,75DSPEI423, água e decanol nas concentrações indicadas na tabela B.1.	125
Figura B.9: Espectro de SAXS, da amostra 08, para o sistema 0,75DSPEI423, água e decanol nas concentrações indicadas na tabela B.1.	125
Figura B.10: Espectro de SAXS, da amostra 01, para o sistema 0,75DSPEI423, água e decanol nas concentrações indicadas na tabela B.1.	126
Figura B.11: Diagrama ternário 0,75DSPEI423, p-xileno e água. Os pontos no diagrama indicam os pontos obtidos experimentalmente, maiores detalhes na figura 4.19, pag. 72). Os números correspondem às amostras cujos espectros estão apresentados abaixo. e os parâmetros se encontram na tabela B.2.	127
Figura B.12: Espectro de SAXS, da amostra 01, para o sistema 0,75DSPEI423, água e p-xileno nas concentrações indicadas na tabela B.2.	128
Figura B.13: Espectro de SAXS, da amostra 02, para o sistema 0,75DSPEI423, água e p-xileno nas concentrações indicadas na tabela B.2.	128
Figura B. 14: Espectro de SAXS, da amostra 03, para o sistema 0,75DSPEI423, água e p-xileno nas concentrações indicadas na tabela B.2.	129
Figura B.15: Espectro de SAXS, da amostra 04, para o sistema 0,75DSPEI423, água e p-xileno nas concentrações indicadas na tabela B.2.	129

Figura B.16: Espectro de SAXS, da amostra 05, para o sistema 0,75DSPEI423, água e p-xileno nas concentrações indicadas na tabela B.2.
..... 130

Figura B.17: Espectro de SAXS, da amostra 06, para o sistema 0,75DSPEI423, água e p-xileno nas concentrações indicadas na tabela B.2.
..... 130

Abreviaturas

Cpp, sigla em inglês para parâmetro de empacotamento crítico

Cmc, concentração micelar crítica

Cac, concentração de agregação crítica

SAXS, sigla em inglês para espalhamento de raios-X à baixo ângulo

PEI, polietilenoimina

SDS, dodecilsulfato de sódio

CTAB, brometo de hexacetiltrimetilamônio

NaPA, poliacrilato de sódio

1. Introdução

1.1 Agregação em surfatantes

Os surfatantes pertencem à classe das moléculas anfifílicas. Uma molécula anfifílica é formada por uma parte liofílica, ligada a uma parte liofóbica. A mistura de moléculas anfifílicas e solventes, sob determinadas condições de temperatura, pressão e concentração relativa de componentes diferentes é conhecida por formar agregados que se organizam em mesofases liotrópicas. Os sistemas liotrópicos fornecem bons exemplos de polimorfismo e transformação de fases dependendo das mudanças na temperatura, pressão e outros parâmetros físico-químicos¹.

A agregação dos surfatantes se deve à necessidade das moléculas anfifílicas de manterem a parte apolar e polar cercada por um meio favorável. A agregação dos surfatantes leva à formação das mesofases, que podem ter seu tamanho e geometria previstos relacionando os parâmetros moleculares (como o volume liofóbico, tamanho da cadeia e área do grupo polar) e as variáveis intensivas (como temperatura e força iônica). O parâmetro de empacotamento crítico, *c_{pp}*, sigla em inglês para *critical packing parameter*², considera os parâmetros moleculares do sistema. Esse parâmetro relaciona a área do grupo polar do surfatante, a_0 , o comprimento máximo da cadeia apolar estendida, l , e o volume do grupo apolar da molécula de surfatante, v_0 , equação 1.1.

$$\boxed{c_{pp} = \frac{v_0}{a_0 \cdot l_0}} \quad \text{Eq. 1.1}$$

Conforme explicado anteriormente, essa função não é só influenciada pela estrutura molecular, mas também pela quantidade de água presente, de sais adicionados, óleos dissolvidos, outras moléculas anfifílicas, etc. Portanto, o valor numérico do *cpp* não é determinado somente pela estrutura molecular do surfatante, outros componentes influenciam de algum modo a magnitude do mesmo^{2,3}.

A magnitude do *cpp* pode fornecer uma previsão da geometria dos agregados formados, assim como das mesofases (apresentado na figura 1.1). Por exemplo, uma molécula que possui um *cpp* de valor 0,5 possui o produto da área da cabeça polar multiplicado pelo comprimento da cauda maior que o volume da cauda, o que pode ser interpretado como um cone. Para que seja acomodado o maior número de cones os agregados formados são aqueles que apresentam maior curvatura, como as micelas esféricas. O *cpp* quando se encontra na faixa de 0,5 e 1,0 leva à formação de agregados de menor curvatura, como a micela cilíndrica, já que a molécula se parecerá com um cone truncado. Quando o *cpp* é maior que 1,0 o agregado formado será a lamela, pois esse é o agregado que consegue acomodar o maior número de moléculas cuja geometria se assemelha a um cilindro. Além dos agregados aqui citados que aparecem na presença de excesso de solvente polar, pode ocorrer a formação de agregados reversos. Os agregados reversos ocorrem quando o solvente em excesso é um óleo, devido a esse excesso de óleo a parte lipofílica da molécula de surfatante se voltará para o solvente. As estruturas reversas seguem o mesmo raciocínio para determinar o possível agregado formado^{2,3}.

Os agregados formados, de acordo com sua geometria, se arranjam em estruturas mais organizadas formando as mesofases, apresentadas na figura 1.1. As micelas esféricas, por exemplo, empacotam-se em um arranjo cúbico,

já as micelas cilíndricas empacotam-se em um arranjo hexagonal e as bicamadas empacotam-se em lamelas.

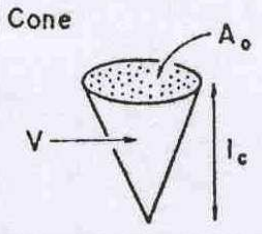



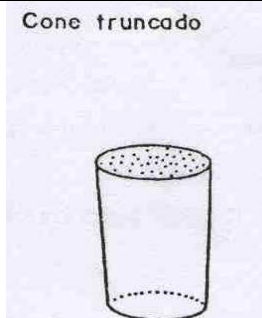
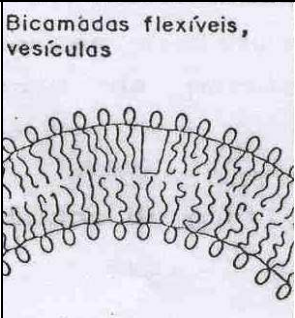

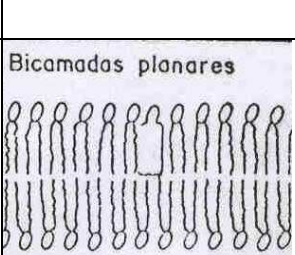

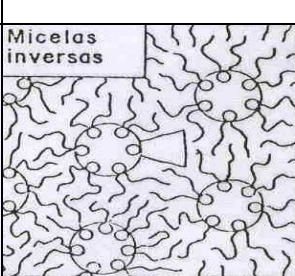
Lipídio	Parâmetro de empacotamento crítico	Tipo de empacotamento crítico	Estruturas formadas
Lipídios de cadeia única (surfactantes) com área do grupo polar grande: SDS e CTAB.	$<1/3$	Cone 	Micelas esféricas 
Lipídios de cadeia única com área do grupo polar pequena: SDS e CTAB em alta concentração.	$1/3 - 1/2$	Cone truncado 	Micelas cilíndricas 
Lipídios de cadeia dupla com área do grupo polar grande, cadeias fluídas: Fosfatidilcolina (Lecitina), fosfatidilserina, dihexadecil fosfato, sais de dialquil dimetilamônio.	$1/2 - 1$	Cone truncado 	Bicamadas flexíveis, vesículas 
Lipídios de dupla cadeia com área do grupo polar pequena, lipídios aniônicos com alta concentração de cadeias saturadas: fosfatidilserina + Ca^{2+} .	~ 1	Cilindro 	Bicamadas planares 
Lipídios de dupla cadeia com área do grupo polar pequena, lipídios não iônicos, cadeias poli(cis)insaturadas: fosfatidiletanolamina insaturada, colesterol.	> 1	Cone truncado invertido ou cunha 	Micelas inversas 

Figura 1.1: Tipos de agregados e seus parâmetros críticos ⁴.

1.2 Interação polieletrólito-surfatante

Os surfatantes em presença de polímero estão em constante estudo devido à sua presença em diversos produtos como cosméticos, tintas, detergentes, alimentos, síntese de polímeros, formulações de drogas e pesticidas⁵, etc. Os surfatantes na presença de polieletrólitos de carga oposta, em meio aquoso, podem se ligar de modo cooperativo, não cooperativo ou anti-cooperativo, dependendo da natureza da interação. Para os sistemas polímero-surfatante onde o surfatante se liga cooperativamente ao polímero, a concentração de agregação crítica, *cac*, pode ser determinada. A concentração de agregação crítica é a menor concentração necessária para que ocorra interação entre uma cadeia polimérica e um agregado micelar, a concentração depende da natureza da espécie anfifílica e do polímero. As cadeias poliméricas acomodam um determinado número de micelas, depois de alcançado esse número o excesso de moléculas de surfatante irá para a solução até atingir a *cmc*, por isso a *cac* para um sistema polímero-surfatante é menor do que a concentração micelar crítica, *cmc*, do surfatante puro. A concentração micelar crítica é a concentração mínima para que as moléculas de surfatante comecem a se agregar formando as micelas. A *cmc* indica, desse modo, a quantidade máxima de moléculas de surfatante livres em solução (unímeros), por exemplo, um surfatante cuja *cmc* seja 1mM significa que a concentração de unímeros nunca excederá esse valor, independente da quantidade de surfatante adicionada a solução⁵. A *cac* ser menor que a *cmc* ocorre pois o polímero estabiliza as micelas de surfatante, talvez devido à redução do contato água-hidrocarboneto e/ou decréscimo da repulsão entre as cabeças dos surfatantes na micela. A forte interação promove uma separação

de fases associativa do complexo polímero-surfatante, com a liberação de pequenos contra-íons o que leva a um ganho entrópico⁶.

Nesses sistemas, conhecidos como “complexos surfatante-polímero”, os grupos iônicos dos surfatantes ligam-se às unidades do polieletrólito enquanto que a cadeia hidrocarbônica do surfatante se separa em domínios hidrofóbicos⁷. A separação desses complexos em diferentes domínios leva à formação de estruturas altamente ordenadas, do mesmo modo que as mesofases formadas apenas pelo surfatante. Há diversos fatores que determinam o tipo de organização dos íons surfatante com a cadeia polimérica carregada. Alguns fatores mais importantes são: a carga do políon, a carga da micela de surfatante, a flexibilidade da cadeia de polieletrólito e a natureza química dos grupos dissociáveis⁸.

O estudo dos sistemas constituído por polímero e surfatante é de grande interesse para polimerização em fases organizadas⁹, uso como molde (“template”) em polimerizações que levam à formação de fases mais organizadas¹⁰, sistemas para liberação controlada de drogas¹¹, etc. Tais complexos em solução ou em fase gel também são bons sistemas eletrolíticos para eletroforese capilar de alta performance¹² e também como interface com as membranas biológicas em células vivas.

A interface com a biologia foi profundamente enfatizada depois da descoberta de que a membrana celular comporta-se como bicamadas anfífilas. A descoberta de fase nemática em uma mistura liotrópica de decilsulfato de sódio e água, por Lawson e Floutt em 1967, abriu oportunidade para usar conceitos similares para analisar diferentes tipos de sistemas líquido cristalinos, termotrópicos e liotrópicos. Em cristais líquidos a unidade básica possui ordem ao longo de algumas direções. Esses materiais fluem como líquidos e possuem características ópticas de sólidos¹.

1.3 Representação dos sistemas em diagrama de fases

Os sistemas polieletrólito – surfatante podem ser representados utilizando diagramas de fases binários e/ ou ternários. Os diagramas de fases binários de misturas liotrópicas são geralmente compostos por uma molécula anfifílica e um solvente (polar ou apolar). O diagrama de fases geralmente é expresso como uma superfície isobárica de temperatura versus concentração relativa ou apenas concentração relativa com temperatura e pressão constante. Nesses diagramas, as fases líquido cristalinas estão em uma região entre a fase cristalina (em baixas temperaturas) e uma solução micelar isotrópica (altas temperaturas). Estes limites dependem muito da concentração relativa dos componentes; geralmente grandes quantidades de solvente diminuem o limite superior de temperatura. Em altas temperaturas ou grandes quantidades de solvente, há uma fase micelar, que é formada por micelas dispersas no solvente. Já em baixas temperatura ou grandes quantidades da espécie anfifílica há uma curva limitante onde há o início da cristalização. As fases hexagonal, H_o , e lamelar, L_o , ocupam a região entre a curva de cristalização e a fase isotrópica entre essas fases há outras fases intermediárias, como a hexagonal distorcida. A fase lamelar é bastante estável a altas concentrações da molécula anfifílica, já as fases organizadas em três dimensões, como a cúbica bicontínua, é encontrada na região próxima a transição cristal líquido – fase isotrópica. Esses diagramas podem apresentar regiões com mais de uma fase coexistindo¹.

Embora o polimorfismo em um diagrama binário seja grande, a introdução de um terceiro componente (um solvente ou outro anfifílico) introduz outras fases. O diagrama de fases para esses sistemas geralmente é representado por um triângulo equilátero com as concentrações (isotermas

parciais) ou pode-se utilizar representações alternativas em que um dos eixos é a temperatura.¹

Para ambos os sistemas tanto binário quanto ternário há as misturas chamadas de pseudo-binárias ou pseudo-ternárias, em que há a presença de mais um componente. Geralmente esses sistemas são formados quando se utiliza sal, já que este não é uma molécula anfifílica, mas é utilizada no preparo de soluções liotrópicas¹.

1.3.1 Regra das Fases de Gibbs

Os diagramas, binários ou ternários, podem ser discutidos em termos de uma relação geral, a regra das fases, deduzida pela primeira vez por J. W. Gibbs. A regra das fases é uma relação geral entre a variância, F , o número de componentes, C , e o número de fases em equilíbrio, P , para um sistema de qualquer composição¹³:

$$F = C - P + 2$$

Eq. 1.2

Nos sistemas com um componente, como a água pura, por exemplo, temos $F = 3 - P$. Quando somente uma fase está presente, $F = 2$ e p e T podem ser alteradas independentemente uma da outra, sem que se altere o número de fases. Em outras palavras, uma única fase é representada por uma área no diagrama de fases. Quando duas fases estiverem em equilíbrio, $F = 1$, então a pressão fica determinada pela temperatura, ou seja, o líquido possui uma pressão de vapor característica. Devido a isso, equilíbrio entre duas fases é representado por uma linha no diagrama de fases. Pode-se fixar, também a pressão em vez da temperatura, e então as duas fases estariam em equilíbrio numa temperatura perfeitamente definida. Assim, a fusão (ou outra transição

de fase qualquer) ocorre numa temperatura definida para uma dada pressão. Quando forem três as fases em equilíbrio, $F=0$ e o sistema passa a ser invariante. Esta condição especial só pode ser conseguida numa temperatura e numa pressão que são características da substância e que não podem ser modificadas aleatoriamente. O equilíbrio das três fases, no diagrama de fases, será então representado por um ponto, o ponto triplo¹³.

Quando o sistema tem dois componentes, $C=2$ e $F=4-P$. Se a temperatura é constante, a variância remanescente é $F'=3-P$, que tem um valor máximo de 2. (a linha no F, indica que um dos graus de liberdade está inativo, no caso a temperatura.) Um dos dois graus de liberdade remanescentes é a pressão, e o outro a composição (expressa como fração molar de um componente). Então uma das formas do diagrama de fases é a de um gráfico das pressões e composições, à temperatura constante, em que cada fase é estável, ou pode-se manter a pressão constante e fazer o diagrama em função da temperatura e da composição¹³.

1.4 Abordagem Utilizada

A estratégia convencional para investigar sistemas polieletrólito-surfatante de carga oposta é colocar o polieletrólito e o surfatante em água estudando as fases e estruturas formadas. Essa estratégia pode ser representada através do plano convencional de mistura apresentado na figura 1.3. No entanto, o sistema formado possui quatro íons diferentes: o poli-íon, o íon surfatante e os seus respectivos contra-íons simples. Esses quatro íons diferentes podem formar quatro possíveis combinações de sais neutros, são elas: o polieletrólito (poli-íon + contra-íon), o surfatante (íon surfatante + contra-íon), o sal complexo (poli-íon + íon surfatante) ou o sal simples (os

dois contra-íons simples). O problema com essas misturas é que a fase que se separa não pode ser prevista a princípio, mas deve ser medida. Até mesmo a adição de água pode alterar as proporções das fases coexistentes^{14, 15}. A mistura em que há separação de fases é composta por 4 componentes, sendo 3 deles sais neutros e o outro a água. Essa situação pode ser representada por um diagrama de fases piramidal, figura 1.2, apresentado por Thalberg e colaboradores¹⁶. Nesse diagrama a água está na ponta da pirâmide e a base é composta pelas quatro possibilidades de sal neutro, o que permite observar todas as possíveis composições do sistema (quatro íons + água).

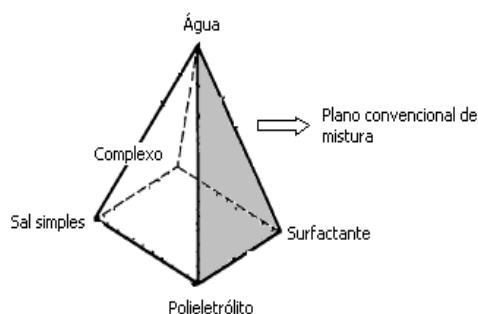


Figura 1.2: Representação do diagrama de fases piramidal para misturas complexas. O plano convencional de mistura está em cinza.

Observando o diagrama é possível verificar que uma separação de fases que ocorra em misturas preparadas no plano de mistura convencional de polieletrólito e surfatante geralmente leva a uma fase mais concentrada, enriquecida de sal complexo (surfatante + poli-íon) e uma fase diluída, contendo principalmente o sal simples (cátion simples + ânion simples). O estudo utilizando o plano de mistura convencional dificulta o aprofundamento do estudo dos agregados formados (interpretação molecular,

modelagem, etc), já que para possibilitar isso é necessário conhecer a composição do sistema formado e também que seja possível variar a concentração da fase concentrada, sem depender das composições particulares que resultam da separação de fases.

Piculell e colaboradores^{14,15,17} introduziram uma abordagem alternativa para o estudo desses sistemas polieletrólito- surfatante. Nessa nova abordagem elimina-se os contra-íons simples, eliminando, assim, o sal simples da mistura o que leva a obtenção de um sistema verdadeiramente ternário (desconsiderando a polidispersidade do poli-íon) formado pelo sal complexo, o surfatante e água. Através dessa abordagem também é possível verificar o efeito da troca do contra-íon simples do surfatante por um contra-íon polimérico.

O sistema escolhido por Svensson e colaboradores¹⁷ para o estudo dessa nova abordagem é constituído pelo surfatante catiônico brometo de cetiltrimetilamônio, CTAB, e pelo poliânion poliacrilato, PA. O poli-íon escolhido é bastante hidrofílico, não havendo forte atração hidrofóbica entre o poliacrilato e o agregado de surfatante, desse modo a interação entre eles é essencialmente eletrostática.

Inicialmente, eliminou-se o íon simples brometo, do surfatante CTAB, utilizando uma resina de troca iônica formando assim o CTAOH. Em seguida, titulou-se a solução de CTAOH com uma solução de ácido poliacrílico, HPA, formando o sal complexo CTAPA e água. O sal complexo foi então utilizado para o estudo do efeito do contra-íon polimérico, já que o sistema estudado em presença de água é verdadeiramente binário e na presença de água e um terceiro componente é verdadeiramente ternário

1.5 Sistema Estudado

O sistema estudado é composto por um polícatión (polietilenoimina – PEI) e um surfatante aniônico (dodecilsulfato de sódio - SDS). A polietilenoimina pode ser linear ou ramificada. O PEI é um polímero solúvel em água, e possui aplicações diversas nas áreas médicas e indústria de papéis. Pode também ser utilizado como um polieletrólito para construção de filmes de Langmuir-Blodgett ou filmes multicamadas com vários ácidos n-alcanóicos ou anfifílicos doadores de prótons em solução^{18,19}. As polietilenoiminas (PEI) são polímeros que apresentam uma grande quantidade de aminas em sua estrutura, sendo cada átomo de nitrogênio intercalado por grupos etileno. Nesse trabalho foram utilizadas polietilenoiminas com massas molares distintas, sendo uma PEI linear e outra PEI ramificada, as quais possuem cadeias que contém nitrogênio primário, secundário e terciário. A seguir, na figura 1.3, são mostradas as estruturas químicas das polietilenoiminas utilizadas.

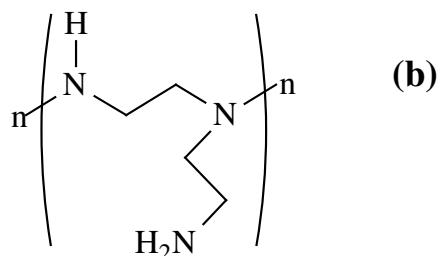
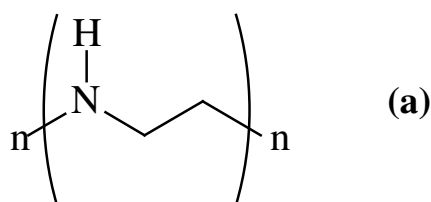


Figura 1.3: Estruturas químicas das polietilenoiminas (a) linear e (b) ramificada

Neste trabalho, o pH da solução polimérica utilizada no preparo do complexo formado entre o polímero PEI e dodecilsulfato de sódio (SDS) foi variado para observar a influência das diferentes quantidades de moléculas de dodecilsulfato ligadas, sobre o comportamento das fases dos complexos obtidos no final da síntese.

Os grupos amina presentes no polímero em baixo pH são protonados tornando o polímero altamente carregado positivamente, mas em altos valores de pH atuam como um polímero neutro. Suh *et al*^{20,21} obtiveram a porcentagem de protonação dos grupos amina em diferentes valores de pH levando a construção da curva observada na figura 1.4.

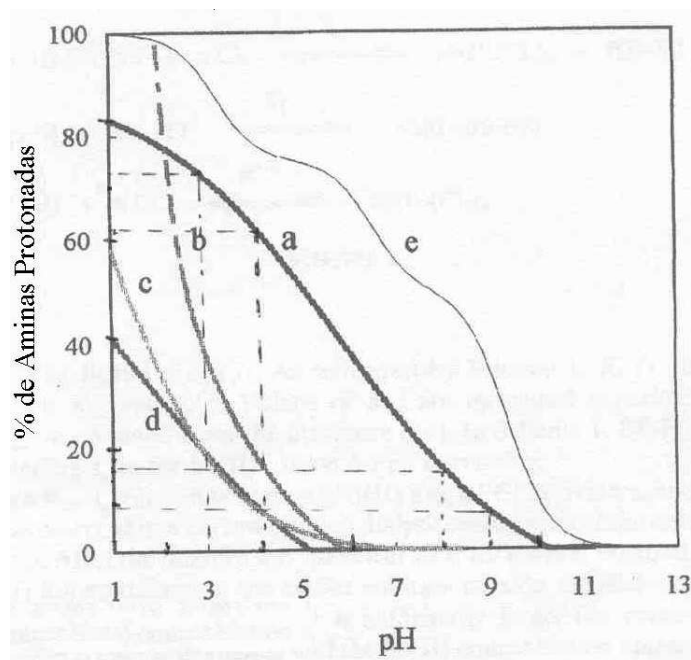
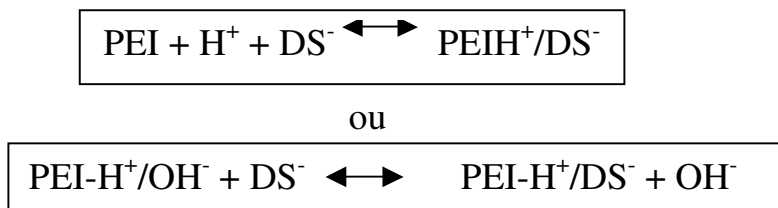


Figura 1.4: Curvas de protonação de diferentes compostos ¹⁷. As letras (a), (b), (c), (d) e (e) correspondem respectivamente as curvas de protonação para o PEI, PEI/lauril, PEI/ β -ciclodextrina, PEI/o,o'-dihidroxiazobenzeno e trietilenotetramina.

Os dados encontrados por Suh *et al* ^{20, 21} de grau de protonação das polietilenoiminas estão de acordo com os resultados observados por Wang e colaboradores²² em que mostraram que o SDS associa-se fortemente com PEI, em baixos valores de pH, devido a interações eletrostáticas e hidrofóbicas, já em valores maiores de pH, a atração eletrostática entre o polícatión e o surfatante são mais fracas e a interação hidrofóbica prevalece durante todo o processo de associação. A precipitação ocorre até a neutralização de carga 1:1, logo após ocorre a ressolubilização em altas concentrações de surfatante, interpretado como repulsão entre as micelas.

Winnik e colaboradores²³ assumem que ocorre uma ou ambas as reações abaixo



Mézaros *et al*²⁴ estudou as interações entre PEI-SDS e encontrou que essa interação pode ser dividida em duas faixas de concentração de SDS características. Com o aumento da concentração de SDS, os íons DS^- se ligam inicialmente aos grupos amina protonados das moléculas de PEI. O pH da solução aumenta para que haja restabelecimento do equilíbrio de protonação dos grupos amina.

Devido à ligação das espécies DS^- , as moléculas de complexo tornam-se mais hidrofóbicas e o excesso de densidade de carga positiva decai. O aumento da hidrofobicidade do sistema aumenta as forças de dispersão que agem entre as moléculas de complexo. Quando essas forças atrativas se tornam menores, o sistema PEI/ SDS separa fases, já que o potencial elétrico das partículas de complexo é muito pequeno para estabilizar a dispersão nessa faixa de concentração.

Depois do colapso das moléculas de complexo, há um aumento acelerado do pH com a concentração de SDS, indicando que a ligação dos íons dodecilsulfato não foi completa. A função do pH pode ser interpretada assumindo que o restante dos íons DS^- se ligam apenas a superfície dos grupos amina das partículas colapsadas, essa ligação na superfície do complexo leva a formação de uma superfície hidrofóbica. A formação da superfície hidrofóbica permite que as moléculas de SDS se liguem a

superfície provocando a mudança de carga do complexo PEI/DS, levando a formação de uma dispersão cineticamente estável das partículas de PEI/DS²⁴.

2 Objetivos

Estudar o equilíbrio de fases e caracterizar as estruturas líquido cristalinas de sistemas binários constituídos de água e sal-complexo formado por PEI-DS, e de sistemas ternários constituídos de água, sal-complexo (PEI-DS) e um solvente orgânico, decanol ou p-xileno.

Foram estudados complexos formados por polietilenoimina (PEI) de diferentes massas molares, linear e ramificada, e com diferentes quantidades de dodecilsulfato ligado a elas, a fim de estudar o equilíbrio de fases para o sistema binário verificando, desse modo, o efeito de variáveis do polímero, tais como massa molar e estrutura (ramificado ou linear) e razão molar $n_{\text{surfatante}}/n_{\text{monômero}}$

Para o sistema ternário foram utilizados como solvente o decanol e o p-xileno. O estudo desses sistemas foi realizado para verificar o comportamento das fases na presença de solventes de diferentes características, um cossurfatante (decanol) e outro solvente apolar (p-xileno). Os solventes por apresentarem diferentes características deverão se alojar em regiões diferentes dos agregados formados.

3. Procedimento Experimental

3.1 Material utilizado

Foram utilizados dois polímeros de mesma função, polietilenoimina, mas com duas massas molares distintas um de 2000 g. mol⁻¹ (PEI ramificado) fornecido pela BASF com o nome comercial de Lupasol PR8515[®] e outro obtido da Aldrich com massa molar de 423 g. mol⁻¹ (PEI linear). Ambos os polímeros foram liofilizados antes de serem utilizados.

O surfatante utilizado foi o dodecilsulfato de sódio (SDS) obtido da Sigma com pureza acima de 99%. O complexo obtido foi purificado utilizando etanol (Chemco[®]) e água desionizada Milli Q[®]. O surfatante e os solventes foram utilizados conforme adquiridos dos fabricantes.

Além do complexo liofilizado foi utilizado também para o preparo das amostras: água desionizada Milli Q[®], decanol (BDH) e p-xileno (Acros Organics). Nesse caso, os solventes também foram utilizados conforme enviados pelos fabricantes.

3.2 Síntese dos complexos

A etapa inicial do trabalho foi a escolha do melhor método de preparo do complexo, para que houvesse o maior rendimento com a menor quantidade possível de cloreto no complexo. O primeiro método testado foi o utilizado por Svensson e colaboradores²⁵, onde inicialmente era preparada uma mistura homogênea contendo o polieletrólito e o surfatante em altas

concentrações. Depois de preparada a mistura homogênea, essa era diluída com água desionizada para que houvesse precipitação do complexo.

O segundo método testado e utilizado durante todo o trabalho consistia no preparo de duas soluções concentradas, uma de surfatante e outra de polímero. Inicialmente uma solução de polímero de aproximadamente 8% (m/m), era titulada com ácido clorídrico, até os seguintes valores de pH 3, 4, 8 ou 9 de acordo com o valor das razões $n_{\text{surfatante}}/n_{\text{monômero}}$ desejadas. O controle do pH foi realizado com o auxílio de um pHmetro da marca Orion modelo 410A. À solução polimérica foi adicionada uma solução de SDS 15% (m/m) previamente preparada. Imediatamente após a adição ocorria a precipitação de um sal-complexo amarelo que em seguida era filtrado. O sal-complexo obtido foi purificado utilizando etanol e água. O etanol era adicionado até a completa solubilização do complexo a 35°C (aproximadamente 100mL para cada 5g de complexo). Em seguida, era adicionada água desionizada, em excesso, para que o complexo precipitasse novamente. Essa etapa de purificação foi realizada para que houvesse a redução da quantidade de cloreto presente no complexo devido ao uso de ácido clorídrico. O material precipitado era recolhido e liofilizado para que houvesse o controle da quantidade de água presente na amostra durante a obtenção dos diagramas binários.

Os valores de pH utilizados basearam-se nos estudos potenciométricos preliminares realizados pelo pós doutorando Rodrigo Cardoso da Silva.

3.3 Caracterização química dos complexos

A razão $n_{\text{surfatante}}/n_{\text{monômero}}$ foi determinada utilizando análise elementar a qual foi realizada no aparelho Perkin Elmer modelo Series II 2400. A razão

foi determinada considerando que ambas as polietilenoiminas possuem cadeias que contêm nitrogênio primário (P), secundário (S) e terciário (T) nas proporções P:S:T de 1:2:1²⁶. A análise elementar fornece as porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio, conhecendo a estequiometria de nitrogênio e carbono do polímero calcula-se a quantidade de carbono presente no polímero. Ao subtrair o carbono do polímero do valor total de carbono obtém-se a quantidade de carbono correspondente ao surfatante e desse modo calcula-se a quantidade surfatante presente no complexo.

Além da razão $n_{\text{surfatante}}/n_{\text{monômero}}$ foi determinada a quantidade de cloreto presente no complexo devido ao uso de ácido clorídrico para ajuste do pH da solução polimérica. A metodologia utilizada foi o método de Volhard²⁷, onde o cloreto é quantificado utilizando íons prata em excesso.

Depois de finalizada a síntese os complexos foram liofilizados para eliminar a água presente no material, obtendo desse modo um pó amarelo. Após a secagem uma pequena quantidade de material era armazenada no dessecador para que fosse determinada, por gravimetria, a quantidade de água absorvida em função do tempo. A quantidade de água observada nas análises foi considerada no cálculo para o preparo das amostras do sistema binário e ternário.

Os complexos foram nomeados de modo que o número inicial equivale a razão $n_{\text{surfatante}}/n_{\text{monômero}}$, a sigla DS corresponde a dodecilsulfato e PEI a polietilenoimina, o número após o PEI corresponde a massa molar do polímero utilizado. Os seguintes valores de pH 3, 4, 8 e 9 durante o preparo do complexo levaram as seguintes razões $n_{\text{surfatante}}/n_{\text{monômero}}$ 0,85; 0,75; 0,50 e 0,40. Por exemplo, o complexo 0,5DSPEI2000 foi sintetizado utilizando uma solução de polietilenoimina 2000 g. mol⁻¹ com pH 8,0, e após a adição da solução de surfatante obteve-se uma razão final $n_{\text{surf}}/n_{\text{mon}}$ de 0,50.

3.4 Sistemas Binários

3.4.1 Preparo das amostras

As amostras foram preparadas seguindo uma linha de diluição do complexo em água. Baseando-se nessa linha de diluição foram pesadas, em tubos para ampola, diferentes quantidades do complexo seco variando a quantidade de água adicionada de 2 a 90% (m/m). Após o término da pesagem os tubos foram selados com o uso de chama. Depois de seladas, as amostras eram homogeneizadas utilizando um agitador de tubos e centrifugando as ampolas alternando a posição, ou seja, centrifugando a ampola com o fundo para cima e depois para baixo. Após a homogeneização, que durou aproximadamente 3 semanas, as amostras eram centrifugadas em uma única posição para que fosse observado se ocorria ou não a separação de fases. As amostras permaneciam em ambiente termostatizado a 25° C por aproximadamente 2 meses sob observação visual até a realização das medidas de espalhamento de raios-X em baixo ângulo (SAXS), no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).

3.4.2 Caracterização das amostras

As amostras, em um primeiro momento, foram caracterizadas visualmente através da observação se havia ou não a ocorrência da separação de fases (fase líquido cristalina + água). As amostras eram então visualizadas através de polarizadores cruzados para verificar se as amostras possuíam fases que apresentavam birrefringência ou não.

3.5 Sistemas Ternários

3.5.1 Preparo das amostras

Foram pesadas, em tubos para ampola, diferentes quantidades do complexo seco variando a concentração de complexo, água e cossolvente (decanol ou p-xileno). Os mesmos procedimentos de homogeneização e caracterização utilizados para os sistemas binários foram utilizados nos sistemas ternários.

As amostras foram preparadas inicialmente considerando uma linha de diluição em que havia aumento da quantidade de óleo, mas a relação água/complexo permanecia aproximadamente constante e outra em que a razão complexo/cossolvente era aproximadamente constante e a de água era variada. Depois de obtidas essas duas linhas de diluição outras amostras foram preparadas para que houvesse uma melhor definição das linhas de fronteira, conforme apresentado na figura 3.1.

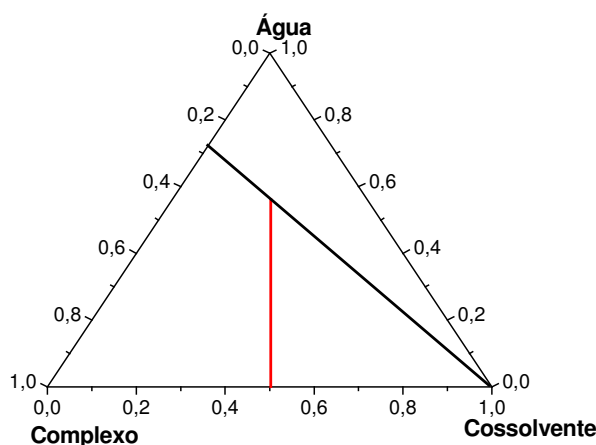


Figura 3.1: Linhas de diluição para ambos os sistemas ternários. Na linha vermelha (1) mantém-se a relação complexo/cossolvente constante e a quantidade de água é variada, já na linha preta (2) a relação água/complexo é mantida constante e a quantidade de cossolvente é alterada.

A linha (1) foi preparada para que fosse observado se com a adição de água ao sistema haveria mudança de estrutura tanto na geometria quanto no tamanho. A linha (2) foi preparada para observar o comportamento da fase com a adição de óleo, ou seja, se haveria alguma alteração de geometria e tamanho da estrutura devido ao local de posicionamento das moléculas de óleo na fase líquido cristalina.

3.6 Caracterização estrutural dos sistemas^{28, 29}

Foram realizadas medidas de espalhamento de raios X em baixo ângulo (SAXS), na linha de luz D11A-SAXS-1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. No sistema binário quando a amostra apresentava apenas uma

fase, utilizava-se essa fase para a caracterização estrutural. Após a separação de fases, a fase mais concentrada (líquido cristalina), que possui o aspecto de um gel, figura 3.2, era analisada por SAXS. No caso do sistema ternário tanto na presença de duas quanto de três fases somente a fase mais concentrada (líquido cristalina) era analisada, sendo que essa fase mais concentrada assim como no sistema binário também apresentava a aparência de um gel.

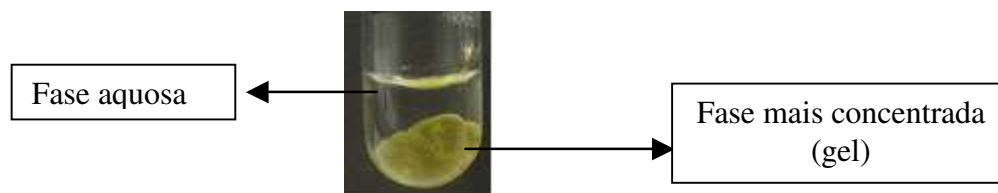


Figura 3.2: Imagem de uma amostra preparada para o sistema binário na região de duas fases do diagrama binário.

A fase mais viscosa (líquido-cristalina) era retirada da ampola com o auxílio de uma espátula e em seguida era colocada em um porta amostra com janelas de mica, que durante as medidas era termostatizado a 25°C. A linha de luz, incluindo o porta amostra, era submetida a vácuo, para evitar que outras partículas presentes no ar interferissem no feixe. A amostra era protegida pelas janelas de mica contra o ressecamento.

Depois de obtido o vácuo, havia a incidência de um feixe sobre a amostra com o comprimento de onda, λ , de 1,608 Å. Na figura 3.3 pode-se entender como funciona o experimento unidimensionalmente e o princípio para realizar o tratamento dos dados.

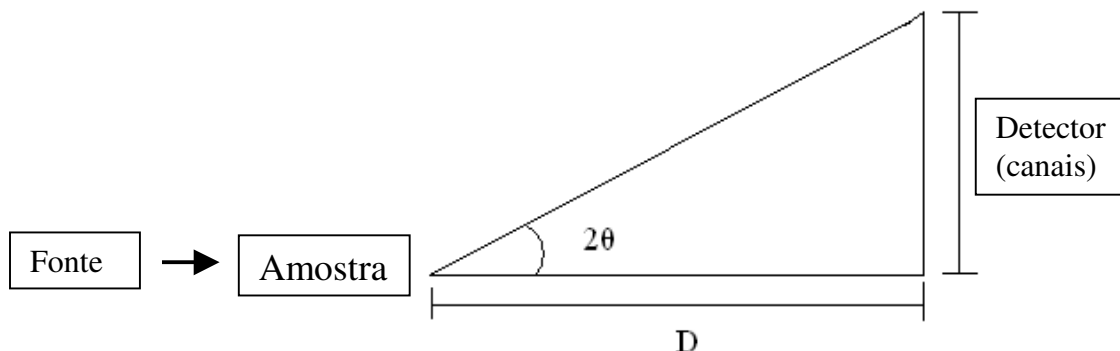


Figura 3.3: Esquema de funcionamento do SAXS.

Baseando-se no esquema representado na figura 3.3 pode-se encontrar o vetor de espalhamento, q , através das relações representadas nas equações 3.1 e 3.2, abaixo

$$\tan 2\theta = \frac{(canal_n - canal_0) \times relação\ mm / canal}{D} \quad \text{Eq.3.1}$$

$$q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad \text{Eq.3.2}$$

com, 2θ = ângulo de saída do feixe espalhado

$canal_n$ = canal que recebe o feixe espalhado (de 0 a 1024 o número de canais)

$canal_0$ = canal zero

relação mm/canal = tamanho, em mm, de cada canal.

D = distância amostra detector, em mm.

Além do vetor de espalhamento, q , obtido com os cálculos acima deve-se corrigir a intensidade do feixe após passar amostras sabendo a intensidade

inicial, I_0 , da amostra e do branco e a atenuação também tanto da amostra quanto do branco. A correção deve ser feita utilizando a intensidade do branco e a homogeneidade do feixe que é monitorada continuamente. A equação utilizada para a correção da intensidade é a equação 3.3.

$$I_{\text{corrigida}} = \frac{\left(\frac{I_{\text{amostra}} \times A_{\text{amostra}}}{I_{\text{amostra0}}} \right) - \left(\frac{I_{\text{branco}} \times A_{\text{branco}}}{I_{\text{branco0}}} \right)}{\text{Homogeneidade}} \quad \text{Eq.3.3}$$

onde,

$I_{\text{corrigida}}$ = curva da intensidade corrigida quanto a absorção, intensidade do feixe incidente, tempo de aquisição e espalhamento parasita, devido ao espalhamento causado pelos elementos ópticos inseridos no caminho do feixe após a amostra.

I_{amostra} = curva de intensidade da amostra

I_{branco} = curva de intensidade sem amostra

A_{amostra} = atenuação da amostra que é dada através da razão da intensidade do feixe antes da amostra e após a amostra dividido pela razão intensidade do feixe incidente antes e depois do porta amostra sem amostra (eficiência relativa).

A_{branco} = atenuação do branco que é dada através da razão intensidade do feixe antes da amostra e após a amostra dividido pela eficiência relativa.

I_{amostra0} = intensidade primária do feixe obtida durante todo o tempo de aquisição da curva para a amostra.

I_{branco0} = intensidade primária do feixe obtida durante todo o tempo de aquisição da curva para o branco.

Homogeneidade = curva característica da resposta do detector, já que os detectores à gás não tem a mesma resposta em todas as posições.

Depois de obtidos os canais e a intensidade corrigida para cada amostra, obtém-se um espectro de intensidade, I , em função do vetor de espalhamento, q . O vetor q representa uma distância característica da amostra e está relacionado com a distância entre os planos dessa estrutura, d , de acordo com a equação 3.4.

$$d = 2\pi / q \quad \text{Eq.3.4}$$

Para estruturas com ordem a longas distâncias, como cristais e fases líquido cristalinas, a interferência construtiva é descrita pela Lei de Bragg, como:

$$n\lambda = 2d \sin \frac{\theta}{2} \quad \text{Eq.3.5}$$

onde, n é um número inteiro; d é a distância entre os planos na estrutura e $\theta/2$ é o ângulo de difração de Bragg. Desse modo, a interferência construtiva das ondas se dá quando a diferença entre os caminhos percorridos é igual a um número inteiro do comprimento de onda.

A menor unidade de repetição da estrutura cristalina é a cela unitária, cujos índices de Miller h , k , l são utilizados para descrever o arranjo estrutural em três dimensões e denotam o local onde os planos interceptam os eixos da cela unitária.

A posição relativa dos picos de difração para uma estrutura hexagonal é expressa como:

$$(a/d)^2 = 1, 3, 4, 7, 9, 12, \dots \quad \text{Eq. 3.6}$$

e para a fase lamelar é expressa como:

$$(a/d)^2 = 1, 4, 9, 16, 25, \dots \quad \text{Eq. 3.7}$$

A posição relativa dos picos pode ser interpretada do seguinte modo: no caso da estrutura hexagonal, por exemplo, o valor de q do segundo pico é $3^{1/2}$ vezes maior que o q do primeiro pico, o terceiro pico é $4^{1/2}$ vezes maior que o primeiro pico e assim por diante conforme equação 3.6. A estrutura lamelar é interpretada do mesmo modo, mas seguindo a relação apresentada na equação 3.7.

3.6.1 Fase hexagonal

Depois de determinada a estrutura da fase líquido cristalina, foram calculados alguns parâmetros como o raio da micela cilíndrica, r_{hc} , e o parâmetro de cela, a . Esses parâmetros foram determinados para que fosse observado o comportamento das estruturas com o aumento da quantidade de água, no caso do sistema binário, e com o aumento tanto da quantidade de água quanto de solvente para o sistema ternário.

Os cálculos são baseados no fato da estrutura hexagonal ser representada por um triângulo equilátero, como observado na figura 3.4. Nesse caso é considerado que os cilindros são formados pelas cadeias hidrocarbônicas do surfatante e óleo, quando esse estiver presente no sistema. Já o espaço entre os cilindros é composto de fase aquosa na qual está incluído o grupo polar do surfatante, o polímero e a água adicionada.

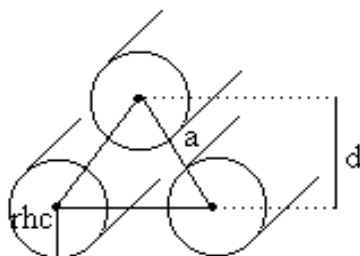


Figura 3.4: Representação da fase hexagonal.

O parâmetro de cela para a fase hexagonal pode ser obtido através de relações trigonométricas para o triângulo equilátero. Sabendo que o triângulo equilátero possui os ângulos de 60° e que o seno é a razão entre o cateto oposto, d , e a hipotenusa, a , é possível chegar a equação 3.8.

$$a = \frac{2}{\sqrt{3}} d \quad \text{Eq. 3.8}$$

Outro parâmetro calculado foi o raio da micela cilíndrica, r_{hc} , que pode ser determinado utilizando a fração volumétrica. A fração volumétrica, ϕ_{hc} , é encontrada a partir da razão entre o volume da parte hidrofóbica e o volume total do triângulo representado na figura 3.4.

$$\phi_{hc} = \frac{V_{hc}}{V_{tot}} = \frac{V_c + V_o}{V_{tot}} = \frac{\frac{m_c}{\rho_c} + \frac{m_o}{\rho_o}}{\frac{m_{aq}}{\rho_{aq}} + \frac{m_c}{\rho_c} + \frac{m_o}{\rho_o}} \quad \text{Eq. 3.9}$$

onde, o V , m e ρ correspondem respectivamente a volume, massa e densidade. Os subscritos hc , c e o , correspondem respectivamente a hidrocarboneto (cauda e fase oleosa), cauda do surfatante e fase oleosa. O cálculo foi possível a partir da composição m/m da amostra ao assumir que a

densidade, ρ , da fase aquosa e da fase líquido cristalina é igual a 1g.cm^{-3} . No caso de presença de óleo no sistema, utilizou-se a densidade do solvente utilizado obtido da literatura, $0,829\text{ g. cm}^{-3}$ para o decanol ³⁰ e $0,866\text{ g. cm}^{-3}$ para o p-xileno ³¹. Considerando esses valores de densidade, é possível encontrar a fração volumétrica a partir da equação 3.9.

Ao utilizar relações trigonométricas a fração volumétrica pode ser descrita também de acordo com a equação 3.10. Conhecendo a fração volumétrica e a partir da equação 3.10 e 3.11 obtém-se o raio da micela cilíndrica, de que é constituída a fase hexagonal.

$$\phi_{hc} = \frac{A_{hc}}{A_{tot}} = \frac{\sqrt{3}\pi r_{hc}^2}{2 d^2} \quad \text{Eq.3.10}$$

$$r_{hc} = \sqrt{\frac{\phi_{hc} 2 d^2}{\sqrt{3}\pi}} \quad \text{Eq.3.11}$$

A área ocupada por molécula de surfatante na superfície do agregado, a_s , também pode ser calculada através de suposições baseadas no desenho da figura 3.5:

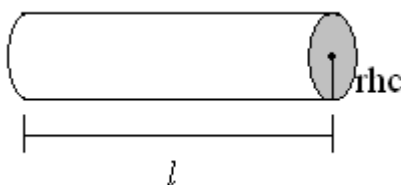


Figura 3.5: Representação de uma micela cilíndrica

A partir da figura 3.5 pode-se calcular a_s considerando que para uma micela cilíndrica de comprimento l , há :

n_s moléculas de surfatante, sendo que cada molécula possui o volume da cauda v_c ;

n_o moléculas do óleo, sendo que cada molécula possui um volume v_o .

O volume da cauda de uma molécula de surfatante, v_c , pode ser calculado a partir da equação 3.12. No caso do óleo o volume, v_o é estimado utilizando a densidade do mesmo.

$$v_c = 0,027(n_c + n_{Me}) \quad \text{Eq. 3.12}$$

Depois de calculado os volumes da cauda e do óleo, encontra-se o volume do cilindro a partir da equação 3.13 :

$$V_{hc} = \pi r_{hc}^2 l = n_o v_o + n_s v_c \quad \text{Eq.3.13}$$

portanto,

$$l = \frac{n_s v_c + n_o v_o}{\pi r^2} \quad \text{Eq. 3.14}$$

A área ocupada por surfatante na superfície do agregado, a_s , pode ser calculada dividindo a área total da superfície do cilindro pelo número de moléculas de surfatante presentes no cilindro, equação 3.15

$$a_s = \frac{2\pi r \cdot l}{n_s} = \frac{2}{r_{hc}} \left(v_c + \frac{n_o}{n_s} v_o \right) \quad \text{Eq. 3.15}$$

3.6.2 Fase Lamelar

A fase lamelar pode ser representada do seguinte modo:

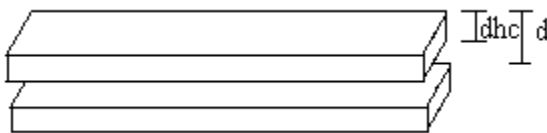


Figura 3.6: Representação simplificada de uma lamela.

onde d_{hc} corresponde a espessura da lamela formada pela cauda hidrofóbica, c , das moléculas de surfatante e moléculas de solventes oleosos. A distância entre os planos, d , corresponde a espessura da lamela e a camada aquosa presente, constituída por água, a cabeça polar do surfatante e o polímero.

A espessura da lamela pode ser calculada sabendo-se a fração volumétrica da parte hidrofóbica da lamela. Ao encontrar a fração volumétrica calcula-se o d_{hc} através da equação 3.16.

$$d_{hc} = \phi_{hc} \cdot d \quad \text{Eq. 3.16}$$

$$\phi_{hc} = \frac{d_{hc}}{d} \quad \text{Eq. 3.17}$$

A partir da espessura da lamela e sabendo que:

$$V_{hc} = v_o + v_c = \frac{m_o}{\rho_o} + n_s \cdot v_c \Rightarrow V_{hc} = d_{hc} \cdot n_s \cdot a_s \frac{1}{2} \quad \text{Eq. 3.18}$$

é possível determinar a área ocupada pelo surfatante na superfície da bicamada, através da relação abaixo:

$$a_s = \left(v_c + \frac{n_o}{n_s} v_o \right) \cdot \frac{2}{d_{hc}} \quad \text{Eq.3.19}$$

4. Resultados

4.1 Síntese dos complexos

O primeiro método testado baseou-se no método proposto por Svensson e colaboradores²⁵ que consistia inicialmente no preparo de uma mistura de polímero contendo surfatante em excesso. Depois de homogeneizada essa mistura, adicionava-se água desionizada para que ocorresse a precipitação do complexo. A adição de água leva à separação de fases, formando uma fase mais concentrada composta pelo sal complexo, polietilenoimina-dodecilsulfato, e outra fase diluída composta por água, polímero, surfatante e os contra-íons simples²⁸. A formação da fase mais concentrada se deve à forte interação entre os agregados formados pelos surfatantes, devido a interações hidrofóbicas, e eletrostáticas com o polímero de carga oposta. A interação entre essas duas espécies, micela e cadeia polimérica, ocorre pois as micelas formadas por surfatantes iônicos possuem carga em sua superfície e devido a essa carga há a ligação dos agregados às cadeias poliméricas que possuem carga oposta.

Ao continuar adicionando água à fase concentrada após a formação de duas fases, esta se torna mais concentrada, uma vez que a ligação dos agregados às cadeias poliméricas ocorre como um processo de troca de íons, onde o excesso de água adicionado permite o ganho entrópico dos contra-íons simples, nesse caso sódio e prótons, que serão liberados na outra fase aquosa (diluída). Os sistemas com pequena quantidade de água não sofrem a completa troca de íons, uma vez que a fase concentrada intumescce porque as moléculas do polycation são progressivamente desorvidas das superfícies dos

macro-íons do surfatante (dodecilsulfato), pelo contra-íon simples (Na^+), e em altas concentrações de surfatante ambas as fases, tanto a diluída quanto a concentrada se fundem devido a alta quantidade de contra-íons que dificultam a ligação entre o polycation e o macro-íon surfatante²⁸.

No estudo descrito nessa dissertação, esse procedimento não foi o adotado para a síntese ao longo do trabalho, já que não foi possível obter a mistura homogênea necessária no início do procedimento, já que era necessária a adição de ácido à solução polimérica, para que o polímero fosse protonado. Devido a adição do ácido ao adicionar o surfatante havia precipitação do complexo antes mesmo de verter o excesso de água ao sistema.

O segundo método, escolhido e descrito na parte experimental, para realização deste trabalho consistia no preparo prévio da solução polimérica e da solução de surfatante não muito diluídas (8 a 15% m/m). À solução polimérica adicionou-se ácido clorídrico 12 mol. L^{-1} para que o polímero fosse protonado, já que em altos valores de pH a polietilenoimina atua como um polímero neutro. Os diferentes valores de pH obtidos levaram a diferentes graus de protonação dos grupos amina dos polímeros como descrito na introdução dessa dissertação. Devido aos diferentes graus de protonação do polímero ao ocorrer a mistura das soluções havia a formação de um gel-precipitado levemente amarelado com diferentes valores de razão molar $n_{\text{surfatante}}/n_{\text{monômero}}$.

4.1.1 Caracterização química dos complexos

Depois de preparados os complexos a razão molar entre o número de mols de surfatante (n_{surf}) por número de mols de monômero (n_{mon}), $n_{\text{surf}}/n_{\text{mon}}$, foi determinada para cada um deles utilizando a análise elementar (CHN), o método utilizado para calcular está descrito no item 3.3, da parte experimental.

A tabela 4.1 indica os valores das razões determinadas e o desvio considerando as análises realizadas em triplicata para cada complexo.

***Tabela 4.1:** A tabela corresponde a: complexos obtidos, aos valores calculados das razões $n_{\text{surf}}/n_{\text{mon}}$ para cada complexo (desvio padrão calculado a partir das análises realizadas em triplicata), valores de pH das soluções poliméricas utilizadas na síntese dos complexo e os valores aproximados de grau de protonação dos polímeros em determinado pH.*

<i>Complexos</i>	<i>Razão molar $n_{\text{surf}}/n_{\text{monômero}}$</i>	<i>pH da solução polimérica</i>	<i>% Protonação</i>
0,85DSPEI423	0,87 ± 0,02	3,0	81
0,85DSPEI2000	0,83 ± 0,02	3,0	75
0,75DSPEI423	0,75 ± 0,03	4,0	83
0,75DSPEI2000	0,75 ± 0,01	4,0	78
0,5DSPEI423	0,51 ± 0,01	8,0	52
0,5DSPEI2000	0,51 ± 0,02	8,0	48
0,4DSPEI2000	0,41 ± 0,01	9,0	30

A reprodutibilidade da síntese foi verificada utilizando análise elementar para complexos obtidos utilizando o mesmo método de síntese,

mas preparados separadamente. Os desvios nas razões $n_{\text{surf}}/n_{\text{mon}}$ entre os complexos preparados separadamente foram de no máximo 0,03.

A razão molar obtida através do experimento de análise elementar foi comparada a protonação (quarta coluna tabela 4.1), em porcentagem, que o polímero possui em determinado pH, de acordo com as curvas de titulação potenciométrica obtidas, para estes mesmos polímeros, pelo pós doutorando Rodrigo Cardoso da Silva e apresentadas a seguir na figura 4.1.

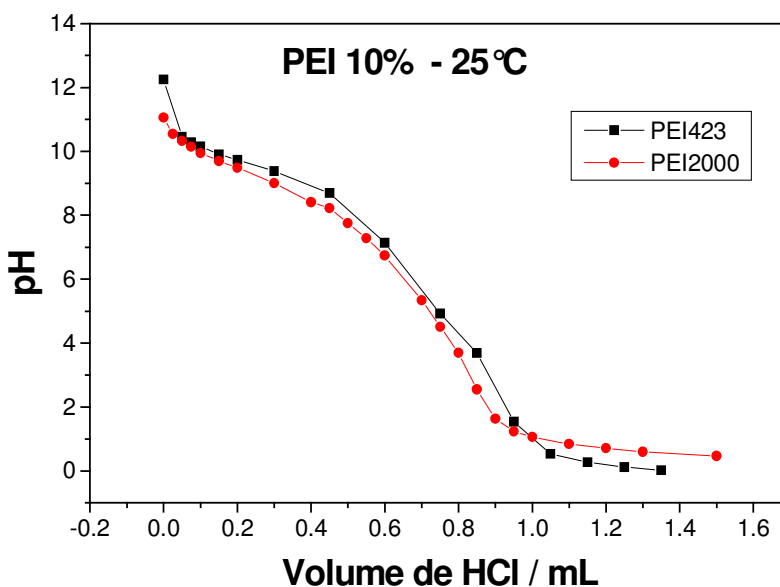


Figura 4.1: Curvas obtidas para o PEI 2000 g.mol^{-1} e o PEI 423 g.mol^{-1} para ambos os polímeros foi utilizado 5 mL de solução com concentração de 10% (m/m) de polímero com a temperatura de 25° C. A concentração da solução de HCl utilizada foi de 12 mol.L^{-1} .

A partir da curva de pH *versus* volume de HCl adicionado obteve-se a quantidade de grupos protonados para os valores de pH utilizados nesse

estudo^{20, 21}. A quantidade de grupos amina protonados foi calculada a partir das seguintes equações apresentadas por Suh et al²¹ :

$$\boxed{[\text{HCl}]_0 = [\text{H}^+] + [\text{NH}^+]} \quad \text{Eq. 4.1}$$

$$\boxed{f = [\text{NH}^+]/[\text{N}]_t} \quad \text{Eq. 4.2}$$

onde na equação 4.1, $[\text{HCl}]_0$ corresponde à concentração total de ácido clorídrico adicionado;

$[\text{H}^+]$ corresponde à concentração de prótons na solução final, obtido através do valor de pH da solução final;

$[\text{NH}^+]$ corresponde à concentração de grupos amina protonados;

e na equação 4.2,

f corresponde à fração de amina protonada;

$[\text{N}]_t$ corresponde à concentração de grupos amina total na solução.

A partir das equações acima foi possível obter os resultados apresentados na tabela 4.1 e com isso foi possível a comparação entre os valores apresentados para as razões molares $n_{\text{surf}}/n_{\text{mon}}$ e a porcentagem de grupos amina protonados nos polímeros em determinados valores de pH.

Os valores apresentados para as razões molares são próximos dos graus de protonação estimados para cada polímero no pH atingido durante a síntese dos complexos. Além disso, também há as pequenas quantidades de cloreto calculadas após a purificação do complexo. Esses dois resultados indicam que a síntese foi bem sucedida, uma vez que a concordância entre as razões molares e o grau de protonação indicam que a maior parte dos íons dodecilsulfato presentes nos complexos estão ligados aos grupos amina protonados. Além disso, os íons cloreto, que é o principal íon a competir com o dodecilsulfato por uma posição na cadeia polimérica, está em pequena

quantidade no complexo, ou seja, a maior parte dos grupos amina protonados na cadeia polimérica se ligaram eletrostaticamente aos íons dodecilsulfato e não aos íons cloreto.

Para alguns complexos os valores aproximados, com desvios das razões molares $n_{\text{surf}}/n_{\text{mon}}$ para valores menores em relação ao grau de protonação do polímero, se deve ao fato do complexo precipitar antes mesmo de 100% dos grupos protonados do polímero estarem ligados a um íon dodecilsulfato. Além disso, os grupos amina apresentam um grau de dissociação levando, assim, a razões molares $n_{\text{surf}}/n_{\text{mon}}$ menores que a protonação do polímero.

Além da neutralização dos grupos carregados do polímero não ser 100%, há complexos como 0,85DSPEI423, 0,85DSPEI20000 em que a razão molar $n_{\text{surf}}/n_{\text{mon}}$ é maior que o grau de protonação do polímero (tabela 4.1) o que é um indício de que as amostras contenham alguns resquícios de SDS adsorvidos no complexo. O SDS adsorvido deveria ser eliminado durante as várias etapas de lavagem do complexo e principalmente após a purificação. Apesar de realizada essas etapas a diferença entre os valores das razões molares e os graus de protonação, sugerem que apenas essas etapas não foram suficientes para a eliminação do SDS adsorvido em alguns complexos.

A presença do que poderia ser o cristal de SDS, mesmo em quantidades muito pequenas, interferiria nos espectros de SAXS obtidos para determinar as estruturas das mesofases. A interferência seria grande uma vez que o SDS por possuir estrutura cristalina apresentaria picos muito intensos, mesmo que em quantidades muito pequenas quando comparados aos cristais líquidos.

Depois de obtidos os dados das análises elementares foram verificadas as quantidades de cloreto presente em cada complexo, para isso foi utilizado o método de Volhard²⁷. Nesse método o cloreto é quantificado indiretamente

através da adição de uma solução de nitrato de prata à solução contendo íons cloreto. Os íons cloreto na presença do sal de prata formarão o cloreto de prata. O excesso de íons prata é em seguida determinado por titulação com uma solução padrão de tiocianato de potássio que utiliza como indicador os íons Fe(III). O ponto final da titulação é observado através da formação de um complexo vermelho solúvel, o ferro tiocianato.

O cloreto foi quantificado antes e após a purificação para observar se ocorria a diminuição da quantidade de cloreto presente nos complexos. A quantidade de cloreto presente no complexo 0,5DSPEI2000 antes da purificação era de $2,3 \pm 0,3\%$ e foi para $0,9 \pm 0,7\%$. Para o complexo 0,75DSPEI2000 a quantidade inicial era de $2,6 \pm 0,3\%$ e depois de purificado foi para $0,7 \pm 0,5\%$. Pode-se observar que em ambos os casos a quantidade de cloreto após a recristalização é menor que 1%. Já no caso dos complexos formados com o polímero de massa molar 423 g. mol^{-1} a quantidade de cloreto, depois de purificado, foi menor que 0,5% para as razões molares de 0,50 e 0,75. Como citado anteriormente, as pequenas quantidades de cloreto confirmam a eficiência do procedimento de síntese utilizado, indicando a ligação quase total (ou quantitativa) dos grupos amins de PEI por DS⁻.

A última análise realizada foi a determinação da quantidade de água absorvida por cada complexo. A quantidade absorvida foi de $2 \pm 0,5 \%$ (massa) para todos os complexos e esse valor foi considerado na obtenção dos diagramas de fases.

4.2 Sistemas binários: complexo + água

As amostras foram preparadas e analisadas utilizando-se as propriedades previstas pela Regra das Fases de Gibbs²⁰, equação 4.3.

$$F = C + 2 - P$$

Eq. 4.3

com, F, igual a variância ou grau de liberdade, C, o número de componentes do sistema e P o número de fases.

Na região onde havia apenas uma fase visível foram preparadas várias amostras, para que fosse observado o comportamento tanto da geometrias quanto das dimensões das mesofases formadas, uma vez que nessa região a temperatura e pressão constantes o sistema é univariante, de acordo com a equação 4.3. O sistema ser invariante indica que nessa região é possível ter estruturas com até duas geometrias diferentes presentes na mesma região, mas com dimensões constantes ou ter apenas um tipo de geometria, mas com alterações nas dimensões dessa estrutura.

Na região do diagrama onde há duas fases, uma mais concentrada e outra aquosa a regra das fases prevê (quando em T e P constantes) um sistema invariante, em que as mesmas fases, com a mesma composição, estão em equilíbrio, variando apenas a quantidade relativa de cada uma delas. Nestes casos, foram preparadas de duas a três amostras para que fosse observado se o sistema havia atingido o equilíbrio. Na figura 4.2 abaixo, pode-se verificar através de espectros de SAXS obtidos para amostras de mesma composição, na região de duas fases, que com diferentes tempos de equilíbrio a geometria e o tamanho da estrutura continuam o mesmo, ou seja,

indicando que o equilíbrio termodinâmico foi atingido e que o complexo é um componente químico único.

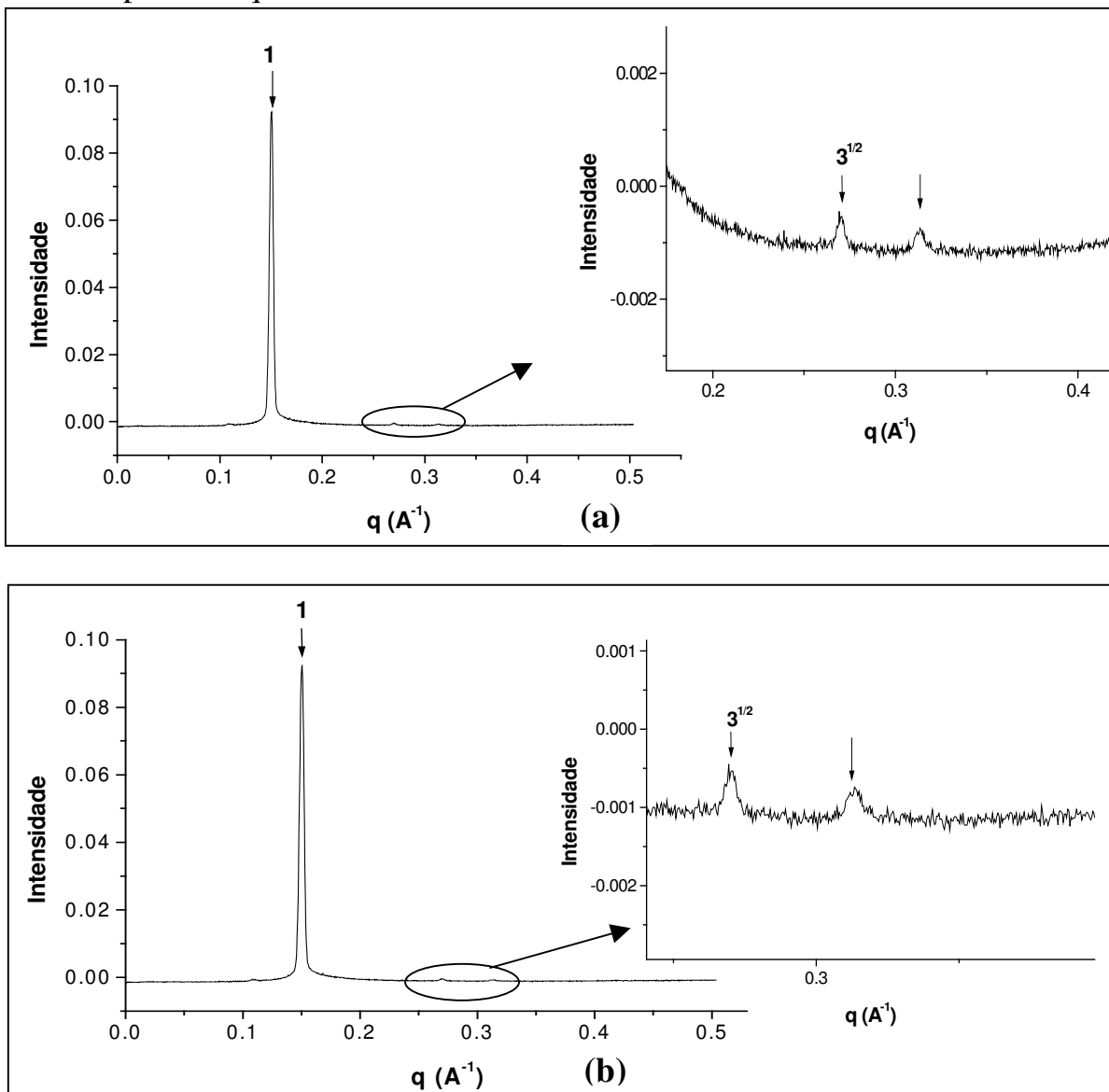


Figura 4.2: Espectros de SAXS obtidos na região de duas fases do diagrama do complexo 0,50DSPEI423, com: (a) 30 e (b) 90 % de água.

Observando os espectros de SAXS obtidos para o complexo 0,5DSPEI423, na região de duas fases do diagrama, pode-se observar que ambos correspondem à mesma estrutura e possuem parâmetros análogos conforme previsto pela regra das fases. O mesmo foi observado para os

sistemas 0,75DSPEI423, 0,50DSPEI2000 e 0,40DSPEI2000. Essa observação é uma indicação de que os sistemas se encontravam em equilíbrio termodinâmico e que os sistemas são verdadeiramente binários, uma vez que o complexo demonstrou ser um componente químico único para os sistemas estudados.

A partir das análises visuais e por medidas de SAXS foi possível obter os quatro diagramas de fases binários apresentados na figura 4.3. Os diagramas foram obtidos para os complexos 0,5DSPEI423, 0,75DSPEI423, 0,40DSPEI2000 e 0,50DSPEI2000 com adição de água.

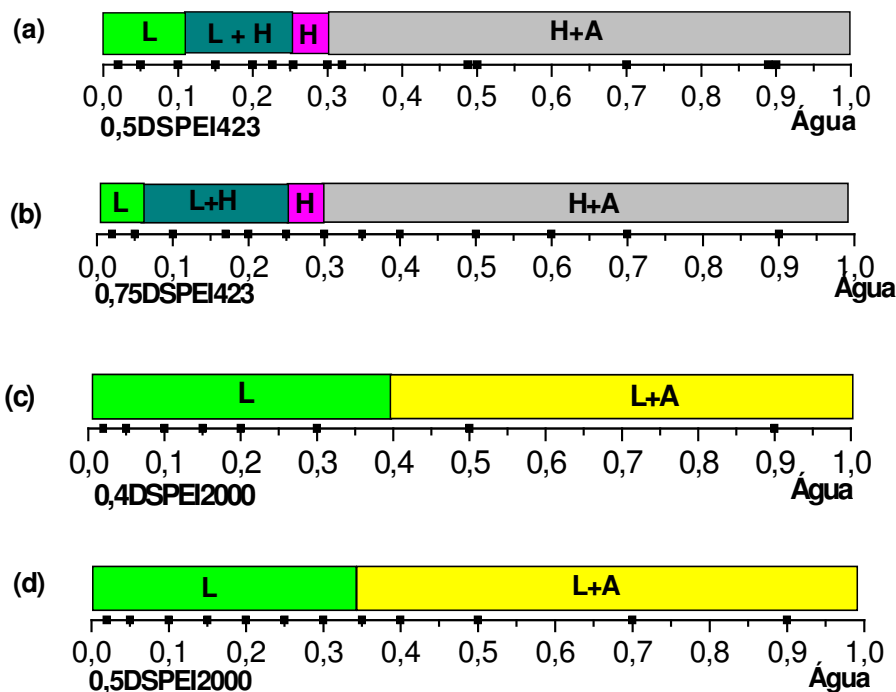


Figura 4.3: Diagramas binários mapeados à 25°C para os complexos sintetizados. Os diagramas (a) e (b) foram obtidos para os complexos sintetizados com o polímero de menor massa molar, 423 g. mol⁻¹, com as razões molares n_{surf}/n_{mon} de 0,5 e 0,75. Os diagramas (c) e (d) foram obtidos para o polímero de maior massa molar 2000 g. mol⁻¹ com as razões molares n_{surf}/n_{mon} 0,4 e 0,5.

Analisando os diagramas binários, figura 4.3, foi observado que há diferenças entre eles, referentes aos efeitos causados pela massa molar e/ ou estrutura do polímero utilizado. Os diagramas de fases para os complexos formados com o polímero de menor massa molar e linear, PEI 423 g. mol⁻¹ apresentaram, como observado nas figuras 4.3 (a) e (b), a seguinte seqüência de fases: na região com menor concentração de água há a formação de fase lamelar (figura 4.5), com a adição de água aparecem duas mesofases em equilíbrio sendo uma delas a lamelar, observada na região de maior concentração de complexo, e a outra a fase hexagonal (figura 4.4). Adicionando mais água o sistema apresentou apenas a fase hexagonal até a sua saturação, com o aparecimento de uma outra fase aquosa.

No diagrama de fases para os complexos formados com o polímero de maior massa molar e ramificados, PEI 2000 g. mol⁻¹, foi observado a seqüência de fases dos diagramas das figuras 4.3 (c) e (d). Nesse caso para o polímero de massa molar maior tanto na região com menor quanto na região de maior concentração de água a estrutura obtida foi apenas a estrutura lamelar.

Ao comparar as diferentes razões molares $n_{\text{surfatante}}/n_{\text{EI}}$ para um polímero de mesma massa molar, não foram observadas variações significativas quanto às fases presentes em cada sistema, o que pode ocorrer devido às diferenças entre as razões molares não serem suficientes para levarem a mudanças significativas de auto-associação.

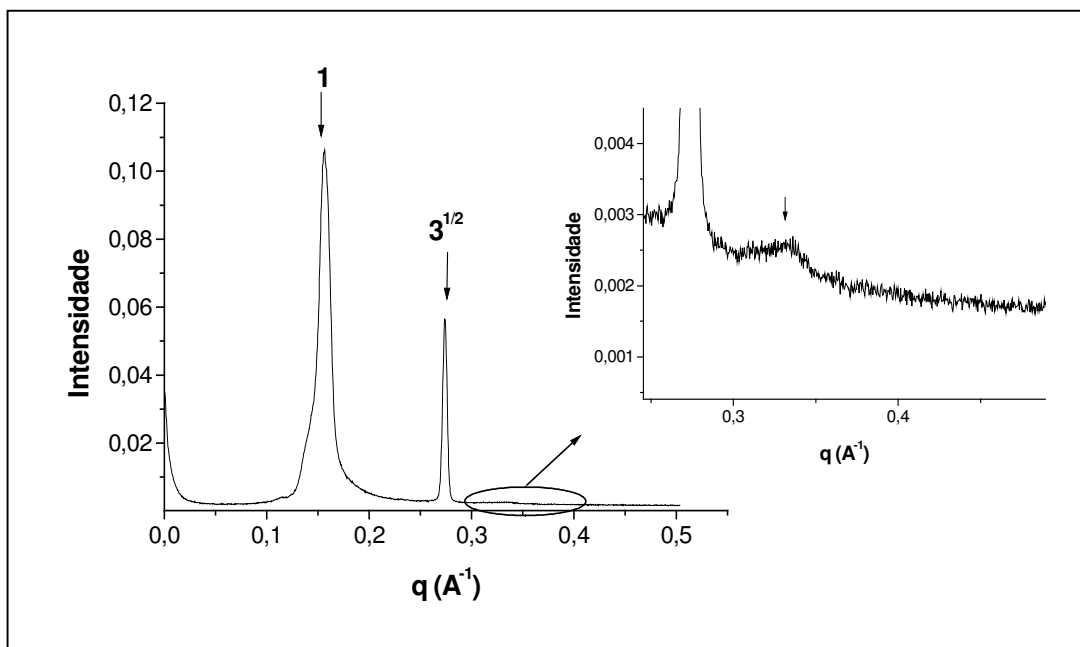


Figura 4.4: Espectro de SAXS do complexo 0,75DSPEI423 na região em que há a formação de mesofase hexagonal com 90% de água.

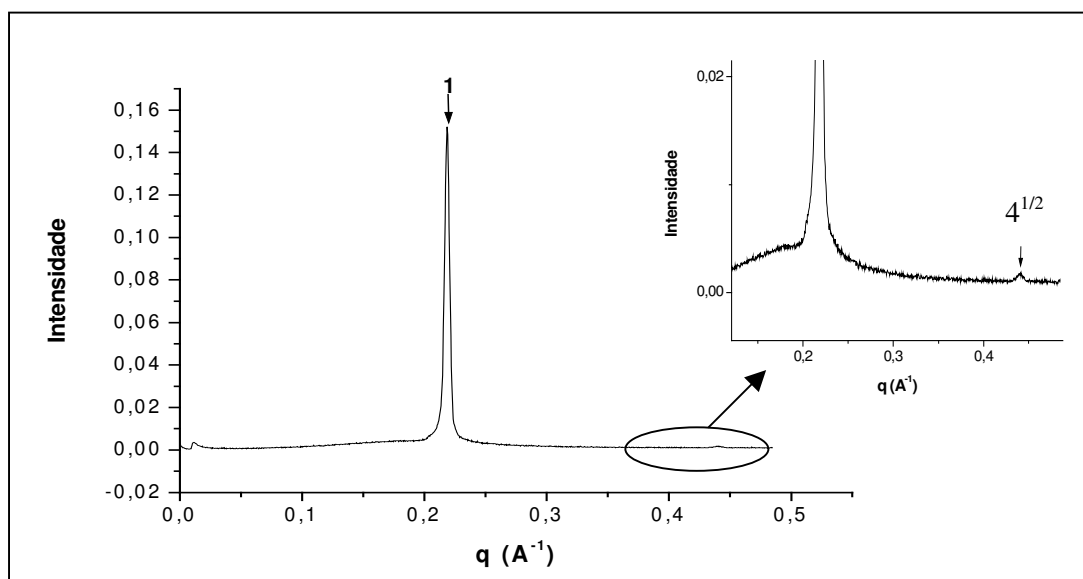


Figura 4.5: Espectro de SAXS do complexo 0,5DSPEI2000 na região em que há a formação de estrutura lamelar com 5% de água.

O estabelecimento do equilíbrio termodinâmico, ou seja, onde não há mudança tanto na geometria quanto no tamanho, também foi verificado ao se obter o espectro de SAXS para amostras de mesma composição, mas em diferentes períodos em que foram realizados os experimentos de SAXS. Amostras de mesma composição foram analisadas em diferentes períodos de realização dos experimentos, com um intervalo mínimo de 5 meses entre si. Os espectros de SAXS foram obtidos para apenas dois complexos distintos, o 0,5DSPEI2000 (apresentado na figura 4.6) e o 0,75DSPEI2000.

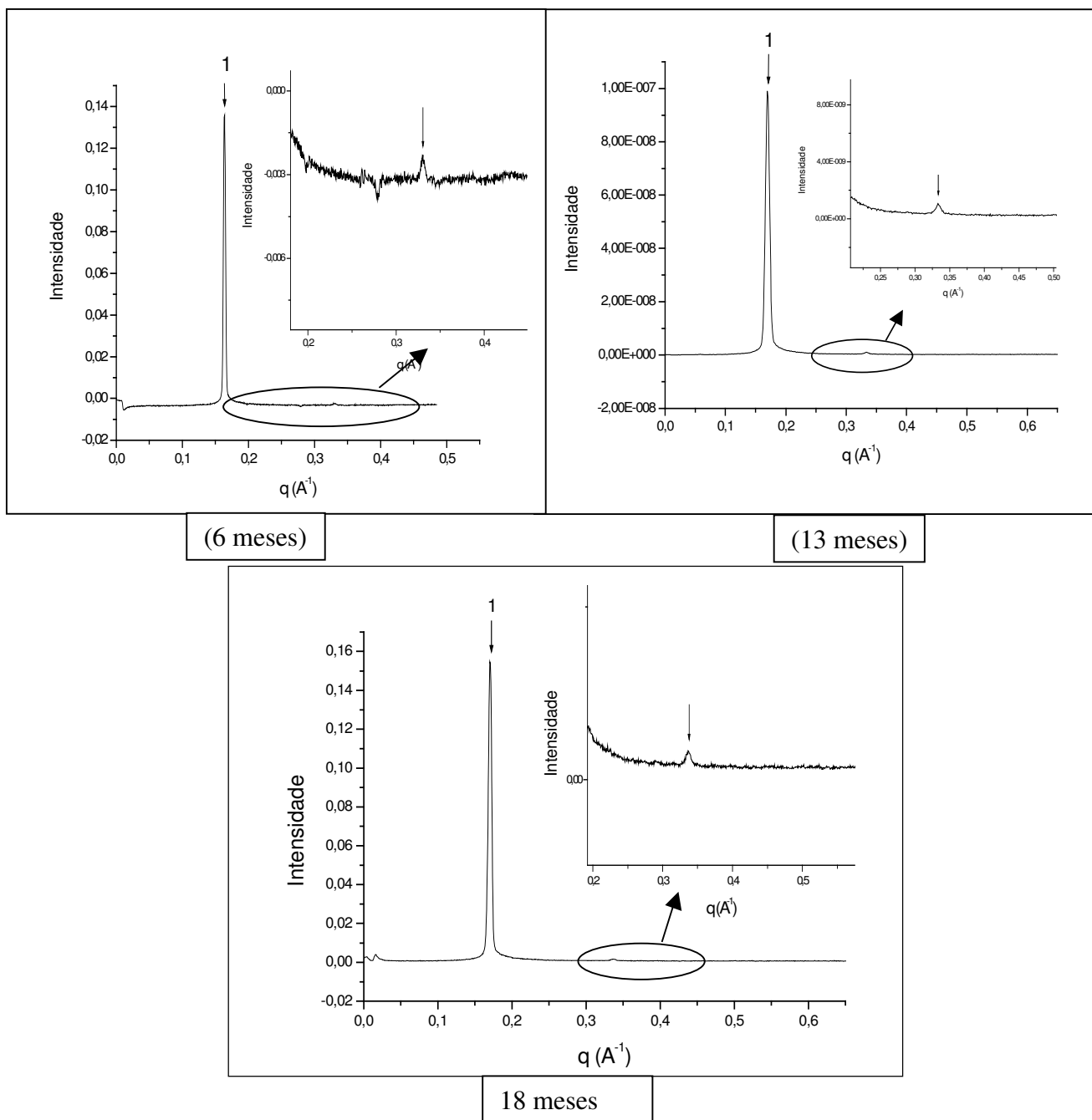


Figura 4.6: Espectros de SAXS, obtidos para amostras de mesma composição, do complexo 0,5DSPEI2000 com 70% de água em diferentes tempos de estabilização das amostras.

Ao comparar os espectros de SAXS obtidos para o complexo 0,50DSPEI2000 em diferentes estágios de envelhecimento, pode-se observar que os espectros de SAXS correspondem a uma mesma estrutura, nesse caso a estrutura lamelar. Além de possuir a mesma geometria, as estruturas apresentam valores semelhantes para o parâmetro, d . Devido às similaridades tanto na geometria quanto nos parâmetros (tabela 4.2), é possível afirmar que esse sistema, 0,50DSPEI2000, já se encontrava em equilíbrio termodinâmico desde a realização da primeira medida. As amostras para o sistema 0,75DSPEI2000 também apresentaram o mesmo perfil, o que indica que esse sistema também estava em equilíbrio termodinâmico desde a realização da primeira medida.

Tabela 4.2: Valores dos parâmetros de distância interlamelar obtidos para as amostras apresentadas na figura 4.6, as quais foram analisadas em diferentes períodos.

<i>Período da amostra (meses)</i>	<i>d (Å)</i>
6	$38,0 \pm 0,5$
13	$37,0 \pm 0,5$
18	$36,7 \pm 0,5$

O desvio foi estimado utilizando apenas um dos espectros de SAXS e a partir da largura do primeiro pico de difração obteve-se esse desvio de $0,5 \text{ Å}$ que foi considerado para as demais amostras.

4.2.1 Cálculo dos parâmetros estruturais da fase hexagonal

Para os sistemas binários há a formação de estruturas hexagonais tanto na região de uma, quanto de duas fases para os complexos formados pelo polímero de menor massa molar e menor razão molar $n_{\text{surf}}/n_{\text{mon}}$, ou seja, para os complexos 0,5DSPEI423 e 0,75DSPEI423 como observado na figura 4.3. Os parâmetros estruturais desta fase tais como: raio da micela cilíndrica, r_{hc} , parâmetro de cela, a , e distância entre os planos de difração, d , foram determinados de acordo com as relações descritas no item 3.6.1 da parte experimental e estão representados nas figuras 4.7, 4.8 e 4.9.

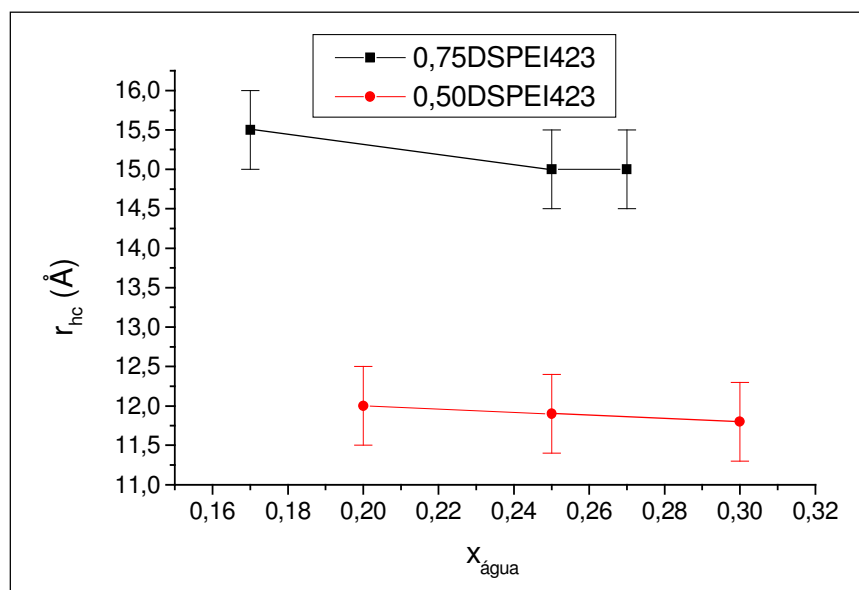


Figura 4.7: Valores de raio da micela cilíndrica em função da fração mássica de água. Esses valores foram obtidos para os complexos de PEI 423 g. mol⁻¹, na região de uma fase dos diagramas binários, correspondente à formação de estruturas hexagonais.

O cálculo do raio da micela cilíndrica forneceu um valor constante ao longo de toda a faixa onde a fase hexagonal está presente, conforme observado na figura 4.7. Ao mesmo tempo em que o raio da micela cilíndrica permanece constante percebe-se, através da figura 4.8, que a distância, d , entre os planos de difração da estrutura hexagonal aumentam ligeiramente com a adição de água, indicando um pequeno intumescimento da estrutura pela alocação de mais moléculas de água entre os cilindros. A área ocupada por molécula de surfatante na superfície do agregado hexagonal também não sofre aumento, conforme o esperado, já que as moléculas de água adicionadas não se acomodam na interface dos agregados cilíndricos.

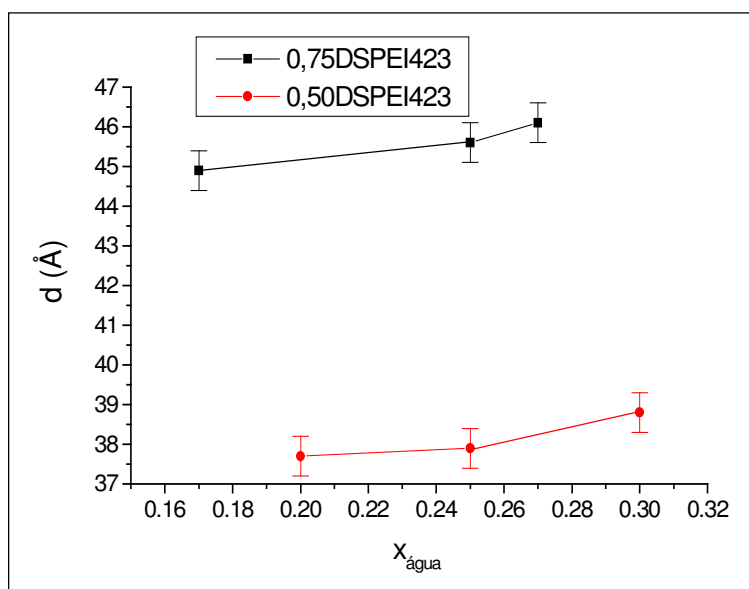


Figura 4.8: Distância entre os planos da estrutura em função da fração mássica de água para as estruturas hexagonais obtidas para os complexos formados pelo polímero PEI 423 g. mol^{-1} e com razão molar $n_{\text{surf}}/n_{\text{mon}}$ de 0,75 e 0,50.

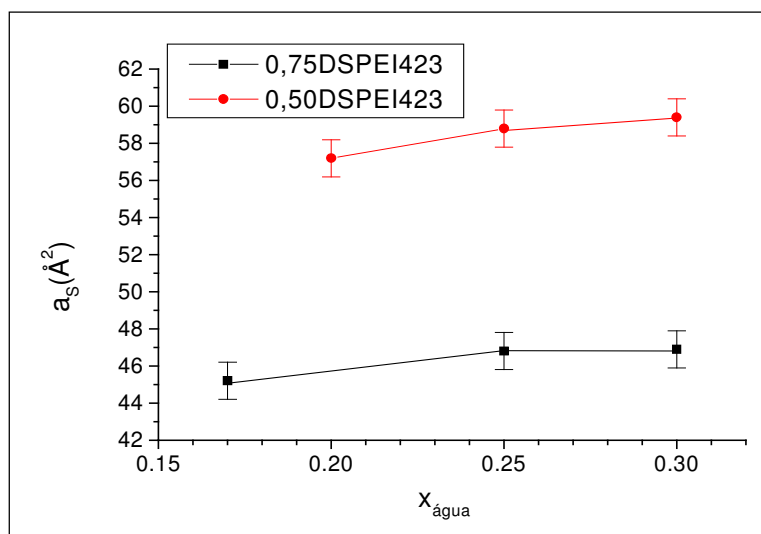


Figura 4.9: Gráfico da área ocupada por molécula de surfatante na superfície do agregado (a_s) em função da fração mássica de água para as estruturas hexagonais formadas pelos complexos que contêm o PEI 423 g.mol^{-1} com as razões molares 0,50 e 0,75.

4.2.2 Cálculo dos parâmetros estruturais para a fase lamelar

No caso do polímero de maior massa molar, PEI 2000 g. mol^{-1} , apenas a formação de estruturas lamelares foi observada ao longo de toda a faixa de diluição para os complexos com as menores razões molares $n_{\text{surf}}/n_{\text{mon}}$, ou seja, para os complexos 0,4DSPEI2000 e 0,5DSPEI2000, conforme observado na figura 4.3.

Os parâmetros da fase lamelar foram calculados de acordo com o procedimento descrito na seção experimental (item 3.6.2) e estão representados abaixo, figuras 4.10, 4.11 e 4.12.

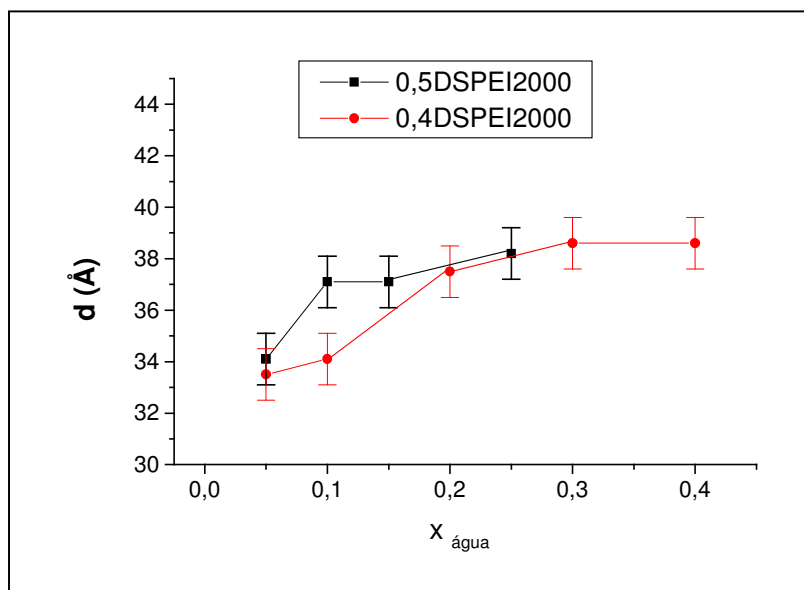


Figura 4.10: Distância entre os planos, d , em função da fração mássica de água para as estruturas lamelares dos complexos 0,4DSPEI2000 e 0,5DSPEI2000.

Ao observar o gráfico obtido para a distância de repetição entre os planos da estrutura em função da fração mássica de água (figura 4.10), pode-se inferir o aumento de d . A esse aumento atribui-se a incorporação de água entre as lamelas. Nesta faixa de concentração o intumescimento observado para o complexo 0,5DSPEI2000 foi de 2 Å e para o 0,40DSPEI2000 foi de 3 Å.

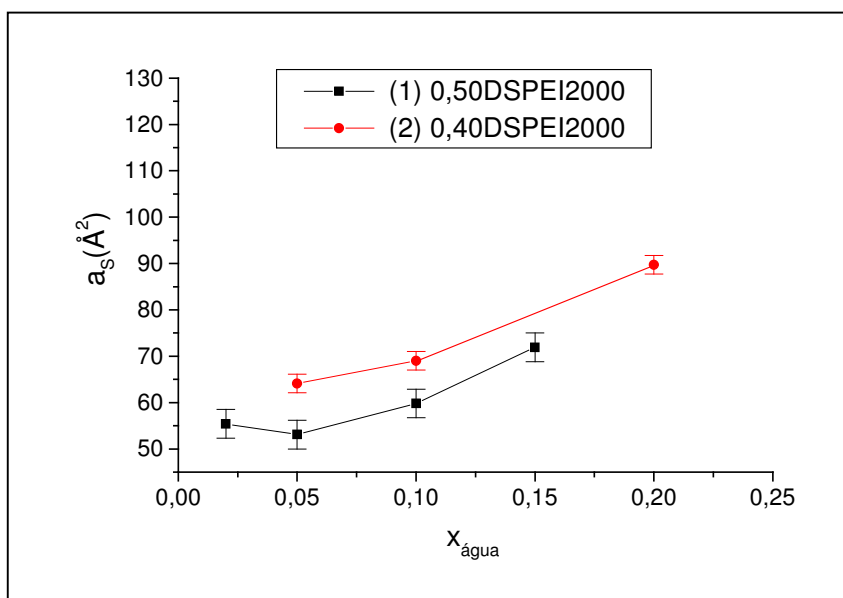


Figura 4.11: Gráfico da área ocupada por molécula de surfatante na superfície da lamelar em função da fração mássica de água, para os complexos 0,50DSPEI2000 e 0,40DSPEI2000.

A área ocupada por molécula de surfatante na superfície do agregado sofre um aumento de 10 \AA (1), para o complexo 0,50DSPEI2000 e para o complexo 0,40DSPEI2000 o aumento foi de 21 \AA (2).

O parâmetro que corresponde à área ocupada por molécula de surfatante na superfície do agregado, a_s , mostra comportamento diferente do esperado, pois os valores deveriam se manter constantes ao longo dos diagramas obtidos para cada complexo. A área ocupada por molécula de surfatante na superfície do agregado deveria ser constante já que essa região, não deveria ser alterada com o acréscimo de água. Nesse caso, como a área aumentou com a adição de água pode ser um indício de que as moléculas de água estão solvatando os grupos polares do surfatante. Devido a essa possibilidade a espessura da lamela não pôde ser calculada utilizando o

método descrito na parte experimental, já que esse modelo admite que as moléculas de água se localizam apenas entre as lamelas, o que pode não estar ocorrendo nesse caso.

4.2.3 Cristal de SDS mono hidratado

Observando os espectros de SAXS obtidos para os sistemas formados por complexos com as maiores razões molares $n_{\text{surfatante}}/n_{\text{mon}}$ como o 0,85DSPEI2000, 0,85DSPEI423 e 0,75DSPEI2000, notou-se que além dos picos indexados para uma estrutura clássica como a hexagonal e/ou lamelar havia o aparecimento de mais dois picos de difração nos espectros de SAXS. Esses dois picos não indexados possuíam uma relação de estrutura lamelar entre eles, mas nenhuma relação aparente com os picos referentes às estruturas já citadas.

Os picos podem ser explicados de dois modos:

- Surgimento do cristal de SDS monohidratado;
- Formação de uma estrutura hexagonal distorcida.

A primeira hipótese baseia-se em um trabalho publicado por Svensson²⁵ e colaboradores, no qual foi mapeado um diagrama ternário contendo um sal complexo, formado entre uma resina catiônica - SDS, água e SDS a 25°C. No trabalho de Svensson²⁵, na região acima de 45% de SDS, há o aparecimento de uma fase hexagonal em equilíbrio com cristais lamelares. Esses cristais foram atribuídos como sendo o cristal hidratado de SDS, já que ao verificar os possíveis cristais de SDS na literatura²¹, foi encontrada uma estrutura lamelar que corresponde a um valor de distância entre os planos, d ,

similar ao obtido nesse estudo e que corresponde ao cristal monohidratado de SDS²¹.

A segunda hipótese baseia-se nos estudos de Zhou *et al*³³ onde foram analisados sistemas contendo SDS-polietilenoimina e SDS-cloreto de poli(vinilamina), nesses trabalhos apresentados por Zhou *et al*³³ foram obtidas fases hexagonais distorcidas. Essas fases apresentam diferentes relações entre os picos devido às diferentes formas de distorção. Espectros de SAXS similares aos observados por Zhou *et al*³³, tanto na intensidade quanto no valor do vetor de espalhamento do pico, foram verificados neste trabalho de mestrado. Na figura 4.12 é mostrado um dos espectros de SAXS obtidos na região discutida neste trabalho.

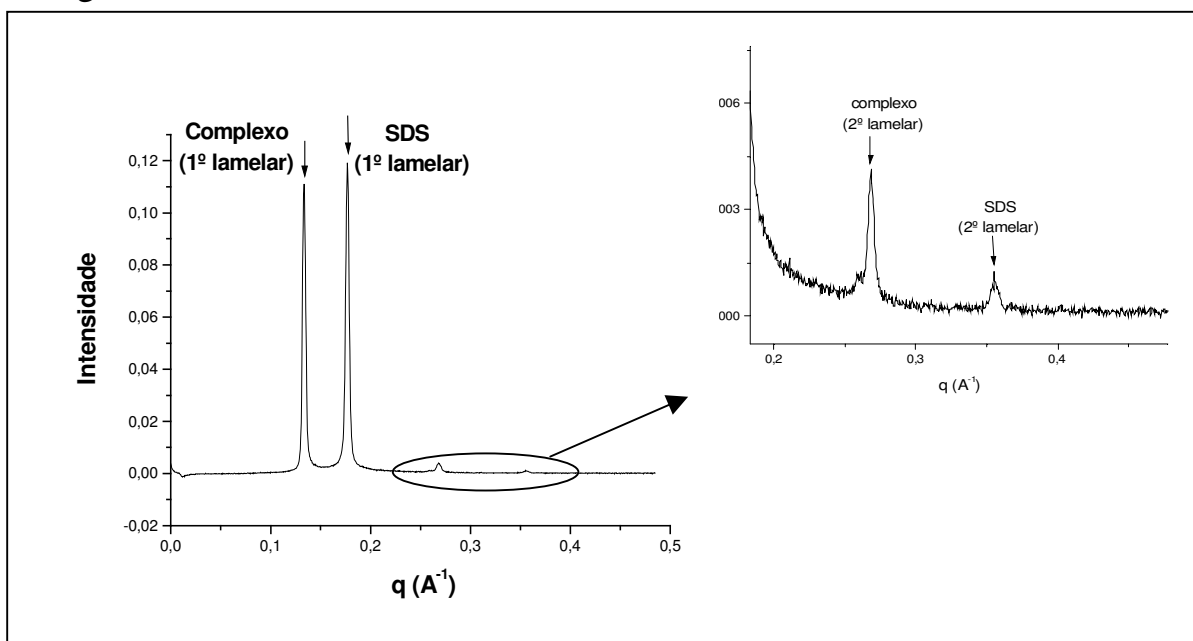


Figura 4.12: Espectro de SAXS obtido para o sistema 0,75DSPEI2000 com 30% de água, onde há o surgimento de picos não pertencentes às estruturas apresentadas, e que poderiam corresponder a uma fase hexagonal distorcida ou ao aparecimento do mono hidrato de SDS.

A hipótese mais plausível é a primeira, ou seja, houve o surgimento de cristais de SDS monohidratados. A segunda hipótese foi descartada devido a três motivos. O primeiro motivo consiste na comparação dos valores de q obtidos experimentalmente com os valores de q obtidos através da indexação dos demais picos, baseada na posição do primeiro pico, de acordo com as relações entre os picos obtidas pelos espectros de SAXS da fase hexagonal distorcida, conforme proposto por Zhou *et al*³³.

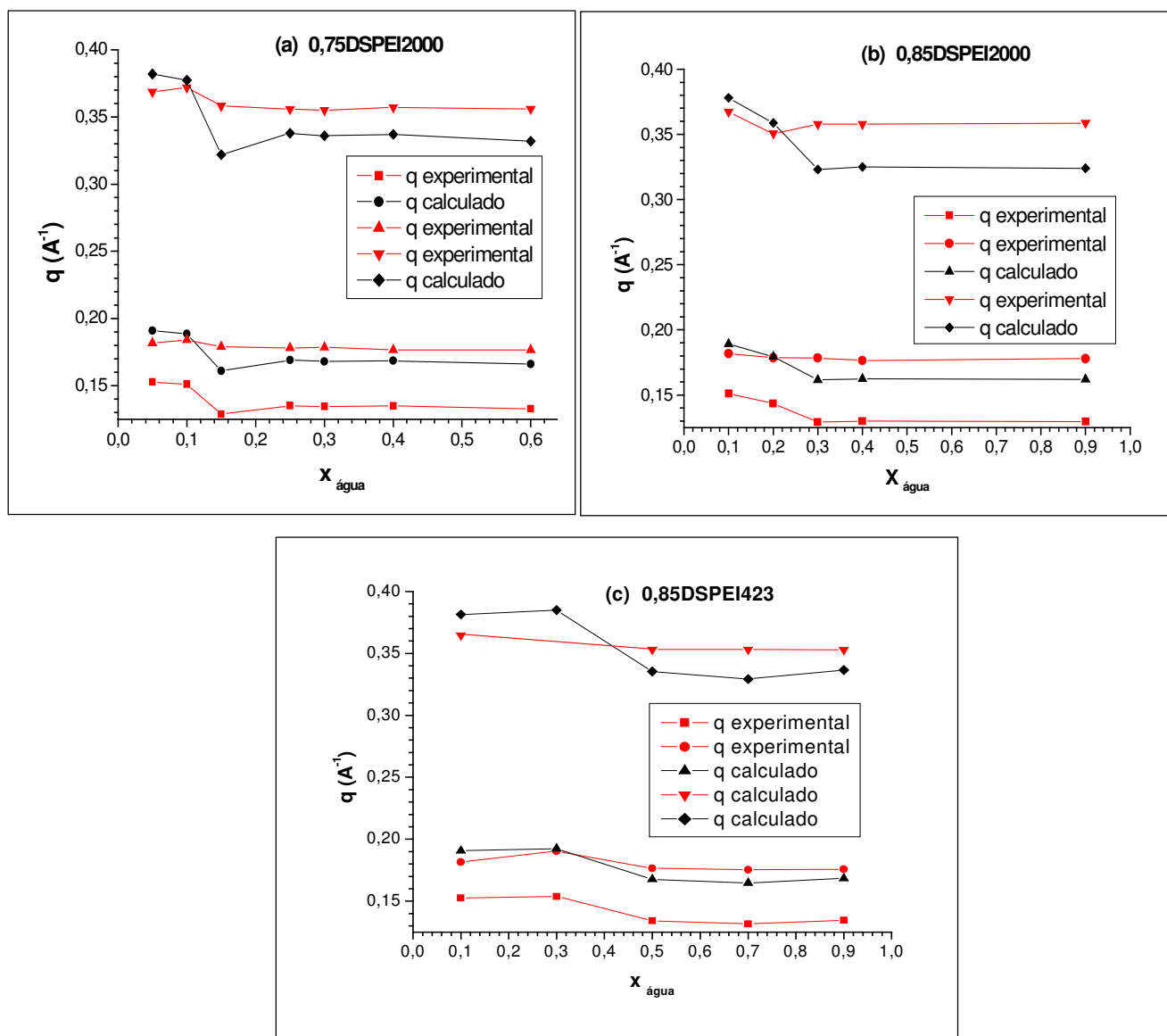


Figura 4.13: A variação da posição dos picos verificados experimentalmente e os calculados para a estrutura hexagonal distorcida utilizando a atribuição de Zhou et al³³ e a posição do primeiro pico obtido experimentalmente. Os complexos para os quais os valores foram comparados são: (a) 0,75DSPEI2000, (b) 0,85DSPEI2000 e (c) 0,75DSPEI423.

Nos gráficos apresentados na figura 4.13 estão representadas as posições dos picos obtidos experimentalmente e as posições dos picos calculados como sendo uma fase hexagonal distorcida. Para esse cálculo foi utilizada a posição do primeiro pico experimental. Ao comparar os gráficos obtidos para diferentes complexos é possível observar que as posições dos picos obtidas experimentalmente não coincidem com as posições dos picos calculados, ou seja, não seguem o mesmo padrão de decréscimo nos valores de q , como o padrão observado no primeiro pico.

O segundo motivo baseia-se no fato de que os picos não variam com a quantidade de água, ou seja, mesmo que o primeiro pico mude sua posição conforme a variação da concentração de água no sistema, os dois picos não identificados não apresentam variações e continuam na mesma posição ao longo de toda a faixa de composição estudada. Já os picos indexados como outras estruturas variam com a adição de água. Isto indica que esta fase hexagonal distorcida não intumescce nem modifica sua estrutura (em todas as direções) com a adição de mais água ao sistema.

A terceira razão, para que a segunda hipótese fosse descartada, deve-se ao fato de a relação entre os picos corresponderem a uma estrutura lamelar. Devido a essa relação de estrutura lamelar e ao fato dessa possível estrutura lamelar apresentar o mesmo parâmetro de cela que o cristal mono hidratado de SDS apresentado por Lingafelter³², os picos podem corresponder ao cristal mono hidratado de SDS. Como já discutido anteriormente, a presença do cristal de SDS pode ser devido a possíveis resquícios de SDS presentes nos complexos após o processo de lavagem e purificação do mesmo. A intensidade dos picos obtidos nos espectros de SAXS para o possível cristal não correspondem a quantidade real de SDS presente no sistema.

Considerando que realmente há cristais de SDS presentes no sistema os diagramas binários foram descritos considerando essa presença, o que levou a obtenção dos diagramas binários apresentados na figura 4.14.

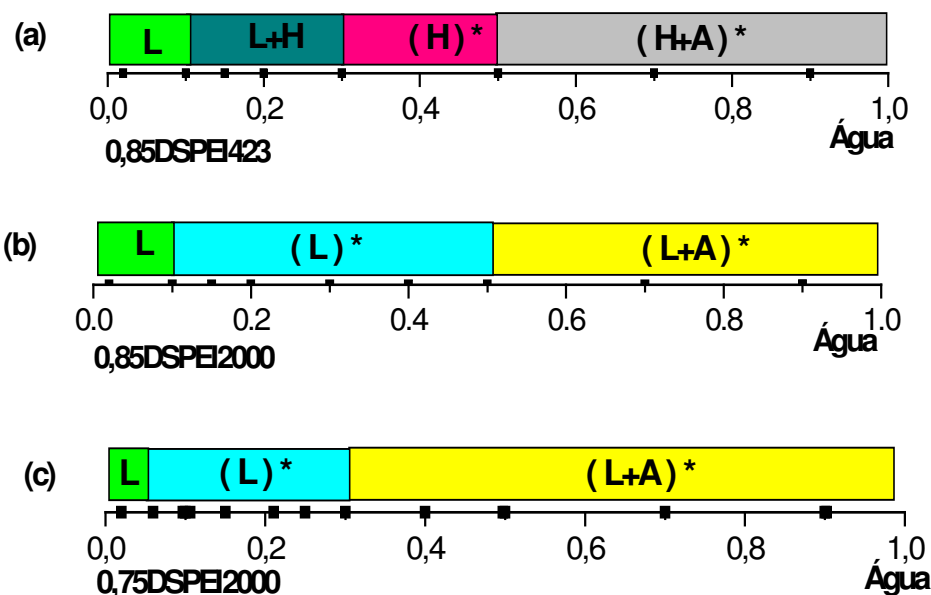


Figura 4.14: Os diagramas binários contendo o SDS monohidratado. As letras (a), (b) e (c) correspondem respectivamente ao 0,85DSPEI423, 0,85DSPEI2000 e 0,75DSPEI2000. O asterisco * indica que há a presença do cristal monohidratado. L, fase lamelar, H, fase hexagonal e A é água.

Os diagramas binários, contendo o possível SDS mono hidratado, se comportam do mesmo modo que os diagramas apresentados anteriormente, já que os complexos sintetizados com o PEI 2000 g. mol⁻¹ apresentam apenas estruturas lamelares e o complexo obtido com o PEI 423 g. mol⁻¹ apresentam tanto fase lamelar quanto fase hexagonal.

4.3 Análise dos Sistemas Ternários: complexo+ água+ solvente orgânico

Após a determinação dos diagramas binários para os sete complexos preparados foi escolhido apenas um para que fosse estudado o comportamento deste na presença de dois diferentes cossolventes, sendo um deles o p-xileno que é uma molécula apolar e o decanol, que atua como um cossurfatante uma vez que possui caráter anfifílico. O complexo escolhido foi o 0,75DSPEI423 por sua mistura binária apresentar tanto a fase hexagonal quanto a fase lamelar.

4.3.1 Verificação do estabelecimento do equilíbrio nos Sistemas Ternários estudados

Primeiramente, foram investigadas as linhas de diluição descritas no procedimento experimental para os sistemas ternários (item 3.5.1, pág. 26). As linhas de diluição do sistema utilizadas foram duas: em uma mantinha a relação água/ complexo fixa e variava-se a quantidade do solvente orgânico e em outra mantinha-se a relação complexo/ solvente constante e variava-se a quantidade de água. Em seguida, a Regra das fases de Gibbs (item 1.3.1, pág. 9) foi utilizada para a escolha das amostras a serem analisadas por SAXS. Na região onde havia 3 fases visíveis foram analisadas de 3 a 4 amostras para verificar se o sistema havia realmente atingido o equilíbrio termodinâmico, já que na região de 3 fases com 3 componentes, a T e P constantes, o sistema seria invariante. As amostras, devido a invariância dessa região, apresentariam estrutura de mesma geometria e mesmas dimensões. Além do

equilíbrio termodinâmico, pode-se verificar se o complexo era uma espécie química única, ou seja, se os sistemas estudados são verdadeiramente ternários.

Nos espectros de SAXS das figuras 4.15 e 4.16 pode-se observar que o sistema está em equilíbrio, já que diferentes amostras com diferentes composições globais, mas contendo 3 fases, apresentam a mesma geometria e tamanhos semelhantes.

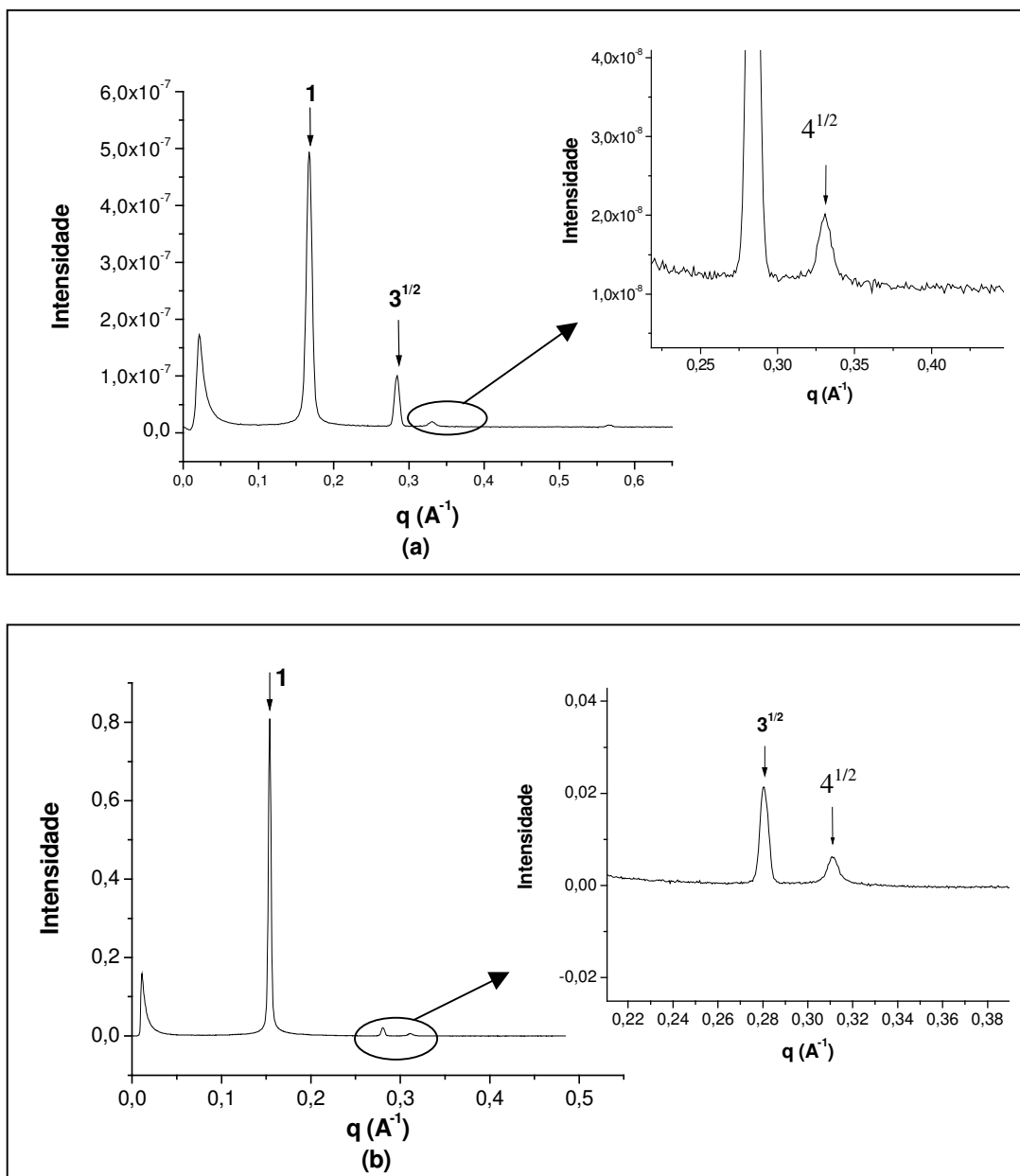


Figura 4.15: Espectros de SAXS obtidos para as amostras compostas por (a) 80% de p-xileno, 14% de água e 6% de complexo e (b) 26% de p-xileno, com 52% água e 22% de complexo. A razão molar água/complexo ficou aproximadamente constante a 2,5. A distância entre os planos, d , para a letra (a) é de $39,5 \text{ \AA}$ e para a letra (b) é de $38,8 \text{ \AA}$.

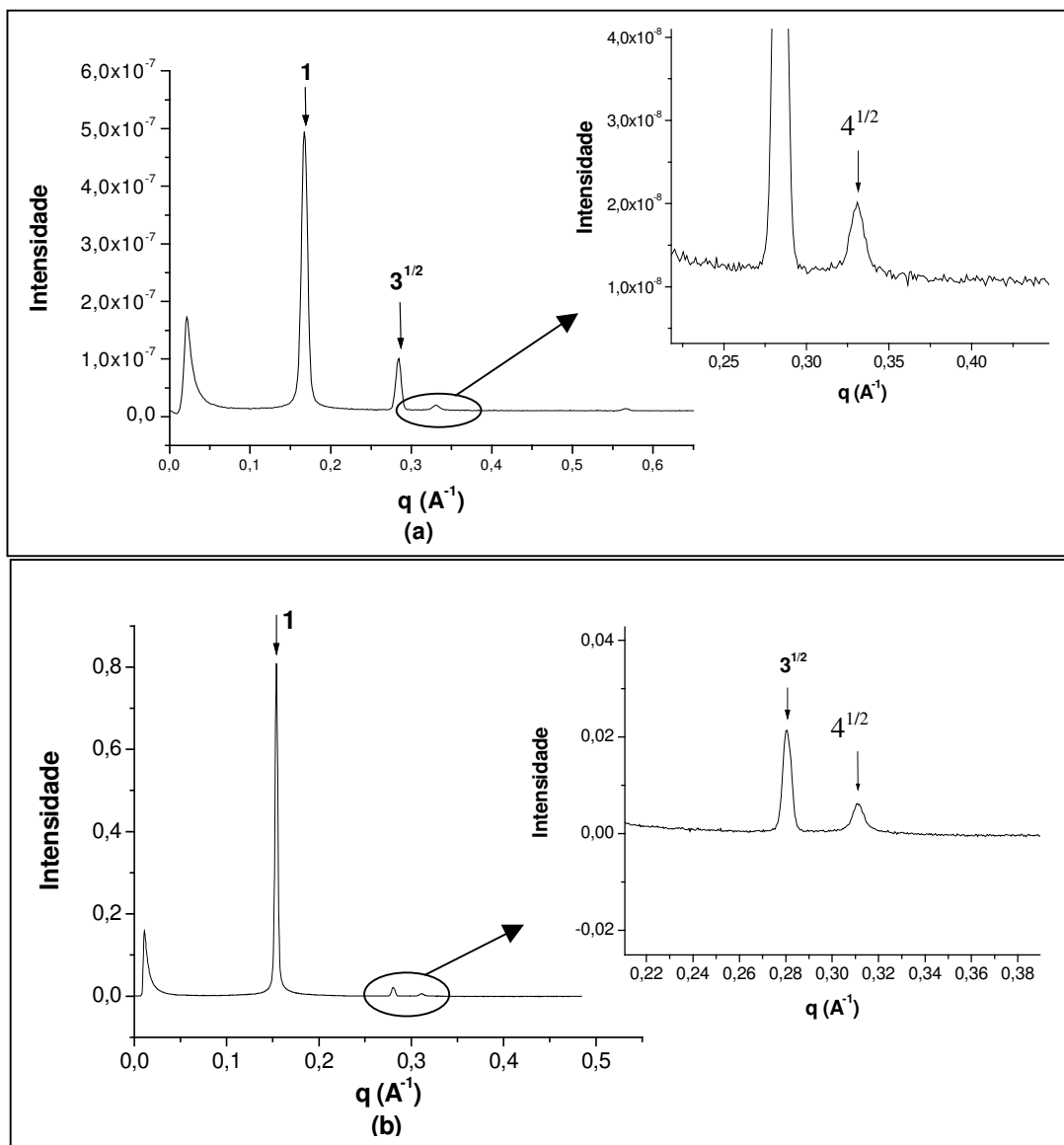
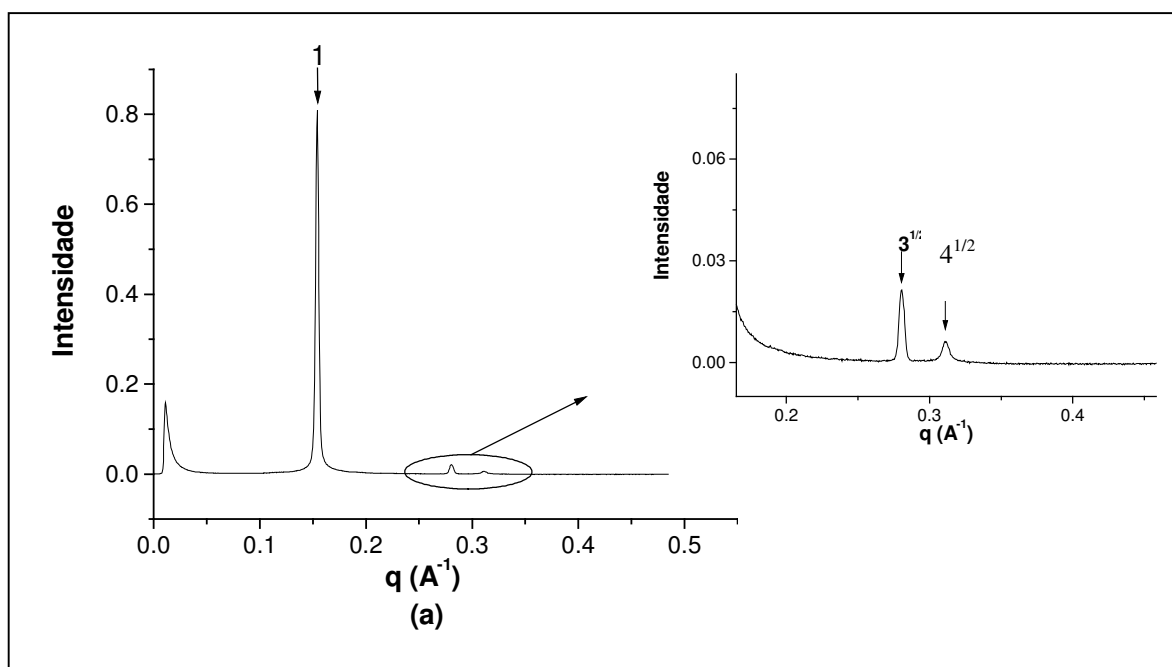


Figura 4.16: Espectros de SAXS obtidos para os sistemas contendo (a) 27% de decanol, 50% de água e 23% de complexo e (b) 34% de decanol, 40% de água e 16% de complexo. A razão molar água/ complexo permanece constante em aproximadamente 2,5. A distância entre os planos, d , para a letra (a) é de $37,9 \text{ \AA}$ e para a letra (b) é de $36,8 \text{ \AA}$.

Além da análise de amostras na região de três fases também foram realizados testes quanto ao efeito da ordem de adição dos componentes

durante o preparo das mesmas a fim de verificar se estas se encontravam no estado de equilíbrio. O teste foi realizado do seguinte modo: inicialmente pesava-se o complexo e um dos solventes (água ou cossolvente), fechava-se a ampola e o sistema era homogeneizado. Depois de quinze dias a ampola era reaberta e adicionava-se o terceiro componente (água ou cossolvente), selando o sistema e aguardando a análise de SAXS, sob controle de temperatura de 25° C. As amostras preparadas utilizando diferentes ordens de adição foram comparadas com os sistemas preparados com os três componentes sendo adicionados ao mesmo tempo na mesma pesagem.

Os sistemas estariam em equilíbrio termodinâmico se tanto a geometria quanto os parâmetros das estruturas fossem iguais, como demonstrado para o sistema ternário contendo decanol. Na figura 4.17 estão apresentados os resultados obtidos para amostras preparadas com mesma composição, mas com diferentes ordens de adição.



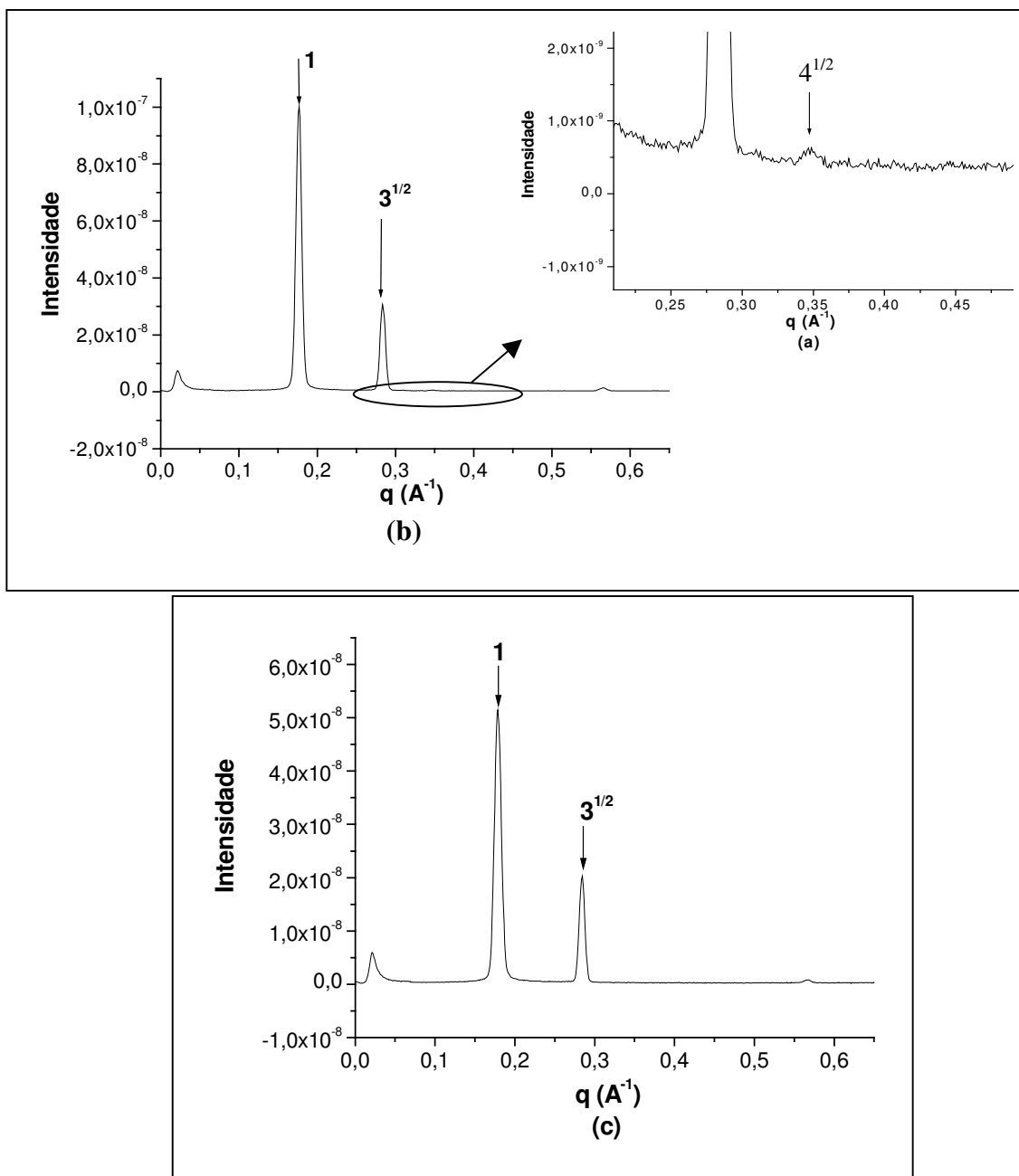
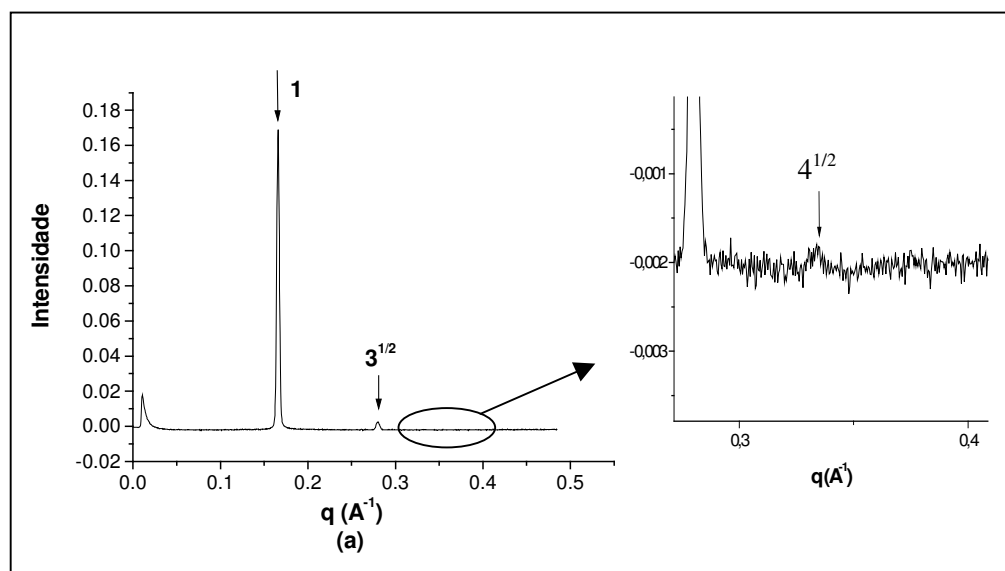


Figura 4.17: Espectros de SAXS obtidos para a mesma composição, 26% decanol, 52% de água e 22% de complexo, mas com ordens diferentes de adição dos solventes. O primeiro gráfico, (a), corresponde a amostra em que os dois solventes foram adicionados ao mesmo tempo, o segundo (b) decanol foi adicionado primeiro e o terceiro (c) a água foi adicionada primeiro.

Conforme apresentado na figura 4.17, pode-se observar que o sistema contendo decanol atingia o equilíbrio termodinâmico quando os três componentes eram adicionados ao mesmo tempo. A distância entre os planos encontrada para os espectros de SAXS a, b e c foram respectivamente 37,0 Å, 35,5 Å e 35,5 Å, com desvio de 0,5 Å calculado a partir da largura à meia altura do primeiro pico de difração do espectro de SAXS de uma das amostras. A pequena diferença entre os valores também é mais um indício de que a amostra já atinge o equilíbrio, com o mesmo período de tempo, independente da ordem de adição dos solventes ou até mesmo quando ambos os solventes são colocados ao mesmo tempo durante o preparo da amostra. O mesmo comportamento foi observado para o sistema ternário contendo p-xileno, complexo e água, conforme apresentado na figura 4.18.



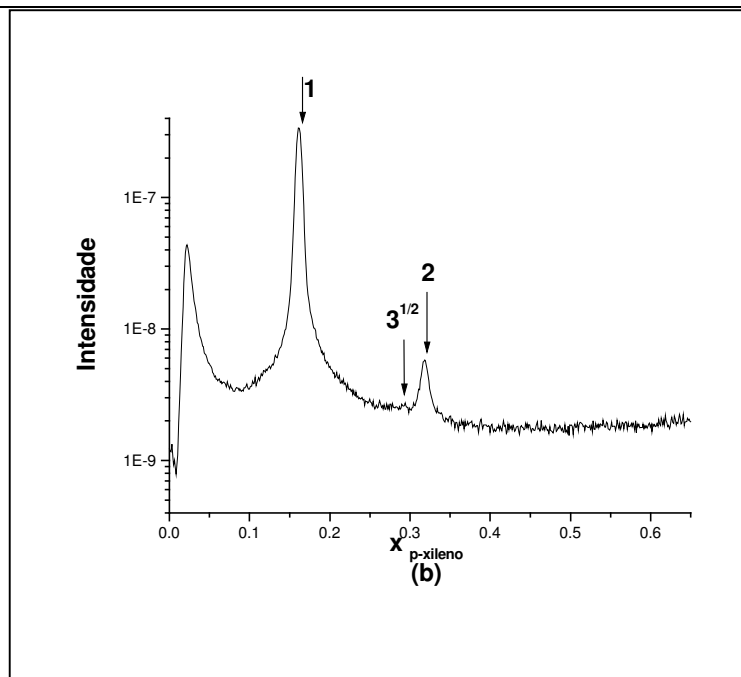


Figura 4.18: Espectros de SAXS obtidos para a mesma composição, 26% p-xileno, 52% de água e 22% de complexo, mas com ordens diferentes de adição dos solventes. O primeiro gráfico, (a), corresponde à amostra em que os dois solventes foram adicionados ao mesmo tempo, o segundo (b) corresponde a amostra em que o p-xileno foi adicionado primeiro e em seguida a água e no terceiro caso (c) a água foi adicionada primeiro e em seguida o p-xileno.

Os valores de distância, d , entre os planos foram de $d = 40,7 \text{ \AA}$, para a figura 18 (a), $38,8 \text{ \AA}$ para a curva do espectro de SAXS 18 (b) e $39,7 \text{ \AA}$ para o espectro de SAXS 18 (c). Nos três casos o desvio considerado foi de $0,5 \text{ \AA}$ calculado a partir da largura à meia altura do primeiro pico de difração do espectro de SAXS de uma das amostras. Ao observar os espectros de SAXS obtidos para o sistema contendo p-xileno, complexo e água e os valores de d encontrados para os mesmos, concluí-se que assim como o decanol o sistema encontra-se em equilíbrio termodinâmico.

4.3.2 Análise do sistema ternário contendo p-xileno

A partir da análise visual e dos espectros de SAXS obtidos para as amostras descritas obteve-se o diagrama ternário para o sistema contendo p-xileno (figura 4.19).

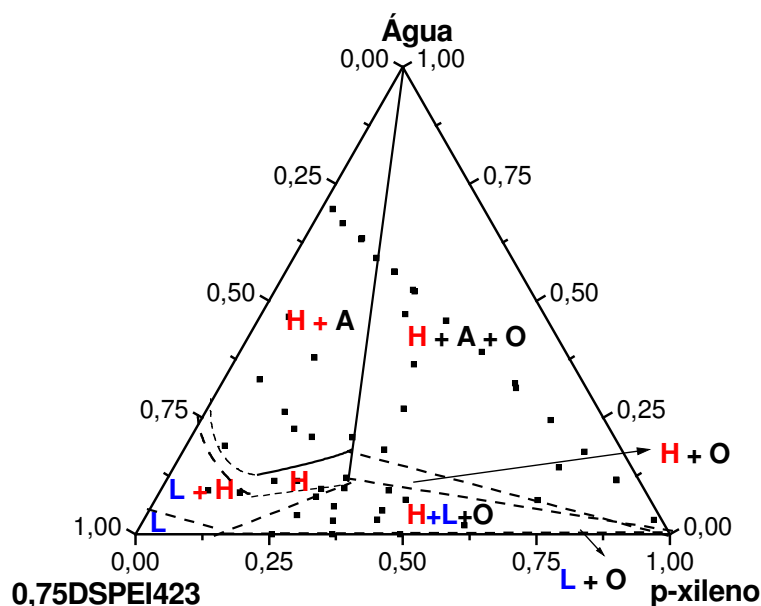


Figura 4.19: Diagrama ternário obtido para o sistema formado por p-xileno, água e 0,75DSPEI423, à 25°C, com as quantidades expressas em fração mássica. As letras H, A, O e L correspondem respectivamente à fase hexagonal, água, óleo e fase lamelar. As linhas contínuas indicam as linhas de fronteira determinadas com certeza e as linhas tracejadas indicam as posições aproximadas das linhas de fronteira. Os pontos correspondem às composições globais de todas as amostras preparadas.

Ao longo da linha de diluição em que a razão molar complexo/ água permanece constante e ocorre a adição de p-xileno, observa-se que há a formação apenas de estruturas hexagonais. A obtenção de apenas estruturas hexagonais ao longo dessa linha de diluição era esperada, já que a molécula de p-xileno é apolar e deverá se acomodar no interior da micela cilíndrica e não na interface do agregado, desfavorecendo a formação de outras estruturas tal como a lamelar. A acomodação da molécula no interior da micela cilíndrica levou ao aumento do raio da micela cilíndrica, do parâmetro de cela, da distância entre os planos e da área ocupada por molécula de surfatante na superfície do agregado. Os dados estão apresentados no gráfico da figura 4.20.

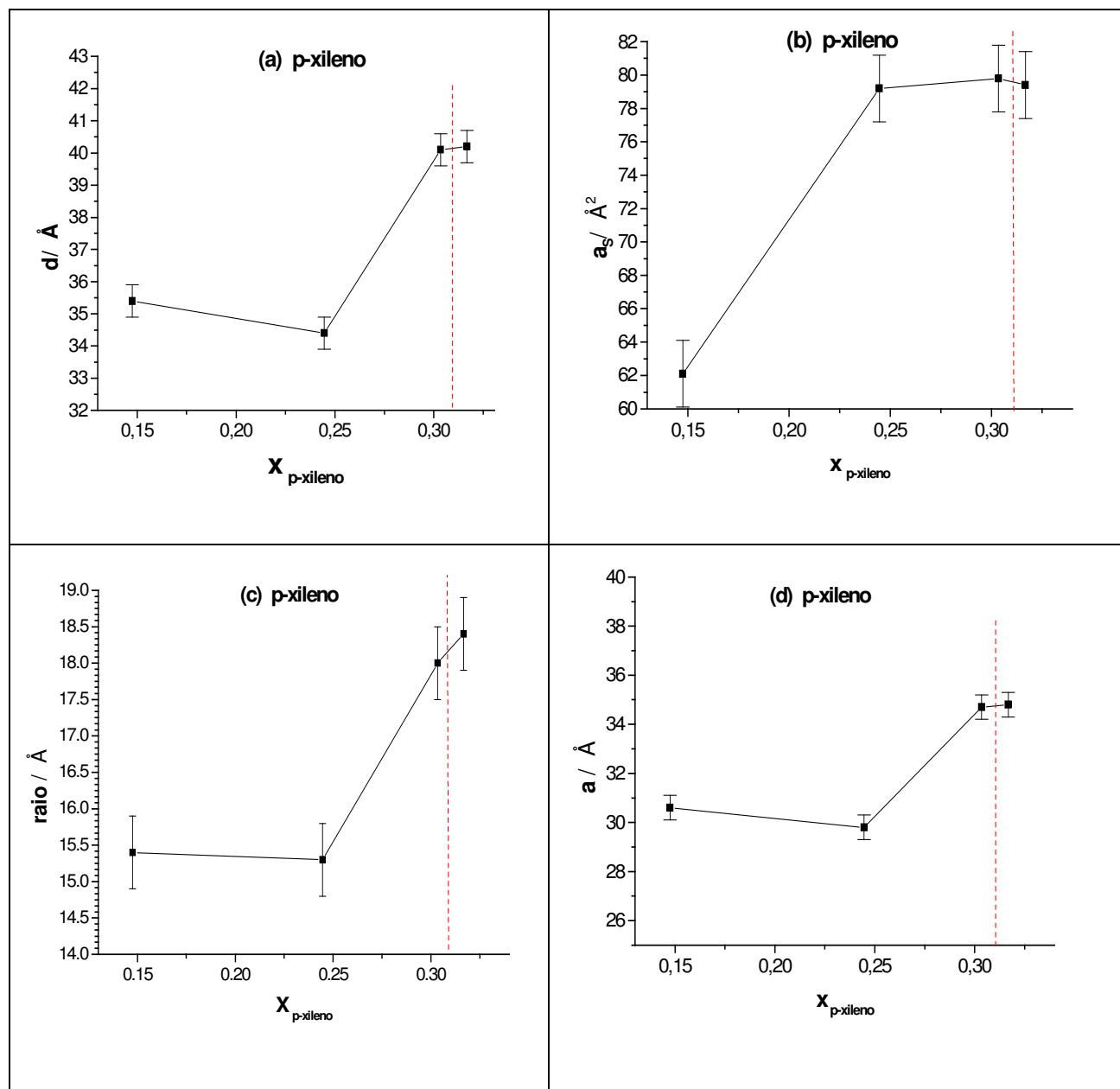


Figura 4.20: Gráficos dos parâmetros estruturais obtidos para o sistema ternário formado por 0,75DSPEI423, água e p-xileno, com razão água/complexo de 2,5. Os gráficos (a) e (b) correspondem a distância entre os planos, d , e a área ocupada por surfatante na superfície da micela cilíndrica, a_s , versus a fração mássica de óleo. As letras (c) e (d) correspondem ao raio da micela cilíndrica, r_{hc} , e ao parâmetro de cela, a ,

versus a fração mássica de óleo. A linha pontilhada indica o momento quando surge uma terceira fase.

Como observado nos gráficos acima, todos os parâmetros sofreram um aumento significativo com o aumento da quantidade de óleo no sistema. O aumento do parâmetro de cela, a , e da distância entre os planos, d , estão de acordo com o aumento apresentado pelo raio. O aumento de a foi de 3 Å e o de d foi de 3,5 Å, ou seja, os dois valores correspondem a duas vezes o aumento do raio da micela cilíndrica que é de 1,5 Å. O aumento da área ocupada por molécula de surfatante na superfície do agregado cilíndrico é proporcional ao aumento da área superficial da micela devido ao aumento do raio da mesma.

4.3.3 Análise do sistema ternário contendo decanol

Depois de escolhidas as amostras utilizando análise visual, essas foram analisadas por espalhamento de raios-X em baixo ângulo obtendo, assim, o seguinte diagrama ternário contendo água, 0,75DSPEI423 e decanol, apresentado na figura 4.21.

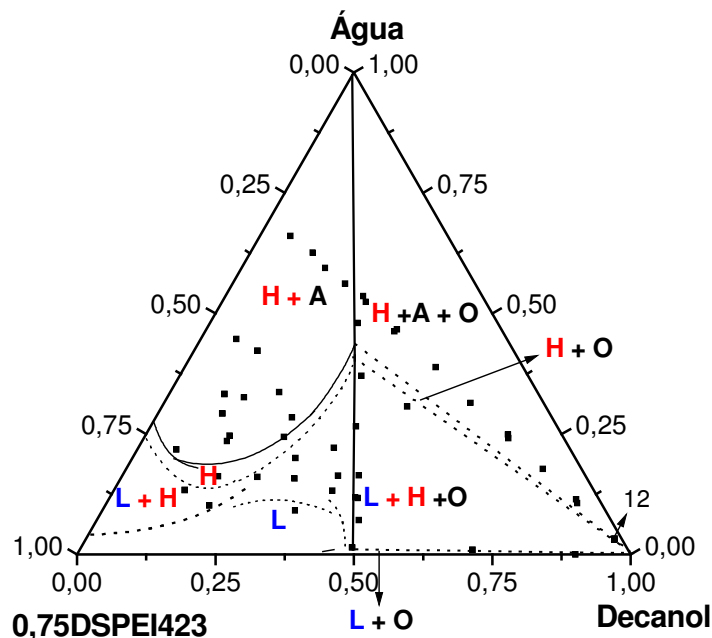


Figura 4.21: Diagrama ternário contendo decanol, água e 0,75DSPEI423, à 25° C, valores expressos em frações mássicas com razão água complexo constante 2,5. As letras H, A, O e L correspondem respectivamente a fase hexagonal, água, óleo e fase lamelar. As linhas contínuas indicam as linhas de fronteira determinadas com certeza e as tracejada indicam as possíveis posições das linhas de fronteira. Os pontos correspondem às composições globais de todas as amostras preparadas.

Analisando a linha de diluição do diagrama, onde há o aumento da quantidade de decanol e a razão molar complexo/ água mantém-se constante, observa-se que há apenas a formação de estruturas hexagonais, o que não era esperado. Os sistemas contendo decanol^{29, 34} são conhecidos por levarem a obtenção de estruturas lamelares, uma vez que as moléculas de decanol se posicionam na interface dos agregados, micelas, aumentando o *cpp* o que leva a formação de estruturas de menor curvatura como a estrutura lamelar.

Assim, os resultados aqui obtidos são diferentes dos esperados. Os parâmetros calculados estão apresentados na figura 4.22.

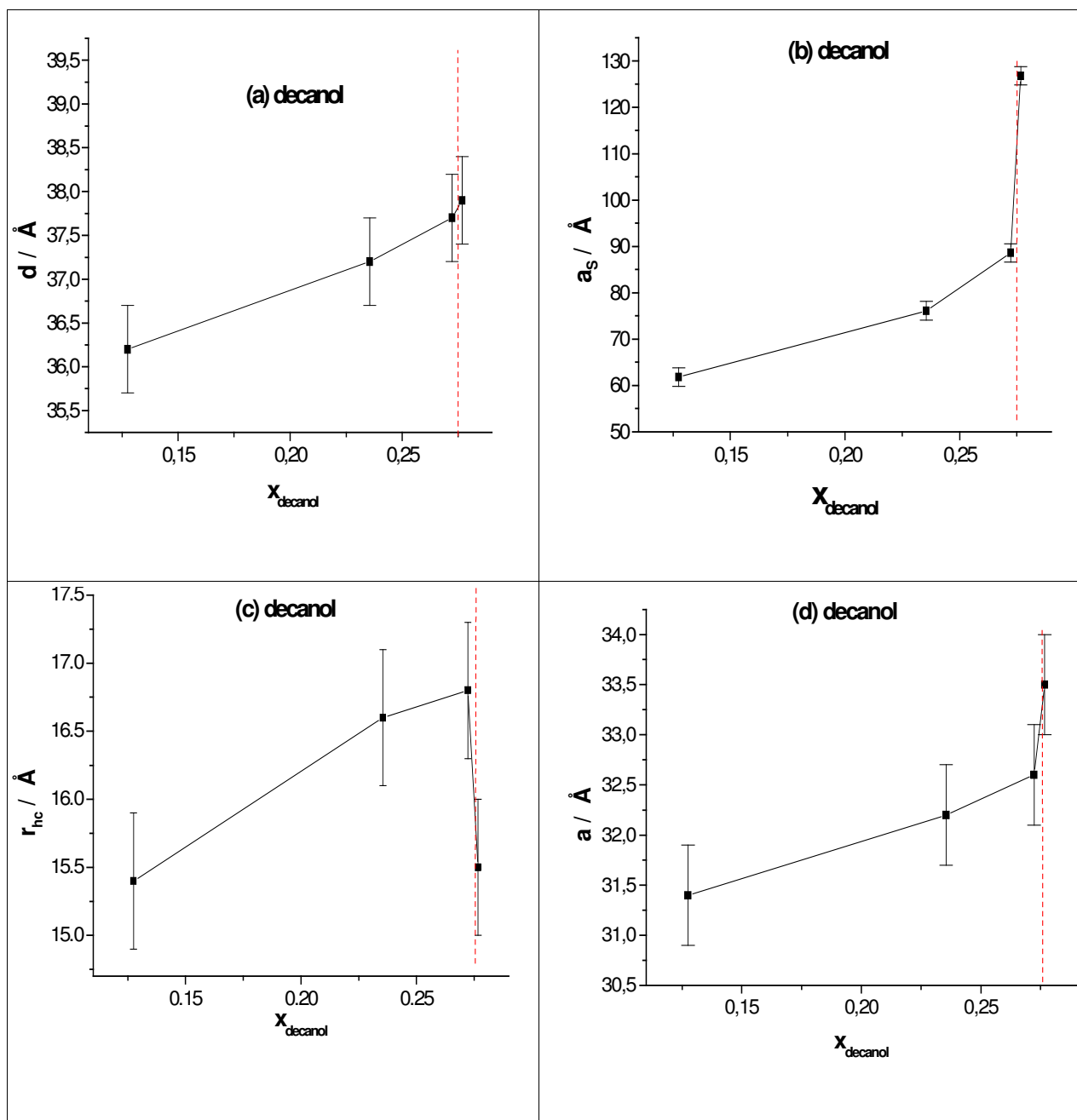


Figura 4.22: Gráficos dos parâmetros para o sistema ternário contendo decanol. Os parâmetros calculados em função da fração mássica de decanol, x_{decanol} foram: (a) distância d entre os planos, d , (b) área ocupada por molécula de surfatante na superfície do agregado, a_s , (c) raio

da micela cilíndrica, r_{hc} , e (d) parâmetro de cela, a . A linha tracejada indica a fronteira entre a formação de duas e três fases na amostra.

Observando os gráficos obtidos para os parâmetros a e d foi verificado o aumento dos parâmetros até a ocorrência da separação de fases. O parâmetro de cela mostrou um aumento de 1,1 Å e o aumento da distância entre os planos foi de 0,7 Å. Os resultados são compatíveis com o aumento do raio que foi de 0,4 Å. Observa-se também que após o surgimento da terceira fase há uma queda no valor do raio, ou seja, depois de formada uma terceira fase pode haver a preferência das moléculas de decanol a irem para essa terceira fase que é constituída em sua maior parte por óleo.

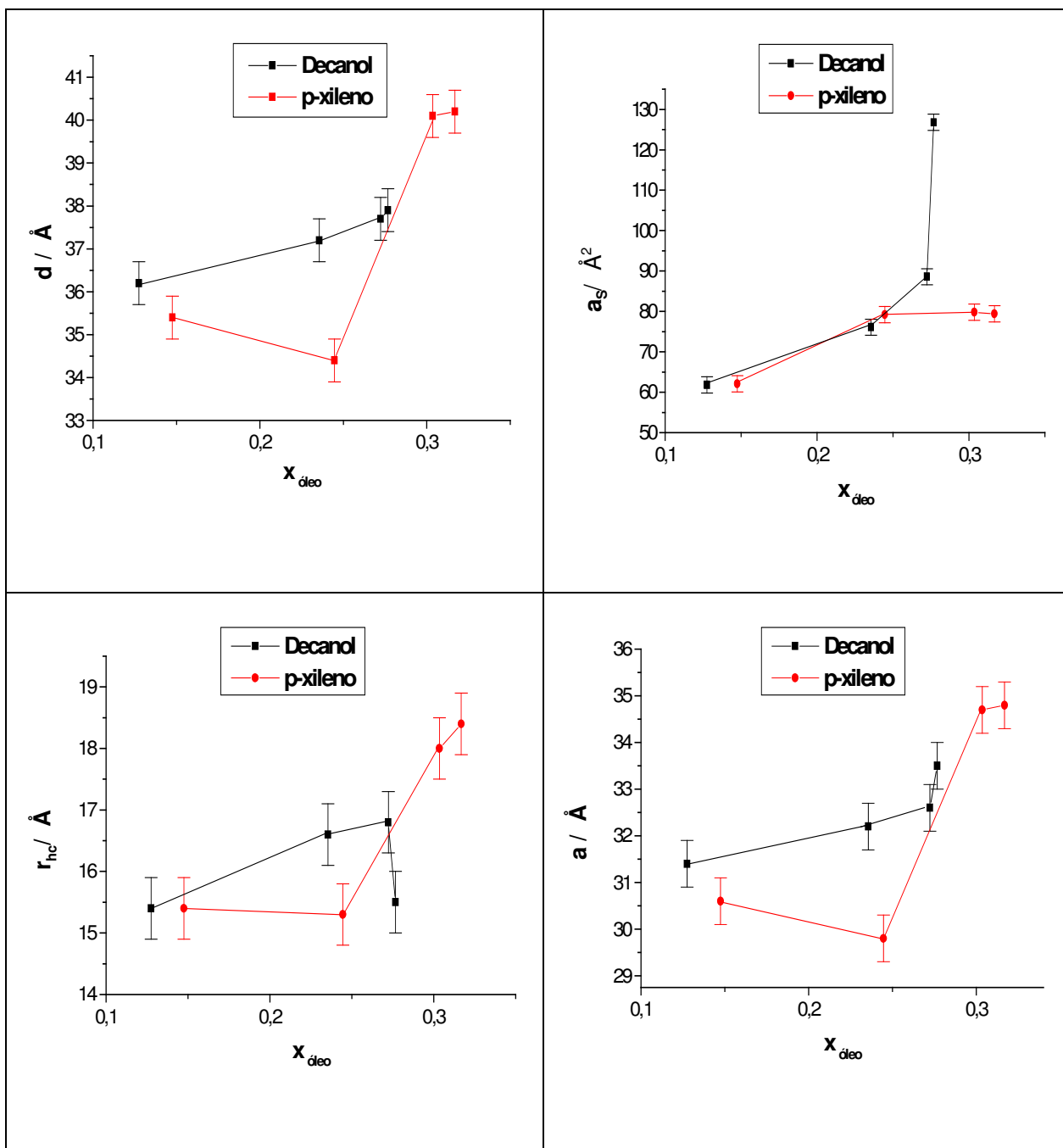


Figura 4.23: Comparação entre os parâmetros obtidos para o sistema contendo p-xileno e decanol. Os parâmetros comparados foram distância entre os planos, d ; área ocupada por surfatante na superfície do agregado cilíndrico, a_s ; raio da micela cilíndrica, r_{hc} ; parâmetro de cela, a . Todos os parâmetros estão em função da fração mássica do óleo correspondente, x_{oleo} .

Ao comparar os parâmetros, na figura 4.23, foi possível observar que o parâmetro que apresentou maior discrepância de comportamento foi a área ocupada por surfatante na superfície do agregado cilíndrico. No sistema contendo decanol a área teve um grande aumento ao mudar de 2 para 3 fases, já o sistema contendo p-xileno houve aumento, mas não tão pronunciado quanto para o decanol. Para o decanol o aumento da área ocupada por molécula de surfatante na superfície do agregado pode ser um indício de que as moléculas de decanol se acomodam na interface do agregado e não no seu interior, conforme estudos anteriores^{29,34}. O decanol pode assumir esse comportamento uma vez que possui um grupo polar, OH, e o restante da cadeia apolar, cadeia hidrocarbônica, essas características conferem ao decanol um comportamento similar ao do surfatante, por isso a preferência pelo posicionamento na superfície do agregado. Mesmo com o indício de que o decanol esteja se alojando na interface, o sistema não apresenta fase lamelar na linha de diluição com óleo, apenas em outras regiões do diagrama.

O aumento do raio da micela cilíndrica, para o p-xileno, se deve ao posicionamento das moléculas de p-xileno no interior do agregado, já que essa é uma molécula apolar. Devido a esse posicionamento no interior do agregado há o aumento do raio da micela cilíndrica e pouco aumento na área ocupada por molécula de surfatante.

4.4 Estudo dos sistemas contendo SDS

4.4.1 Estudo do sistema ternário contendo SDS, água e decanol

Estudos preliminares foram realizados com o sistema contendo SDS, decanol e água para que o mesmo fosse comparado ao sistema contendo o complexo, decanol e água. Abaixo na figura 4.24 está apresentado o diagrama parcial obtido para o sistema SDS, decanol e água.

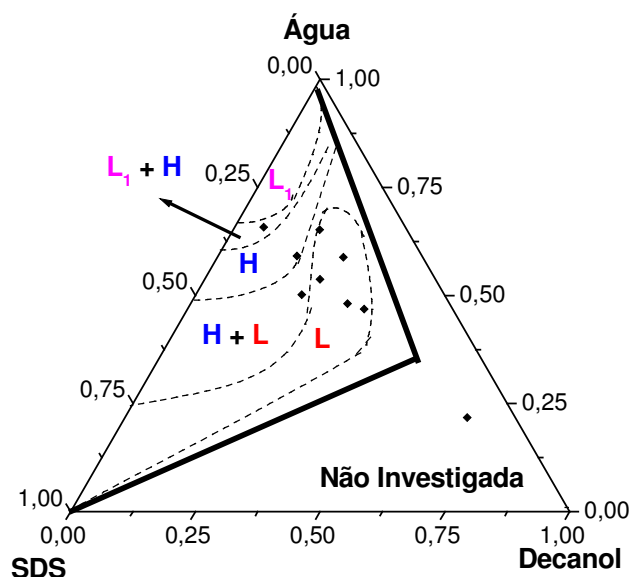


Figura 4.24: Diagrama ternário parcial do sistema contendo SDS, decanol e água, obtido com o auxílio do diagrama binário SDS, água da literatura. Onde H, L e L_1 correspondem respectivamente a estrutura hexagonal, estrutura lamelare fase micelar com excesso de água.

Analisando o diagrama verifica-se a predominância da estrutura lamelar ao longo da linha de diluição onde a razão água/ SDS mantém-se constante e há a adição do cossolvente. Esse comportamento é o esperado, uma vez que o decanol por possuir uma cabeça ligeiramente polar e a cauda hidrocarbônica se comporta como um cossurfatante, alojando-se desse modo na interface do agregado cilíndrico, de modo que sua cabeça polar fique voltada para o exterior da micela e a sua cauda hidrocarbônica se volte para o interior da micela. Devido a essa alocação da molécula de decanol ocorre o aumento do *c_{pp}*, que acarreta na diminuição da curvatura do agregado favorecendo a formação de estruturas com menor curvatura, ou seja, bicamadas que se acomodam na forma lamelar.

O parâmetro *d* foi calculado para a fase hexagonal apresentada por esse sistema para que fosse possível uma melhor comparação entre todos os sistemas aqui estudados e é de 66 Å.

Ekwall e colaboradores também realizaram um estudo prévio desse sistema verificando a presença de estruturas lamelares³⁵.

4.4.2 Estudo do sistema ternário contendo SDS, p-xileno e água

O diagrama ternário para o sistema contendo SDS, água e p-xileno foi esboçado para que fosse possível a comparação com o sistema contendo o complexo (polieletrólito surfatante), água e p-xileno. A seguir, na figura 4.25, pode-se observar o esboço do diagrama com incertezas nas linhas de fronteira, mas que permitiu uma boa comparação entre os sistemas.

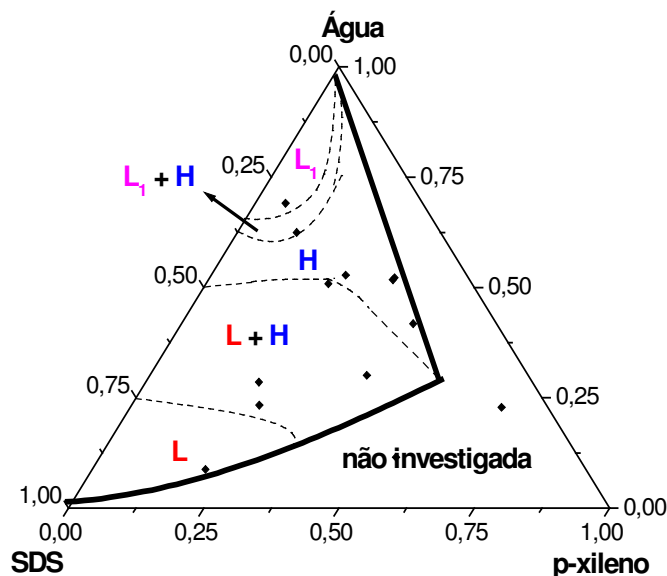


Figura 4.25: Diagrama ternário parcial obtido para o sistema contendo SDS, água e p-xileno. As letras H, L e L_1 correspondem respectivamente a fase, fase hexagonal, fase lamelar e fase micelar aquosa.

O sistema contendo o surfatante puro na presença de óleo e água mostrou um diagrama em que há a predominância da estrutura hexagonal. A estrutura hexagonal é mantida devido à alocação das moléculas de p-xileno no interior do agregado cilíndrico. As moléculas de p-xileno são apolares e por isso tendem a se alojar no interior do agregado, que é apolar. A fase hexagonal apresentada por esse sistema possui um grande parâmetro d de 82 Å, na região onde possui maior quantidade de óleo em sua composição.

5. DISCUSSÃO

5.1 Síntese dos complexos

A síntese do complexo foi bem sucedida já que as razões molares $n_{\text{surf}}/n_{\text{mon}}$ para complexos preparados do mesmo modo, mas em diferentes ocasiões, apresentaram pequeno desvio nos valores das razões molares. Além disso, houve boa concordância das razões molares $n_{\text{surf}}/n_{\text{mon}}$ determinadas por análise elementar com os graus de protonação dos polímeros estimados por titulação potenciométrica, ou seja, obteve-se a ligação de um ânion DS^- (dodecilsulfato) em cada grupo amina protonado da polietilenoimina. A pequena quantidade de cloreto presente no complexo após a reprecipitação também é um indício de que a síntese foi bem sucedida, uma vez que o íon cloreto é o principal íon a competir com o dodecilsulfato por uma posição na cadeia polimérica. Sendo assim a pequena quantidade de cloreto presente no complexo, indica que a maior parte dos grupos amina protonados na cadeia polimérica se ligaram eletrostaticamente aos íons dodecilsulfato e não aos íons cloreto como poderia vir a ocorrer se a concentração desses íons no sistema fosse muito grande. A boa concordância entre as razões molares $n_{\text{surf}}/n_{\text{mon}}$ e o grau de protonação do polímero, indicam que as quantidades de cloreto presentes nas amostras são pequenas e estão corretas, uma vez que se houvesse grande quantidade de cloreto as razões molares seriam diferentes dos graus de protonação do polímero. Assim sendo, os complexos sintetizados podem ser considerados como um único componente e em presença de água é um sistema de dois componentes e em presença de água e cossolvente é um sistema com 3 componentes.

O estudo realizado para observar o equilíbrio termodinâmico dos sistemas na região de duas fases, para o sistema binário água – complexo, e na região de três fases, para o sistema ternário mostraram que o sistema segue a Regra das Fases levando à confirmação de que o complexo é um componente único e que os sistemas estudados são verdadeiramente binários e/ ou ternários e que foi possível, também, que os sistemas estudados atingissem o equilíbrio termodinâmico.

O estudo de sistemas formados por polímeros e surfatantes de cargas opostas, usando a abordagem proposta por Piculell e colaboradores¹⁴, facilitou o estudo do sistema aqui apresentado, uma vez que os diagramas obtidos foram verdadeiramente binários e/ ou ternários. Além disso, foi possível observar o efeito da troca do contra-íon simples, Na^+ , pelo contra-íon polimérico, PEI, já que havia apenas o complexo presente nos sistemas, binários ou ternários.

5.2 Sistemas binários

Os diagramas binários obtidos para os complexos com acréscimo de água podem ser comparados ao diagrama obtido, por Kéckicheff e Cabane³⁶, para o SDS puro em presença de água em função da temperatura, figura 5.1. Ao compará-los é possível observar que há diferenças que podem ser atribuídas à influência do polímero sobre a região de surgimento de determinadas mesofases. Por exemplo, observando a região no diagrama do surfatante puro em água a uma temperatura de 25° C só são apresentadas estruturas hexagonais a partir de aproximadamente 33% (m/m) de SDS. Já para os complexos formados pelo polímero de menor massa molar há a formação de estruturas hexagonais com até 90% de água o que

corresponderia a uma concentração de surfatante menor que 10% m/m. No estudo realizado por Kékicheff e Cabane as mesofases só foram obtidas puras, ou seja, sem a presença do hidrato de SDS, a uma temperatura superior a 30° C. A primeira mesofase que surge no diagrama é a estrutura mais hidratada, que nesse caso é a hexagonal, aumentando a concentração a tendência é que apareçam outras fases menos hidratadas. A segunda e última mesofase a aparecer no diagrama é a fase lamelar que surge em uma concentração acima de 70% a uma temperatura de 50°C ³⁶. Kékicheff e Cabane estudaram as mesofases obtidas a 55°C e nessa temperatura a mesofase hexagonal é encontrada na faixa de concentração de 38 a 57,1% m/m de SDS. A uma concentração de 49,8% o parâmetro de cela, a , obtido para a fase hexagonal é de 47,4 Å sendo o raio da micela cilíndrica de 17,6 Å. Com o aumento da concentração para 57% m/m o parâmetro de cela passa a ser 47,1 Å e o raio passa a ser 18,3 Å, que é o maior raio estimado para uma cadeia de SDS estendida³⁶. Ao comparar os valores dos raios (item 4.2.1 dos resultados) é possível observar que os valores obtidos para os complexos são inferiores àqueles observados para o sistema SDS puro, o que indica que as micelas cilíndricas quando em presença do polícatión são menores.

Os dados dos valores de a para os complexos e para o surfatante se encontram na tabela 5.1, a seguir.

Tabela 5.1: Os valores do parâmetro, a , calculados para as estruturas hexagonais obtidas tanto para os complexos quanto para o surfatante em água³⁶. Os valores de concentração correspondem a menor e a maior concentração na região de uma fase do diagrama em que foram obtidos espectros de SAXS.

Material	Concentração de surfatante /% m/m	Parâmetro a /Å	r_{hc} /Å
0,50DSPEI423	70,0 – 77,0	43,5 - 44,8	12,0 – 11,8
0,75DSPEI423	73,0– 83,0	51,9 –53,3	15,5 - 15,0
SDS*	49,8 – 57,1	47,4 – 47,1	- - 18,3

* valores obtidos a 55° C.

Analisando os valores dos parâmetros estruturais obtidos para os complexos em relação aos obtidos para o surfatante observa-se que a presença do polímero permite a obtenção de estruturas com uma faixa de paridade maior a uma temperatura de 25°C: valores menores, o complexo 0,50DSPEI423, ou valores maiores, com o uso do complexo 0,75DSPEI423. As possíveis causas para as diferenças nos valores serão discutidas mais adiante.

Outro trabalho que estuda as mesofases formadas em um sistema binário SDS- H_2O , mas não é possível comparação, já que não apresenta as faixas de concentração, foi o estudo realizado por Auvray e colaboradores³⁷ em que o sistema SDS e água também apresentou fase hexagonal. Nesse trabalho foi estudado o comportamento das fases em função da temperatura. O parâmetro de cela, nesse caso, diminui de 54,6 Å a 24°C para 46,2 Å a 27,5°C. A faixa de valores dos parâmetros, a essa temperatura, é compatível com a faixa de valores encontrada para os complexos PEI-DS, mas não é possível nenhuma comparação aprofundada já que não há informações sobre as composições

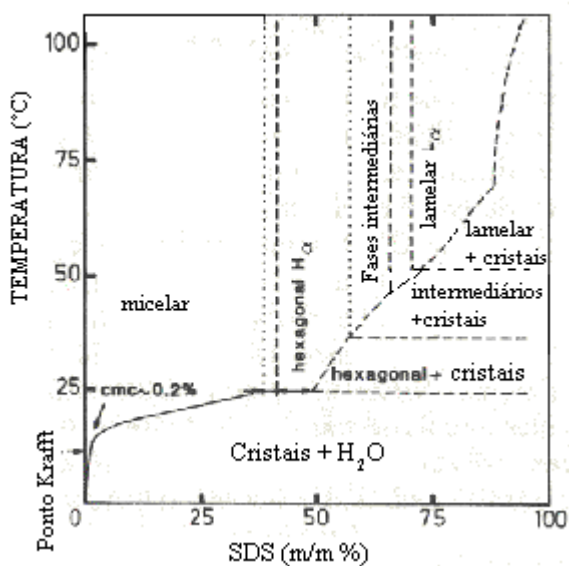


Figura 5.1: Diagrama de fases obtido para o SDS e água³⁸, com mudança de temperatura.

Quanto à formação de estrutura lamelar, o uso do polímero mostrou que possibilita alterações para obter essa fase, uma vez que essa estrutura só é obtida para o surfatante em meio aquoso quando em concentrações muito altas, acima de 70% m/m, e a altas temperaturas, acima de 50° C. No caso

dos complexos a estrutura lamelar foi obtida ao longo de todo o diagrama binário para os complexos que são compostos pelo polímero de maior massa molar, ou seja, há a formação da mesofase lamelar até mesmo com concentração de surfatante menor que 10% m/m. Além da grande faixa de concentração em que é possível obter a estrutura lamelar outra vantagem, em relação ao sistema contendo apenas SDS e água, é a obtenção da estrutura a uma temperatura de aproximadamente 25° C. Quanto ao parâmetro obtido para o sistema contendo apenas o surfatante puro em água, a distância entre os planos, d , foi de 34,3 Å a uma concentração de 70% de SDS. Já para os sistemas contendo o polímero, a faixa de valores para a distância entre os planos varia de 33 a 38 Å para a faixa de concentração de 95 a 70% de complexo.

A troca de um contra-íon simples por um contra-íon polimérico, no sistema binário, possibilitou a obtenção de fase lamelar em menores temperaturas. Ao comparar os resultados obtidos para o contra-íon polimérico de menor massa molar aos obtidos para o contra-íon polimérico de maior massa molar, observou-se a formação preferencial de estruturas lamelares para o polímero de maior massa molar, enquanto que o de menor massa molar formou estruturas hexagonais e lamelares. A ausência de fase hexagonal para o polímero de maior massa molar se deve à diminuição das repulsões entre as partes polares das moléculas de surfatante presentes nos agregados, portanto, como polímeros mais longos induzem uma maior diminuição nas repulsões entre as cabeças de surfatante quando comparados aos polímeros menores, o polímero maior permitirá que as cabeças polares dos surfatantes fiquem mais próximas, favorecendo a estrutura de menor curvatura, nesse caso a lamelar.

5.3 Sistemas Ternários

5.3.1 Abordagem utilizada

O complexo 0,75DSPEI423 foi escolhido devido à presença tanto de fase lamelar quanto de fase hexagonal no sistema binário complexo + água estudado. Depois de mapeado o diagrama binário desse complexo foi utilizada uma determinada estratégia para adição de óleo ao sistema.

A primeira etapa foi a escolha da região do diagrama binário (0,75DSPEI423 e água) onde havia duas fases presentes, uma fase aquosa e outra fase líquido cristalina de estrutura hexagonal, nesse caso a região escolhida continha 70% de água e 30% de complexo. A partir dessa região escolhida traçou-se uma linha onde a razão água/ complexo foi mantida constante e em seguida adicionavam-se diferentes quantidades de óleo para observar o comportamento de fases e observar se havia diferenças quanto ao uso do contra-íon simples, sódio, e o contra-íon polimérico, PEI.

Ao utilizar o p-xileno como solvente esperava-se que com a adição do mesmo, as micelas cilíndricas, que formam a fase hexagonal, sofressem um aumento na área transversal do cilindro, uma vez que as moléculas de p-xileno por serem apolares se alojariam na região apolar no interior da micela cilíndrica. As micelas cilíndricas intumesceriam, devido a entrada de óleo no interior da micela, até uma determinada composição em que incorporariam o máximo de óleo sem que houvesse mudança de estrutura ou de número de fases. A partir dessa composição, então, iniciaria a mudança para outra estrutura ou a formação de uma terceira fase oleosa, de acordo com o que fosse termodinamicamente mais favorável para o sistema^{34, 29}.

No caso do decanol, adicionou-se o cossolvente para observar o comportamento da fase hexagonal na presença do mesmo, já que nesse caso o decanol deveria se posicionar na interface do agregado cilíndrico devido à sua característica anfifílica, semelhante a do surfatante. Devido à essa característica anfifílica o decanol se posicionaria na interface com sua cadeia hidrocarbônica voltada para o interior da micela e a cabeça polar voltada para o exterior da micela. Ao adicionar o decanol seria possível verificar a quantidade máxima de óleo em que a fase hexagonal permanece estável, após atingida essa composição a fase líquido cristalina poderia alterar a estrutura para a fase lamelar, já que a molécula de decanol na interface levaria a um aumento no parâmetro de empacotamento crítico (em inglês, *cpc*, item 1.1 da introdução) favorecendo a formação de estruturas com menor curvatura ou poderia formar uma terceira fase oleosa^{34, 29}.

5.3.2 Efeitos do contra-íon polimérico vs sódio

Foram estudados os sistemas contendo SDS, cossolvente e água e os sistemas contendo PEI-DS, cossolvente e água para que fosse observado o efeito da troca de um contra-íon simples, Na^+ , por um contra-íon polimérico, PEI, sobre o comportamento dos sistemas contendo dodecilsulfato. O contra-íon polimérico pode apresentar dois efeitos principais, o efeito de ponte e o efeito de correlação de íons.

O efeito de ponte³⁹ é um dos principais efeitos provocados pelo polímero que pode levar a uma diminuição no tamanho das estruturas, favorecimento de algumas estruturas a outras ou até mesmo impedir a formação de determinadas fases na presença desse efeito. Esse efeito ocorre, pois uma mesma molécula de polímero pode se ligar, ao mesmo tempo, a

mais de um agregado de surfatante mantendo-os próximos uns aos outros. Além disso, o polímero neutraliza as cargas ao adsorver na superfície do agregado, diminuindo assim a repulsão eletrostática entre os agregados. Ao se ligar a diferentes agregados, figura 5.2, as moléculas de polímero levam a uma aproximação entre os mesmos, provocando, dessa maneira, a diminuição dos parâmetros de cela das estruturas hexagonais e lamelares. Para que isso ocorra o polímero deve ser grande o suficiente para que a cadeia se ligue a mais de um agregado, mas não pode ser muito grande para que não haja impedimento estérico.



Figura 5.2: Ilustração do efeito de ponte entre agregados cilíndricos na estrutura hexagonal e de bicamadas na estrutura lamelar.

O comprimento do monômero do polímero aqui utilizado foi estimado como sendo aproximadamente 2,5 Å. O valor do comprimento encontrado foi comparado a espessura da fase aquosa das estruturas hexagonais obtidas em todos os diagramas. O valor da espessura da camada aquosa nos sistemas binários varia entre 13 e 15 Å, já para os sistemas ternários esse valor varia entre 6 e 8 Å, essas distâncias são possíveis de serem cobertas pelos monômeros de PEI, mas será necessário mais de um monômero para cobrir essa distância. Nesse caso, então, o polímero possui o tamanho necessário para que o efeito ponte seja possível, uma vez que ele pode estar ligado a dois

íons dodecilsulfato, sendo estes pertencentes a diferentes agregados. Apesar dessa situação ser possível, no caso do sistema binário para que o efeito de ponte seja possível o polímero deverá estar em uma situação extrema em que 5 ou 6 monômeros estarão livres para que seja possível para o polímero cobrir a distância de 13 a 15 Å da camada aquosa, devido a essa situação extrema, não é possível afirmar com certeza que nesses sistemas o efeito mais pronunciado é o efeito de ponte¹.

O segundo efeito, como mencionado anteriormente, é o de correlação de íons. De acordo com estudos realizados por Piculell e colaboradores¹⁴, e Linse e Lobaskin⁴⁰ quando os agregados de surfatante iônico apresentam contra-íons monovalentes, aqueles continuam bem separados (em 3 dimensões) e uma fração considerável de contra-íons é acumulada próxima às superfícies dos agregados, embora muitos contra-íons estejam distribuídos através da solução interveniente. No caso dos íons bivalentes, há uma tendência dos agregados de surfatante iônico se emparelharem e ocorrer um forte acúmulo de contra-íons próximos aos agregados. Já com os contra-íons trivalentes, os agregados formam um grande aglomerado e a maior parte dos contra-íons estão associados com os surfatantes. Esse aumento da formação de aglomerados indica que há uma força atrativa de origem eletrostática agindo entre os agregados iônicos, e que é suficientemente forte para induzir a separação de fases. A atração surge a partir de correlações espaciais dos contra-íons associados com diferentes agregados, e o efeito dessas correlações se torna mais importante com o aumento da valência dos contra-íons. O aumento da carga do contra-íon leva a compressão da dupla camada elétrica e isso reduz a faixa de repulsão da mesma. Devido à essa diminuição, na faixa de repulsão da dupla camada elétrica, é possível que o polímero, que

é um íon polivalente, permita que os agregados formados pelo surfatante se aproximem, diminuindo desse modo os parâmetros de cela das estruturas ou evitando a formação de fases em que os agregados estão mais dispersos.

O efeito de ponte “bridging effect” e o efeito de correlação de íons representam as forças de atração presentes no sistema, já as forças de repulsão presentes no sistema são representadas pelas cargas residuais presentes nos agregados devido ao grau de dissociação das aminas do polímero. O balanço dessas forças dirige o comportamento do sistema e desse modo as diferenças entre os diagramas obtidos para o SDS, água e cossolvente e PEI-DS, água e cossolvente.

5.3.3 Comparação de fases presentes nos sistemas

Através de estudos preliminares realizados com o surfatante, SDS, em presença de água e decanol ou em presença de água e p-xileno obteve-se uma idéia do comportamento dos sistemas contendo SDS para que desse modo, fosse observado o efeito da troca de íons sódio por PEI sobre o comportamento das fases presentes nos sistemas.

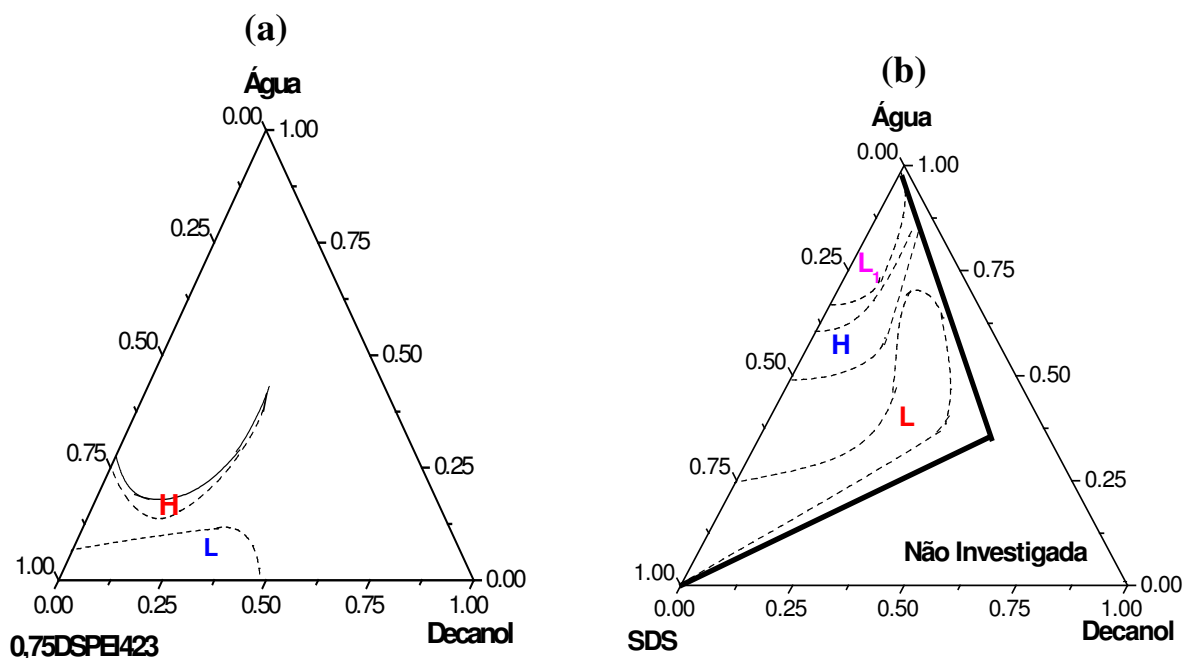


Figura 5.3: (a) Diagrama ternário do 0,75DSPEI423, água e decanol e (b) diagrama parcial do SDS, água e decanol.

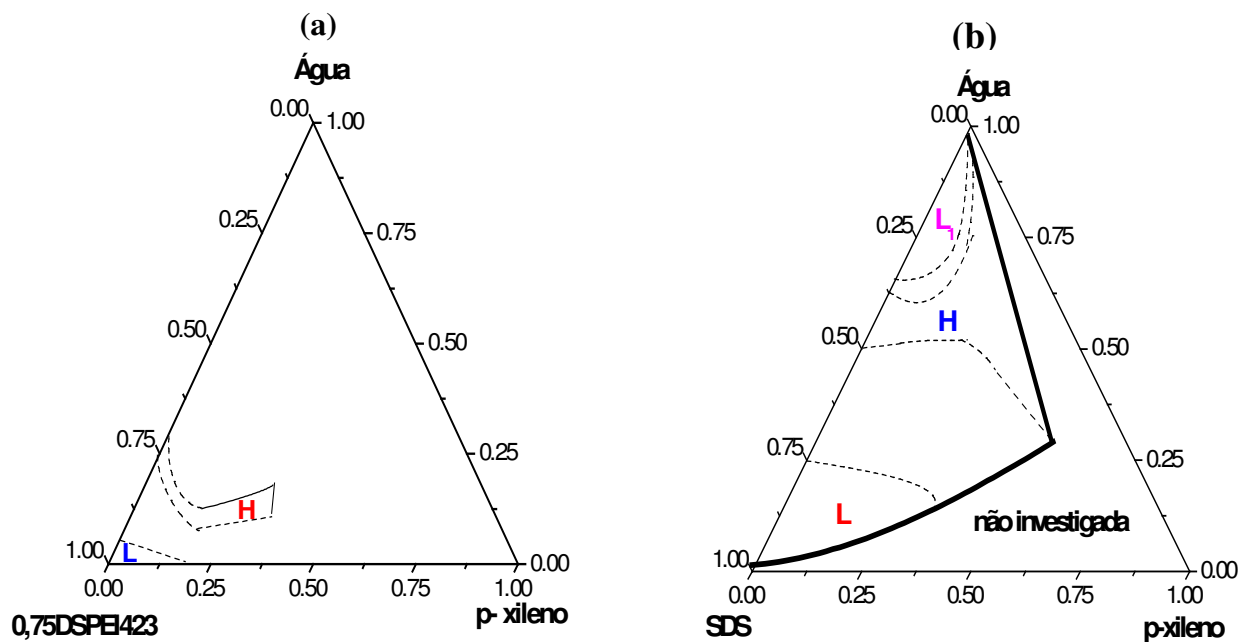


Figura 5.4: (a) Diagrama ternário do 0,75DSPEI423, água e p-xileno e (b) diagrama parcial do SDS, água e p-xileno.

A partir dos diagramas ternários apresentados nos resultados foi possível obter os diagramas acima apresentados (figura 5.3 e figura 5.4). Comparando os sistemas contendo o complexo 0,75DSPEI423, decanol ou p-xileno e água (figura 5.3, 5.4 (a)) com os sistemas contendo SDS, decanol ou p-xileno e água (figura 5.3, 5.4 (b)) é possível dizer que os sistemas contendo complexo apresentam diferenças de comportamento em relação ao sistema ternário contendo SDS. Para ambos os cossolventes o diagrama ternário contendo complexo PEI-DS, cossolvente e água apresenta em sua maior parte, considerando regiões de uma, duas ou três fases, a estrutura hexagonal.

Ao analisar a linha de diluição em que a razão molar complexo/ água permanece constante é possível observar que para os sistemas contendo complexo, cossolvente e água a estrutura presente durante a adição de óleo é a hexagonal. A fase hexagonal, na linha de diluição em que há adição de solvente, intumescce, ou seja, incorpora moléculas de óleo nos agregados (interior ou interface) até que essa estrutura hexagonal atinja o máximo de óleo incorporado sem que haja mudança de estrutura ou formação de uma terceira fase. Depois de atingir essa determinada composição estável, com a adição contínua de óleo ao sistema, passa a ser mais vantajoso para o mesmo a formação de uma terceira fase com excesso de óleo, sem mudança de estrutura.

O sistema contendo surfatante, decanol e água, por sua vez, com adição de óleo apresenta fase hexagonal até uma determinada composição, em seguida com a contínua adição de óleo essa fase deixa de ser a mais favorável e surge uma nova fase com estrutura lamelar, já que as moléculas de decanol se acomodam na interface dos agregados diminuindo a repulsão entre as cabeças dos surfatantes tornando mais favorável termodinamicamente o empacotamento em forma de bicamadas.

Considerando todas as regiões de uma a três fases no sistema SDS, p-xileno e água a fase predominante em todo o diagrama, ou seja, a fase mais estável para esse sistema é a fase hexagonal, já que mesmo com o aumento de óleo as moléculas de p-xileno, devido a sua característica apolar, se acomodam no interior dos agregados cilíndricos, levando a um aumento da área transversal do mesmo, sem mudança de fase. Nesse sistema, a fase hexagonal permanece em equilíbrio com uma fase aquosa no início da adição de óleo. Com a adição de p-xileno há intumescimento dos agregados cilíndricos, devido à entrada de óleo no interior do agregado, os agregados incorporam o óleo até atingir uma determinada concentração em que é mais favorável para o sistema manter a fase hexagonal inalterada e formar uma terceira fase com excesso de óleo, formando assim um sistema de três fases: aquosa, hexagonal e uma solução de cossolvente.

Ao comparar os sistemas com os diferentes óleos pode-se observar que há diferenças entre os sistemas contendo SDS com os sistemas contendo PEI-DS. Observa-se que a presença de um contra-íon polimérico nos agregados de dodecilsulfato favorece a formação e a continuidade da estrutura de maior curvatura, ou seja, a continuidade da fase hexagonal. A continuidade da fase hexagonal, após o intumescimento máximo com decanol, se deve a presença do contra-íon polimérico que torna a formação de uma terceira fase oleosa, mais favorável do que a mudança da estrutura de hexagonal para lamelar. Essa diferença é mais marcante no sistema contendo decanol, uma vez que a estrutura mais estável, com a adição de cossolvente, para o sistema é a hexagonal, o que não ocorre para o sistema com o contra-íon simples.

5.3.4 Intumescimento máximo por óleo das fases apresentadas

Considerando a linha de diluição em que a razão molar água/complexo é mantida constante e há adição de óleo verifica-se que há diferença entre o comportamento dos sistemas (SDS/ decanol/ água) e (PEI-DS/ decanol/ água). Quanto ao tamanho e a composição das mesofases a fase hexagonal para o sistema contendo complexo possui uma composição máxima de 28% de decanol, 44% de água e 28% de 0,75DSPEI423, ou seja, nessa composição a mesofase hexagonal já incorporou o máximo de óleo e a partir desse ponto tornou-se mais favorável para o sistema a formação de uma terceira fase oleosa. Para o sistema contendo SDS, água e decanol a fase hexagonal possui a composição máxima de aproximadamente 24% de decanol, 48% de água e 28% de SDS.

Nos sistemas contendo p-xileno como cossolvente a fase hexagonal incorpora o máximo de óleo até a composição de 32% p-xileno, 18% de água e 50% de complexo, a partir dessa composição o sistema é mais estável com a formação de uma terceira fase oleosa. O sistema contendo SDS a fase hexagonal incorpora óleo no máximo até aproximadamente 54% de p-xileno, 32% de água e 14% de SDS, nessa composição, também, já houve a formação de uma terceira fase oleosa.

Calculando a razão $n_{\text{óleo}}/n_{\text{surfatante}}$, para os sistemas contendo decanol a partir das composições máximas apresentadas anteriormente, obteve-se os valores 0,98 para o sistema contendo SDS, e para o sistema contendo complexo a razão foi de 1,11 o que indica que ambas as fases hexagonais

incorporam aproximadamente a mesma quantidade de decanol, e que, no ponto de saturação (ou máximo) para cada molécula de decanol há uma de surfatante. Ambos os sistemas acomodam a mesma quantidade de decanol, mas observando a linha de diluição em que há aumento de óleo a estrutura hexagonal do sistema contendo SDS atinge um ponto em que deixa de ser a estrutura mais estável, devido ao posicionamento das moléculas de decanol na interface do agregado, e com esse posicionamento há um favorecimento da formação de uma estrutura de menor curvatura, nesse caso a lamelar. No caso do sistema contendo SDS, a estrutura mais favorável com o acréscimo de óleo é a estrutura lamelar, após a mudança para fase lamelar essa continua incorporando mais óleo na interface do agregado até o momento que não seja termodinamicamente mais favorável para o sistema incorporar o excesso de óleo e esse, então, passa a formar uma terceira fase oleosa.

A fase hexagonal obtida para o sistema contendo o complexo PEI-DS acomoda nos seus agregados a mesma quantidade de moléculas de decanol que o sistema contendo SDS. Depois de alcançado o limite da fase hexagonal, ou seja, o ponto em que a fase hexagonal incorporou a quantidade máxima de óleo sem perder a estabilidade, o sistema contendo PEI-DS apresentou a formação de uma terceira fase líquida (oleosa), sem passar pela reorganização da estrutura hexagonal para a estrutura lamelar.

Para os sistemas estudados com o p-xileno calculando a razão molar $n_{\text{óleo}}/n_{\text{surfatante}}$ encontrou-se a razão 9,8 para o sistema contendo SDS e 1,8 para o sistema contendo PEI-DS, ou seja, a mesofase hexagonal formada pelo sistema SDS, p-xileno e água incorpora 5 vezes mais a quantidade de p-xileno que a fase hexagonal do sistema complexo, p-xileno e água pode incorporar. O comportamento das fases com a adição de óleo é semelhante para os dois sistemas, tanto para o sistema contendo SDS quanto para o

sistema contendo PEI-DS, já que em ambos os casos a fase hexagonal incorpora uma quantidade máxima de óleo, e após atingida essa quantidade é mais favorável para o sistema formar uma terceira fase oleosa sem alterar a estrutura líquido cristalina.

Com esse resultado é possível inferir que a troca do íon sódio pelo PEI, nos sistemas contendo decanol, favoreceu a continuidade de uma estrutura de maior curvatura em relação a uma de menor curvatura. Esse comportamento se deve ao balanço entre as forças repulsivas e atrativas presentes no sistema. A presença do contra-íon polimérico permitiu o efeito de ponte e um efeito maior de correlação de íons, uma vez que o polímero é polivalente. Os dois efeitos juntos permitiram que a fase hexagonal se estabilizasse, desfavorecendo a mudança de fase hexagonal para fase lamelar no sistema, mesmo que as quantidades de decanol presente nas estruturas fossem as mesmas para ambos os sistemas, SDS e PEI-DS. No caso do p-xileno, o contra-íon polimérico diminui o intumescimento por óleo dos agregados cilíndricos, ou seja, na presença do polímero há uma diminuição na quantidade máxima de óleo presente no interior do agregado. Essa queda no intumescimento se deve à presença do polímero que torna mais favorável a formação de uma terceira fase oleosa com menor quantidade de solvente quando comparado ao sistema contendo o contra-íon simples.

5.3.5 Intumescimento das fases por água

Além das diferenças entre os diagramas devido ao acréscimo de óleo ao sistema há também a diferença do intumescimento por água, ou seja, quanto de água é incorporado entre os agregados das fases hexagonal e lamelar. No caso do sistema contendo SDS, decanol e água a fase lamelar

intumesce, ou seja, incorpora água em sua estrutura até aproximadamente 50% m/m, enquanto que, o sistema contendo complexo incorpora água no máximo até 20% m/m entre as bicamadas, conforme observado na figura 5.3.

Ao comparar a fase hexagonal observa-se que essa estrutura, quando obtida para o sistema contendo PEI-DS acomoda, ou seja, inclui até 10% m/m de água entre seus agregados antes que ocorra a mudança de fase, para uma fase mais favorável. Já para o sistema contendo SDS a mesofase hexagonal acomoda em seu interior, entre os agregados, até 20% m/m de água, ou seja, do ponto inicial onde surge a fase até o ponto final onde há mudança da estrutura hexagonal para a lamelar.

No caso dos sistemas contendo p-xileno foi observado comportamento semelhante, em que as fases obtidas para o sistema contendo SDS possuem maior capacidade de incorporar água em sua estrutura quando comparado ao sistema contendo PEI-DS. Para o p-xileno o diagrama ternário contendo SDS a fase lamelar intumesce, ou seja, incorpora, até aproximadamente 25% m/m de água na estrutura e o sistema contendo complexo incorpora até no máximo 5% m/m de água em sua estrutura até que ocorra mudança de fase. A fase hexagonal, para o sistema p-xileno, também acomoda pouca água no caso do complexo, pois a fase hexagonal é estável com até 5% m/m de água a mais depois do surgimento da fase hexagonal, já o sistema contendo SDS é estável com até 30 % m/m de água a mais que o limite inferior do surgimento da estrutura, no interior da estrutura.

Tanto para o estudo dos ternários contendo o p-xileno quanto para os ternários contendo decanol, foi observado que há diferenças quanto à quantidade máxima de água que as estruturas absorvem, de modo, que continuem estáveis. Outro ponto a ressaltar é a ausência de fase micelar, L_1 , para os sistemas contendo PEI-DS, cossolvente e água quando comparados

aos sistemas contendo SDS, cossolvente e água, a ausência dessa solução micelar, L_1 , indica que os agregados micelares não podem ser dispersos no solvente.

O pequeno intumescimento, por água, das fases lamelar e hexagonal apresentadas para o complexo PEI-DS e a ausência de uma fase dispersa indicam que o equilíbrio entre as forças de atração e repulsão do sistema são favoráveis às forças de atração, ou seja, predominam o efeito ponte e de correlação de íons fortemente presente nesses sistemas. Portanto, a força de atração no sistema é devida à troca do contra-íon simples por um contra-íon polimérico, que mantém os agregados suficientemente próximos dificultando, assim, a entrada de água ou solvente entre os agregados o que diminui o intumescimento por água e/ou a dispersão dos agregados de modo a formar uma solução micelar conforme havia sido observado em outros trabalhos²⁹.

5.3.6 Comparação entre os parâmetros estruturais das fases

No diagrama ternário contendo complexo, com a adição de decanol, há um pequeno aumento do raio e um grande aumento da área ocupada por molécula de surfatante na superfície do agregado, como mostrado na figura 4.23, o que é uma indicação de que as moléculas de decanol se posicionam na interface do agregado, conforme o esperado baseado em descrições da literatura realizadas por Fontell *et al*³⁴ e Bernardes *et al*²⁹. A partir da literatura sobre sistemas contendo decanol^{34, 29}, foi proposto que as moléculas de decanol se alocam na interface dos agregados de surfatante, isso deveria levar a uma diminuição da curvatura do agregado favorecendo a

formação da estrutura lamelar, o que não foi observado no caso do complexo PEI-DS no presente estudo. Já para o sistema contendo SDS, decanol e água o comportamento, na mesma linha de diluição citada anteriormente, segue o esperado, uma vez que com a adição de óleo há a diminuição da curvatura do agregado levando à formação da estrutura lamelar.

A presença ou não do contra-íon polimérico causou diferenças também em relação ao tamanho da estrutura hexagonal. Isso ocorre pois a estrutura hexagonal obtida para o sistema contendo SDS, água e decanol, na composição de 25% de SDS, 59% de água e 16% de decanol, apresenta o parâmetro d (distância entre os planos) de 66 Å. A estrutura apresentada pelo sistema contendo complexo, água e decanol os valores de d estavam na faixa entre 36 e 38 Å, sendo o primeiro valor com a concentração de 5% decanol, 67% água e 28% complexo até 20% decanol, 56% água e 24%.

Para os sistemas formados por p-xileno e complexo, observa-se que ao longo da linha de diluição onde há adição de óleo (razão/ água complexo é mantida constante), o raio sofre aumento, assim como, a área ocupada por molécula de surfatante na superfície do agregado, conforme apresentado nas figuras 4.23 (pág 79). . O aumento do raio é um indício de que as moléculas de p-xileno estão se posicionando no interior no agregado, conforme o esperado, uma vez que a molécula de p-xileno é apolar sendo assim muito semelhante ao interior do agregado que é principalmente formado por cadeias hidrocarbônicas. O mesmo comportamento foi observado para o sistema estudado apenas com o surfatante puro, mas os valores de d obtidos com o uso do polímero mostraram algumas diferenças nas dimensões. Para o sistema contendo surfatante puro o d foi de 82 Å com 54% de p-xileno, 32% de água e 14% de SDS, já o d obtido para o sistema contendo o sal-complexo está na faixa de 35 a 40 Å, sendo o primeiro ponto com uma composição de

5% de p-xileno, 67% de água e 28% de complexo até 15% de p-xileno, 60% de água e 25% de complexo.

Comparando os sistemas contendo decanol entre si e os sistemas contendo p-xileno pode-se observar que em ambos os casos os sistemas que apresentavam o contra-íon polimérico apresentaram valores de d menores do que aqueles obtidos para o sistema com o contra-íon sódio. No caso do decanol a diferença é de até 30 Å e para o p-xileno a diferença chega a 40 Å, para sistemas de composição similares.

As diferenças observadas para os parâmetros de distância entre os planos, d , comparando o sistema contendo complexo (polieletrólito-surfatante) com o sistema contendo somente o surfatante podem ser explicadas através do equilíbrio de forças repulsivas e atrativas. Para os sistemas com contra-íon polimérico as forças atrativas, efeito de ponte e correlação de íons, mostraram-se mais pronunciadas que as forças atrativas presentes no sistema contendo sódio, uma vez que os tamanhos das estruturas na presença do contra-íon polimérico são menos hidratadas e por isso os parâmetros apresentados são menores do que os apresentados na presença do contra-íon simples.

Nos sistemas ternários foi possível verificar a influência do polímero sobre o comportamento das fases em meio oleoso. O sistema contendo complexo, decanol e água mostrou comportamento diferente de outros sistemas já estudados com presença ou não de contra-íon polimérico pelo grupo²⁹ e outros³⁴. No sistema apresentado nessa dissertação, a fase predominante, ao longo da linha de diluição com decanol, é a fase hexagonal, já outro sistema estudado pelo nosso grupo²⁹, contendo CTAPA (hexadeciltrimetilamônio- poliacrilato), água e decanol a fase predominante foi a fase lamelar. No entanto, o sistema contendo p-xileno, água e o

complexo PEI-DS apresentou o mesmo comportamento que o sistema contendo água, p-xileno e CTAPA, ou seja, na linha de diluição com óleo, ambos os sistemas apresentaram em seu diagrama a fase hexagonal como a fase predominante. A formação de fase lamelar no sistema complexo CTAPA, decanol e água indica que não é só a presença ou não do contra-íon polimérico que desfavorece a formação de fase lamelar, e sim, características como carga residual do polímero e geometria da molécula de surfatante.

6. Conclusão

A abordagem proposta de síntese do sal-complexo apresentou grandes vantagens no estudo dos sistemas aqui apresentados. Inicialmente, a etapa de síntese foi bem sucedida, já que as razões molares surfatante/monômero obtidas no final da síntese quando comparadas aos graus de protonação dos polímeros no pH em que a síntese foi realizada, mostraram-se concordantes, indicando que os íons dodecilsulfato presentes no complexo estavam ligados quantitativamente aos grupos amina protonados do polímero. Além disso, foi observada pequena quantidade de cloreto no complexo indicando que os grupos amina estão ligados ao dodecilsulfato e não ao cloreto.

O estudo do sistema contendo surfatante e polímero de cargas opostas e em meio aquoso, tornou-se mais fácil, uma vez que o complexo sintetizado mostrou ser um componente único o que levou a obtenção de um sistema verdadeiramente binário, água e sal-complexo, e quando em presença de água e cossolvente o sistema estudado é verdadeiramente ternário.

A nova abordagem também possibilitou o estudo do efeito da troca do contra-íon simples, Na^+ , pelo contra-íon polimérico, PEI, verificando, também, influências, como estruturas apresentadas e tamanho das mesmas, devido às características do contra-íon polimérico como massa molar e estrutura. Quando comparado ao sódio foi observado que a concentração mínima para a formação de estruturas hexagonais ou lamelares são maiores no caso do contra-íon sódio do que para o sistema contendo o contra-íon polimérico. Além disso, o contra-íon polimérico favorece formação de estruturas de tamanhos diferentes aqueles apresentados pelo contra-íon sódio.

Nos sistemas binários o uso do contra-íon polimérico de diferentes tamanhos levou à obtenção de estruturas de diferentes geometrias. O contra-

íon de maior massa molar levou à formação de estruturas lamelares, devido a melhor interação com as cargas do agregado, diminuindo repulsão entre as partes polares dos surfatantes favorecendo estruturas de menor curvatura, já o polímero de menor massa molar levou à formação tanto de estruturas lamelares quanto hexagonais.

Os sistemas ternários foram estudados para um complexo, 0,75DSPEI423, que apresentou tanto fase lamelar quanto hexagonal em presença de água. Ambos os sistemas ternários, contendo decanol ou p-xileno, apresentaram predominância de fase hexagonal. No caso de sistemas com decanol, o PEI promoveu uma grande diferença em relação a outros sistemas ao formar predominantemente fase hexagonal, já que sistemas contendo decanol apresentam preferentemente fase lamelar. Em ambos os sistemas ternários, com decanol e p-xileno, houve visível efeito do polímero devido à geometria das estruturas presentes e também devido à redução das dimensões das estruturas contendo o contra-íon PEI, quando comparadas às dimensões contendo o contra-íon Na^+ . O PEI quando utilizado como contra-íon apresentou dois efeitos, o de ponte e o de correlação de íons, que juntos favoreciam a atração entre os agregados de surfatante possibilitando as diferenças quanto ao tamanho, geometria das estruturas apresentadas no sistema e também diferenças quanto à quantidade máxima de óleo ou de água incorporada pela estrutura.

7 Bibliografia

1. Figueiredo, A. M. N.; Salinas, S. R. A.; *The physics of Lyotropic Liquid Crystals: Phase Transitions and Structural Properties*, 1ªed., Oxford University Press, New York, **2005**.
2. Evans, D. F.; Wennerström, H.; *The colloidal domain: where physics, chemistry, biology and technology meet*; VHC: New York, **1998**.
3. Laughlin, R. G.; *The Aqueous Phase Behavior of surfactants*, 1ªed., Academic Press, San Diego, **1994**.
4. Tonegutti, C. A.; *Tese de mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, **1990**; Israelachvili, J. N., *Intermolecular and Surface Forces*; Academic: Londres, **1985**.
5. Jönsson, B.; Lindman, B.; Holmberg, K.; Kronberg, B.; *Surfactants and polymers in aqueous solution*, 1ª ed.; John Wiley & Sons, Londres, **1998**.
6. Nylander, T., Samoshina, Y., Lindman, B.; *Adv. Colloid Interface Sci*, **2006**, 123- 126, 105.
7. Bronich, T. K.; Popov, A. M.; Eisenberg, A.; Kabanov, V. A.; Kabanov, A. V.; *Langmuir*, **2000**; *16*, 481.
8. Kogej, K.; Theunissen, E.; Reynaers, H.; *Langmuir*, **2002**, *18*, 8799.
9. Ganeva, D.; Antonietti, M.; Faul, F. J. C. e Sanderson, R.; *Langmuir*, **2003**, *19*, 6561.
10. DePierro, M. A.; Carpenter, K. G.; Guymon, C. A.; *Chem. Mater.*; **2006**, *18*, 5609.
11. Kabanov, A. V., Bronich, T. K.; Kabanov, V. A.; Yu, K.; Eisenberg, A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9941.
12. Benedek, K.; Thiede, S.; *J. Chromatogr. A*, **1994**, 676, 209.
13. Atkins, P.; de Paula, J.; *Atkins: Físico-Química*, vol. 1, 7ª ed., LTC, Rio de Janeiro, **2002**
14. Svensson, A.; Piculell, L.; Karlsson, L.; Cabane, B.; Jönsson, B.; *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 8119.
15. Piculell, L.; Svensson, A.; Norman, J.; Bernardes, J. S.; Karlsson, L.; Loh, W.; *Pure Appl. Chem.*, no prelo.
16. Thalberg, K.; Lindman, B.; Karlström, G.; *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, 6004.
17. Svensson, A.; Piculell, L.; Cabane, B.; Ilkkti, L.; *J. Phys. Chem. B.*, **2002**, *106*, 1013.
18. Ren, B; Cheng, Z.; Tong, Z.; Liu, X; Wang, C.; Zeng, F.; *Macromolecules*, **2005**, *38*, 5675.
19. Hwang, M-J.; Kim, K.; *Langmuir*, **1999**, *15*, 3563.
20. Suh, J.; Paik, H-J; Hwang, B. K.; *Bioorg. Chem.*; **1994**, *22*, 318.
21. Suh, J.; Lee, S. H.; Kim, S. M; Ha, S. S; *Bioorg. Chem*, **1997**, *25*, 221.
22. Wang, H.; Wang, Y.; Yan, H.; *Langmuir*, **2006**, *22*, 1526.

-
23. Winnik, M. A.; Bystryak, S. M.; Chassenieux, C.; *Langmuir*, **2000**, 16, 4495.
24. Mészáros, R.; Thompson, L. Bos, M.; Varga, L.; Gilányi, T.; *Langmuir*, **2003**, 19, 609.
25. Svensson, A.; Sjostrom, J.; Scheel, T.; Piculell, L.; *Colloids Surf. A*, **2003**, 228, 91.
26. Li, Y.; Ghoreishi, S. M.; Warr, J.; Bloor, D. M.; Holxwarth, J. F.; Wyn-Jones, E.; *Langmuir*, **2000**, 16, 3093.
27. Baccan, N.; Andrade, J. C.; Godinho, O. E. S., Barone, J. S.; *Química Analítica Quantitativa Elementar*, 2ª ed., Edgard Blücher, São Paulo, **1979**.
28. Ilekli, P.; Piculell, L.; Tournilhac, F.; Cabane, B.; *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 344.
29. Bernardes, J. S.; Norrman, J.; Piculell, L.; Loh, W.; *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 23433.
30. http://ptcl.chem.ox.ac.uk/MSDS/DE/decyl_alcohol.html acessada em março de 2007.
31. <http://ptcl.chem.ox.ac.uk/MSDS/XY/p-xylene.html> acessada em março de 2007.
32. Rawlings, Jr. F. F.; e Lingafelter, E. C.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, 77, 870.
33. Zhou, S., Burger, C.; Chu, B.; *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 10819.
34. Fontell, K.; Khan, A.; Lindstrom, B.; Maciejewska, D.; Puangngern, S.; *Colloid Polym. Sci.*, **1991**, 269, 727.
35. Ekwall, P.; Em *Advances in Liquid Crystals*, v.1, Academic Press, Nova York, **1975**.
36. Kékicheff, P.; Cabane, B. *J. Physique*, **1987**, 48, 1571.
37. Auvray, X.; Perche, T.; Anthore, R.; Petipas, C.; *Langmuir*, 1991, 7, 2385.
38. Kékicheff, P.; Gabriele-Madelmont, C.; Ollivon, M.; *J. Colloid Interf. Sci.*, **1989**, 131, 113.
39. Anna Svensson, Tese de Doutorado, Universidade de Lund, Suécia, **2003**.
40. Linse, P.; Lobaskin, V.; *Phys. Rev. Lett.*, **1999**, 83, 4208.

APÊNDICE A-1

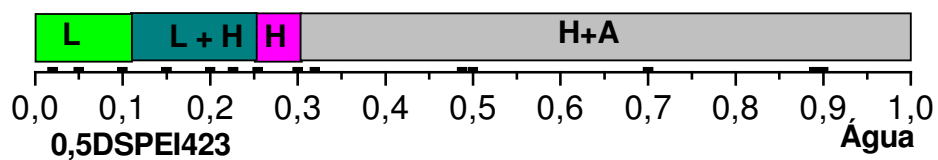


Figura A.1: Diagrama binário obtido para o complexo 0,5DSPEI423 em diferentes concentrações de água. As letras L, H e A correspondem respectivamente a lamelar, hexagonal e água.

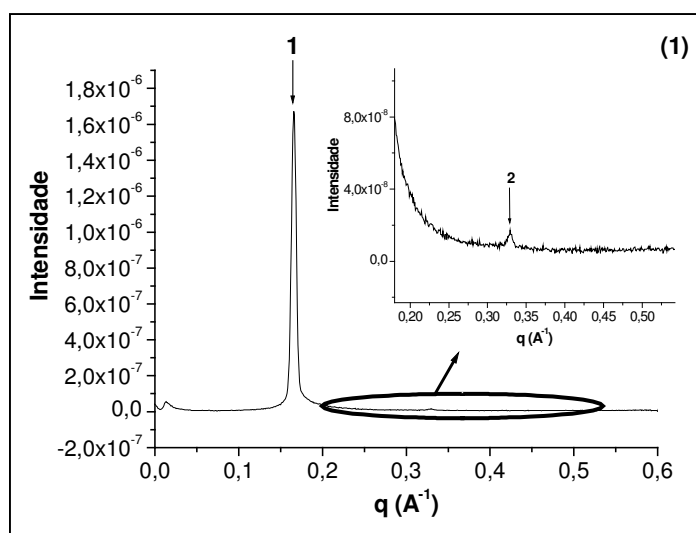


Figura A.2: Espectro de SAXS para o complexo 0,5DSPEI423 contendo 10% de água.

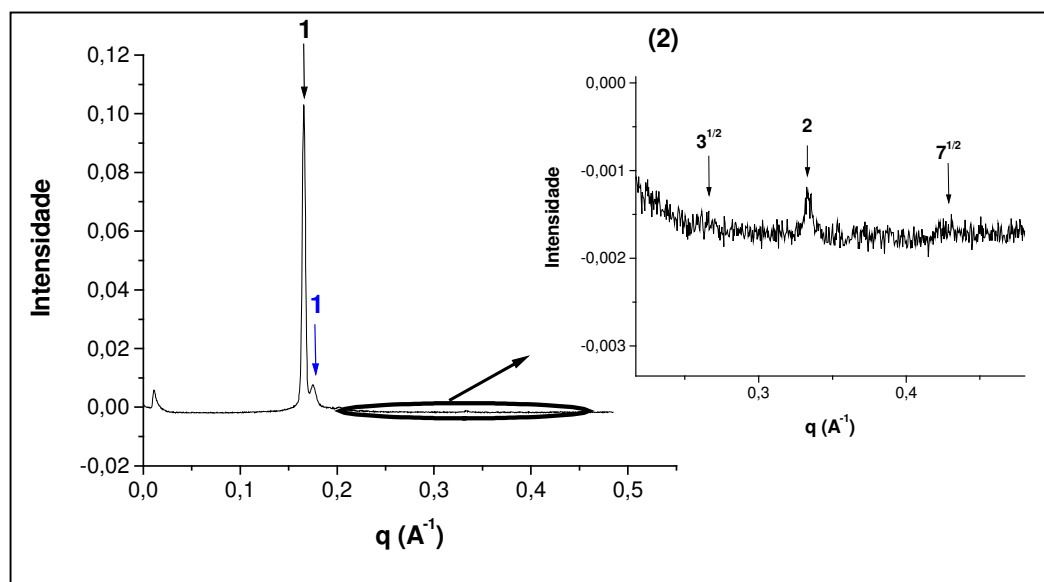


Figura A.3: Espectro de SAXS para o complexo 0,5DSPEI423 contendo 25% de água.

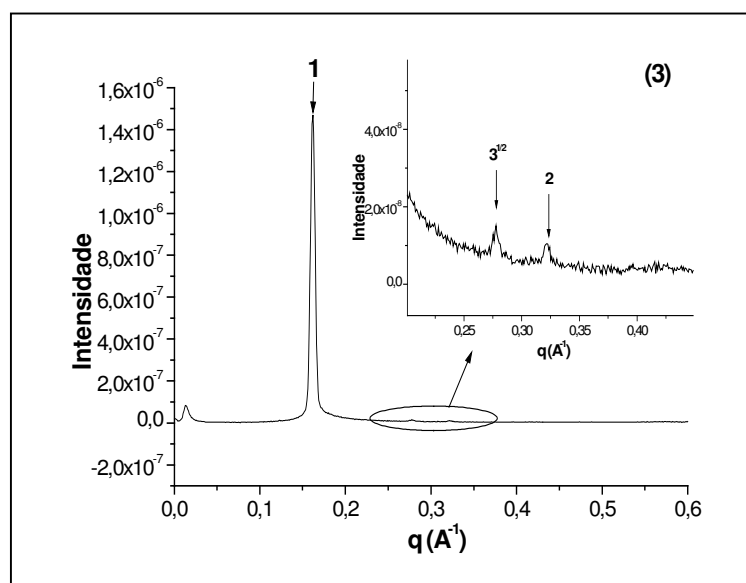


Figura A.4: Espectro de SAXS para o complexo 0,5DSPEI423 contendo 30% de água.

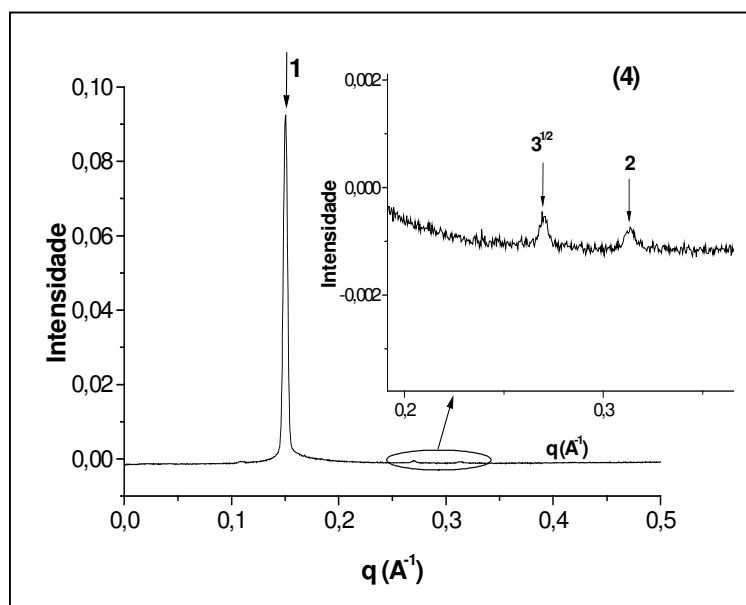


Figura A.5: Espectro de SAXS para o complexo 0,5DSPEI423 contendo 70% de água.

Tabela A.1: : Composição das amostras, fases presentes e parâmetros estruturais determinados para os espectros aqui apresentados. Os parâmetros correspondem a distância entre os planos, d , raio da micela cilíndrica, r_{hc} , ou espessura da lamela, d_{hc} , e área ocupada por molécula de surfatante na interface do agregado. A abreviação hex corresponde à estrutura hexagonal.

Amostra	% Água	Fases	d (Å)	r_{hc} ou d_{hc} (Å)	a_s (Å ²)
1	10	Lamelar	37,7	16,4	42,7
2	25	Lamelar	35,8		
		Hexagonal	37,9		
3	30	Hexagonal	37,7	12,0	58,6
4	70	Hex + água	37,2	11,8	59,4

APÊNDICE A-2

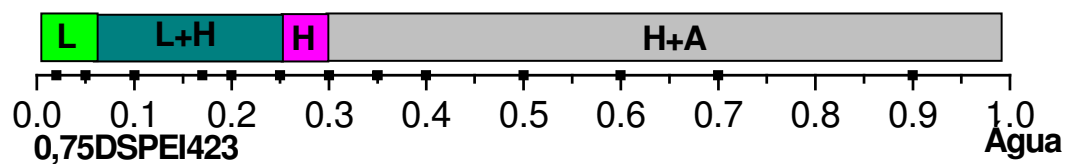


Figura A.6: Diagrama binário obtido para o complexo 0,75DSPEI423 em diferentes concentrações de água. As letras L, H e A correspondem respectivamente a lamelar, hexagonal e água.

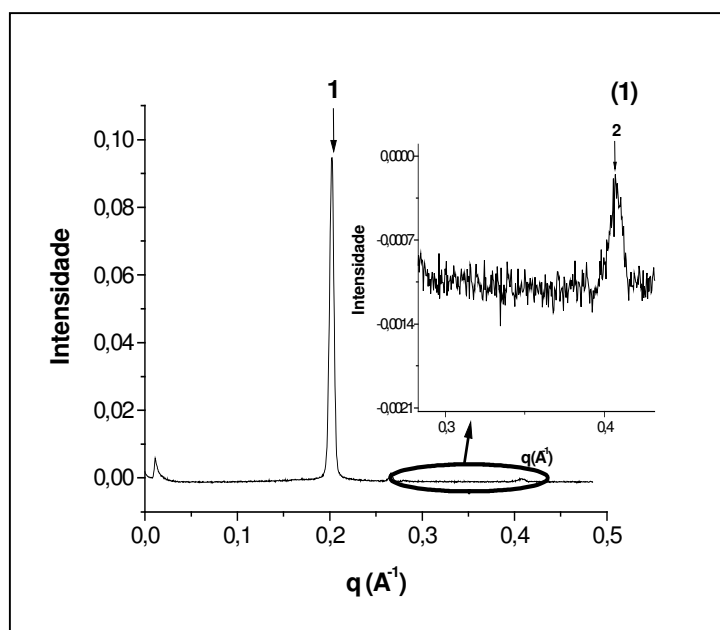


Figura A.7: Espectro de SAXS para o complexo 0,75DSPEI423 contendo 3% de água.

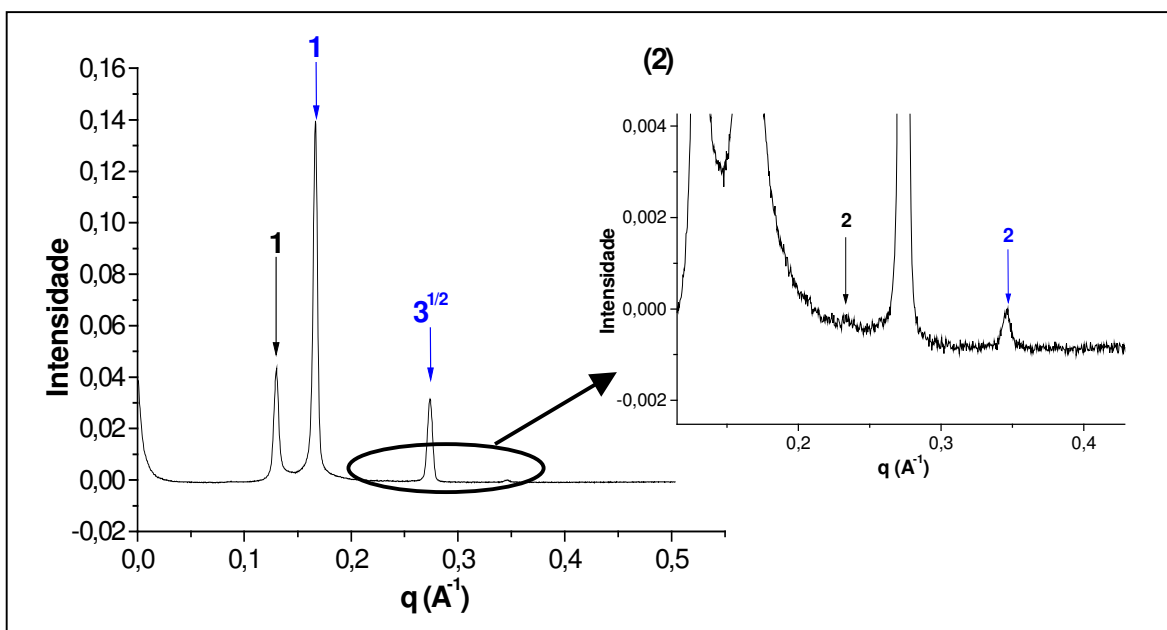


Figura A.8: Espectro de SAXS para o complexo 0,75DSPEI423 contendo 15% de água.

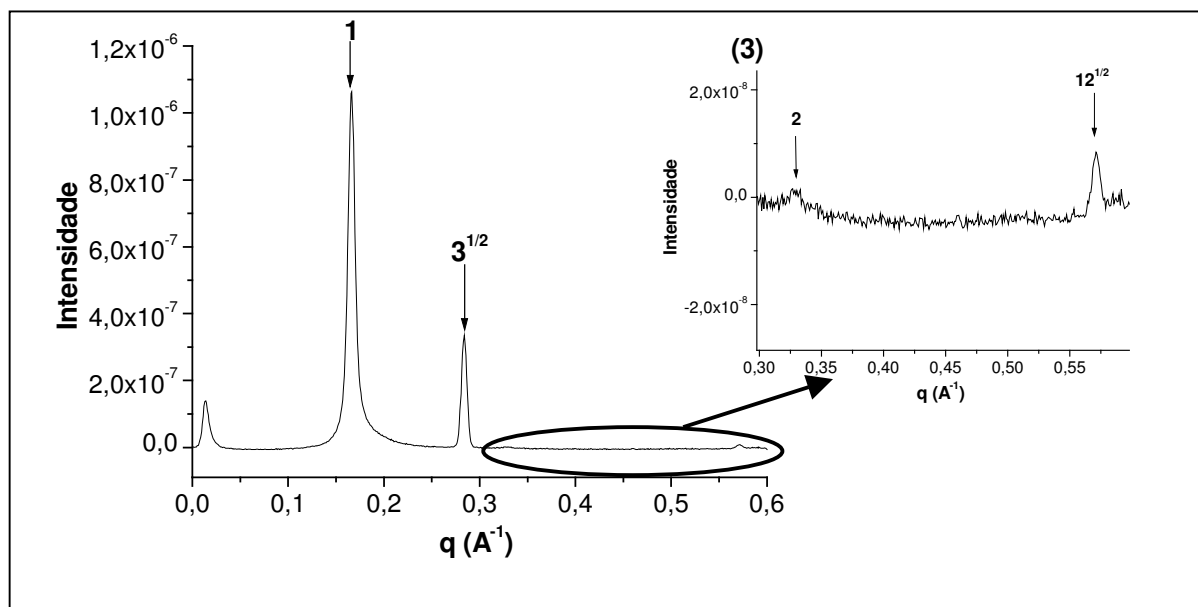


Figura A.9: Espectro de SAXS para o complexo 0,75DSPEI423 contendo 30% de água.

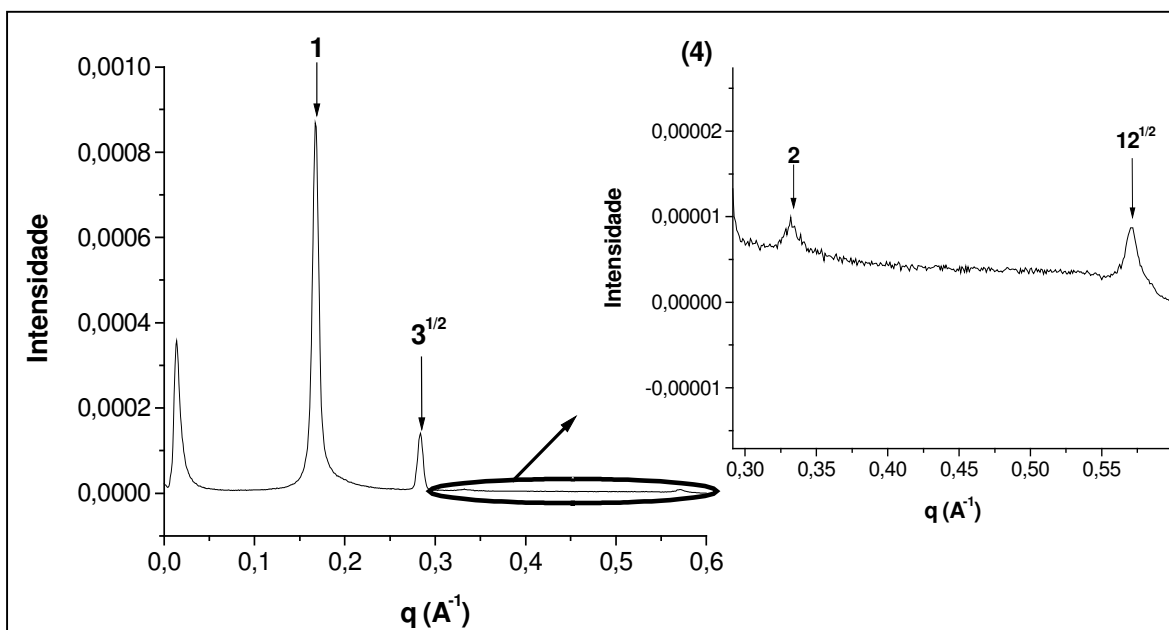


Figura A.10: Espectro de SAXS para o complexo 0,75DSPEI423 contendo 90% de água.

Tabela A.2: Composição das amostras, fases presentes e parâmetros estruturais determinados para os espectros aqui apresentados. Os parâmetros correspondem a distância entre os planos, d , raio da micela cilíndrica, r_{hc} , ou espessura da lamela, d_{hc} , e área ocupada por molécula de surfatante na interface do agregado. A abreviação hex corresponde à estrutura hexagonal.

Amostra	% Água	Fases	d (Å)	r_{hc} ou d_{hc} (Å)	a_s (Å ²)
1	3	Lamelar	31,1	15,5	45,2
2	15	Lamelar	47,8		
		Hexagonal	37,5		
3	30	Hexagonal	37,8	12,3	57,2
4	90	Hex + água	37,2	11,8	59,4

APÊNDICE A-3

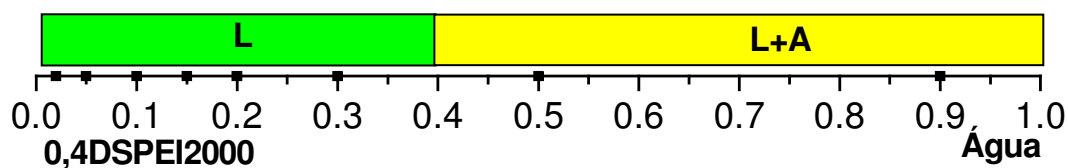


Figura A.11: Diagrama binário obtido para o complexo 0,4DSPEI2000 em diferentes concentrações de água. As letras L e A correspondem respectivamente a estrutura lamelar e água.

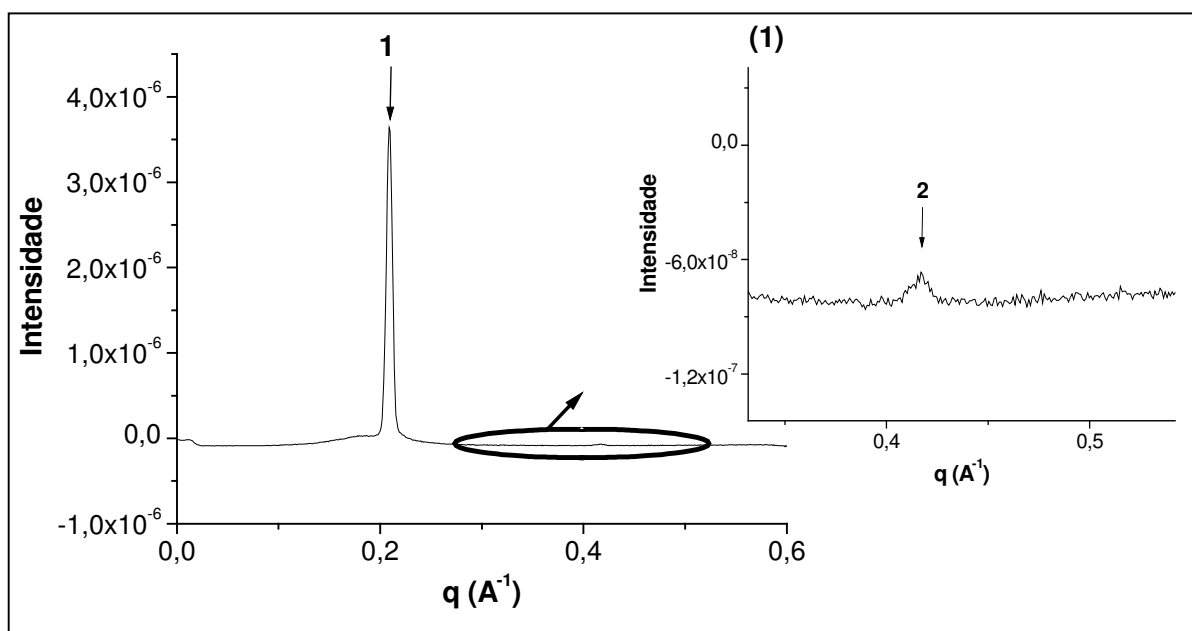


Figura A.12: Espectro de SAXS para o complexo 0,4DSPEI2000 contendo 3% de água.

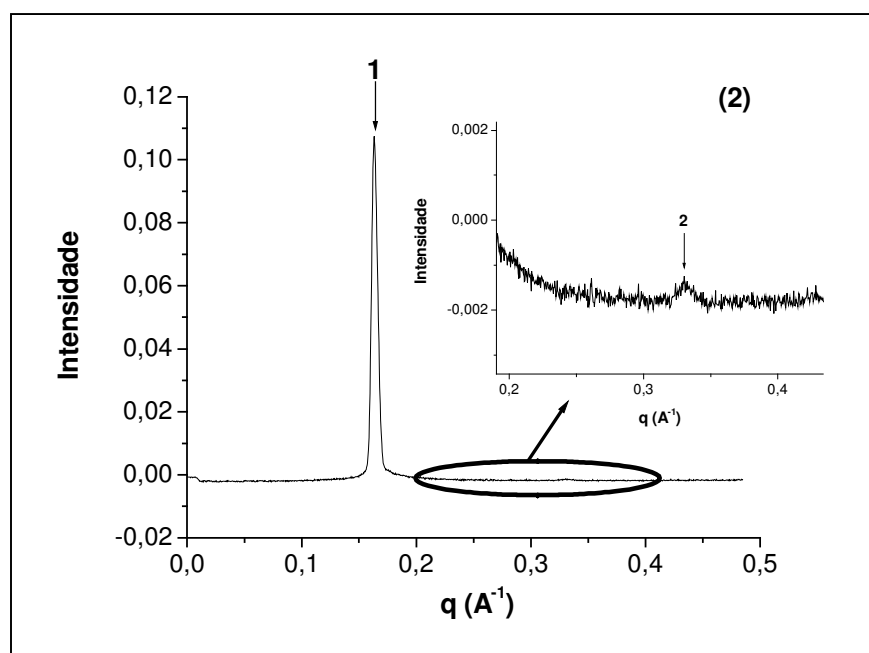


Figura A.13: Espectro de SAXS para o complexo 0,4DSPEI2000 contendo 50% de água.

Tabela A.3: Composição das amostras, fases presentes e parâmetros estruturais determinados para os espectros aqui apresentados. Os parâmetros correspondem a distância entre os planos, d , e área ocupada por molécula de surfatante na interface do agregado, a_s .

Amostra	% Água	Fases	d (Å)	a_s (Å ²)
1	3	Lamelar	30,0	64,1
2	50	Lamelar	38,6	121,2

APÊNDICE A-4

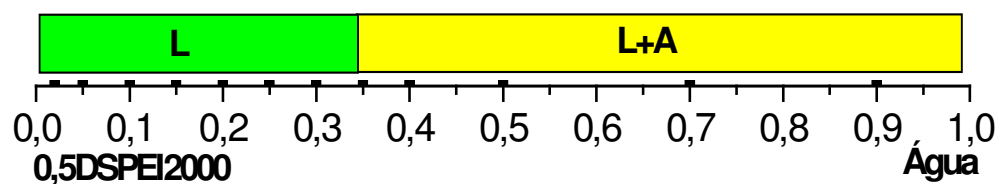


Figura A.14: Diagrama binário obtido para o complexo 0,5DSPEI2000 em diferentes concentrações de água. As letras L e A correspondem respectivamente a estrutura lamelar e água.

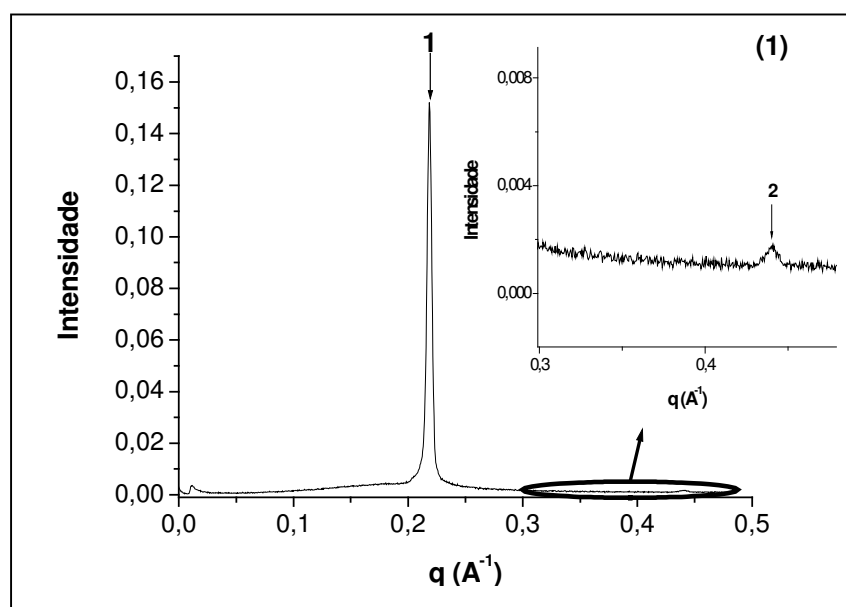


Figura A.15: Espectro de SAXS para o complexo 0,5DSPEI2000 contendo 3% de água.

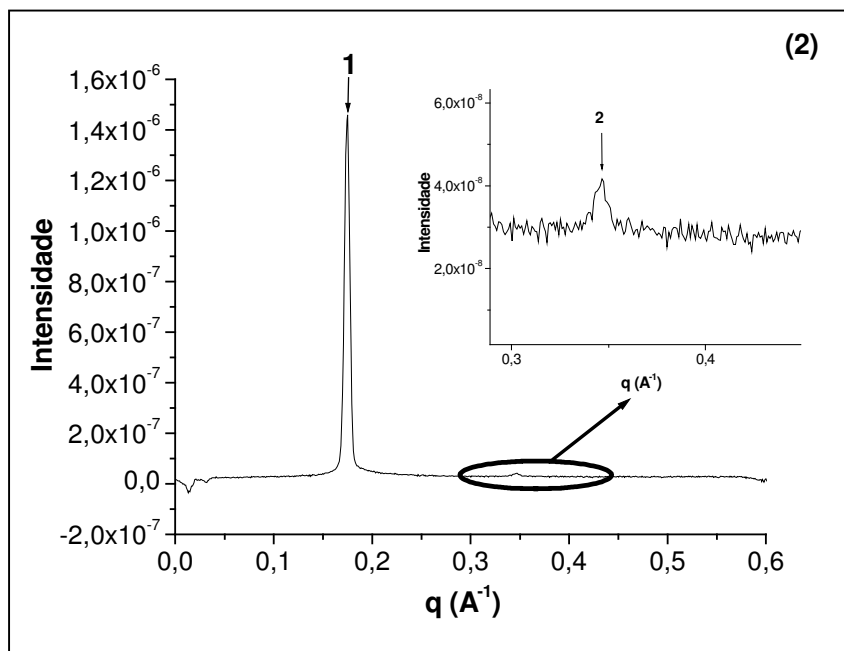


Figura A.16: Espectro de SAXS para o complexo 0,5DSPEI2000 contendo 90% de água.

Tabela A.4: Composição das amostras, fases presentes e parâmetros estruturais determinados para os espectros aqui apresentados. Os parâmetros correspondem a distância entre os planos, d , e área ocupada por molécula de surfatante na interface do agregado, a_s .

Amostra	% Água	Fases	d (Å)	a_s (Å ²)
1	3	Lamelar	30,6	51,9
2	90	Lamelar	36,1	87,9

APÊNDICE A-5

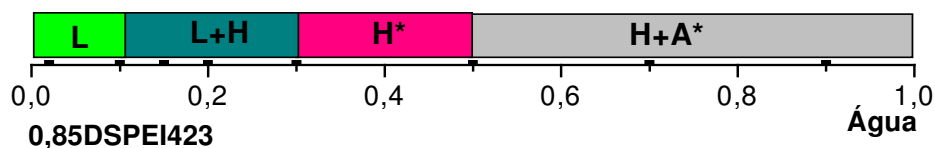


Figura A.17: Diagrama binário obtido para o complexo 0,85DSPEI423 em diferentes concentrações de água. As letras L, H e A correspondem respectivamente a lamelar, hexagonal e água. O * corresponde a possível presença do monohidrato de SDS.

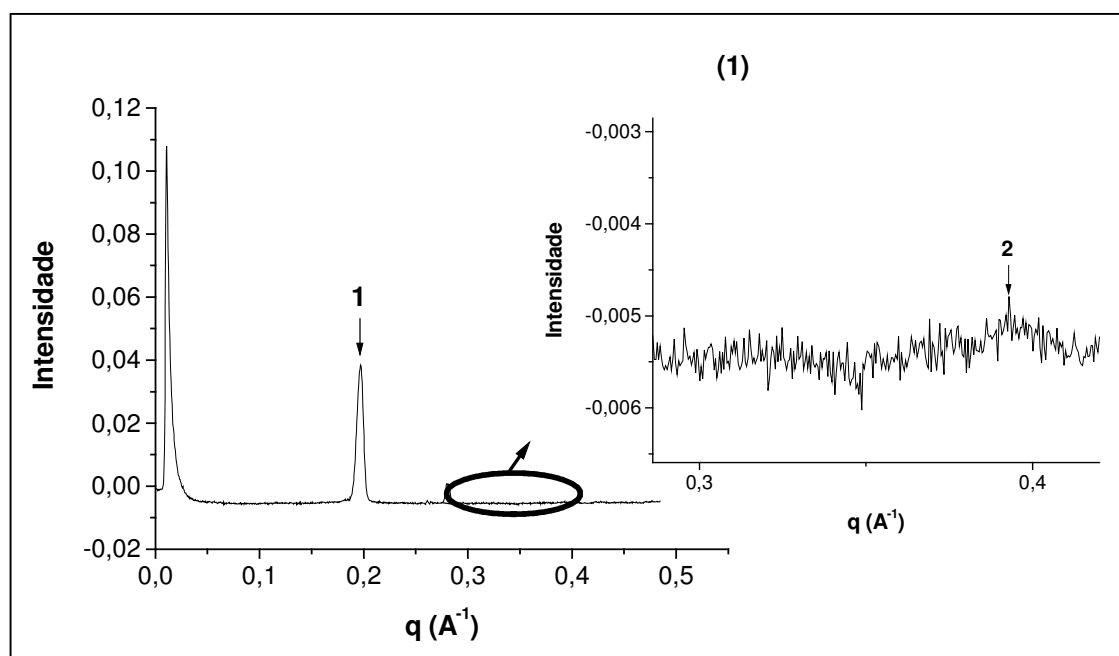


Figura A.18: Espectro de SAXS para o complexo 0,85DSPEI423 contendo 3% de água.

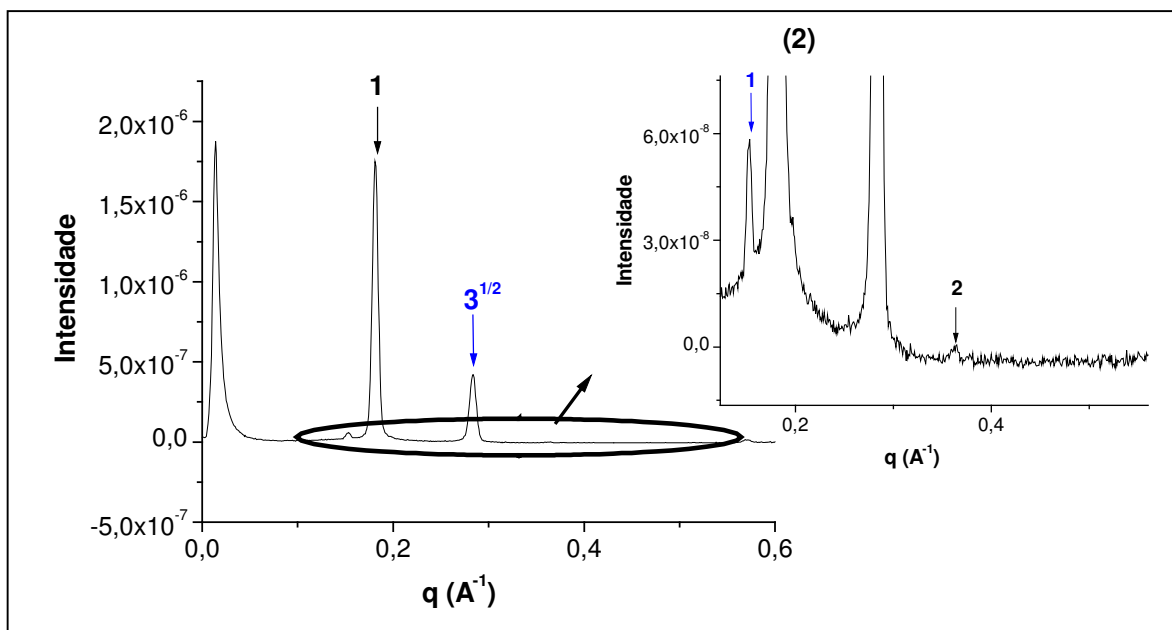


Figura A.19: Espectro de SAXS para o complexo 0,85DSPEI423 contendo 10% de água.

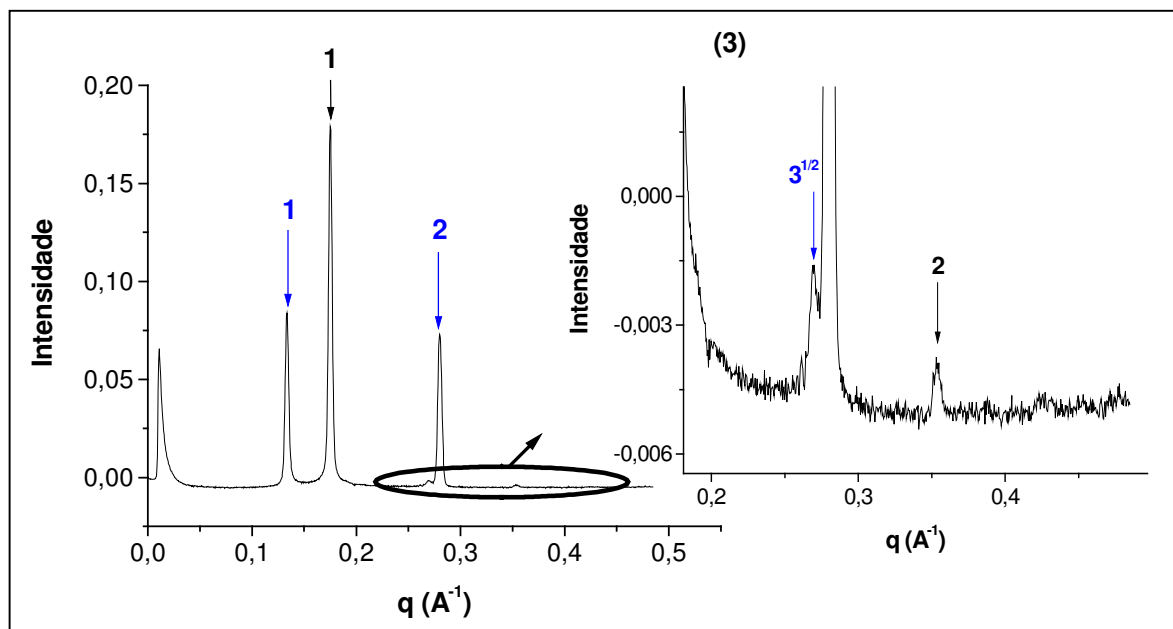


Figura A.20: Espectro de SAXS para o complexo 0,85DSPEI423 contendo 50% de água.

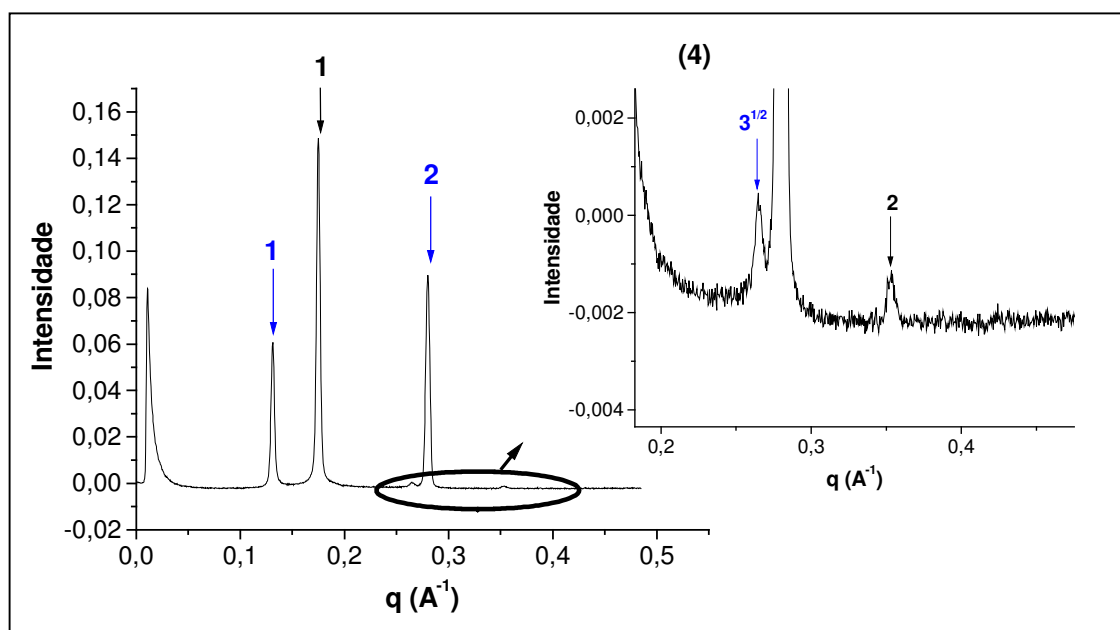


Figura A.21: Espectro de SAXS para o complexo 0,85DSPEI423 contendo 70% de água.

APÊNDICE A-6

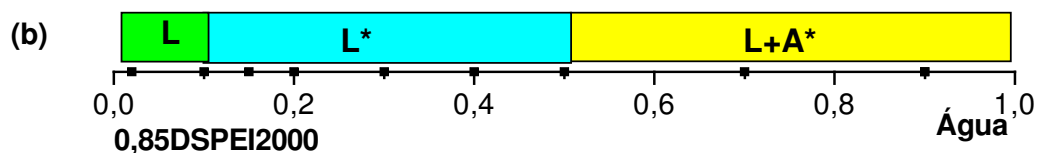


Figura A.22: Diagrama binário obtido para o complexo 0,85DSPEI2000 em diferentes concentrações de água. As letras L e A correspondem respectivamente a estrutura lamelar e água. O * corresponde ao possível surgimento do monohidrato de SDS.

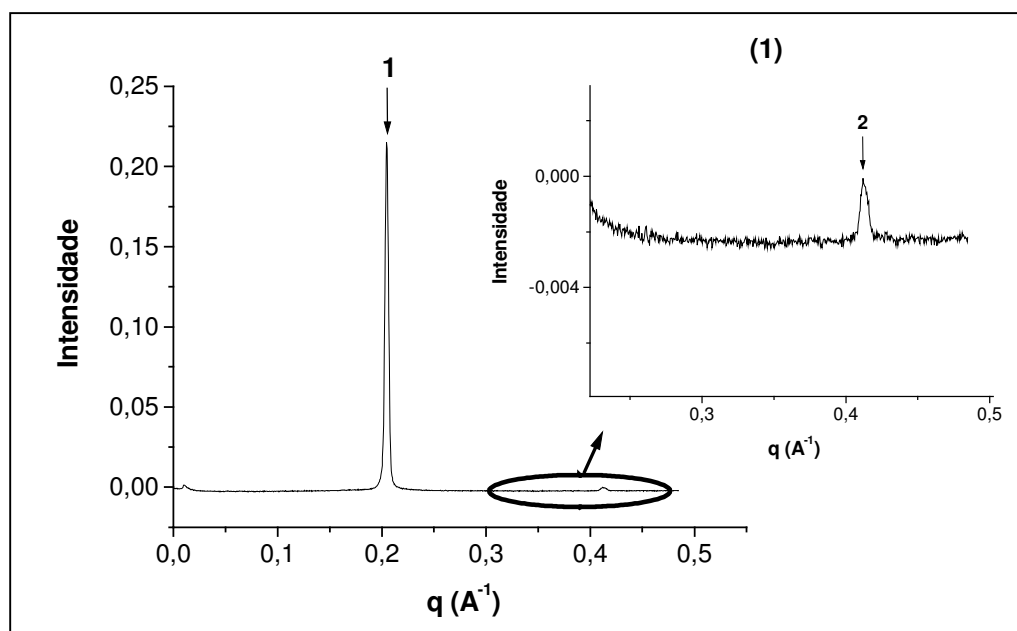


Figura A.23: Espectro de SAXS para o complexo 0,85DSPEI2000 contendo 3% de água.

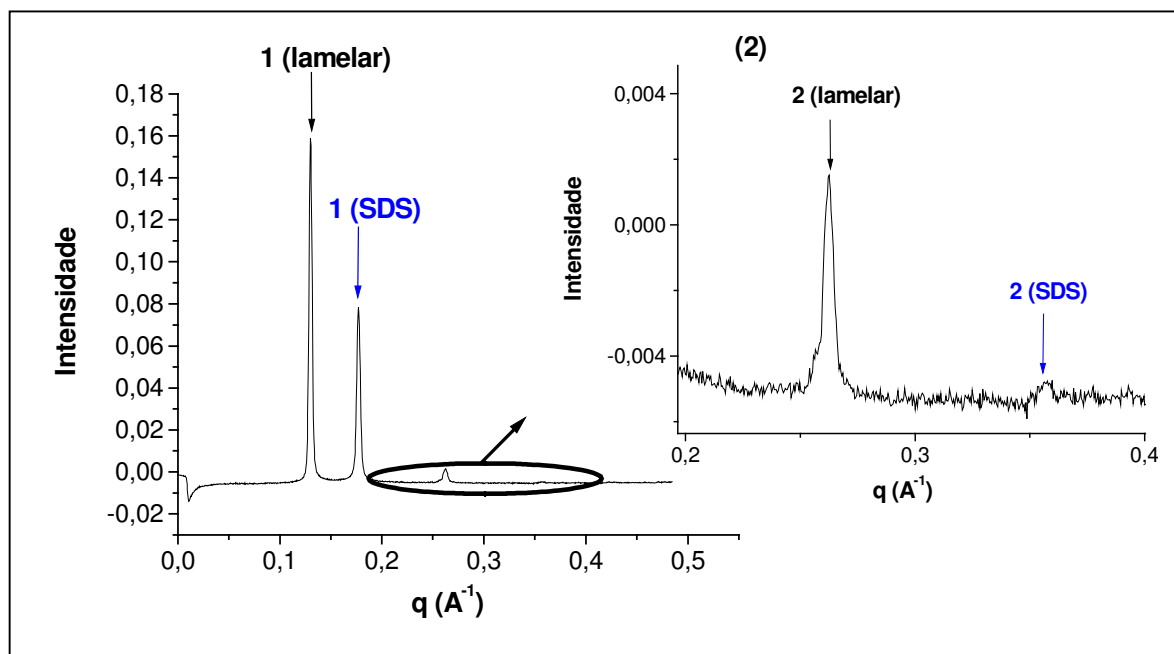


Figura A.24: Espectro de SAXS para o complexo 0,85DSPEI2000 contendo 40% de água.

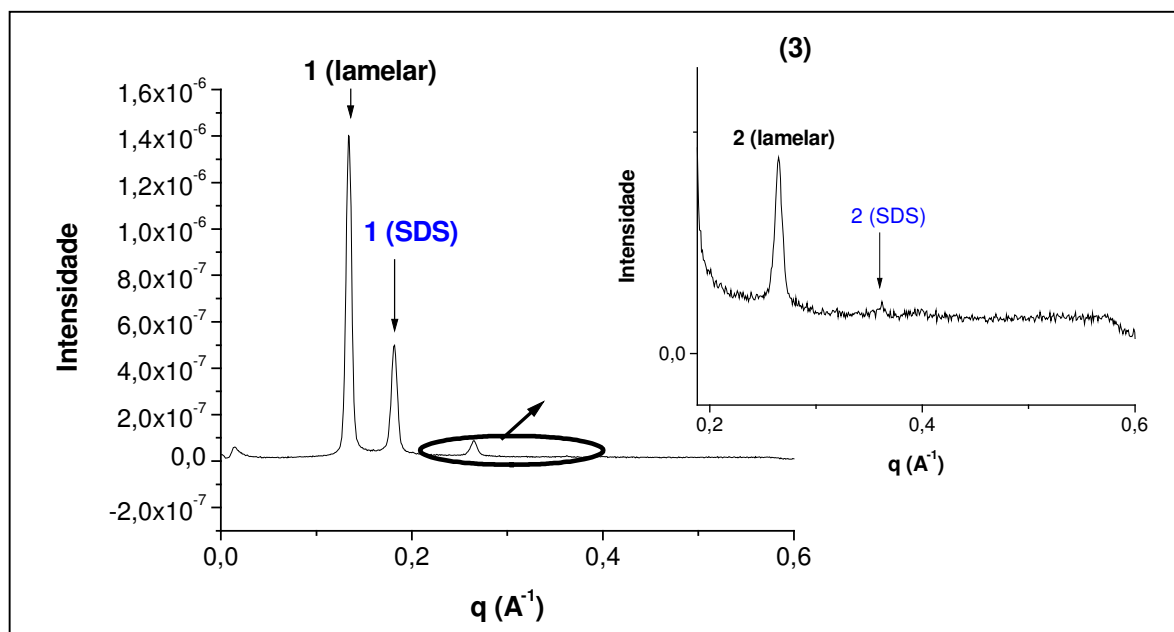


Figura A.25: Espectro de SAXS para o complexo 0,85DSPEI2000 contendo 90% de água.

APÊNDICE B-1

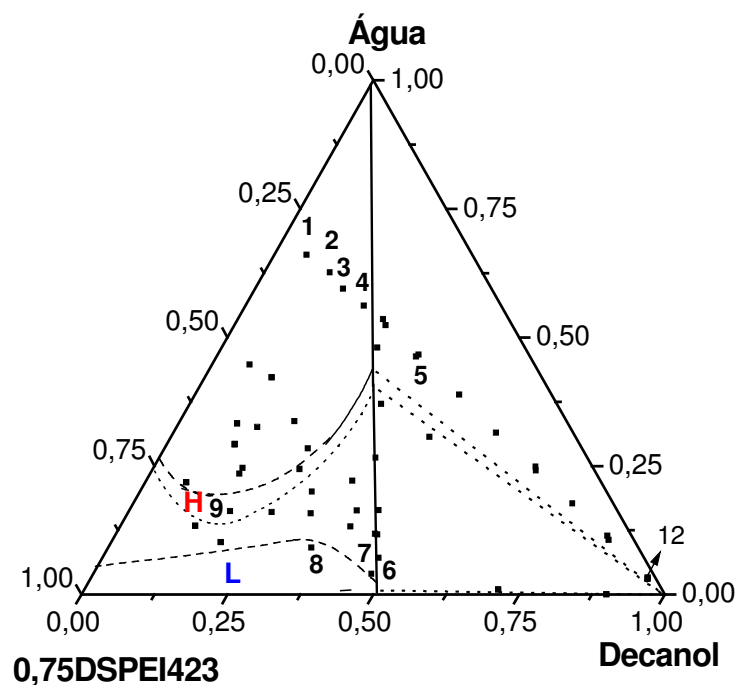


Figura B.1: Diagrama ternário 0,75DSPEI423, decanol e água. Os pontos no diagrama indicam os pontos obtidos experimentalmente, maiores detalhes figura 4.22 , pag. 76. Os números correspondem as amostras cujos espectros estão apresentados abaixo, e os parâmetros se encontram na tabela B.1

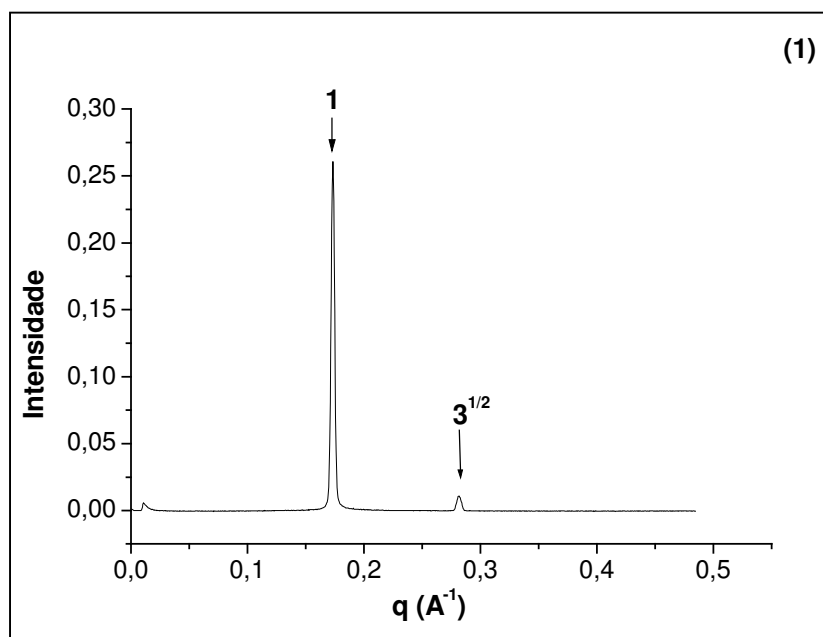


Figura B.2: Espectro de SAXS, da amostra 01, para o sistema 0,75DSPEI423, água e decanol nas concentrações indicadas na tabela B.1.

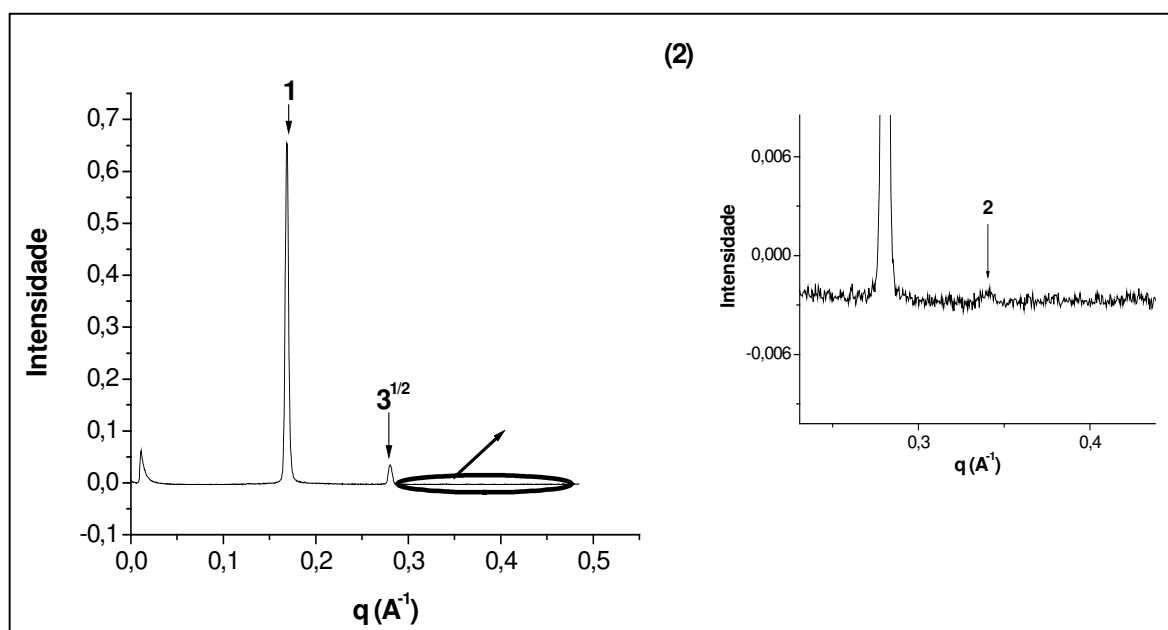


Figura B.3: Espectro de SAXS, da amostra 02, para o sistema 0,75DSPEI423, água e decanol nas concentrações indicadas na tabela B.1.

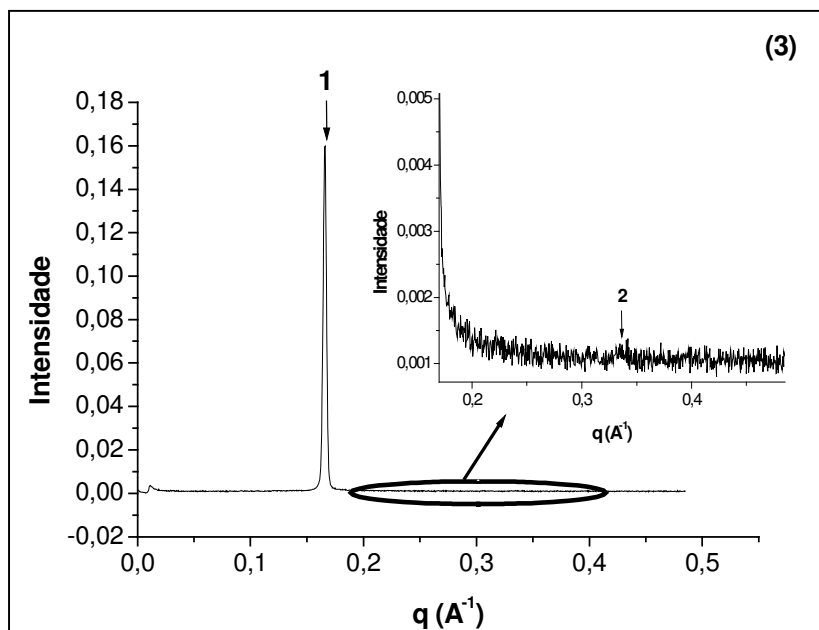


Figura B.4: Espectro de SAXS, da amostra 03, para o sistema 0,75DSPEI423, água e decanol nas concentrações indicadas na tabela B.1.

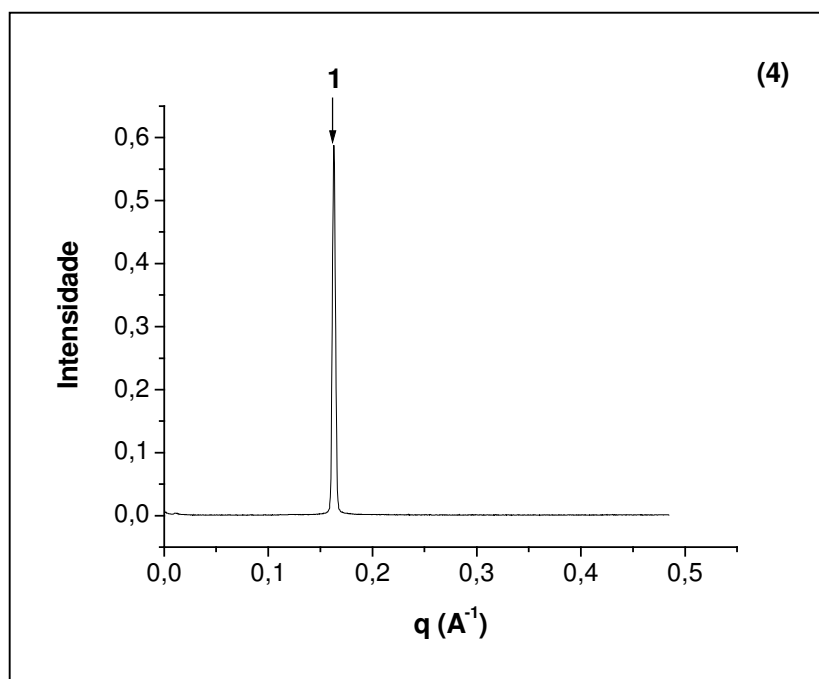


Figura B.5: Espectro de SAXS, da amostra 04, para o sistema 0,75DSPEI423, água e decanol nas concentrações indicadas na tabela B.1.

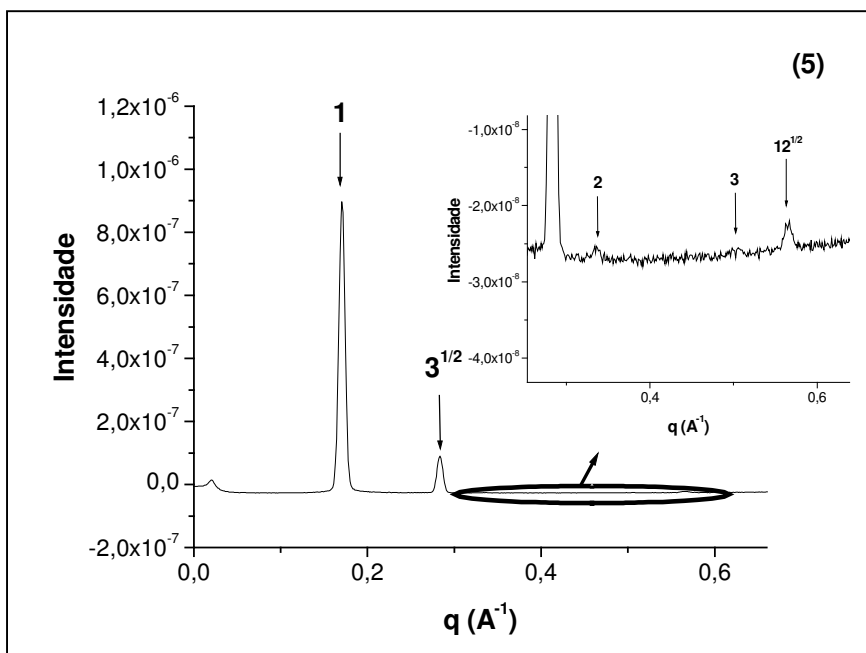


Figura B.6: Espectro de SAXS, da amostra 05, para o sistema 0,75DSPEI423, água e decanol nas concentrações indicadas na tabela B.1.

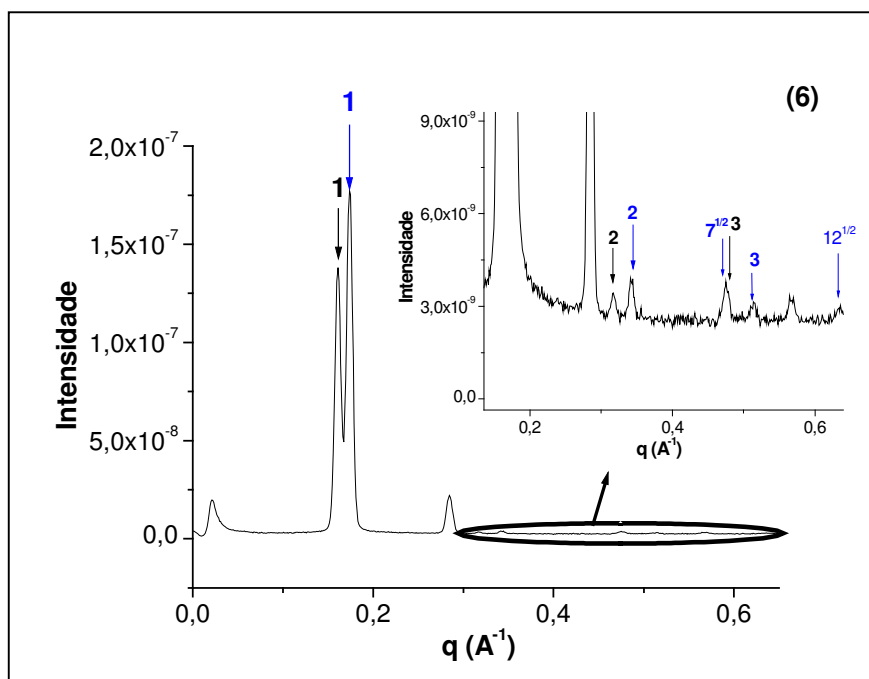


Figura B.7: Espectro de SAXS, da amostra 06, para o sistema 0,75DSPEI423, água e decanol nas concentrações indicadas na tabela B.1.

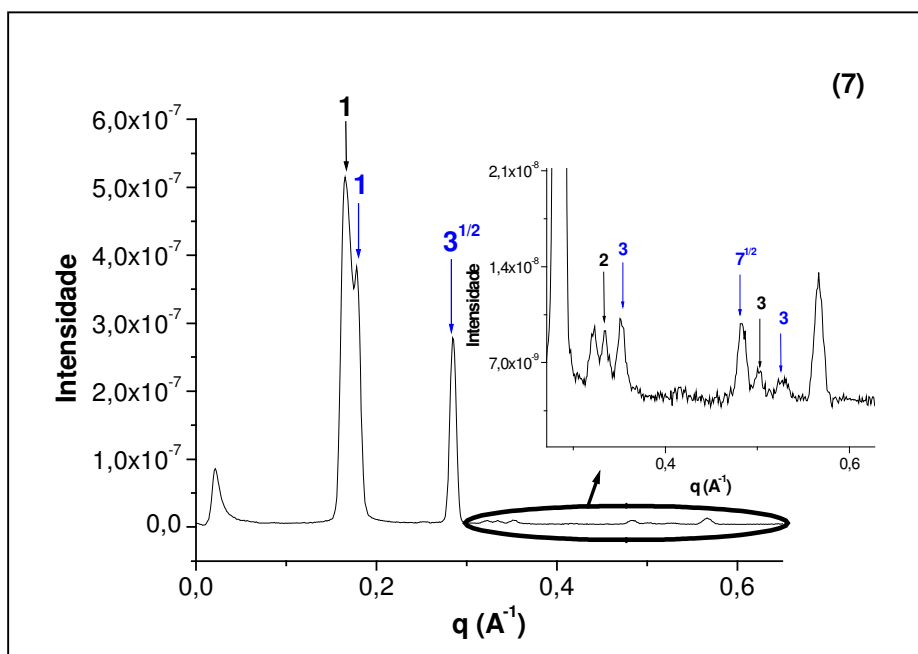


Figura B.8: Espectro de SAXS, da amostra 07, para o sistema 0,75DSPEI423, água e decanol nas concentrações indicadas na tabela B.1.

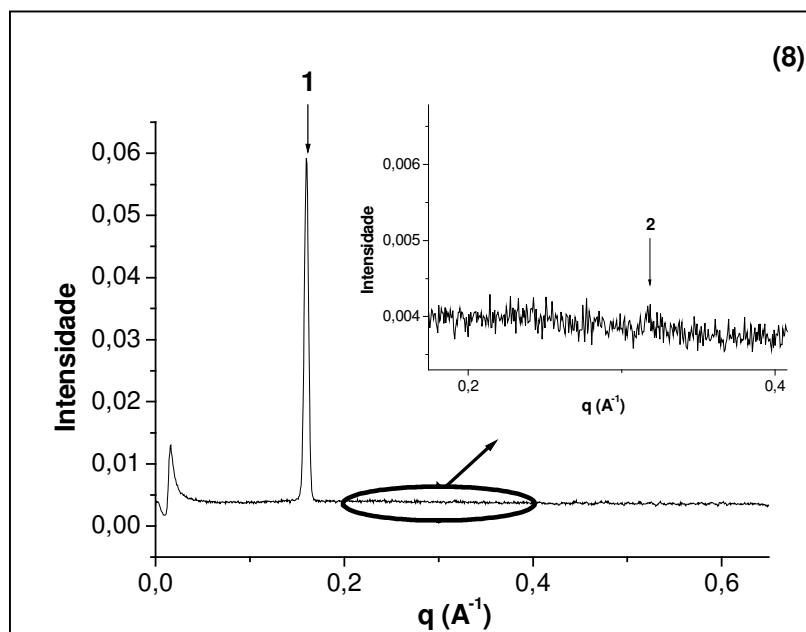


Figura B.9: Espectro de SAXS, da amostra 08, para o sistema 0,75DSPEI423, água e decanol nas concentrações indicadas na tabela B.1.

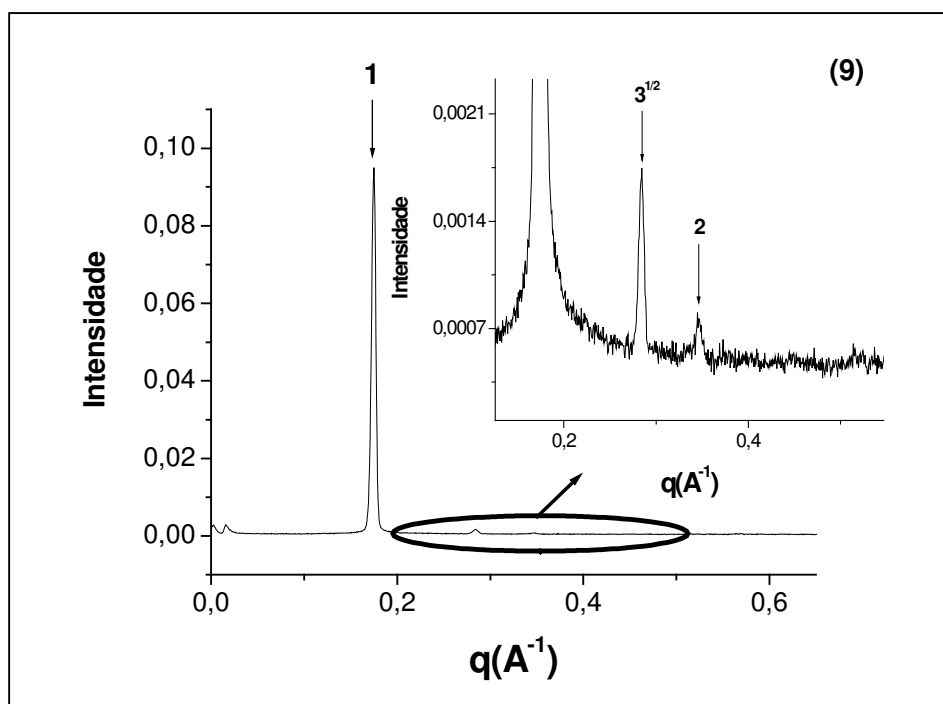


Figura B.10: Espectro de SAXS, da amostra 01, para o sistema 0,75DSPEI423, água e decanol nas concentrações indicadas na tabela B.1.

Tabela B.1: Composição e parâmetros estruturais obtidos para as curvas de SAXS apresentadas acima. Os parâmetros correspondem à distância entre os planos, d , raio da micela cilíndrica, r_{hc} , espessura da lamela, d_{hc} e área ocupada por molécula de surfatante na superfície do agregado, a_s . As abreviações das fases correspondem a estrutura hexagonal, hex, estrutura lamelar, lam, fase aquosa, A e fase oleosa, O.

Amostra	% decanol	% água	% complexo	Fases	d (Å)	r_{hc} (Å)	d_{hc} (Å)	a_s (Å ²)
1	6	66	28	Hex + A	36,2	15,4	-	61,8
2	10	65	25	Hex + A	37,2	16,6	-	76,1
3	15	59	25	Hex + A	37,7	16,8	-	88,6
4	20	56	23	Hex + A	38,7	16,2	-	112,9
5	34	46	20	Hex + A + O	36,8	15,1	-	130,4
6	28	44	29	Hex+ Lam+ O	35,7	14,6		134,3
	49	2	49	Hex+ Lam+ O	39,3		28,5	89,2
7	49	1	50	Hexagonal	35,6			
				Lamelar	38,2			
8	35	9	56	Lamelar	39,1	-	28,1	88,8
9	17	16	66	Hexagonal	36,0	16,0	-	65,1

APÊNDICE B-2

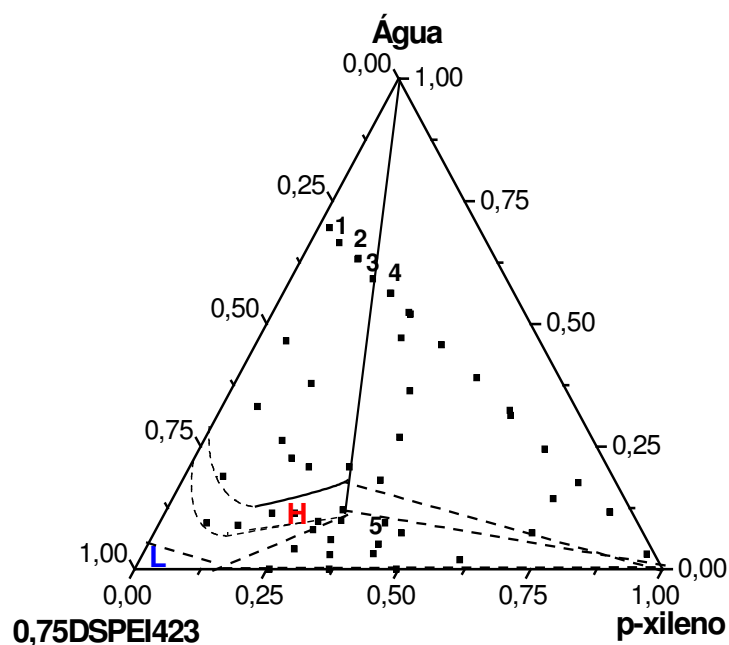


Figura B.11: Diagrama ternário 0,75DSPEI423, p-xileno e água. Os pontos no diagrama indicam os pontos obtidos experimentalmente, maiores detalhes na figura 4.19, pag. 72). Os números correspondem às amostras cujos espectros estão apresentados abaixo, e os parâmetros se encontram na tabela B.2.

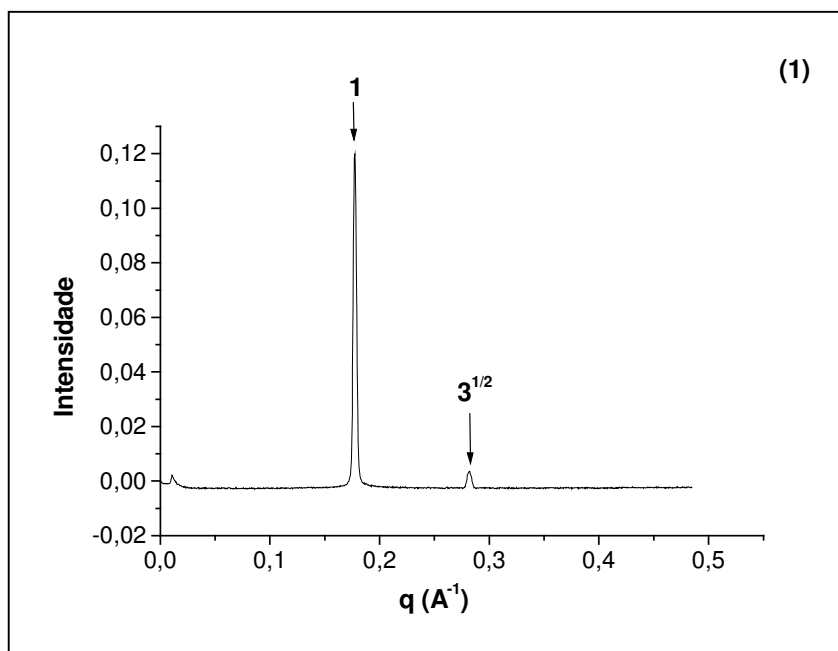


Figura B.12: Espectro de SAXS, da amostra 01, para o sistema 0,75DSPEI423, água e p-xileno nas concentrações indicadas na tabela B.2.

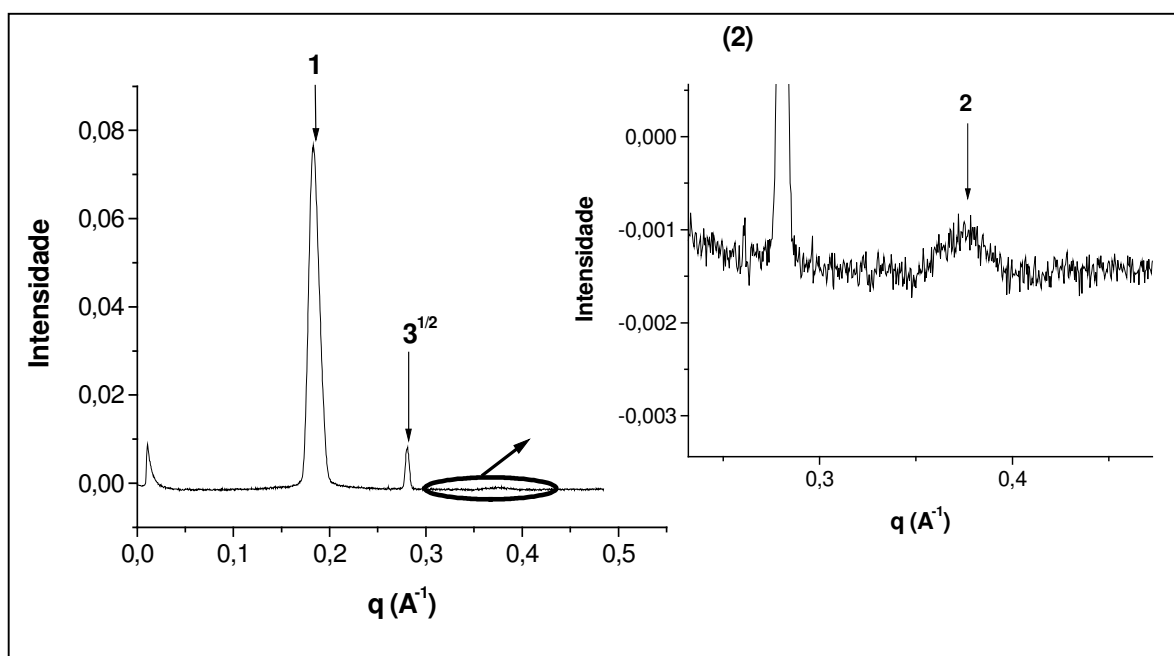


Figura B.13: Espectro de SAXS, da amostra 02, para o sistema 0,75DSPEI423, água e p-xileno nas concentrações indicadas na tabela B.2.

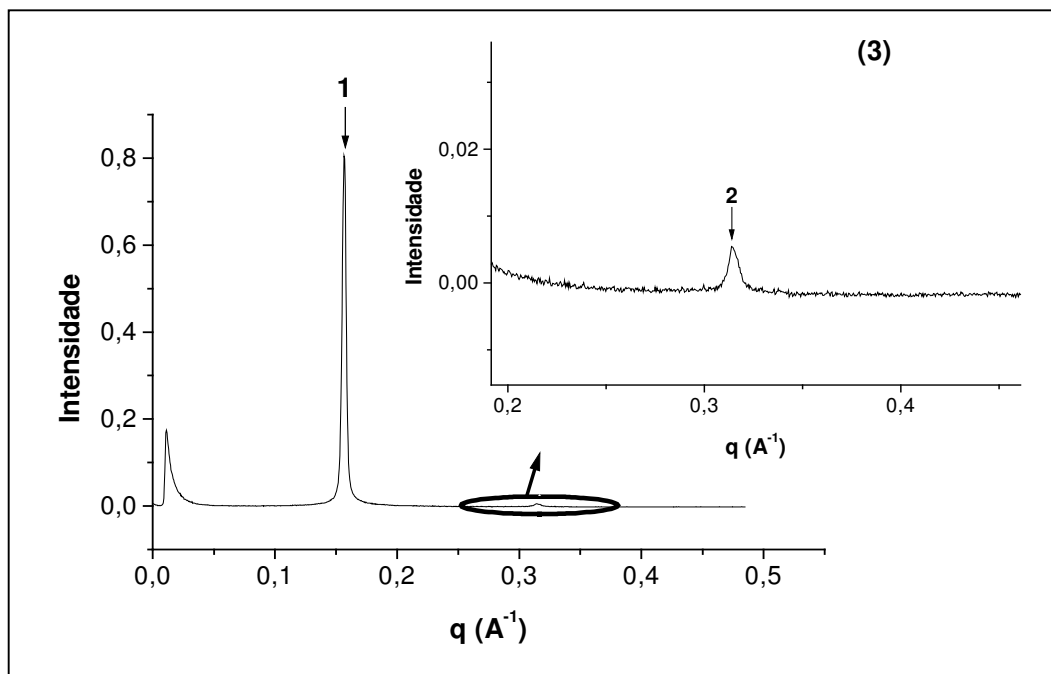


Figura B.14: Espectro de SAXS, da amostra 03, para o sistema 0,75DSPEI423, água e p-xileno nas concentrações indicadas na tabela B.2.

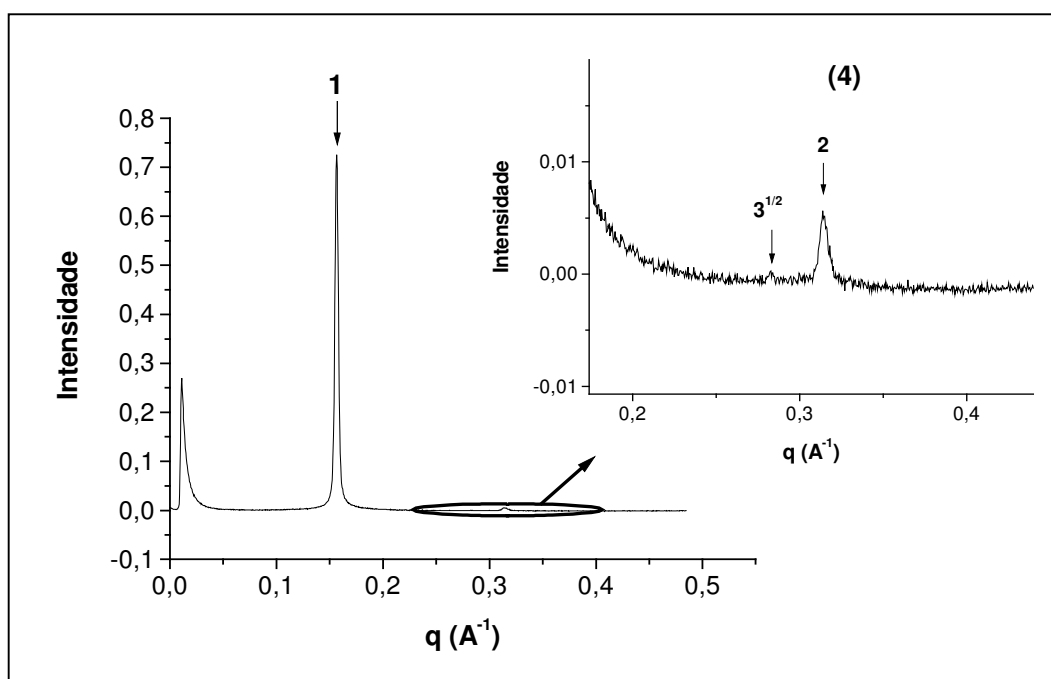


Figura B.15: Espectro de SAXS, da amostra 04, para o sistema 0,75DSPEI423, água e p-xileno nas concentrações indicadas na tabela B.2.

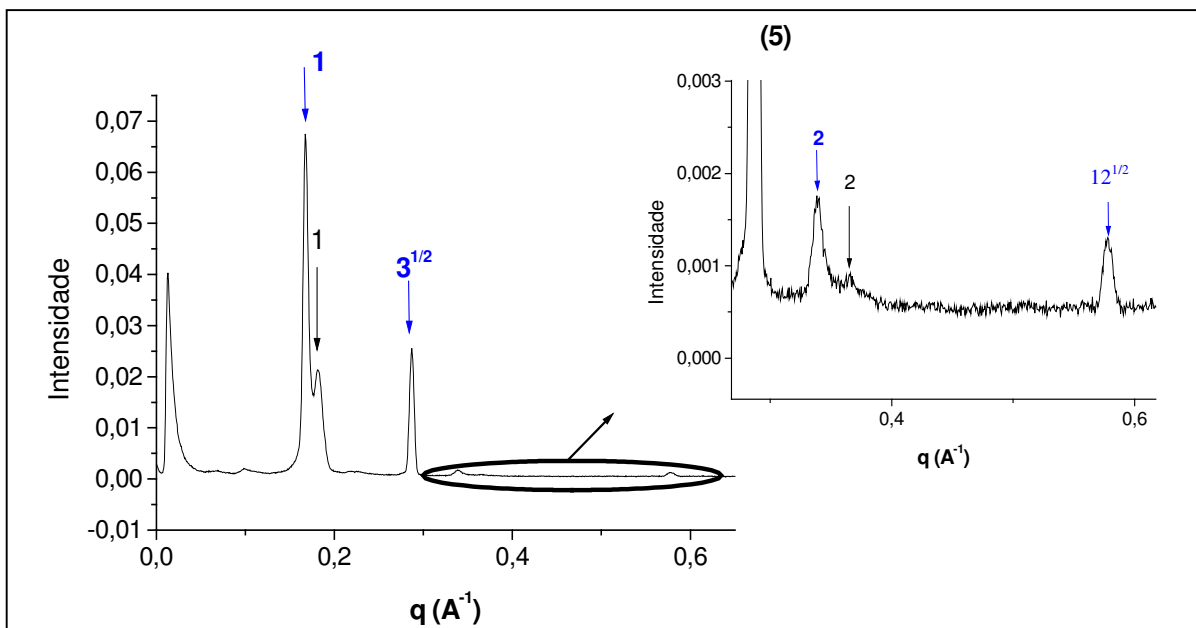


Figura B.16: Espectro de SAXS, da amostra 05, para o sistema 0,75DSPEI423, água e p-xileno nas concentrações indicadas na tabela B.2.

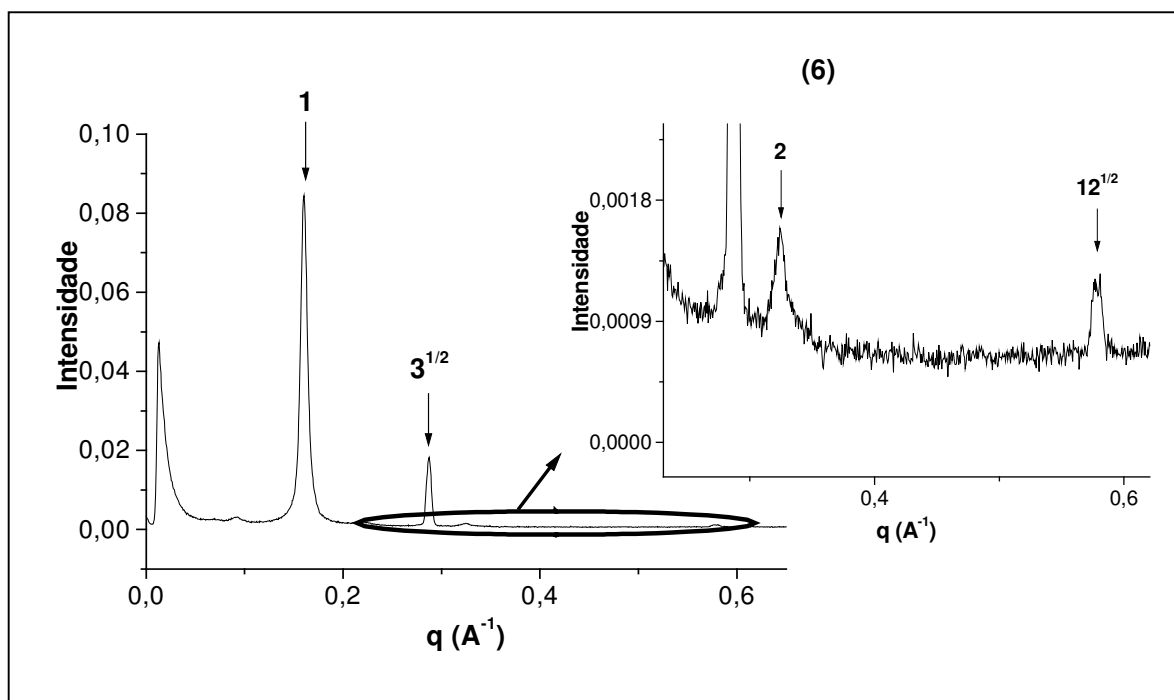


Figura B.17: Espectro de SAXS, da amostra 06, para o sistema 0,75DSPEI423, água e p-xileno nas concentrações indicadas na tabela B.2.

Tabela B.2: Parâmetros estruturais e composição dos pontos indicados no diagrama ternário, figura B.11. Os parâmetros indicados são a distância entre os planos, d , o raio da micela cilíndrica, r_{hc} , espessura da lamela, d_{hc} e área ocupada por surfatante na superfície do agregado, a_s . As fases apresentadas estão abreviadas do seguinte modo: estrutura hexagonal, *Hex*, estrutura lamelar, *Lam*, fase aquosa, *A* e fase oleosa, *O*.

Amostra	% p-xileno	% água	% complexo	Fases	d (Å)	r_{hc} (Å)	d_{hc} (Å)	a_s (Å ²)
1	5	67	28	Hex+ A	35,4	15,4	-	62,1
2	11	63	26	Hex+ A	34,4	15,3	-	79,2
3	16	59	25	Hex+ A	40,1	18,3	-	79,6
4	20	56	23	Hex+ A+ O	40,2	18,4	-	79,4
5	34	11	55	<u>Hex</u> + Lam + O	37,3	17,7	-	82,7
	20	1	79	Hex+ <u>Lam</u> + O	34,4		30,4	135,4
6	25	11	64	Hex	39,2	17,9	-	65,6