



LETÍCIA VITORAZI

**ESTRUTURAS DE ASSOCIAÇÃO DE SAIS COMPLEXOS DE COPOLÍMEROS
EM BLOCO E SURFATANTES, POLIELETRÓLITOS E NANOPARTÍCULAS**

CAMPINAS

2013



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

LETÍCIA VITORAZI

**ESTRUTURAS DE ASSOCIAÇÃO DE SAIS COMPLEXOS DE COPOLÍMEROS
EM BLOCO E SURFATANTES, POLIELETRÓLITOS E NANOPARTÍCULAS**

ORIENTADOR: PROF. DR. WATSON LOH

**TESE DE DOUTORADO APRESENTADA AO
INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP PARA
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTORA EM CIÊNCIAS**

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA
POR LETÍCIA VITORAZI, E ORIENTADA PELO PROF. DR. WATSON LOH.**

Assinatura do Orientador

CAMPINAS

2013

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR SIMONE LUCAS - CRB8/8144 -
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP**

V833e Vitorazi, Leticia (1983-).
Estruturas de associação de sais complexos de copolímeros em bloco e surfatantes, polieletrólitos e nanopartículas / Leticia Vitorazi. – Campinas, SP: [s.n.], 2013.

Orientador: Watson Loh.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Polieletrólitos. 2. Surfatantes. 3. Nanopartículas. 4. Caracterização estrutural. 5. Calorimetria. I. Loh, Watson. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Association structures of complex salts of block copolymer and surfactants, polyelectrolytes and nanoparticles

Palavras-chave em inglês:

Polyelectrolytes
Surfactants
Nanoparticles
Structural characterization
Calorimetry

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Doutora em Ciências

Banca examinadora:

Watson Loh [Orientador]
Cesar Liberato Petzhold
Fernando Carlos Giacomelli
Mateus Borba Cardoso
Paulo de Tarso Vieira e Rosa

Data de defesa: 17/05/2013

Programa de pós-graduação: Química

"Toda a nossa ciência, comparada com a realidade, é primitiva e infantil - e, no entanto, é a coisa mais preciosa que temos".
(Albert Einstein)

AGRADECIMENTOS

Aos meus familiares e amigos, o apoio incondicional.

Ao professor Dr. Watson Loh, a oportunidade de desenvolvimento deste trabalho e o incentivo constante.

Ao Dr. Jean François Berret, Dra. Nawel Old Moussa e Dr. Jean Paul Chapel.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, a disponibilização de suas instalações para realização das medidas de espalhamento de raios-X a baixos ângulos.

Aos professores e funcionários do IQ-UNICAMP.

À CAPES, a bolsa concedida.

A FAPESP, o financiamento do projeto bilateral FAPESP/CNRS.

Ao Samuel Anderson Alves Sousa, os ajustes feitos no Matlab.

Aos colegas do laboratório B135 do IQ.

LETÍCIA VITORAZI (VITORAZI, L.)

leticiavitorazi@gmail.com ou letvitorazi@iqm.unicamp.br

Nascida em 01 de maio de 1983 em Castelo, Espírito Santo. Solteira

Formação Acadêmica

Doutorado em Química

2009-2013

Instituição: Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP

Tese: Estruturas de associação de sais complexos de copolímeros em bloco e surfatantes, polieletrólitos e nanopartículas.

Experiência Internacional

Set 2011 - Fev de 2012

Instituição: Universidade Paris 7 – Denis Diderot (França)

Estágio como parte de um projeto de colaboração bilateral FAPESP/CNRS, com orientação do Dr. Jean François Berret no Laboratório *Matière et Systèmes Complexes*.

Mestrado em Ciências Naturais

2006-2008

Instituição: Universidade Estadual do Norte Fluminense “Darcy Ribeiro” – UENF

Dissertação: Síntese e caracterização de moléculas orgânicas de baixo peso molecular com propriedades de gelificação.

Orientadora: Profa. Dr. Rosana Aparecida Giacomini

Licenciatura em Química

2002-2006

Instituição: Universidade Estadual do Norte Fluminense “Darcy Ribeiro” – UENF

Idiomas

Inglês Fluente

Atividade Docente

2º Semestre de 2012

Disciplina de Físico-Química Experimental (QF 952 - tópicos: cinética, termodinâmica química, equilíbrio de fases e propriedades coligativas) do Instituto de Química da UNICAMP.

Atividades: Preparar e acompanhar alunos nas atividades experimentais.

Publicações:

ABREU, M.F.; SALVADOR, V.T.; VITORAZI, L.; Gatts, C.E.N.; DOS SANTOS, D.R.; GIACOMINI, R.A.; CARDOSO, S.L.; MIRANDA, P.C.M.L. Tuning methyl 4,6-O-benzylidene α -D-glucopyranosides gelation ability by minor group modifications. *Carbohydrate Research*, v. 353, p. 69-78, 2012.

VITORAZI, L.; RESENDE, E. D.; MARTINS, D. R.; THIÉBAUT, J.T.L. . Dimensionamento amostral para a caracterização da qualidade pós-colheita do mamão. *Revista Brasileira de Armazenamento*, v. 36, p. 64-71, 2011.

Participação em eventos:

- 26th Conference of the European Colloidal and Interface Society (ECIS 2012)
- International Conference on Chemical Thermodynamics (ICCT/2012), Búzios, Brazil em Agosto de 2012.
- XII International Macromolecular Colloquium em Gramado/RS em setembro de 2010;
- 3º Encontro sobre estruturas auto-organizadas em soluções e interfaces AUTOORG, 2012.
- 2º Encontro sobre estruturas auto-organizadas em soluções e interfaces AUTOORG, 2010;
- 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química em maio de 2010.

RESUMO

Este trabalho contempla estudos de sistemas que se organizam principalmente através de interações eletrostáticas e formam estruturas coloidais em solução aquosa. Uma parte do trabalho se insere na linha de pesquisa de autoassociação de sais complexos de surfatantes iônicos e polieletrólitos. Nesta proposta, há interesse em estudar os sais complexos de surfatantes catiônicos de alquiltrimetilamônio com diferentes tamanhos de cadeia alquila e os copolímeros em bloco, poli(ácido acrílico)-*b*-poli(acrilamida), de diferentes tamanhos de cadeia no bloco neutro, poli(acrilamida). Os copolímeros em bloco foram preparados por polimerização radicalar controlada viva e as soluções aquosas de sais complexos desses copolímeros e surfatantes foram caracterizadas por técnicas de espalhamento de luz e de raios-X a baixos ângulos. A mistura estequiométrica desses sais complexos forma dispersões coloidais de agregados com estrutura núcleo-casca, cuja estabilidade cinética depende do tamanho do bloco neutro do copolímero. O agregado núcleo-casca possui núcleo com estruturação interna cuja organização e estrutura depende de ambos, tamanho do bloco neutro e do surfatante. Estas estruturas são cúbicas para o surfatante dodeciltrimetilamônio e hexagonais para o cetiltrimetilamônio. O tamanho do agregado núcleo-casca também diminui com o aumento do bloco poli(acrilamida). Em casos extremos, o núcleo é tão pequeno que não se observa formação de núcleo com estrutura interna organizada.

Outra parte do trabalho se insere na linha de pesquisa envolvendo estudos calorimétricos e estruturais de agregados formados por espécies poliméricas de carga oposta. Nesta segunda proposta, foi estudada a coassociação entre polieletrólitos: poli(ácido acrílico) e cloreto de poli(dialil dimetil amônio). Para isso, diferentes sequências de adição foram estudadas por medidas de espalhamento de luz, de potencial zeta e titulação calorimétrica isotérmica. Resultados indicaram que diferentes mecanismos de coassociação ocorrem, dependendo da sequência de adição, embora ambos os mecanismos sejam entropicamente favorecidos.

ABSTRACT

This work intends to study systems composed by oppositely charged species that forms colloidal structures in aqueous solution through electrostatic interactions. The first part aims at studying complex salts from ionic surfactants and polyelectrolytes. In this topic, the studies with complex salts with different chain lengths of cationic surfactants of alkyltrimethylammonium and neutral block size of block copolymers, poly(acrylic acid)-b-poly(acrylamide) will be considered. The block copolymers were prepared by controlled living radical polymerization. Aqueous solutions of complex salts from these copolymers and surfactants were characterized by light scattering and small angle X-rays scattering techniques. Stoichiometric aqueous mixtures of these complex salts form colloidal dispersions of core-shell aggregates, whose kinetic stability depends on the size of the neutral block copolymer. The core of core-shell aggregates display liquid-crystalline internal structure whose order and type of structure depends on the size of both neutral block and surfactant chain length. Aggregates formed by dodecyl surfactants display cubic phases while those containing hexadecyl ones form hexagonal phases at their internal structures. Smaller aggregates are formed when the poly(acrylamide) block increase.

Another part of these studies, aims of understanding the complexation mechanisms of systems formed by electrostatic attraction between oppositely charged polymeric species. The systems are formed by association between the poly(acrylic acid) and poly(diallyl dimethyl ammonium) chloride. Different addition sequences were evaluated by light scattering, zeta potential and isothermal titration calorimetry techniques. Results indicated that different mechanisms of co-association occur depending on the addition sequence, although both mechanisms are entropically favored.

ÍNDICE

LISTA DE ABREVIATURAS	xix
LISTA DE TABELAS	xxi
LISTA DE FIGURAS	xxiii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Polímeros, polieletrólitos e polimerização RAFT	2
1.2 Misturas de polímeros	4
1.3 Surfatantes	5
1.4 Nanopartículas e polímeros	7
1.5 Misturas de surfatantes e polímeros de carga oposta	8
1.6 Revisão da literatura	9
1.6.1 Surfatantes e polímeros	9
1.6.2 Polímeros e nanopartículas	13
2. OBJETIVO	17
3. EXPERIMENTAL	19
3.1 Reagentes	19
3.2 Preparação dos reagentes estudados	20
3.2.1 Preparação do agente de transferência de cadeia - ATC	20
3.2.2 Preparação dos copolímeros em bloco	20
3.2.3 Preparação dos sais complexos	22
3.2.4 Revestimento de nanopartículas de óxido de cério	24
3.3 Preparo de amostras	24
3.3.1 Misturas aquosas de sais complexos $C_{12}TA(PA_x-b-PAm_y)$	24
3.3.2 Misturas aquosas de sais complexos $C_{16}TA(PA_x-b-PAm_y)$ e comportamento de fases	27
3.3.3 Coassociação de polieletrólitos de carga oposta	28
3.3.4 Coassociação de polieletrólitos e nanopartículas	29
3.4 Técnicas de caracterização	29
3.4.1 Agente de transferência e polímeros	29
3.4.2 Sais complexos	31
4. RESULTADOS	41

4.1	Caracterização do agente de transferência de cadeia e polímeros	41
4.1.1	Agente de transferência de cadeia.....	41
4.1.2	Caracterização dos polímeros	43
4.2	Caracterização de misturas aquosas de sais complexos $C_{12}TA(PA_x-b-PAm_y)$	49
4.2.1	Agregados núcleo-casca dos sais complexos $C_{12}TA(PA_x-b-PAm_y)$ em água.....	49
4.2.2	Comparação das dispersões preparadas por diferentes protocolos	58
4.2.3	Influência da adição de polieletrólito e de eletrólito.....	59
4.2.4	Influência da variação de concentração de surfatante nos agregados núcleo-casca formados pela mistura direta de surfatante e copolímero em bloco	62
4.3	Misturas aquosas de sais complexos $C_{16}TA(PA_x-b-PAm_y)$ e comportamento de fases de C_{16} ou $C_{16}TA(PA_x-b-PAm_y)$	67
4.3.1	Sais complexos $C_{16}TA(PA_{70}-b-PAm_{422})$	67
4.3.2	Sal complexo $C_{16}TA(PA_{48}-b-PAm_{347})$	70
4.3.3	Sais complexos de C_{12} e $C_{16}TA(PA_x-b-PAm_y)$ puros (secos).....	73
4.3.4	Equilíbrio de fases em misturas binárias de sais complexos de C_{12} e $C_{16}TA(PA_x-b-PAm_y)$ em água.....	75
4.3.5	Arranjo Hierárquico	83
4.4	Coassociação de polieletrólitos de carga oposta	86
4.4.1	Considerações iniciais	86
4.4.2	Complexação eletrostática entre PA e PDADMAC	87
4.4.3	Complexação eletrostática de PA e PDADMAC em pH 10.....	88
4.4.4	Complexação eletrostática de PA e PDADMAC em pH 7	99
4.4.5	Complexação eletrostática de nanopartícula e PDADMAC	104
5.	CONCLUSÃO	107
6.	BIBLIOGRAFIA	109
7.	APÊNDICE.....	117

LISTA DE ABREVIATURAS

AA – ácido acrílico

Am – acrilamida

ATC – agente de transferência de cadeia

cmc – concentração micelar crítica

c_{pp} – parâmetro de empacotamento crítico

C – fase cúbica do tipo $Pm3n$

CeO₂ = óxido de cério ou nanocéria

C_xTA – alquiltrimetilamônio (x = número de carbono na cadeia alquila)

CG/MS – espectrometria de massas acoplada à cromatografia gasosa

d - distância de correlação

D – coeficiente de difusão

DLS – espalhamento de luz dinâmico

GPC – cromatografia de permeação de gel

H – fase cúbica hexagonal de cilindros

ITC – Calorimetria de titulação isotérmica

L - lamelar

M_n – massa molar do polímero ponderada pelo número

M_w/M_n – polidispersão

M_w – massa molar do polímero ponderada pela massa

n – grau de polimerização

PA – poli(acrilato)

PAm – poli(acrilamida)

PAA – poli(ácido acrílico)

PAA_x-*b*-PAm_y – poli(ácido acrílico)_x-*b*-poli(acrilamida)_y

PDADMAC – cloreto de poli(dialil dimetil amônio),

PEO – poli(óxido etileno)

PRC – polimerização radicalar controlada

q – magnitude do vetor de espalhamento

RAFT – adição-fragmentação reversível por transferência de cadeia, do inglês

Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer

R_H – raio hidrodinâmico

R_G – raio de giro

RMN – ressonância magnética nuclear

SAXS – espalhamento de raios-X a baixos ângulos

SLS – espalhamento de luz estático

t - tempo

T – temperatura

v/v – concentração volume por volume

λ – comprimento de onda

Γ – frequência de relaxação

τ – tempo de relaxação

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Características de nanopartículas CeO_2 e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	14
Tabela 2. Quantidades de reagentes e tempo de reação das polimerizações.	22
Tabela 3. Concentração de amostras de $\text{C}_{12}\text{TA}(\text{PA}_x\text{-}b\text{-PAm}_y)$ para medidas de SAXS.....	25
Tabela 4. Composição de amostras para medidas de SAXS.....	26
Tabela 5. Composição de amostras para estudos de SAXS.....	27
Tabela 6. Valores de dn/dc estimados para os sais complexos estudados.	36
Tabela 7. Posição relativa dos picos de difração	37
Tabela 8. Tabela de massas molares e polidispersões dos homopolímeros e copolímeros.....	45
Tabela 9. Composição dos blocos PAA e PAm presente nos copolímeros.	48
Tabela 10. Características dos sais complexos obtidas por SLS, DLS e algumas estimativas.	53
Tabela 11. Raio do cristalito (ξx) para amostras de sais complexos	57
Tabela 12. Parâmetros de rede para as curvas de SAXS.....	60
Tabela 13. Parâmetros de rede de estruturas cúbica $Pm3n$	65
Tabela 14. Características dos sais complexos, $\text{C}_{16}\text{TA}(\text{PA}_{70}\text{-}b\text{-PAm}_{422})$ e $\text{C}_{16}\text{TA}(\text{PA}_{70}\text{-}b\text{-PAm}_{422})$, obtidas por SLS, DLS e algumas estimativas.....	68
Tabela 15. Características de fases lamelares.....	73
Tabela 16. Concentração de C_{12}TAPA nos sais complexos	81
Tabela 17. Concentrações das soluções dos polieletrólitos usadas nos experimentos de ITC em diferentes pH.....	88
Tabela 18. Concentração e tamanho da cela unitária para misturas de sal complexo e água.	136
Tabela 19. Características de fases lamelares.....	137

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estruturas convencionais de polímeros obtidos por RAFT.....	3
Figura 2. Esquema de mecanismo RAFT para homo e copolimerização.....	4
Figura 3. Relação entre forma anfifílica, estrutura anfifílica e estrutura de agregados	7
Figura 4. Estrutura de um agregado núcleo-casca.....	9
Figura 5. Representação do diagrama de fases piramidal para misturas complexas	12
Figura 6. Estruturas hierárquicas de sais complexos de copolímeros em bloco e surfatantes.....	13
Figura 7. Rota sintética de obtenção do copolímero poli(ácido acrílico)-b-poli (acrilamida).....	21
Figura 8. Etapas de preparação dos sais complexos.....	23
Figura 9. Ilustração de estruturas líquido-cristalinas: cúbica de espaçamento $Pm3n$, hexagonal e lamelar.....	38
Figura 10. Cromatograma e espectro de massas do ATC.	42
Figura 11. Espectro de RMN H^1 do S-(2-etilpropionato) O-etil xantato	43
Figura 12. Cromatogramas de permeação em gel obtidos para os homopolímeros e copolímeros.....	44
Figura 13. Espectros de RMN 1H dos homopolímeros e diferentes estruturas assumidas pelo bloco poli(ácido acrílico) em relação à face de entrada de monômeros AA.....	46
Figura 14. Espectros de RMN 1H obtidos para os copolímeros ($PAA_x-b-PAm_y$) preparados via mecanismo RAFT.....	47
Figura 15. Diferentes estruturas assumidas pelo bloco poli(acrilamida) em relação à face de entrada de monômeros Am	47
Figura 16. Curvas de SAXS para diferentes concentrações dos sais complexos em água	54
Figura 17. Esquema ilustrativo da variação da abertura de cones truncados para sais complexos.....	56

Figura 18. R_H de agregados de misturas $C_{12}TA(PA_{70}-b-PAm_{422})$ em água	59
Figura 19. Curvas de SAXS para adição de diferentes quantidades de aditivos ..	62
Figura 20. Curvas de SAXS para misturas de copolímero $PAA_{100}-b-PAm_{366}$ e $C_{12}TABr$ em água	64
Figura 21. Curvas de SAXS para misturas do sal complexo $C_{16}TA(PA_{70}-b-PAm_{422})$ em água.	70
Figura 22. Esquema ilustrativo para os agregados núcleo-casca com diferentes estruturas líquido-cristalinas no núcleo	70
Figura 23. Curvas de SAXS para o sal complexo $C_{16}TA(PA_{48}-b-PAm_{347})$ em água.	72
Figura 24. Curvas de SAXS para sais complexos secos	74
Figura 25. Diagramas binários e fotografias para as misturas aquosas de $C_{16}TA(PA_{48}-b-PAm_{347})$ e $C_{12}TA(PA_{100}-b-PAm_{93})$	79
Figura 26. Diagramas binários e fotografias para as misturas aquosas de $C_{12}TA(PA_{100}-b-PAm_{366})$ e $C_{12}TA(PA_{70}-b-PAm_{422})$	80
Figura 27. Sequência de fases de misturas binárias de sais complexos $C_{12}TAPA_{30}$ e $C_{12}TAPA_{6000}$	82
Figura 28. Curvas de SAXS para amostras de $C_{12}TA(PA_x-b-PAm_y)$ em água.	83
Figura 29. Curvas de SAXS dos perfis hierárquicos	85
Figura 30. Representação das estruturas moleculares dos polímeros.....	86
Figura 31. Curva de titulação de PA com hidróxido de sódio.....	87
Figura 32. Misturas de soluções dos polieletrólitos com diferentes sequências de adição.....	89
Figura 33. Curvas obtidas por titulação isotérmica calorimétrica, intensidade de espalhamento, raio hidrodinâmico (R_H) e potencial zeta	92
Figura 34. Esquema ilustrativo da formação dos agregados	94
Figura 35. Raio hidrodinâmico e taxa de contagem de luz espalhada para adição de PDADMAC 20 mM em PA 2 mM.....	95
Figura 36. Curvas obtidas por titulação isotérmica calorimétrica para adição de PA em PDADMAC	96

Figura 37. Adição de PAA ($100.000 \text{ g mol}^{-1}$) em PDADMAC e termograma do experimento.....	97
Figura 38. Misturas dos polieletrólitos com diferentes sequências de adição.	99
Figura 39. Curvas obtidas por titulação isotérmica calorimétrica para a adição de PA 20 mM em PDADMAC 2 mM e PDADMAC 20 mM em PA 2 mM em pH 7 ..	100
Figura 40. Curvas obtidas por titulação isotérmica calorimétrica, intensidade, raio hidrodinâmico e medidas de pH para adição de PA 20 mM em PDADMAC 2 mM e PDADMAC 20 mM em PA 2 mM	102
Figura 41. Curvas obtidas por titulação isotérmica calorimétrica para a adição de PA em água ou PDADMAC e PDADMAC em água ou PA	104
Figura 42. Curvas obtidas por titulação isotérmica calorimétrica para a adição de: $\text{CeO}_2\text{-PA}_{2k}$ 20 mM em PDADMAC 1 mM e PDADMAC 10 mM em $\text{CeO}_2\text{-PA}_{2k}$ 1 mM.	105
Figura 43. Medidas de potencial zeta para adição de $\text{CeO}_2\text{-PA}_{2k}$ 20 mM em PDADMAC 1 mM e PDADMAC 10 mM em $\text{CeO}_2\text{-PA}_{2k}$ 2 mM.....	106
Figura 44. Curvas de deconvolução para cálculo de largura a meia altura de picos de difração de estrutura cúbica $Pm3n$ para o sal complexo $\text{C}_{12}\text{TA}(\text{PA}_{70}\text{-}b\text{-PAm}_{422})$	128
Figura 45. Curvas de deconvolução para cálculo de largura a meia altura de picos de difração de estrutura cúbica $Pm3n$ para o sal complexo $\text{C}_{12}\text{TA}(\text{PA}_{100}\text{-}b\text{-PAm}_{366})$	129
Figura 46. Curvas de deconvolução para cálculo de largura a meia altura de picos de difração de estrutura cúbica $Pm3n$ para o sal complexo $\text{C}_{12}\text{TA}(\text{PA}_{100}\text{-}b\text{-PAm}_{93})$	130
Figura 47. Funções de correlação $g^{(2)}(t) - 1$ em função do tempo de decaimento (τ) para misturas aquosas de sais complexos.....	131
Figura 48. Distribuições de tempo de relaxação para misturas aquosas de sais complexos	133
Figura 49. Gráficos de Γ em função de q^2 para misturas aquosas de sais complexos.	134
Figura 50. Gráficos de Berry para os sais complexos.	135

Figura 51. Curvas de SAXS para misturas aquosas de $C_{16}TA(PA_{48}\text{-}b\text{-}PAm_{347})$..	137
Figura 52. Curvas de SAXS para misturas aquosas de $C_{12}TA(PA_{100}\text{-}b\text{-}PAm_{93})$..	138
Figura 53. Curvas de SAXS para misturas aquosas de $C_{12}TA(PA_{100}\text{-}b\text{-}PAm_{366})$	139
Figura 54. Curvas de SAXS para misturas aquosas de $C_{12}TA(PA_{70}\text{-}b\text{-}PAm_{422})$..	140

1. INTRODUÇÃO

A complexação eletrostática entre espécies de cargas opostas, tais como, polieletrólitos, surfatantes e colóides, origina nanoestruturas com diversas características, tais que, podem proporcionar interessantes aplicações nos mais diversos campos.

Na engenharia alimentar, coacervados; complexos de polissacarídeos e proteínas, formados por interações eletrostáticas entre macromoléculas, exibem funcionalidades promissoras para o desenvolvimento de produtos alimentícios [1]. Observa-se que tais complexos podem formar finas camadas ao redor de gotas de óleo dispersas em água, o que evidencia, portanto, o caráter anfifílico dos mesmos e os credencia para aplicação como cápsulas para liberação controlada de compostos bioativos e aromas [1, 2].

Na nanotecnologia, campo que engloba conhecimentos derivados da engenharia, biologia, física e química são desenvolvidos inúmeros dispositivos ou sistemas, baseados na complexação eletrostática. As nanopartículas de óxido de cério e óxido de ferro são exemplos desses sistemas. Para aplicações biológicas é fundamental que essas nanopartículas permaneçam estáveis em solução, na presença de concentrações elevadas de proteínas e sais, bem como nos meios de cultura de células. A estabilização pode ser alcançada pela adsorção eletrostática de ligantes, oligômeros ou polieletrólitos à superfície das mesmas [3].

Os complexos coloidais formados pela atração eletrostática entre copolímeros em blocos hidrofílicos, contendo um bloco carregado e o outro neutro, com moléculas de carga oposta, tais como, poli-íons, proteínas, surfatantes ou íons metálicos, são outros exemplos de sistemas formados por atração eletrostática [4]. Esses agregados são conhecidos como complexos de ionômeros em bloco [4, 5], complexos coacervados com núcleo de micela [6] ou agregados núcleo-casca [7, 8, 9, 10, 11, 12]. Suas aplicações englobam a encapsulação e entrega de drogas, separação de proteínas, estabilização e floculação de dispersões coloidais, revestimentos e preparação de superfícies responsivas[13].

Diante do exposto, fica clara a importância dos materiais baseados em interações eletrostáticas, tais como, polímeros, surfatantes e nanocolóides em gerais. O conhecimento acerca das características de cada espécie, do efeito de sinergismo pela mistura dessas espécies, e das propriedades dos sistemas após a complexação é fundamental para entender os mecanismos da complexação e fazer correlação entre os eventos microscópicos e os macroscópicos, para melhor entender as propriedades desses materiais.

1.1 Polímeros, polieletrólitos e polimerização RAFT

Os polímeros são macromoléculas formadas por unidades repetidas, ligadas covalentemente, denominadas meros. A caracterização de um polímero é dada principalmente pelo seu tamanho, estrutura química e interações intra e intermoleculares eventualmente existentes. Suas massas molares variam da ordem de 10^4 a 10^6 g mol⁻¹, sendo bastante influenciadas pelo modo de preparo do polímero [14, 15]. Os meros podem ser neutros ou conter grupos ionizáveis. Neste último caso, se os meros são monovalentes a dissolução do polímero gera um poli-íon e n contra íons monovalentes, onde n é o número de meros da cadeia que pode ser da mesma magnitude do grau de polimerização do polímero, se o polímero encontra-se completamente ionizado/dissociado. Neste contexto, o polímero é denominado polieletrólito [16].

A polimerização radicalar controlada viva está entre as várias técnicas que podem ser usadas na preparação de polímeros. Esta pode ser empregada para preparar polímeros com controle de estrutura, polidispersidade e massa molar, obtendo estruturas do tipo dibloco, tribloco, estrela, copolímeros grafitados, copolímeros em gradiente (Figura 1), dentre outros [17].

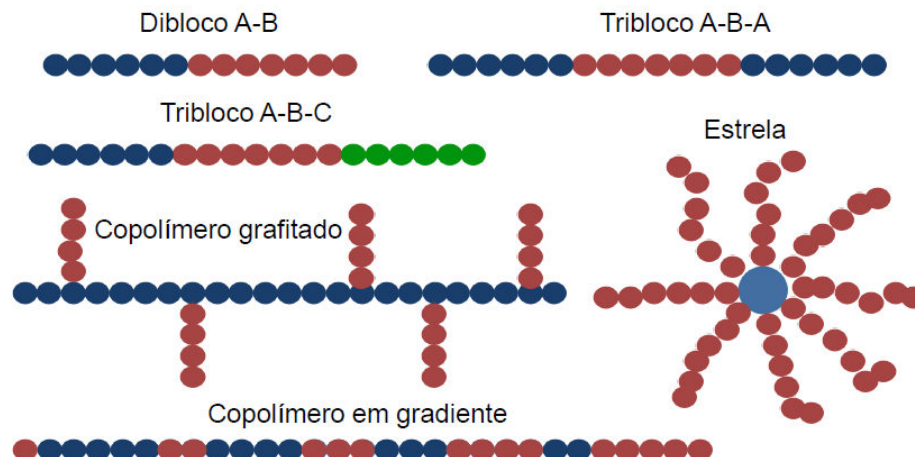


Figura 1. Estruturas convencionais de polímeros obtidos por RAFT, adaptadas de Moad e colaboradores 2005 [17].

A base fundamental da técnica de polimerização radical controlada viva é a obtenção de um equilíbrio químico entre cadeias de polímeros dormentes e ativas, onde as últimas possuem cadeias em crescimento e as primeiras originam o radical ativo e não estão em crescimento (Figura 2, etapas II e III) [18].

Quando a espécie dormente é um tioéster (Figura 2, etapa II, espécie ATC), o processo de polimerização é denominado RAFT do inglês *reversible addition-fragmentation chain transfer*. Este processo é similar à polimerização radicalar convencional, fazendo também uso de iniciadores, sendo os mais comuns os iniciadores diazo (Figura 2, etapa I, espécie I_2) [18].

A diferença entre uma polimerização radicalar convencional e uma via mecanismo RAFT está no emprego do agente de transferência de cadeia (ATC) que fica incorporado no final de cada cadeia polimérica ao final da reação (Figura 2, etapa II, espécie Macro-ATC). A seguir, o produto dessa reação que constitui um macro agente de transferência pode ser usado para preparar um copolímero em bloco pela adição de novos monômeros e iniciador (Figura 2, III) [18].

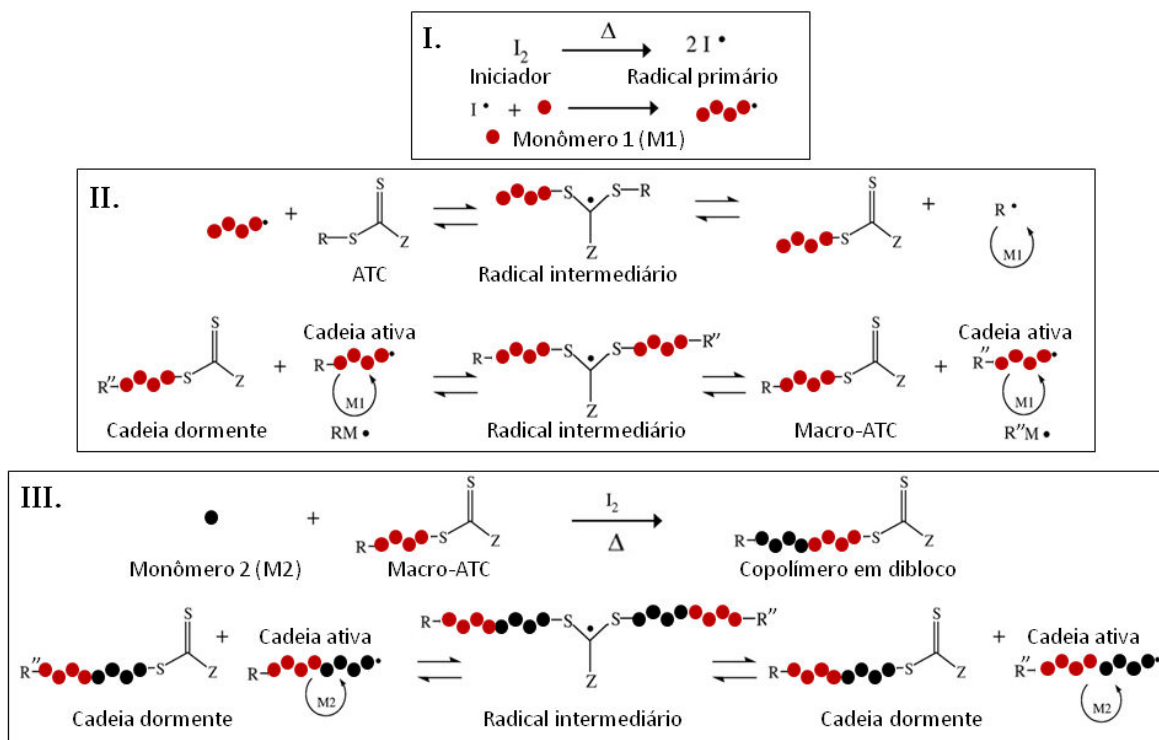


Figura 2. Esquema de mecanismo RAFT para homopolimerização (I e II) e copolimerização (III), adaptado de York e colaboradores 2008 [18].

1.2 Misturas de polímeros

Quando se compara a solubilidade de um polímero com o monômero correspondente, em geral, se observa que o primeiro é significativamente menos solúvel. Este fato está relacionado com o baixo valor de entropia de mistura comumente envolvido nas misturas em que pelo menos um dos componentes é um polímero. Este aspecto termodinâmico também deve ser considerado nas misturas compostas por polímeros diferentes. Em tais misturas as interações entre os polímeros e entre os polímeros e o solvente tendem a ter uma maior influência no comportamento apresentado pelo sistema. No caso de separação de fase, temos a ocorrência de dois tipos, a segregativa e a associativa [16].

A separação segregativa resulta em fases, nas quais, cada fase se apresenta rica em um dos componentes poliméricos (composição polimérica

assimétrica). Isso acontece quando a interação efetiva entre os polímeros é repulsiva e/ou quando há afinidade pelo solvente entre os polímeros [16].

A separação associativa ocorre quando uma fase concentrada em ambos os polímeros é separada de uma fase que contém basicamente o solvente. Tal separação é favorecida quando há interação atrativa suficientemente forte entre os polímeros. Esse é o caso de misturas de polieletrólitos de carga oposta, onde a interação eletrostática favorece a associação. Por outro lado, o fato dos contraíons do polieletrólito serem liberados no processo, promove um ganho de entropia e favorece ainda mais o fenômeno [16].

1.3 Surfatantes

Surfatantes são moléculas anfifílicas que atuam em interfaces e superfícies, sendo capazes de diminuir a energia livre das mesmas [19]. O termo anfifílico significa que essas moléculas são constituídas por uma parte liofílica, que é solúvel em um fluido específico, e outra liofóbica, que é a parte insolúvel nesse mesmo fluido [19]. Os termos liofílico e liofóbico são substituídos por hidrofílico e hidrofóbico quando os surfatantes são usados em meio aquoso. Nesse caso, podemos dizer que os surfatantes são constituídos por uma cauda hidrofóbica, que usualmente é um hidrocarboneto, e um grupo polar hidrofílico, que pode ser iônico ou neutro, porém polar [20].

As moléculas de surfatante se acumulam preferencialmente nas regiões de interfaces devido à sua estrutura química, pois, essas tendem a minimizar sua energia voltando a parte liofóbica para fora do solvente. O acúmulo ocorre até que seja atingida a saturação da superfície e, conseqüentemente, a concentração micelar crítica, *cmc*, onde é iniciado o processo de autoassociação. No interior do solvente, a parte liofóbica das moléculas fica protegida das interações menos favoráveis com o solvente e a parte liofílica fica voltada para o solvente, o que resulta em agregados denominados micelas [19, 20].

Em concentrações ligeiramente superiores à *cmc*, as micelas geralmente são esféricas [20]. Mudanças na temperatura, presença de aditivos, alteração de

concentração e mudança estrutural no surfatante podem causar mudanças tanto no tamanho e forma das micelas, quanto no número de agregação das mesmas. Então, as micelas assumem formas alongadas como elipsóides, cilindros e bicamadas [19, 21].

O aumento da concentração de surfatante, acima da *cmc* e abaixo da saturação da solução, leva à formação de fases isotrópicas concentradas de surfatante, ou fases isotrópicas em equilíbrio com uma fase sólida do surfatante hidratado ou uma fase líquido-cristalina. Dentre as fases líquido-cristalinas as mais comuns são: as cúbicas, formadas pelo empacotamento de micelas esféricas (estruturas de corpo centrado e face centrada) [22] e de micelas ligeiramente alongadas (*Pm3n*) [23]; as hexagonais, formadas pelo empacotamento de cilindros; e as lamelares, formadas por empacotamento de bicamadas. As estruturas bicontínuas e reversas também podem ser encontradas [19].

A evolução das estruturas líquido-cristalinas normalmente segue a ordem: micelar liotrópica - cúbica - hexagonal - cúbica bicontínua - lamelar - cúbica bicontínua - hexagonal reversa e micelar reversa, mas não necessariamente o sistema assume todas as estruturas [24]. Essa sequência de fases em função da concentração ou temperatura é bem explicada para surfatantes por meio do parâmetro de empacotamento crítico (ρ), que é um parâmetro geométrico (teórico) descrito pela Equação 1.

$$\rho = v / l_{maximo} a \quad \text{Equação 1}$$

Onde: a é a área ocupada pelo grupo polar; l_{max} é o tamanho da cauda apolar estendida e v é o volume da cadeia apolar da molécula surfatante. Para valores de $\rho < 1/3$ são esperadas micelas esféricas; para $1/3 < \rho < 1/2$ esperam-se cilindros; para $\rho \sim 1$ esperam-se lamelas e para $\rho > 1$ esperam-se micelas reversas [19, 25, 26, 27]. Essas estruturas podem ser observadas na Figura 3.

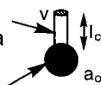

















Forma anfifílica	Estrutura anfifílica	$\rho = \frac{V}{a_0 l_c}$	Estrutura do agregado	
<div>Parte hidrofóbica</div> <div>Parte hidrofílica</div> 	(cônica)		$< 1/3$	
	(cônica truncada)		$1/3-1/2$	
	(cilíndrica)		~ 1	
	(cônica)		> 1	
<hr/>				
	(cônica)			
	(cilíndrica)			

Figura 3. Relação entre forma anfifílica, estrutura anfifílica e estrutura de agregados, adaptada de Gin e colaboradores, 2001 [28].

1.4 Nanopartículas e polímeros

A propriedade física mais importante das dispersões coloidais de nanopartículas é a tendência à agregação, sendo a força atrativa de van der Waals uma das principais causas. Para contrabalancear o efeito de coalescência e promover a estabilidade cinética, forças de natureza repulsiva são necessárias. Isso pode ser alcançado adicionando estabilizantes de natureza eletrostática que devido ao efeito de dupla camada elétrica na superfície da nanopartícula favorece a repulsão entre as nanopartículas de carga oposta. Outros estabilizantes que podem ser empregados são as substâncias poliméricas que atuam por meio de efeitos de impedimento estérico [29].

Dentro desse campo de colóides, as nanopartículas de óxidos de terra rara estão emergindo como constituintes promissores para o futuro desenvolvimento da nanotecnologia. Dentre suas propriedades estão a alta reatividade, propriedades ópticas, eletrônicas e magnéticas que permitem a aplicação desde o

campo da catálise até a obtenção de materiais nanomedicinais. Muitas aplicações requerem essas nanopartículas dispersas em solução aquosa e nesse âmbito, diferentes formulações vêm sendo desenvolvidas, como o uso de homopolieletrólitos ou copolímeros adsorvidos na superfície desses colóides, na forma de camadas ou multicamadas, visando à estabilização dos mesmos em solução [30].

1.5 Misturas de surfatantes e polímeros de carga oposta

A interação eletrostática entre homopolímeros carregados e surfatante de carga oposta em solução aquosa, resulta numa separação de fase associativa, na qual é formada uma fase diluída e outra concentrada em polímero e surfatante [19]. Em alguns casos a separação de fases é desejável, por exemplo, quando se deseja a precipitação de proteína para purificação [31]. Quando há a necessidade de prevenir a precipitação, estratégias eficientes podem ser empregadas, como por exemplo, usar a mistura fora da condição estequiométrica de cargas, adicionar eletrólitos ou mudar a arquitetura do polieletrólito. Neste último caso, o uso dos copolímeros em bloco, sendo um bloco neutro e outro carregado, pode ser uma estratégia viável para prevenir a precipitação.

A partir da mistura em água de tais copolímeros em bloco com surfatante de carga oposta, há a formação de agregados conhecidos como núcleo-casca, do inglês *core-shell* (Figura 4). A casca é composta pelas cadeias poliméricas neutras e polares que favorece a solubilidade e dão estabilidade estérica aos agregados em solução. O núcleo é composto pelas micelas do surfatante cercadas pelo bloco polimérico de carga oposta. Geralmente, as micelas que compõem o núcleo apresentam arranjo amorfo e são densamente empacotadas [7, 8, 9]. Por outro lado, quando há excesso de surfatante, formam-se estruturas organizadas no núcleo dos agregados [12].

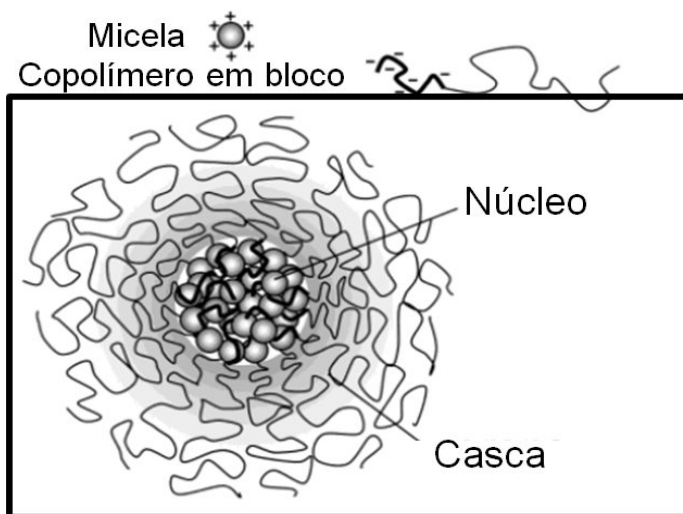


Figura 4. Estrutura de um agregado núcleo-casca, adaptada de Berret e colaboradores, 2002 [7].

1.6 Revisão da literatura

1.6.1 Surfatantes e polímeros

1.6.1.1 Complexos coloidais de surfatantes e homopolieletrólitos

A adição de moléculas de surfatante a uma solução diluída de polímero, geralmente leva à formação de agregados. Micelas interligadas às cadeias poliméricas surgem ao se alcançar uma concentração de agregação crítica, denominada *cac*, que depende da natureza de ambos, polímero e surfatante. Após a saturação das cadeias poliméricas, micelas de surfatante livres em solução são formadas ao alcançar a concentração micelar crítica (*cmc*). Geralmente a *cac* é de 10 a 1000 vezes menor do que a *cmc* e isso pode ser explicado devido à estabilização conferida pela cadeia polimérica aos agregados micelares, através de interações cuja natureza depende do sistema [26].

Para a mistura do polieletrólito poli(acrilato) e do surfatante de carga oposta, brometo de dodeciltrimetilamônio ($C_{12}TABr$), estudos indicaram que primeiramente as moléculas do surfatante se ligam aos sítios carregados do polímero, os carboxilatos, em um processo endotérmico favorecido pelo aumento

de entropia no processo de liberação dos contraíons do polímero e surfatante. Posteriormente, ocorre o processo de micelização dos surfatantes ligados às cadeias poliméricas, outro processo favorecido entropicamente pela remoção de cadeias de surfatantes da água [32].

1.6.1.2 Complexos coloidais de surfatantes e copolímeros em bloco aniônico - neutro

Na complexação eletrostática, a razão de carga entre as espécies é um parâmetro importante a ser considerado, uma vez que está diretamente relacionada com mudanças estruturais do sistema. Seja a razão de carga expressa pela letra Z para um sistema composto por um surfatante catiônico e um polímero aniônico, essa pode ser descrita pela relação $Z_{+/-} = [S] / [M]$, onde $[S]$ é o número de mols de carga do surfatante e $[M]$ é o número de mols de carga do polímero. Então, o número de cargas positivas e negativas é equivalente quando $Z_{+/-} = 1$. Denota-se a solução pura de surfatante e polímero por $Z_{+/-} = \infty$ e $Z_{+/-} = 0$, respectivamente.

As estruturas formadas em solução dependem da razão de carga entre as espécies, copolímero e surfatante, e vão desde micelas singulares decoradas pelo polieletrólito até agregados núcleo-casca. Courtois e Berret [33] estudaram os sistemas formados pela complexação eletrostática entre o surfatante brometo de dodeciltrimetilamônio ($C_{12}TABr$) e poli(acrilato de sódio)-*b*-poli(acrilamida) ($PA_x-b-PAm_y$, onde x e y é o número de meros presentes em cada bloco da cadeia polimérica). Esses sistemas foram caracterizados em duas sequências de adição: solução de $C_{12}TABr$ foi adicionada em $PA_{70}-b-PAm_{422}$ solução de $PA_{70}-b-PAm_{422}$ foi adicionada em $C_{12}TABr$, sendo que todas as soluções estavam em pH 8.

Quando $C_{12}TABr$ 20 mM foi adicionada a $PA_{70}-b-PAm_{422}$ 2 mM foram formados agregados com raio hidrodinâmico, R_H , na faixa 100 - 150 nm até a razão de carga $Z_{+/-} 0,5$. Para a faixa de razões de carga restantes $0,5 \leq Z_{+/-} \leq 2,0$ agregados com R_H constantes de 55 nm foram verificados. Quando $PA_{70}-b-PAm_{422}$ 20 mM foi adicionada a $C_{12}TABr$ 2 mM, agregados núcleo-casca com valores de

R_H constantes, de 37,5 nm, foram formados em todas as razões de carga Z-/± estudadas [33].

Courtois e Berret [33] também avaliaram os parâmetros termodinâmicos da complexação eletrostática entre o surfatante $C_{12}TABr$ e o copolímero $PA_{70}-b-PAm_{422}$, usando a técnica de titulação calorimétrica isotérmica (ITC). Para as duas sequências de adição, o processo de interação entre o polímero e o surfatante foi endotérmico, sugerindo que o processo é governado pelo aumento de entropia. Os valores dos parâmetros termodinâmicos para cada sequência foram diferentes, assim como, foram verificadas duas transições ou processos nas curvas de ITC quando o $C_{12}TABr$ foi adicionado em $PA_{70}-b-PAm_{422}$. O primeiro processo foi associado à formação de complexos mais simples. Acima de uma razão de carga crítica, agregados coloidais do tipo núcleo-casca de R_H de 55 nm foram formados, caracterizando o segundo processo de associação.

Trabalhos publicados envolvendo complexação eletrostática entre o surfatante $C_{12}TABr$ e os copolímeros em blocos $PA_x-b-PAm_y$ ou $PA_x-b-PNIPAM$ ($PNIPAM$ = poli(N-isopropilacrilamida)) mostraram que a mistura direta dessas espécies complexantes, na presença de contra íons simples (brometo do surfatante e sódio do polímero) e na quantidade estequiométrica de cargas forma agregados núcleo-casca cujo núcleo apresenta micelas desordenadas [7, 8, 9, 34, 35]. Micelas organizadas no núcleo de agregados núcleo-casca foram verificadas para misturas direta do surfatante $C_{12}TABr$ e do copolímero em bloco $PA_x-b-PEO_y$ (PEO = poli(óxido etileno)) em excesso de surfatante, sendo que essas micelas apresentaram arranjos cúbicos de organização espacial $Pm3n$ [12].

1.6.1.3 Polieletrólitos, surfatantes de carga oposta e seus sais complexos

Misturas diretas das soluções de surfatantes e de polieletrólitos são sistemas de alta complexidade para estudos de comportamento de fases. Esses sistemas são constituídos por quatro componentes e sua descrição requer o uso de diagrama de fases tridimensionais. Thalbert e colaboradores [36] propuseram um diagrama de fases piramidal. A água fica no topo e os quatro vértices da base quadrada da pirâmide são ocupados pelas quatro espécies formadas pela

combinação dos quatro sais. Essas combinações são: o surfatante, composto pelo íon surfatante e um contra-íon simples; o polieletrólito, formado pelo poli-íon e um contra-íon simples; o sal complexo, gerado pelo íon surfatante e pelo poli-íon e o sal simples, que é resultado da combinação dos contraíons simples, do surfatante e do polieletrólito [37]. A disposição desses componentes numa pirâmide de base quadrada está apresentada na Figura 5.

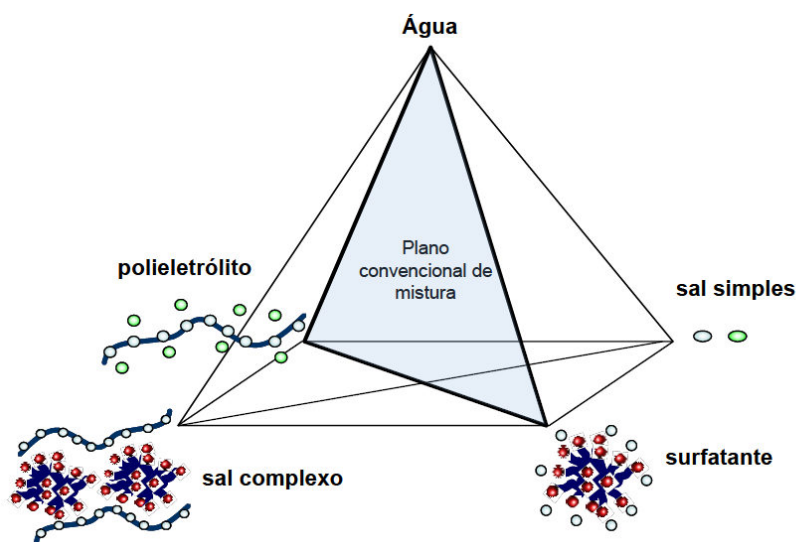


Figura 5. Representação do diagrama de fases piramidal para misturas complexas, adaptada de Bernardes, 2008 [38].

A análise dos resultados de um diagrama piramidal é complexa, pois algumas das fases formadas estarão fora do plano convencional da mistura. Uma forma de simplificar o estudo de tais sistemas é reduzir o número de componentes do meio. Uma alternativa proposta por Svensson e colaboradores [37] consistiu na preparação e isolamento do sal complexo do meio reacional, para, a partir do sal complexo puro, gerar os diagramas de fase. Desta forma, podem ser elaborados simples diagramas binários para estudar misturas aquosas do sal complexo, ao invés do diagrama piramidal apresentado na Figura 5.

Ayoub e colaboradores [39] estudaram sais complexos de copolímeros em bloco poli(estireno)-*b*-poli(ácido metacrílico) e diferentes surfatantes de alquiltrimetilamônio, com 8, 12 e 16 átomos de carbono na cadeia alquila, sendo que, os sistemas foram preparados em diferentes quantidades de surfatante. Os

solventes usados na obtenção dessas supramoléculas iônicas, dioxano e água na proporção 1:1, foram removidos lentamente e o produto final foi mantido por vários dias em aquecimento (110-120 °C) e atmosfera inerte de nitrogênio. As supramoléculas iônicas, no estado fundido, apresentaram autoassociação hierárquica, formando nanofases e microfases. As nanofases foram formadas no domínio do bloco carregado do copolímero e do surfatante. Já as microfases, foram formadas entre os blocos neutro do copolímero e parte contendo ambos o surfatante e o bloco carregado. Estruturas esféricas (Figura 6 a-d) e cilíndricas (Figura 6 e) foram observadas nas nanofases. Nas microfases, as estruturas esféricas foram obtidas dispersas numa matriz amorfa (Figura 6 a), empacotadas em arranjo cúbico de corpo centrado (Figura 6 b), em fases hexagonais (Figura 6 c) e lamelares (Figura 6 d). Estruturas cilíndricas formaram fases lamelares (Figura 6 e).

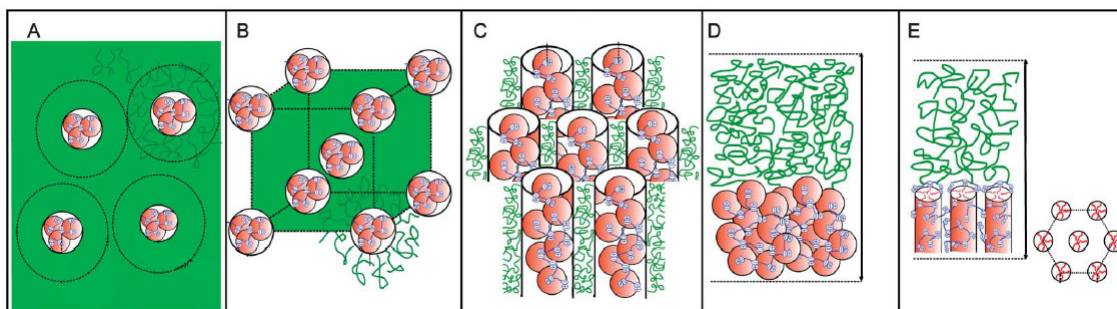


Figura 6. Estruturas hierárquicas de sais complexos de copolímeros em bloco e surfatantes, adaptadas de Ayoubi e colaboradores [39].

1.6.2 Polímeros e nanopartículas

Safi e colaboradores [40] estudaram as interações de nanopartículas de óxido de cério (CeO_2) e óxido de ferro ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) em células vivas. As nanopartículas foram revestidas com ligante monomérico, ácido cítrico, e ligante polimérico, poli(ácido acrílico). Os diâmetros das mesmas, antes e depois do revestimento estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Características de nanopartículas CeO_2 e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [40].

Nanopartícula	D_H (nm)	Nanopartícula	D_H (nm)
CeO_2	9	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (meio ácido)	14
$\text{CeO}_2\text{-PAA}_{2K}$	13	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-PAA}_{2K}$	19
$\text{CeO}_2\text{-Ácido cítrico}$	9	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Ácido cítrico}$	23

As nanopartículas revestidas com os diferentes ligantes foram dispersas em meio de cultura e o diâmetro dessas nanopartículas foi medido em função do tempo. As nanopartículas $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Ácido cítrico}$ e $\text{CeO}_2\text{-Ácido cítrico}$, em contato com o meio de cultura se tornaram cineticamente instáveis e apresentaram diâmetros de 400 e 1000 nm, respectivamente. Já as nanopartículas $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-PAA}_{2K}$ e $\text{CeO}_2\text{-PAA}_{2K}$ apresentaram diâmetros de 19 e 13 nm, respectivamente, permanecendo cineticamente estáveis por semanas [40]. Esses resultados mostram que o conhecimento das características físico-químicas dos nanomateriais é extremamente importante para o desenvolvimento de materiais a serem empregados em meios biológicos.

As nanopartículas $\text{CeO}_2\text{-PAA}_{2K}$ e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-PAA}_{2K}$ estudadas por Safi e colaboradores foram preparadas por adsorção eletrostática do PAA nas superfícies positivamente carregada das nanopartículas [40]. O procedimento empregado está baseado no método de deposição de camadas de polieletrólitos que é conhecido como método de deposição *layer-by-layer* [41]. Estudos mostraram que nesse tipo de deposição, as superfícies crescem de duas maneiras, exponencialmente ou linearmente com o número de deposição. Os tipos de crescimento dessas superfícies afetam as características finais da mesma, por exemplo, a estruturação, o grau de hidratação e a espessura da camada [42]. Nesse sentido, há esforços para correlacionar o tipo de crescimento de superfícies de filmes com a termodinâmica da complexação eletrostática entre os polieletrólitos de carga oposta. Materiais novos, com características pré-

escolhidas, podem ser alcançados mais facilmente se essa correlação for detalhadamente conhecida.

Muitos estudos entre copolímeros e surfatantes de carga oposta foram realizados usando misturas diretas e na presença de contraíons. Neste trabalho, a abordagem alternativa de preparação de sais complexos foi empregada em estudos de copolímeros e surfatantes de carga oposta. As características dos agregados livres de contraíons simples foram avaliadas, tanto em solução diluída quanto concentrada. A influência de sais monoméricos e poliméricos nesses sistemas também foi estudada.

Estudos mostram que a estabilidade cinética de nanopartículas em meios biológicos depende do tipo de revestimento que esses nanocolóides possuem. Se um revestimento é promovido pela técnica *layer-by-layer*, a estruturação, o grau de hidratação e a espessura das superfícies das nanopartículas serão influenciados pelo tipo do polieletrólito empregado. Informações termodinâmicas e estruturais podem ser usadas para compreender o comportamento das estruturas formadas pelos polieletrólitos de carga oposta e dessa forma, pretendeu-se ampliar o conhecimento sobre a interação de polieletrólitos que podem ser empregados na estabilização de nanopartículas.

2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é estudar a complexação eletrostática entre diferentes espécies de carga oposta e avaliar os efeitos nas características dos agregados quando é alterada a estrutura química das espécies complexantes.

Para isso foram investigados os seguintes sistemas:

- Sais complexos de copolímeros em bloco poli(ácido acrílico)-b-poli(acrilamida) e o surfatante dodeciltrimetilamônio;
- Sais complexos de copolímeros em bloco poli(ácido acrílico)-b-poli(acrilamida) e o surfatante hexadeciltrimetilamônio;
- Complexos de poli(ácido acrílico) e cloreto de poli(dialil dimetil amônio);
- Complexos de nanopartículas de óxido de cério e polieletrólito de carga oposta.

3. EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes

O-etil-ditiocarbonato de potássio, 2-bromopropionato de metila (96% e 98% de pureza; Aldrich) e metanol (P. A.; Synth) foram usados para a síntese do agente de transferência de cadeia, o qual foi purificado por meio de cromatografia sob pressão de ar (*flash chromatography*), utilizando coluna de gel de sílica (partículas de 250-400 mesh) e os eluentes hexano e acetato de etila (ambos de grau P. A.; Synth). Esses reagentes e solventes foram utilizados sem prévia purificação.

Os monômeros ácido acrílico (AA; estabilizado; 99,5% de pureza; Acros Organics) e acrilamida (Am; $\geq 98\%$ de pureza; Fluka), o iniciador 2,2-azoisobutironitrila (AIBN; $\geq 98\%$ de pureza; Fluka) e o solvente 1,4-dioxano (grau P.A.; Synth; 99%) foram empregados na síntese dos copolímeros em bloco PAA_x-b-PAm_y. Os solventes hexano (grau P. A.; Synth) e tetrahidrofurano (THF, Tédia, grau HPLC, 99% de pureza) empregados na purificação dos polímeros foram usados sem prévia purificação.

Clorofórmio deuterado (CDCl₃; 99,8%; 0,05% (v/v) de TMS; Cambridge Isotope Laboratories) e óxido de deutério (D₂O, 99,8%; ARMAR Chemicals, Döttingen) foram empregados como solvente nas análises de ressonância magnética nuclear.

Os surfatantes catiônicos brometo de dodeciltrimetilamônio (C₁₂TABr; $\geq 98\%$) e brometo de cetiltrimetilamônio (C₁₆TABr; $\geq 98\%$), o brometo de trimetilamônio ((CH₃)₄NBr; 98%) e os polímeros poli(acrilato de sódio) (PA; M_W 2.100 g mol⁻¹), poli(ácido acrílico) (PAA; M_W 100.000 g mol⁻¹) e cloreto de poli(dialil dimetil amônio) (PDADMAC; $M_W < 100.000$ g mol⁻¹; 35% m/m em H₂O) foram adquiridos da Sigma-Aldrich.

Para remover os íons brometo presentes nos surfatantes foi utilizado a resina de troca iônica Dowex[®] Monosphere[®] (550 A; Sigma-Aldrich).

O eletrólito brometo de sódio (NaBr) foi adquirido da Synth (99% de pureza).

Os copolímeros em bloco PAA₇₀-*b*-PAm₄₂₂ e C₁₂TA(PAA₇₀-*b*-PAm₈₄₄) e as nanopartículas óxido de cério (CeO₂ em solução aquosa; pH 1,1; R_H 4 nm; concentração 257 g L⁻¹) foram fornecidos pela empresa Rhodia.

Água deionizada por meio do sistema Milli-Q[®] (filtro de porosidade 0,2 µm) com resistividade 18,2 MΩ cm⁻¹ foi usada em todos os estudos.

3.2 Preparação dos reagentes estudados

3.2.1 Preparação do agente de transferência de cadeia - ATC

Para a preparação do agente de transferência de cadeia, 9,5 g de O-etil-xantato de potássio foram dissolvidos em 30 mL de metanol com 8,8 g de 2-bromopropionato de metila. Após 16 horas sob agitação, o precipitado foi removido por filtração e ao filtrado foi adicionado 160 mL de éter etílico, o qual foi lavado com água destilada (3 x 20 mL) e seco com sulfato de sódio. O solvente foi removido em rota-evaporador, resultando no agente de transferência de cadeia, um líquido amarelo que foi purificado por cromatografia sob pressão, utilizando coluna de gel de sílica e a mistura de eluentes hexano/acetato de etila, 95:5, v/v [43].

3.2.2 Preparação dos copolímeros em bloco

Os copolímeros em bloco poli(ácido acrílico)-*b*-poli(acrilamida) denominados nesse trabalho como PAA_x-*b*-PAm_y foram sintetizados por polimerização radicalar controlada (PRC) via mecanismo de adição-fragmentação reversível de transferência de cadeia (RAFT), adaptada do método descrito por Taton e colaboradores [44].

As etapas necessárias para preparação dos copolímeros estão apresentadas esquematicamente na Figura 7. Os homopolímeros foram preparados a partir de 20 g dos monômeros AA (destilado a vácuo para remoção de inibidores e impurezas) e 1,5 g de ATC. Em seguida, a mistura foi acoplada a um sistema de condensação e dissolvida em 70 mL de 1,4-dioxano (destilado para minimizar a quantidade de oxigênio). O sistema foi borbulhado com gás argônio por 30

minutos e mantido sob agitação magnética. Posteriormente, a mistura foi levada ao aquecimento em banho previamente estabilizado e aquecido a 70 °C. Quando atingiu esta temperatura, adicionou-se **lentamente** (gota a gota) a solução de iniciador AIBN previamente dissolvido em 10 mL de 1,4-dioxano (~0,05 g de AIBN recristalizada a partir de metanol; solução borbulhada por argônio durante 5 minutos). O sistema reacional foi mantido sob aquecimento, em atmosfera de argônio e agitação por aproximadamente 13 horas.

O produto (macro-PAA) foi isolado por precipitação com *n*-hexano sob agitação vigorosa, seguido de nova solubilização em tetrahydrofurano e precipitação com *n*-hexano para purificação.

Os diblocos $PAA_x-b-PAm_y$ foram preparados utilizando o mesmo procedimento descrito anteriormente, porém o tempo de agitação do sistema foi aproximadamente 17 h. O produto, PAA-*b*-PAm, foi filtrado e lavado com várias porções de 1,4-dioxano para purificação.

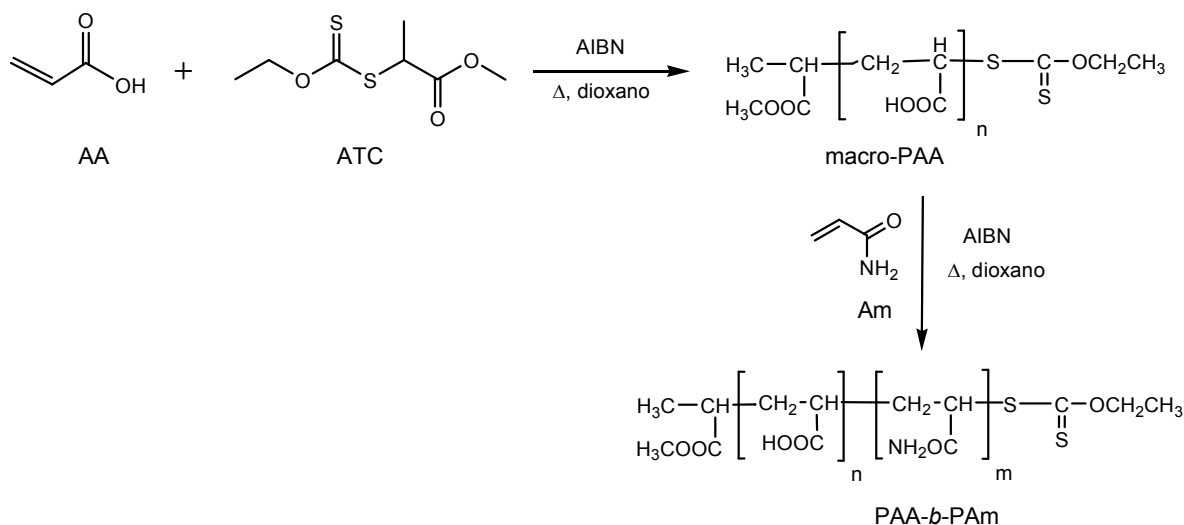


Figura 7. Rota sintética de obtenção do copolímero poli(ácido acrílico)-*b*-poli(acrilamida).

O macro-iniciador denominado macro-PAA₄₈ reagiu com os monômeros acrilamida e originou o copolímero em bloco (PAA₄₈-*b*-PAm₃₄₇). Para o mesmo tipo de reação, o macro-iniciador macro-PAA₁₀₀ originou os copolímeros (PAA₁₀₀-*b*-

PAA₉₃) e (PAA₁₀₀-b-PAA₃₆₆). As quantidades exatas de reagentes usadas em cada polimerização podem ser visualizadas na Tabela 2.

Tabela 2. Quantidades de reagentes e tempo de reação das polimerizações.

Reação 1					
Reação 1. a (macro-PAA ₄₈)	AA (g) 20,8780	CTA (g) 1,5712	AIBN (g) 0,0500	dioxano (mL) 80	Tempo (h) 13
Reação 1. a. a. (PAA ₄₈ -b-PAA ₃₄₇)	macro-PAA (g) 3,6032	Am (g) 8,5705	AIBN (g) 0,0070	dioxano (mL) 160	Tempo (h) 16
Reação 2					
Reação 2. a (macro-PAA ₁₀₀)	AA (g) 20,8780	CTA (g) 1,5796	AIBN (g) 0,0507	dioxano (mL) 80	Tempo (h) 13
Reação 2. a . a (PAA ₁₀₀ -b-PAA ₉₃)	macro-PAA 6,1390	Am 5,5210	AIBN (g) 0,0122	dioxano (mL) 100	Tempo (h) 18
Reação 2. a. b (PAA ₁₀₀ -b-PAA ₃₆₆)	macro-PAA 3,6149	Am 8,6260	AIBN (g) 0,0073	dioxano (mL) 160	Tempo (h) 17

3.2.3 Preparação dos sais complexos

Os sais complexos dos copolímeros em bloco PAA_x-b-PAA_y e dos surfatantes catiônicos, brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) ou brometo de dodeciltrimetilamônio (DTAB) foram preparados seguindo a metodologia proposta por Svensson [37] que permite a obtenção de sais complexos puros (livres de contraíons brometo do surfatante e sódio do polímero). As etapas de preparação desses sais complexos estão mostradas de maneira genérica na Figura 8.

1) Inicialmente a resina de troca iônica foi ativada por uma hora com NaOH 1 mol L⁻¹ e posteriormente lavada com água até pH neutro.

2) O surfatante na forma de brometo (espécie 3, Figura 8) foi convertido para a forma de hidróxido através de uma troca iônica promovida pela resina aniônica Dowex 550A ativada com OH (espécie 2, Figura 8). A troca efetiva entre esses íons foi avaliada pela adição de gotas de uma solução de nitrato de prata numa pequena alíquota da solução aquosa do surfatante na forma de hidróxido (espécie 4, Figura 8), onde não foi observada a precipitação de brometo de prata.

3) Posteriormente, a solução aquosa do copolímero em bloco (espécie 6, Figura 8) foi adicionada a solução de surfatante na forma de hidróxido (espécie 4, Figura 8) lentamente até o ponto de equivalência, resultando na espécie

complexa (espécie 7, Figura 8) conhecida como sal complexo, que foi isolada do meio aquoso por liofilização.

Os sais complexos foram denominados C_{12} ou $C_{16}TA(PA_x-b-PAm_y)$, onde C_{12} ou $C_{16}TA$ refere-se ao surfatante empregado (os subíndices 12 ou 16 são referentes ao número de carbonos da cadeia alquila do surfatante e foi também simbolizado como R nas espécies 3, 4 e 7 da Figura 8 e $PAA_x-b-PAm_y$ simboliza o polímero empregado durante a preparação do sal complexo, no qual os subíndices x e y significam o número de mers de ácido acrílico (AA) e acrilamida (Am) nos copolímeros.

No total foram preparados 6 diferentes sais complexos: $C_{12}TA(PA_{100}-b-PAm_{93})$, $C_{12}TA(PA_{100}-b-PAm_{366})$, $C_{12}TA(PA_{70}-b-PAm_{422})$, $C_{12}TA(PA_{70}-b-PAm_{844})$, $C_{16}TA(PA_{48}-b-PAm_{347})$ e $C_{16}TA(PA_{70}-b-PAm_{422})$.

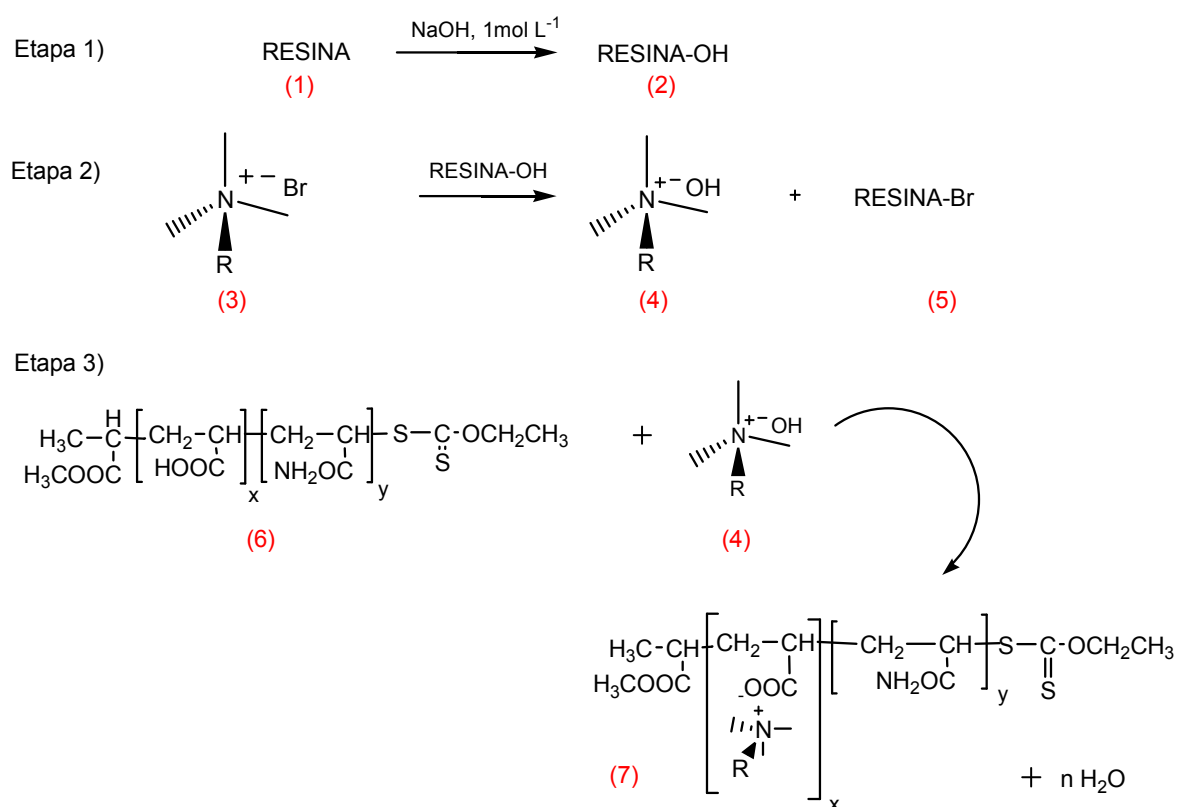


Figura 8. Etapas de preparação dos sais complexos.

3.2.4 Revestimento de nanopartículas de óxido de cério

As dispersões concentradas de nanopartículas de óxido de cério em condições ácidas foram preparadas pela Rhodia (Aubervilliers – França). Características dessas dispersões são apresentadas em Sehgal e colaboradores [45] e em Safi e colaboradores [40]. Essa dispersão é constituída de nanopartículas cúbicas de corpo centrado com parâmetro de rede de 0,547 nm; extensão espacial do cristalito estimada pela relação de Debye-Scherrer de 5 nm e diâmetro de 7 nm. Em valores de pH até 3, essas nanopartículas são estáveis e na faixa de pH 3,5-11 precipitam.

O revestimento dessas nanopartículas por poli(ácido acrílico) seguiu a metodologia descrita em Sehgal e colaboradores [45], também descrita em Safi e colaboradores [40]. Precipitação de nanopartículas de óxido de cério revestidas por poli(ácido acrílico) foi realizada em pH ácido (~1,4 pela adição de ácido nítrico concentrado). O precipitado foi separado da solução por centrifugação (1.800 g por 5 minutos) e redisperso pela adição de hidróxido de amônio concentrado (pH na faixa 7-8). As nanopartículas revestidas ($\text{CeO}_2\text{-PA}_{2k}$) precipitam em valores de pH abaixo de 6,3 e são estáveis na faixa de 6,5-10.

O lote usado nesses estudos apresentou diâmetro hidrodinâmico de 15 nm em pH aproximadamente 7,5, sendo que a dispersão na concentração 1% m/m equivale a 40 mM de carga de acrilato. Esse lote foi preparado pela Dra. Nawel Old-Moussa, no grupo do Dr. Jean François Berret.

3.3 Preparo de amostras

3.3.1 Misturas aquosas de sais complexos $\text{C}_{12}\text{TA}(\text{PA}_x\text{-}b\text{-PAm}_y)$

-Misturas aquosas dos sais complexos $\text{C}_{12}\text{TA}(\text{PA}_{100}\text{-}b\text{-PAm}_{93})$, $\text{C}_{12}\text{TA}(\text{PA}_{100}\text{-}b\text{-PAm}_{366})$, $\text{C}_{12}\text{TA}(\text{PA}_{70}\text{-}b\text{-PAm}_{422})$ e $\text{C}_{12}\text{TA}(\text{PA}_{70}\text{-}b\text{-PAm}_{844})$ na concentração 1,4% m/m de sal complexo em água foram preparadas diretamente em cela limpas, de vidro borossilicato, e homogeneizadas em agitador do tipo Vortex. Diluições sucessivas foram realizadas de modo a atingir as concentrações 0,5; 0,05 e 0,01%. Essas misturas, armazenadas por pelo menos um dia antes das medidas,

foram avaliadas por DLS e SLS para determinar as características dos agregados em solução: coeficiente de difusão (D), raio hidrodinâmico (R_H), raio de giro (R_G) e massa molar (M_w). Essas medidas foram realizadas no goniômetro compacto da ALV-GmbH (modelo CGS-3, laser He-Ne com emissão em 632,8 nm).

-Misturas aquosas dos sais complexos $C_{12}TA(PA_{100}-b-PAm_{93})$, $C_{12}TA(PA_{100}-b-PAm_{366})$, $C_{12}TA(PA_{70}-b-PAm_{422})$ e $C_{12}TA(PA_{70}-b-PAm_{844})$ foram preparadas na faixa de concentração 5-60% (m/m; sal complexo/água). Massas desses sais complexos e água na proporção desejada foram pesadas em tubos de vidro e, em seguida foram selados em chama. Para homogeneização, os tubos foram invertidos várias vezes no sentido vertical, durante vários ciclos em centrífuga. Posterior ao armazenamento por vários dias a 25 °C, as misturas foram observadas visualmente em luz normal e entre polarizadores cruzados. Então, caracterizadas por SAXS para avaliar a estrutura do núcleo dos agregados. As concentrações estudadas podem ser observadas na Tabela 3.

Tabela 3. Concentração de amostras de $C_{12}TA(PA_x-b-PAm_y)$ para medidas de SAXS

Sal complexo	Concentração em água (% m/m)
$C_{12}TA(PA_{100}-b-PAm_{93})$	5, 13, 21, 30 e 50
$C_{12}TA(PA_{100}-b-PAm_{366})$	5, 12, 20, 30 e 50
$C_{12}TA(PA_{70}-b-PAm_{422})$	5, 8, 11, 21, 30 e 49
$C_{12}TA(PA_{70}-b-PAm_{844})$	5, 10, 20, 40 e 60

-Misturas aquosas do sal complexo $C_{12}TA(PA_{70}-b-PAm_{422})$ nas concentrações 1, 5 e 10% (m/m; sal complexo em água) foram homogeneizadas em agitador do tipo Vortex. Misturas a 1% foram mantidas como controle e as mais concentradas foram diluídas a 1%. Outras misturas aquosas do mesmo sal complexo foram preparadas a 1% (m/m; sal complexo em água) e homogeneizadas em equipamento de dispersão Ultra-Turrax T 10 da IKA® nas velocidades 3 e 5, que equivalem a 6.500 e 16.500 rpm, respectivamente. Para avaliar a influência do protocolo de preparo e da velocidade de agitação nos

tamanhos dos agregados em solução, os raios hidrodinâmicos desses agregados foram caracterizados por DLS empregando o equipamento NanoZS da Malvern.

-Misturas aquosas do sal complexo $C_{12}TA(PA_{100}-b-PAm_{366})$ na concentração 15% (m/m; sal complexo/água) foram preparadas. Em seguida, diferentes quantidades dos reagentes: brometo de sódio (NaBr) ou brometo de tetrametilamônio ($(CH_3)_4NBr$) ou poli(ácido acrílico) (macro-PAA₁₀₀) foram adicionados, seguido de homogeneização das mesmas com agitador do tipo Vortex. A composição dessas misturas foi expressa pela razão do número de mol do componente adicionado (n_{NaBr} , $n_{(CH_3)_4NBr}$ ou $n_{macro-PAA_{100}}$) pelo número de mol de PA₁₀₀ presente na mistura aquosa do sal complexo a 15% ($n_{PA_{100}}$), de forma que a mistura aquosa do sal complexo sem o aditivo possui a razão de carga 0 e a mesma aumenta com a adição de NaBr, $(CH_3)_4NBr$ ou macro-PAA₁₀₀. As misturas estudadas estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4. Composição de amostras para medidas de SAXS

	NaBr		$(CH_3)_4NBr$		macro-PAA ₁₀₀	
	mg	$n_{NaBr}/n_{PA_{100}}$	mg	$n_{(CH_3)_4NBr}/n_{PA_{100}}$	mg	$n_{macro-PAA_{100}}/n_{PA_{100}}$
1	0,8	0,03	1,3	0,04	0,8	0,05
2	2,3	0,10	3,6	0,10	1,7	0,10
3	3,6	0,16	5,7	0,16	2,6	0,16
4	5,0	0,22	7,3	0,21	3,8	0,23
5	14,8	0,63	21,2	0,61	10,9	0,68

-Agregados núcleo-casca foram preparados pela mistura direta do copolímero em bloco PAA₁₀₀-*b*-PAm₃₆₆ e do surfatante $C_{12}TABr$. Massas de copolímeros e água foram pesadas na proporção desejada e o pH da solução ácida resultante foi corrigido para aproximadamente 8,5 pela adição de solução de NaOH. O surfatante, na forma de pó, foi adicionado à solução do copolímero, seguido de homogeneização com agitador do tipo Vortex. Experimentos de SAXS foram realizados para avaliar a influência do excesso de surfatante no núcleo desses agregados. A composição das misturas está apresentada na Tabela 5,

sendo que os resultados foram expressos pela razão do número de mol do surfatante pelo número de mol de PA100 presente no copolímero ($Z_{+/-}$).

Tabela 5. Composição de amostras para estudos de SAXS

Amostras	PAA ₁₀₀ -b-PAm ₃₆₆ (g)	C ₁₂ TABr (g)	Água (g)	Água % m/m	Z _{+/-}
1	0,1151	0,292	8,2255	4,72	2,74
2	0,1451	0,2623	8,2290	4,72	1,95
3	0,1581	0,2514	8,2300	4,74	1,72
4	0,1704	0,2408	8,2276	4,76	1,53
5	0,1802	0,2301	8,2246	4,75	1,38
6	0,1905	0,2207	8,2364	4,76	1,25
7	0,1993	0,2113	8,2243	4,76	1,14
8	0,2070	0,2019	8,2252	4,74	1,05
9	0,2138	0,1967	8,2306	4,75	0,99
10	0,2218	0,1864	8,2296	4,73	0,91
11	0,2344	0,1760	8,2301	4,75	0,81

3.3.2 Misturas aquosas de sais complexos C₁₆TA(PA_x-b-PAm_y) e comportamento de fases

-Misturas aquosas do sal complexo C₁₆TA(PA₇₀-b-PAm₄₂₂) na concentração 1,4% m/m de sal complexo em água foram preparadas diretamente em cela limpas, de vidro borossilicato, e homogeneizadas em agitador do tipo Vortex. Diluições sucessivas foram realizadas de modo a atingir as concentrações 0,5; 0,05 e 0,01%. Essas misturas, armazenadas por pelo menos um dia antes das medidas, foram avaliadas por DLS e SLS para determinar as características dos agregados em solução: coeficiente de difusão (D), raio hidrodinâmico (R_H), raio de giro (R_G) e massa molar (M_w). Essas medidas foram realizadas no goniômetro compacto da ALV-GmbH (modelo CGS-3, laser He-Ne com emissão em 632,8 nm). As amostras a 0,5% e 1,4% também foram caracterizadas por SAXS.

-Misturas aquosas do sal complexo C₁₆TA(PA₄₈-b-PAm₃₄₇) foram preparadas na faixa de concentração 1-66% (m/m; sal complexo/água). Massas desses sais complexos e água na proporção desejada foram pesadas em tubos de vidro e, em seguida foram selados em chama. Para homogeneização, os tubos

foram invertidos várias vezes no sentido vertical, durante vários ciclos em centrífuga. Posterior ao armazenamento por vários dias a 25 °C, as misturas foram observadas visualmente em luz normal e entre polarizadores cruzados. Então, as misturas foram caracterizadas por SAXS para avaliar a estrutura do núcleo dos agregados.

- Os sais complexos $C_{12}TA(PA_{100}\text{-}b\text{-}PAm_{93})$, $C_{12}TA(PA_{100}\text{-}b\text{-}PAm_{366})$, $C_{12}TA(PA_{70}\text{-}b\text{-}PAm_{422})$, $C_{12}TA(PA_{70}\text{-}b\text{-}PAm_{844})$, $C_{16}TA(PA_{70}\text{-}b\text{-}PAm_{422})$ e $C_{16}TA(PA_{48}\text{-}b\text{-}PAm_{347})$ liofilizados foram mantidos em dessecador com sílica gel. Cerca de três dias antes das análises foram mantidos em dessecador juntamente com pentóxido de fósforo para garantir a remoção da água. Esses sais complexos secos (na forma de pó) foram caracterizados por SAXS.

- Misturas aquosas dos sais complexos $C_{12}TA(PA_{100}\text{-}b\text{-}PAm_{93})$, $C_{12}TA(PA_{100}\text{-}b\text{-}PAm_{366})$, $C_{12}TA(PA_{70}\text{-}b\text{-}PAm_{422})$ e $C_{16}TA(PA_{48}\text{-}b\text{-}PAm_{347})$ foram preparadas em diferentes concentrações (faixa 1-75% em água). Massas desses sais complexos e água na proporção desejada foram pesadas em tubos de vidro e, em seguida foram selados em chama. Para homogeneização, os tubos foram invertidos várias vezes no sentido vertical, durante vários ciclos em centrífuga. No final foram centrifugados numa única posição para forçar a separação de fase. Posterior ao armazenamento por vários dias a 25 °C, as misturas foram observadas visualmente em luz normal e entre polarizadores cruzados. Então, caracterizadas por SAXS para avaliar a estrutura do núcleo dos agregados e as estruturas hierárquicas.

3.3.3 Coassociação de polieletrólitos de carga oposta

Os polieletrólitos empregados nos estudos de complexação eletrostática foram os polímeros: aniônico poli(acrilato de sódio) de 2.100 e 100.000 g mol⁻¹, PA, e catiônico cloreto de poli(dialil dimetil amônio), PDADMAC de aproximadamente 100.000 g mol⁻¹. As soluções poliméricas foram preparadas por massa de soluto e volume de solvente a 20 mM. As demais concentrações foram obtidas a partir de diluições por volume. As soluções empregadas nos experimentos envolvendo complexação de PA e PDADMAC tiveram seus pH

corrigidos pela adição de NaOH ou HCl concentrados, sem a presença de espécies tamponantes.

3.3.4 Coassociação de polieletrólitos e nanopartículas

Soluções de nanopartículas $\text{CeO}_2\text{-PA}_{2k}$ foram preparadas nas concentrações 20, 2 e 1 mM, a partir da diluição da solução estoque preparada na concentração 1% m/m e em pH aproximadamente 7,5.

O polieletrólito de carga oposta usado na complexação foi o cloreto de poli(dialil dimetil amônio), PDADMAC. As soluções poliméricas foram preparadas por massa de soluto e volume de solvente a 20 mM. As demais concentrações foram obtidas a partir de diluições por volume.

O pH dessas soluções foi corrigido para valores 10 pela adição de hidróxido de amônio, sem a presença de espécies tamponantes.

3.4 Técnicas de caracterização

3.4.1 Agente de transferência e polímeros

3.4.1.1 Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas – CG/MS

O espectro de massas e o cromatograma do agente de transferência de cadeia, ATC, foram obtidos em um espectrofotômetro de massas acoplado a um cromatógrafo gasoso (CG/MS) da Waters, modelo GCT Premier, com detector de tempo de voo (TOF). As condições da análise foram: duas colunas HP6890, uma com 25 m e outra com 30 m de comprimento, 250 μm de diâmetro externo e 0,25 μm de diâmetro interno; programa: 50 °C (3 min); 280 °C (15 °C/min), gás de arraste: Hélio, 1,0 mL/min, fluxo constante; temperatura do injetor: 270 °C, modo Split.

3.4.1.2 Cromatografia de permeação em gel - GPC

Para caracterização dos copolímeros e homopolímeros, a massa molar foi determinada por GPC. O equipamento usado foi um GPC da Viscotek, modelo max VE 2001 equipado com 3 colunas SB-806M HQ. A curva de calibração foi

realizada com padrões poli(óxido etileno) de baixa polidispersidade na faixa de massas molares de 630 e 584.000 g mol⁻¹. As medidas foram feitas em solução aquosa, com vazão de 1 mL min⁻¹ (NaSO₄ a 0,05 mol.L⁻¹), empregando o detector de índice de refração. A concentração das amostras foi aproximadamente 8 mg mL⁻¹, usando volume de injeção de 100 µL.

A massa molar (M_w) obtida por GPC para o macro-iniciador foi convertida para número de monômeros considerando a massa monomérica de 72,05 g mol⁻¹. O número de monômeros no macro-iniciador foi usado como sub-índice x no código dos homopolímeros e copolímeros, macro-PAA_x e PAA_x-b-PAm, respectivamente. A massa molar do bloco poli(acrilamida), PAm, foi obtida por meio da massa molar (M_w) dos copolímeros descontada da massa molar (M_w) do macro-iniciador. O subíndice y no código PAA_x-b-PAm_y significa o número de meros de acrilamida (massa molar monomérica de 71,08 g mol⁻¹).

3.4.1.3 Ressonância magnética nuclear de hidrogênio: RMN de ¹H

O agente de transferência de cadeia foi caracterizado por RMN de ¹H realizada no espectrômetro Bruker Avance 250 MHz. O espectro foi adquirido a partir de 15 mg do material dissolvido em clorofórmio deuterado a 25 °C.

Os copolímeros e homopolímeros foram caracterizados por medidas de RMN de ¹H realizadas no espectrômetro Varian Inova 500 MHz. Os espectros foram adquiridos a partir de 15 mg dos homopolímeros ou copolímeros dissolvidos em solvente óxido de deutério (D₂O) e na temperatura 35 °C. Os espectros foram usados para caracterização estrutural da macromolécula e para estimar a proporção entre os diblocos.

3.4.1.4 Titulação de grupos ácidos

A proporção entre os blocos foi avaliada por titulação ácido-base. As titulações foram feitas utilizando o potenciômetro Titrino Plus 848, da Metrohm. Os copolímeros PAA_x-b-PAm_y (20-100 mg) foram solubilizados em água deionizada (15 mL) e adicionou-se solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ suficiente para promover a protonação de todos grupos ácidos do PAA. O volume necessário de NaOH 0,10

mol L⁻¹ para neutralizar o PAA foi assumido como a diferença entre o ponto final da titulação de HCl e PAA.

3.4.2 Sais complexos

3.4.2.1 Espalhamento dinâmico de luz (DLS)

As medidas de DLS foram realizadas no goniômetro compacto da ALV-GmbH (modelo CGS-3, laser He-Ne com emissão em 632,8 nm), a função de correlação temporal - $g^{(2)}(t)$ - foi registrada para os ângulos 30, 50, 70, 90, 110, 130 e 150° que equivalem aos vetores de espalhamento (q) $6,85 \times 10^6$, $11,2 \times 10^6$, $15,2 \times 10^6$, $18,7 \times 10^6$, $21,7 \times 10^6$, $24,0 \times 10^6$ e $25,5 \times 10^6$ m⁻¹, respectivamente.

A função $g^{(2)}t$ é proporcional ao quadrado do campo elétrico e está relacionada com a função de correlação do campo elétrico, $g^{(1)}t$, pela relação mostrada na Equação 2, na qual o termo β é um parâmetro relacionado ao desvio da correlação ideal e à geometria experimental.

A função $g^{(1)}t$ pode assumir a forma de uma função exponencial simples como mostrado na Equação 3 (onde Γ é a frequência de relaxação e está relacionada com o tempo de relaxação, τ , de acordo com a Equação 4), no entanto quando o sistema apresenta polidispersidade, equações mais complexas do que a Equação 3 são necessárias.

$$g^{(2)}t = 1 + \beta |g^{(1)}t|^2 \quad \text{Equação 2}$$

$$g^{(1)}t = \exp(-\Gamma t) \quad \text{Equação 3}$$

$$\Gamma = 1/\tau \quad \text{Equação 4}$$

Sistemas compostos por partículas de distribuição de tamanho não-monomodal ou com polidispersidade alta devem ser estudados por meio de métodos de análise não-lineares. Esse é o caso do uso da operação matemática denominada transformada inversa de Laplace, que resulta na função $g^{(2)}t$ apresentada na Equação 5, onde $A(\tau)$ é uma distribuição de tempos de relaxação e τ é o tempo de relaxação, mencionado anteriormente.

$$g^{(2)}t - 1 = \beta \left[\int A(\tau) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) d\tau \right]^2 \quad \text{Equação 5}$$

O tempo de relaxação foi obtido a partir da função $g^{(2)}t - 1$ utilizando o algoritmo REPES incorporado no software GENDIST (GenR 94 v. 4,0) [46].

O coeficiente de inclinação do gráfico de Γ em função de q^2 para vários ângulos de espalhamento foi usado para determinação do coeficiente de difusão dos agregados D de acordo com a Equação 6, sendo q a magnitude do vetor de espalhamento dada pela Equação 7, onde n_0 é o índice de refração da água e λ é o comprimento de onda do feixe incidente.

A partir do valor de D determinou-se o raio hidrodinâmico (R_H) do agregado em solução pela equação de Stokes-Einstein (Equação 8), onde k_B é a constante de Boltzmann, η é a viscosidade do solvente e T a temperatura em escala absoluta.

$$D = \left(\frac{1}{\Gamma q^2} \right) \quad \text{Equação 6}$$

$$q = (4\pi n_0 / \lambda) \sin(\theta/2) \quad \text{Equação 7}$$

$$R_H = \left(\frac{k_B T}{6\pi\eta D_{app}} \right) \quad \text{Equação 8}$$

Algumas medidas de raio hidrodinâmico foram realizada em Zetasizer Nano-ZS da Malvern Instrumentos Ltd., UK (laser emitindo a 633 nm e radiação espalhada coletada a 173°) acoplado a um sistema de titulação e medida de pH automáticos. As medidas foram realizadas na temperatura 25°C.

3.4.2.2 Espalhamento estático de luz (SLS)

As medidas de SLS foram realizadas no goniômetro compacto da ALV-GmbH (modelo CGS-3, laser He-Ne com emissão em 632,8 nm). As intensidades de espalhamento foram registradas para os ângulos 30, 50, 70, 90, 110, 130 e 150° que equivalem aos vetores de espalhamento (q) $6,85 \times 10^6$, $11,2 \times 10^6$, $15,2 \times 10^6$, $18,7 \times 10^6$, $21,7 \times 10^6$, $24,0 \times 10^6$ e $25,5 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$, respectivamente.

O espalhamento de radiação visível por partículas de tamanho menor do que $\lambda/20$ é equivalente em todas as direções e a intensidade de luz espalhada (I_e) de um número de partículas (N), em volume de espalhamento de concentração (c) é representada pela Equação 9, onde I_0 é a intensidade de luz incidente, n_0 é o índice de refração do meio, dn/dc é o incremento no índice de refração do meio pelo soluto e r a distância entre o detector e o volume de espalhamento [47].

$$I_e = I_0 \frac{4\pi^2 c^2 \left(\frac{dn}{dc}\right)^2 n_0^2 \sin^2 \theta}{N \lambda^4 r^2} \quad \text{Equação 9}$$

A intensidade de espalhamento (I_e) normalmente é expressa em termos da razão de Rayleigh (R_θ) mostrada na Equação 10. Experimentalmente, R_θ é determinado de acordo com a Equação 11, medindo-se a intensidade de luz espalhada pela amostra ($I_{amostra}$), descontando a intensidade de luz espalhada pelo solvente puro ($I_{solvente}$), levando em consideração a intensidade de luz espalhada por um padrão (geralmente tolueno, $I_{tolueno}$) e a razão Rayleigh do solvente padrão ($R_{tolueno}$) [47].

$$R_\theta = \frac{I_e r^2}{I_0} = \frac{4\pi^2 n_0^2 c^2 \left(\frac{dn}{dc}\right)^2 \sin^2 \theta}{N \lambda^4} \quad \text{Equação 10}$$

$$R_\theta = \left(\frac{I_{amostra} - I_{solvente}}{I_{tolueno}} \right) R_{tolueno} \quad \text{Equação 11}$$

Admitindo-se que o número de partículas seja dado pela Equação 12, onde N_a é o número de Avogadro, a Equação 10 pode ser reescrita como mostrado na Equação 13. Isolando todos os termos constantes da Equação 13, obtemos o contraste ótico representado por K na Equação 14 [47].

$$N = \frac{c N_a}{M_w} \quad \text{Equação 12}$$

$$R_\theta = \frac{4\pi^2 n_0^2 c M_w \left(\frac{dn}{dc}\right)^2}{N_a \lambda^4} \quad \text{Equação 13}$$

$$K = \frac{4\pi^2 n_0^2 \left(\frac{dn}{dc}\right)^2}{N_a \lambda^4} \quad \text{Equação 14}$$

A substituição do termo K na Equação 13 resulta na Equação 15, que é usada para determinar o valor de M_w da partícula espalhadora (equação válida para soluções diluídas que contenham partículas com $R_G < \lambda/20$) [47].

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M_w} \quad \text{Equação 15}$$

O espalhamento de radiação para partículas de dimensões maiores do que $\lambda/20$ pode ocorrer a partir de vários centros na mesma partícula, portanto, a intensidade de luz espalhada varia com o ângulo de observação. Para correção desse efeito o fator de espalhamento ou fator forma, definido como $P(\theta)$, é introduzido na Equação 15, resultando na Equação 16. O fator de espalhamento, $P(\theta)$, está relacionado com o raio de giro da partícula e depende da forma da mesma, como, esferas, bastões e novelos aleatórios [47].

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M_w P(\theta)} \quad \text{Equação 16}$$

Diferentes transformações matemáticas de funções de espalhamento de luz podem ser empregadas para determinar M_w e R_G de partículas. Dentre eles estão às usadas nos métodos de Debye (Equação 17), Zimm (Equação 18) e Berry (Equação 19) [48].

Andersson e colaboradores mostraram que o erro na determinação da massa molar de partículas com raios menores do que 50 nm é menor do que 1% e independente do método usado Debye, Zimm ou Berry [48]. Para análise de partículas de raio maior do que 100 nm o método de Berry é recomendado [49].

$$R_\theta/Kc = M_w(1 - (16\pi^2/3\lambda^2)(R_G)^2 \sin^2(\theta/2)) \quad \text{Equação 17}$$

$$Kc/R_\theta = (1/M_w) + (16\pi^2/3\lambda^2)(1/M_w)(R_G)^2 \sin^2(\theta/2) \quad \text{Equação 18}$$

$$\sqrt{Kc/R_\theta} = \sqrt{(1/M_w) + (16\pi^2/3\lambda^2)(1/M_w)(R_G)^2 \sin^2(\theta/2)} \quad \text{Equação 19}$$

Para elaboração de um gráfico de Berry são feitas medidas de espalhamento para várias concentrações da amostra em vários ângulos, do qual, os parâmetros R_G e M_w são extraídos. No entanto, quando apenas uma concentração é medida – desde que a amostra esteja no regime diluído – o R_G pode ser extraído da extrapolação para $\theta \rightarrow 0$. O valor de M_w também pode ser determinado se o valor de (dn/dc) for considerado nos experimentos.

O software do equipamento ALV permite realizar medidas no modo dinâmico e estático simultaneamente, de modo que as medidas de espalhamento estático e dinâmico são realizadas concomitantemente para cada ângulo definido. As medidas foram realizadas em triplicatas.

O software permite aquisição de dados em três diferentes tipos, dentre elas: modo padrão, solvente e solução (amostra). Tolueno foi medido em modo padrão, água deionizada foi medida como solvente e as amostras foram medidas no modo solução. No momento da medida da amostra, a concentração de cada uma foi fornecida ao software, assim como os arquivos contendo as medidas do padrão e do solvente foram carregados. Assim, os dados Kc/R_θ foram gerados pelo equipamento. Esses dados foram tratados no próprio software do ALV (*ALV / Static and dynamic fit and plot*), empregando o gráfico de Berry (Figura 50, apêndice) para a determinação do raio de giro (R_G) dos agregados em solução. A massa molar dos agregados também é fornecida a partir do gráfico de Berry, e apresentam significado físico apenas se a concentração da solução e os valores de incremento do índice de refração com a concentração (dn/dc) são considerados.

Para copolímeros o incremento do índice de refração de copolímeros é uma função linear da composição [50]. Berret e colaboradores mediram os valores de incremento do índice de refração para os copolímeros em bloco PA-b-PAm e observaram que esses valores são uma média ponderal dos valores de dn/dc para os homopolímeros componentes do dibloco, PAm e o PA [8]. Esses valores estimados apresentaram uma diferença menor do que 7% se comparados aos valores experimentais. Portanto, os valores de incremento do índice de refração usados para o sal complexo foram estimados a partir dos valores de

incremento do índice de refração dos componentes constituintes, considerando a percentagem de cada um dos componentes de acordo com a Equação 20. Os valores de incremento do índice de refração usados para o PA [51], PAm [52], C₁₂TA [53] e C₁₆TA [54] foram 0,149; 0,185; 0,153 e 0,1435 mL g⁻¹, respectivamente.

$$\frac{dn}{dc} = \frac{\left[\left(\frac{dn}{dc} \right)_{PA} \cdot (\% \text{ de PA}) \right] + \left[\left(\frac{dn}{dc} \right)_{PAm} \cdot (\% \text{ de PAm}) \right] + \left[\left(\frac{dn}{dc} \right)_{C_{12} \text{ ou } 16TA} \cdot (\% \text{ de } C_{12} \text{ ou } 16TA) \right]}{100}$$

Equação 20

Os valores de incremento do índice de refração estimados para os sais complexos estudados podem ser observados na Tabela 6.

Tabela 6. Valores de dn/dc estimados para os sais complexos estudados.

Sal complexo	dn/dc (mL g ⁻¹)
C ₁₂ TA(PA ₁₀₀ -b-PAm ₉₃)	0,15796
C ₁₂ TA(PA ₁₀₀ -b-PAm ₃₆₆)	0,16727
C ₁₂ TA(PA ₇₀ -b-PAm ₄₂₂)	0,17140
C ₁₂ TA(PA ₇₀ -b-PAm ₈₄₄)	0,17643
C ₁₆ TA(PA ₇₀ -b-PAm ₄₂₂)	0,16663

3.4.2.3 Espalhamento de raios-X a baixos ângulos - SAXS

Medidas de SAXS foram executadas nas linhas de SAXS 1 e 2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS - localizado em Campinas, SP. Misturas aquosas dos sais complexos C₁₂TA(PA₁₀₀-b-PAm₉₃), C₁₂TA(PA₁₀₀-b-PAm₃₆₆), C₁₂TA(PA₇₀-b-PAm₄₂₂), C₁₂TA(PA₇₀-b-PAm₈₄₄), C₁₆TA(PA₄₈-b-PAm₃₄₇) e C₁₆TA(PA₇₀-b-PAm₄₂₂) foram analisadas entre janelas de mica ou fita de Kapton. A distância entre o porta-amostra e o detector variou de 0,5 – 2,5 m, assim como os comprimentos de onda 1,488, 1,550 ou 1,608 Å, dependendo do turno da medida. As medidas foram conduzidas com controle de temperatura (25 °C). A distribuição de intensidade de espalhamento da imagem bidimensional de SAXS foi convertida para unidimensional usando o *software* FIT2D.

Os resultados obtidos por meio de SAXS são expressos como intensidade de espalhamento em função do vetor de espalhamento, q , o qual é dado pela Equação 21, onde λ é o comprimento de onda e 2θ o ângulo entre a onda incidente e a espalhada.

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin 2\theta \quad \text{Equação 21}$$

O vetor q representa uma distância característica da amostra e está relacionado com a distância entre os planos da estrutura, d , de acordo com a Equação 22.

$$q = \frac{2\pi}{d} \quad \text{Equação 22}$$

Para estruturas com ordem a longas distâncias a interferência construtiva é descrita pela Lei de Bragg, de acordo com a equação Equação 23, 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.

$$n\lambda = 2d \sin \theta/2 \quad \text{Equação 23}$$

A estrutura das fases líquido-cristalinas é determinada por meio da posição dos picos de difração. A posição relativa dos picos de difração para algumas estruturas pode ser observada na Tabela 7.

Tabela 7. Posição relativa dos picos de difração

Estrutura	Posição relativa
Cúbica $Pm3n$	$1, \sqrt{2}, \sqrt{4}, \sqrt{5}, \sqrt{6}, \sqrt{8} \dots$
Hexagonal	$1, \sqrt{3}, \sqrt{4}, \sqrt{7}, \sqrt{9}, \sqrt{12} \dots$
Lamelar	$1, \sqrt{4}, \sqrt{9}, \sqrt{16}, \sqrt{25}, \sqrt{36} \dots$

Uma ilustração dessas estruturas pode ser observada na Figura 9. A menor unidade de repetição da estrutura cristalina é denominada cela unitária (a), representada por a_c e a_H para as estruturas cúbica $Pm3n$ (Figura 9 a) e hexagonal (Figura 9 b), respectivamente. Para uma estrutura lamelar (Figura 9 c), a distância entre os planos, d , corresponde à espessura da lamela (d_{hc}) e a camada de água presente entre duas bicamadas.

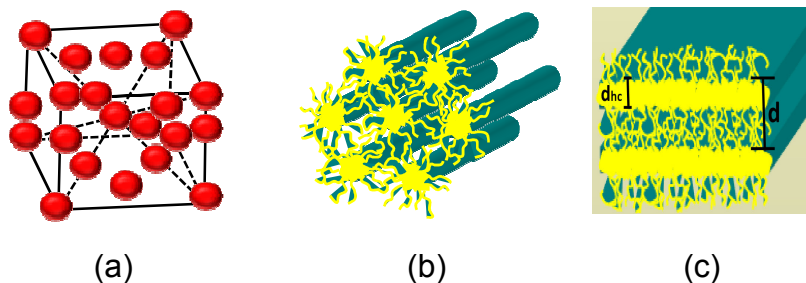


Figura 9. Ilustração de estruturas líquido-cristalinas: (a) cúbica de espaçamento $Pm3n$, (b) hexagonal e (c) lamelar.

O tamanho da cela unitária, a_c , para a estrutura líquido-cristalina cúbica de grupo espacial $Pm3n$ pode ser calculado através da Equação 24. Numa cela unitária os índices de Miller h, k, l são utilizados para descrever o arranjo estrutural em três dimensões. Um gráfico da posição de cada pico em função da raiz quadrada dos índices de Miller fornece uma reta cujo coeficiente de inclinação α_q é proporcional ao tamanho da cela unitária ($\alpha_q = 2\pi/a_c$) [23, 55].

$$q = \frac{2\pi}{a_c} \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)} \quad \text{Equação 24}$$

O parâmetro de cela para a fase hexagonal (a_H) pode ser obtido através da Equação 25.

$$a_H = \frac{2}{\sqrt{3}} d \quad \text{Equação 25}$$

3.4.2.4 Titulação calorimétrica isotérmica - ITC

Os experimentos de titulação calorimétrica isotérmica foram realizados no equipamento VP ITC da MicroCal. O VP ITC é composto por duas celas fixas suportadas em um envoltório adiabático no qual uma cela é a de reação e a outra é a de referência.

A cela de referência foi preenchida com água deionizada e sobre a cela de reação foi colocada a seringa de alta precisão preenchida com o titulante em concentração cerca de 10 vezes superior à concentração do conteúdo da cela de reação. O titulante foi inicialmente adicionado em uma alíquota de 2 mL (descartada do experimento), seguido de 28 adições de 10 μL cada. A agitação do

sistema é feita pela própria seringa injetora cuja velocidade de rotação foi constante em todos os experimentos em 307 rpm.

As diferenças de temperatura entre a cela de reação e a referência são medidas, calibradas para unidades de energia, sendo assim, expressas como diferencial de potência (DP) em $\mu\text{cal s}^{-1}$. Uma vez que o sinal tem unidade de potência, a integração do sinal em função do tempo produz uma medida de energia térmica (ΔH) do sistema. Quando há evolução de calor na cela de reação, há alteração da diferença de potência entre as celas com consequente mudança na linha base. Um processo exotérmico é caracterizado pela mudança para valores negativos, enquanto que, a alteração da linha base para valores positivos indica um processo endotérmico [56, 57].

3.4.2.5 Potencial zeta

As medidas foram realizada em um Zetasizer Nano-ZS da Malvern Instrumentos Ltd., UK (laser emitindo a 633 nm e radiação espalhada coletada a 173°) acoplado a um sistema de titulação e medida de pH automáticos. Medidas foram realizadas na temperatura 25°C .

O potencial zeta foi obtido de medidas de mobilidade eletroforética de acordo com a Equação 26, onde U_E é a mobilidade eletroforética, ϵ é a constante dielétrica, z é o potencial zeta, $f(ka)$ é a função de Henry (na qual foi empregada a aproximação de Smoluchowski) e η é a viscosidade [58].

$$U_E = \frac{2 \epsilon z f(ka)}{3\eta} \quad \text{Equação 26}$$

4. RESULTADOS

Este trabalho está dividido em quatro etapas: i) Caracterização do agente de transferência de cadeia e polímeros; ii) Caracterização de misturas aquosas de sais complexos $C_{12}TA(PA_x-b-PAm_y)$; iii) Caracterização de misturas aquosas de sais complexos $C_{16}TA(PA_x-b-PAm_y)$ e comportamento de fases; iv) coassociação de polieletrólitos de carga oposta e coassociação de polieletrólitos e nanopartículas.

4.1 Caracterização do agente de transferência de cadeia e polímeros

4.1.1 Agente de transferência de cadeia

O cromatograma e o espectro de massas obtidos por CG/MS do composto S-(2-etilpropionato) O-etil xantato (ATC) estão apresentados nas Figura 10 (a) e (b), respectivamente. O indício de pureza pode ser verificado pela presença de apenas um sinal no cromatograma, o qual apresentou o tempo de retenção 11,95 minutos. Já a obtenção do composto S-(2-etilpropionato) O-etil xantato pode ser comprovada pelos fragmentos verificados no espectro de massas. Esse apresentou o sinal do íon molecular com a razão massa carga, m/z , 208 e dentre outros fragmentos, o de m/z 177 que corresponde à decomposição do íon molecular com a perda do radical $O-CH_3$.

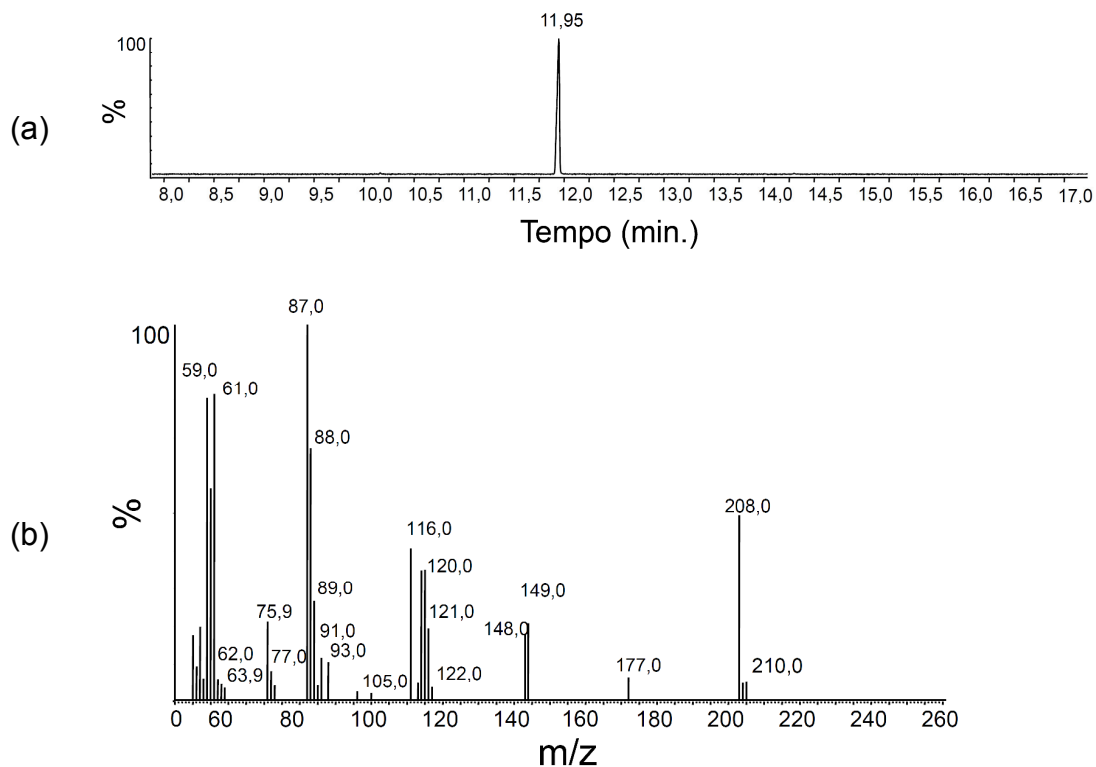


Figura 10. (a) Cromatograma e (b) espectro de massas do ATC.

A Figura 11 mostra o espectro de RMN H^1 do composto do S-(2-etilpropionato) O-etil xantato. Foram observados os seguintes sinais: o multiplete de deslocamento químico 4,63 ppm do grupo $C(S)OCH_2$; o multiplete em 4,38 ppm, correspondente ao grupo CH; o singlete em 3,76 ppm, atribuído ao grupo OCH_3 ; o duplete em 1,58 ppm correspondente ao grupo CH_3 e o triplete em 1,42, referente ao grupo CH_3 .

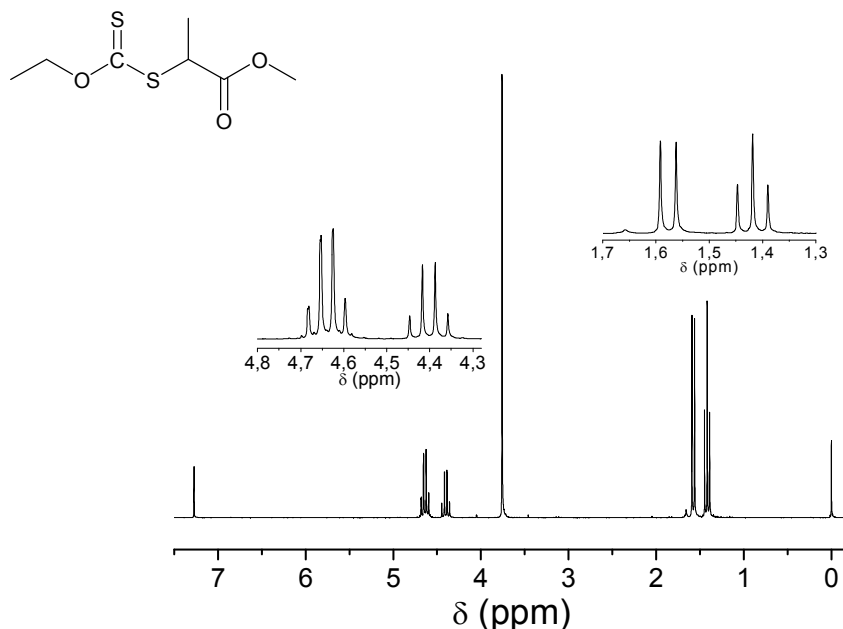


Figura 11. Espectro de RMN H^1 do S-(2-etilpropionato) O-etil xantato. Em destaque está representada a estrutura da molécula ($CDCl_3$, 250 MHz).

4.1.2 Caracterização dos polímeros

O cromatograma de permeação em gel obtido para os homopolímeros (macro-PAA) estão apresentados na Figura 12 (a). O principal sinal obtido no cromatograma do macro-PAA₄₈, apresentou o volume de retenção de 28,7 mL que equivale a $M_n = 2.900$ e $M_w = 3.500 \text{ g mol}^{-1}$. Já no cromatograma do macro-PAA₁₀₀ o principal sinal apresentou tempo de retenção de 28,1 mL referente à $M_n = 4.600$ e $M_w = 7.200 \text{ g mol}^{-1}$. O segundo pico no cromatograma dos macro-iniciadores macro-PAA₄₈ e macro-PAA₁₀₀ apresentaram os volumes de retenção de 30,7 mL ($M_n = 584$ e $M_w = 635 \text{ g mol}^{-1}$) e 30,9 mL ($M_n = 539$ e $M_w = 567 \text{ g mol}^{-1}$). Considerando o valor de M_w , essas massas molares equivalem a 9 e 8 repetições de AA, respectivamente.

Os sinais em volume de retenção de 30,7 e 30,9 mL nos cromatogramas do macro-PAA₄₈ e macro-PAA₁₀₀ mostram que houve maior formação de cadeias pequenas no macro-PAA₄₈. Provavelmente essas cadeias de massas molares menores se tratam de cadeias terminadas, ou seja, inativas ao crescimento. Para

o macro-PAA₄₈, essas cadeias terminadas foram geradas em maior quantidade e por isso a cadeia dormente, funcionalizada com o xantato, apresentou menor tamanho ($M_n = 2.900 \text{ g mol}^{-1}$) em comparação ao macro-PAA₁₀₀ ($M_n = 4.600 \text{ g mol}^{-1}$).

Nas homopolimerizações, a quantidade de monômeros foi definida com base na preparação de uma cadeia de aproximadamente $M_n 3.000 \text{ g mol}^{-1}$. No entanto, o valor de massa molar obtido experimentalmente varia de acordo com as características da reação, solvente, concentração, tempo de reação, qualidade do agente de transferência em relação ao monômero empregado, presença de oxigênio e quantidade de iniciador. Esses fatores podem acelerar ou retardar a cinética da reação, assim como, favorecer a formação de cadeias terminadas, ou seja, cadeias sem o terminal funcionalizado pelo xantato.

O cromatograma de permeação em gel obtido para os copolímeros em bloco (PAA_x-b-PAm_y) estão apresentados na Figura 12 (b). Os cromatogramas apresentaram apenas um perfil monomodal, o que sugere que as cadeias de menor M_w de PAA foram efetivamente removidas durante o processo de purificação dos copolímeros. Os volumes de retenção foram 27,61; 27,20 e 27,16 mL para os copolímeros PAA₁₀₀-b-PAm₉₃, PAA₄₈-b-PAm₃₄₇ e PAA₁₀₀-b-PAm₃₆₆ respectivamente. Esses valores equivalem a $M_w = 13.900$, 28.200 e 33.300 g mol^{-1} .

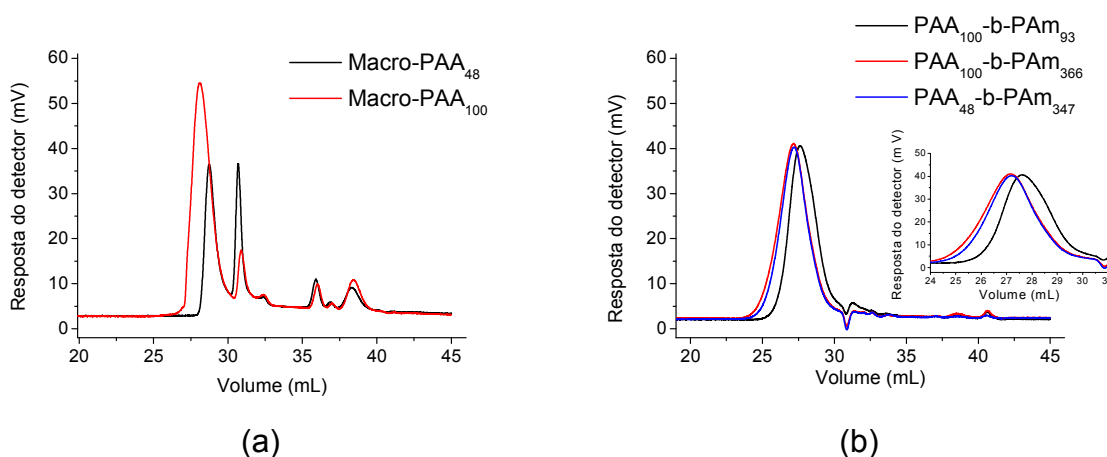


Figura 12. (a) Cromatogramas de permeação em gel obtidos para os homopolímeros (macro-PAA) e (b) copolímeros (PAA_x-b-PAm_y).

As massas molares e a polidispersidade (M_w/M_n) dos macro-PAA e copolímeros PAA_x-b-PAm_y estão mostrados na Tabela 8.

Tabela 8. Tabela de massas molares e polidispersões dos homopolímeros e copolímeros

	M_w (g mol ⁻¹)	M_w/M_n	Referência
macro-PAA ₄₈	3.500	1,2	Este trabalho.
macro-PAA ₁₀₀	7.200	1,6	Este trabalho.
PAA ₁₀₀ -b-PAm ₉₃	13.800	2,4	Este trabalho.
PAA ₄₈ -b-PAm ₃₄₇	28.200	2,9	Este trabalho.
PAA ₁₀₀ -b-PAm ₃₆₆	33.200	3,2	Este trabalho.
PAA ₇₀ -b-PAm ₄₂₂	35.000	-	[7, 8, 33] *
PAA ₇₀ -b-PAm ₈₄₄	65.000	-	[8] *

* A massa molar do homopolieletrólito PAA foi considerada 5.000 g mol⁻¹.

Os espectros de RMN ¹H obtidos para os homopolímeros macro-PAA₄₈ e macro-PAA₁₀₀ estão apresentados na Figura 13 (a). Ambos apresentaram sinais em 2,54; 2,07; 1,90 e 1,76 ppm que foram atribuídos aos hidrogênios numerados na Figura 13 (b) como 1, 2, 3 e 4, respectivamente. Esses hidrogênios em diferentes ambientes químicos são gerados quando os monômeros se interligam pelas duas extremidades da dupla ligação. As combinações possíveis para a entrada dos monômeros AA geram as estruturas mostradas na Figura 13 (b). A integração dos sinais do espectro de RMN ¹H resultou na proporção 2 : 1 : 2 : 1, respectivamente para os sinais 1, 2, 3 e 4. Essa proporção foi equivalente para ambos os espectros, o do macro-PAA₄₈ e o do macro-PAA₁₀₀.

Apesar da análise mostrada é difícil uma conclusão sobre qual das estruturas mostradas na Figura 13 (b) é aquela preferencial, pois não se descarta a possibilidade de ocorrer trocas entre os hidrogênios das carboxilas e o deutério do solvente (D₂O), o que poderia provocar o aparecimento de novos picos e afetar os valores das integrais. Assim, seriam necessárias análises posteriores, possivelmente utilizando outro solvente como o dimetil-sulfóxido deuterado

(DMSO-d₆), onde a questão da troca seria evitada, uma vez que este é um solvente aprótico. Estas análises estão fora dos objetivos deste trabalho.

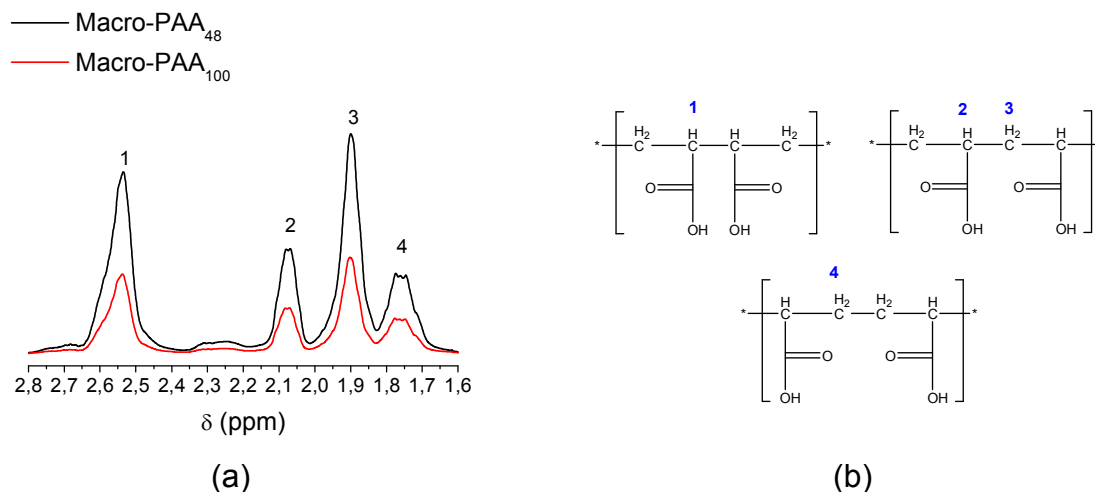


Figura 13. (a) Espectros de RMN ^1H dos homopolímeros e (b) diferentes estruturas assumidas pelo bloco poli(ácido acrílico) em relação à face de entrada de monômeros AA.

Os espectros de RMN ^1H obtidos para os polímeros $\text{PAA}_{48}\text{-}b\text{-PAm}_{347}$ e macro- PAA_{48} estão apresentados na Figura 14 (a) e os espectros dos polímeros $\text{PAA}_{100}\text{-}b\text{-PAm}_{93}$, $\text{PAA}_{100}\text{-}b\text{-PAm}_{366}$ e macro- PAA_{100} estão apresentados na Figura 14 (b). Os sinais numerados como 1, 2, 3 e 4 são referentes aos hidrogênios do poli (ácido acrílico) que já foram descritos anteriormente e aparecem também nos espectros dos copolímeros uma vez que o copolímero é gerado a partir da macro-PAA. Nos copolímeros esses sinais aparecem ligeiramente deslocados ou superpostos a outros sinais (caso do sinal 4). Os diferentes sinais que aparecem nos espectros dos copolímeros $\text{PAA}_x\text{-}b\text{-PAm}_y$, enumerados como 5, 6, 7 e 8 nos respectivos deslocamentos químicos 2,46, 2,34, 1,79 e 1,63 ppm são referentes aos deslocamentos dos hidrogênios presentes no bloco poli (acrilamida). Também foi observada a possibilidade de mais de uma configuração na cadeia polimérica do bloco poli (acrilamida) - equivalente ao mostrado para as cadeias do macro-PAA, sendo que as estruturas responsáveis pelos sinais nesses deslocamentos químicos estão apresentadas na Figura 15. Uma vez mais a questão da troca dos

hidrogênios das carboxilas pelo deutério é relevante e aqui dificulta a escolha de uma estrutura particular.

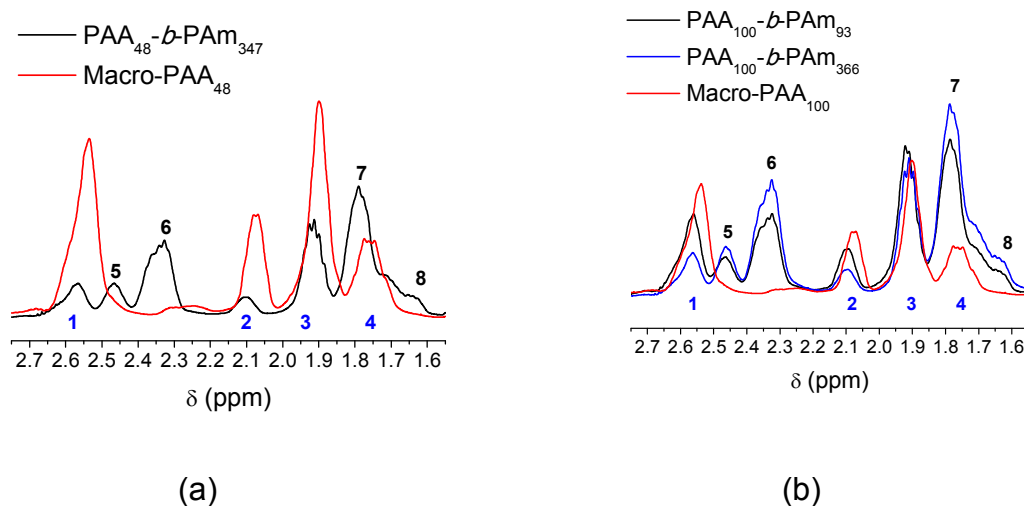


Figura 14. Espectros de RMN ^1H obtidos para os copolímeros ($\text{PAA}_x\text{-}b\text{-PAM}_y$) preparados via mecanismo RAFT.

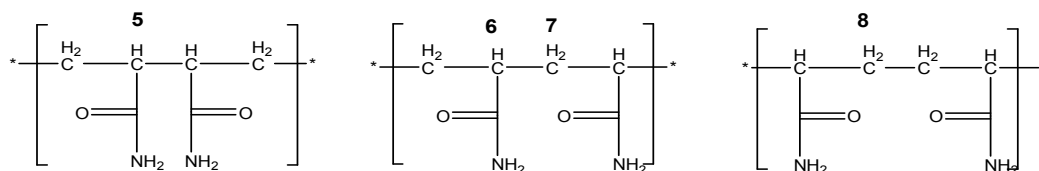


Figura 15. Diferentes estruturas assumidas pelo bloco poli(acrilamida) em relação à face de entrada de monômeros Am.

A mesma proporção entre os sinais 1 e 2 foi mantida nos copolímero $\text{PAA}_{48}\text{-}b\text{-PAM}_{347}$, $\text{PAA}_{100}\text{-}b\text{-PAM}_{93}$ e $\text{PAA}_{100}\text{-}b\text{-PAM}_{366}$ (Figura 14), em relação aos homopolímeros de partida uma vez que foram usados os macro-PAA para o crescimento do segundo bloco poli(acrilamida). Outra proporção entre sinais pode ser mostrada, por exemplo, proporção entre os sinais 5 e 6 para ambos os espectros dos copolímeros $\text{PAA}_{48}\text{-}b\text{-PAM}_{347}$, $\text{PAA}_{100}\text{-}b\text{-PAM}_{93}$ e $\text{PAA}_{100}\text{-}b\text{-PAM}_{366}$. A proporção entre esses sinais foi de 1:3 em todos os espectros. Esses resultados mostram que as condições de reação podem interferir na ordem de adição dos monômeros.

Os sinais do espectro de RMN ^1H foram usados para estimar a proporção entre os blocos PAA e PAm dos diblocos $\text{PAA}_x\text{-}b\text{-PAm}_y$. Nesse sentido os sinais dos hidrogênios 1 e 2 dos grupos C-H do poli(ácido acrílico) e dos hidrogênios 5 e 6 dos grupos C-H do poli(acrilamida) foram integrados e a proporção entre os diblocos, PAA: PAm, foi 1:2 para $\text{PAA}_{48}\text{-}b\text{-PAm}_{347}$, 1:1 para o $\text{PAA}_{100}\text{-}b\text{-PAm}_{93}$ e 1:3 para o $\text{PAA}_{100}\text{-}b\text{-PAm}_{366}$.

Para determinar a proporção dos blocos nos copolímeros $\text{PAA}_{48}\text{-}b\text{-PAm}_{347}$, $\text{PAA}_{100}\text{-}b\text{-PAm}_{93}$ e $\text{PAA}_{100}\text{-}b\text{-PAm}_{366}$ foi utilizada a técnica de titulação. As proporções entre os blocos PAA e PAm estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Composição dos blocos PAA e PAm presente nos copolímeros.

Nome	% PAA
$\text{PAA}_{100}\text{-}b\text{-PAm}_{93}$	36
$\text{PAA}_{48}\text{-}b\text{-PAm}_{347}$	20
$\text{PAA}_{100}\text{-}b\text{-PAm}_{366}$	17

4.2 Caracterização de misturas aquosas de sais complexos $C_{12}TA(PA_x-b-PAm_y)$

O copolímero em bloco poli(ácido acrílico)-*b*-poli(acrilamida) possui grupos carboxílicos no bloco PAA, o que possibilitou a preparação de sais complexos a partir de uma reação ácido-base do copolímero com os surfatantes alquiltrimetilamônio na forma de hidróxido. Estes complexos foram usados para ampliar a compreensão dos sistemas formados por meio da complexação eletrostática entre copolímeros em bloco e surfatantes de carga oposta. Questões sobre a influência do protocolo de preparação, estabilidade cinética e termodinâmica e excesso de carga nos agregados serão levantadas nesse tópico.

4.2.1 Agregados núcleo-casca dos sais complexos $C_{12}TA(PA_x-b-PAm_y)$ em água

Misturas aquosas dos sais complexos $C_{12}TA(PA_{100}-b-PAm_{93})$, $C_{12}TA(PA_{100}-b-PAm_{366})$, $C_{12}TA(PA_{70}-b-PAm_{422})$ e $C_{12}TA(PA_{70}-b-PAm_{844})$ foram avaliadas por DLS para determinar o coeficiente de difusão e consequente obter o raio hidrodinâmico (R_H) e por SLS para determinar o raio de giro (R_G) e massa molar (M_w) dos agregados em solução.

As funções de correlação $g^{(2)}(t)$ da intensidade de luz espalhada, em função do tempo de decaimento para vários vetores de espalhamento, obtidas para as misturas aquosas diluídas desses sais complexos estão apresentadas na Figura 47 (apêndice). Essas curvas exponenciais foram analisadas pelo algoritmo REPES no software GENDIST [46] que forneceu os valores das distribuições de tempo de relaxação, τ , e a abundância relativa de cada distribuição.

As distribuições de tempo de relaxação mostradas na Figura 48 (apêndice) apresentaram comportamento monomodal para as medidas realizadas em todos os ângulos (ou vetores de espalhamento), exceto para a medida feita a 150° (que equivale ao vetor de espalhamento $25,5 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$) da mistura aquosa do sal complexo $C_{12}TA(PA_{100}-b-PAm_{93})$ (Figura 48 (a) - apêndice). Da região linear do gráfico de $1/\tau$ (Γ) em função de q^2 (Figura 49 - apêndice) foi determinado o coeficiente de difusão (D) dos agregados. O R_H dos agregados em solução foi

determinado a partir da equação de Stokes-Einstein por meio do coeficiente de difusão (D). Ambos os resultados, R_H e D , podem ser observados na Tabela 10. Os valores de R_H dos agregados foram diferentes para os quatro sais complexos em análise, $C_{12}TA(PA_{100}-b-PAm_{93})$, $C_{12}TA(PA_{100}-b-PAm_{366})$, $C_{12}TA(PA_{70}-b-PAm_{422})$ e $C_{12}TA(PA_{70}-b-PAm_{844})$, variam de 99 até 302 nm. Uma correlação direta entre R_H e tamanho do bloco acrilamida pode ser feita, uma vez que o R_H apresentou valores que foram inverso ao tamanho do bloco acrilamida (Tabela 10).

É importante ressaltar que todos os sais complexos em discussão nesse capítulo foram preparados pelo mesmo surfatante ($C_{12}TA^+$) e o tamanho da cadeia de poli(ácido acrílico) em todos os copolímeros também será considerado semelhante.

Svensson e colaboradores [55] estudaram sais complexos de poli(acrilato de alquiltrimetilamônio) e avaliaram o efeito do tamanho da cadeia alquila do surfatante e o tamanho da cadeia de PAA na sequência de fases desses sais complexos em água. No total foram estudados dez sistemas diferentes de sais complexos, compostos pela combinação dos surfatantes de alquiltrimetilamônio (C_6 , C_8 , C_{10} , C_{12} e C_{16}) e dois PAA, com 30 e 60000 unidades de AA. Pouca diferença no comportamento de fases foi verificada com a variação da cadeia de PAA e, por isso, consideraremos que o efeito da variação de 30 unidades entre a cadeia polimérica macro- PA_{100} e macro- PAA_{70} é insignificante. A partir dessas considerações a fonte variável no sistema foi considerada apenas a cadeia de PAm.

Com intuito de estabelecer o comportamento desses agregados em função do tamanho do bloco neutro, medidas de espalhamento de luz estático (SLS) foram realizadas. A partir dos gráficos de Berry (Figura 50 - apêndice) foram calculados os valores de R_G e M_w que estão mostrados na Tabela 10. Os valores de R_G variaram de 71 até 247 nm e apresentaram o mesmo comportamento apresentado pelo valor do R_H em função do tamanho do bloco neutro poli(acrilamida). Já os valores de M_w variam de $9,23 \times 10^5$ até $7,25 \times 10^8$, g mol⁻¹ diminuindo com o aumento do bloco neutro da poli(acrilamida).

A partir dos valores de R_G e R_H é calculado o parâmetro adimensional ρ , de acordo com a Equação 27.

$$\rho = R_G/R_H \quad \text{Equação 27}$$

O parâmetro ρ é um indicativo do tipo de arquitetura que uma partícula assume em solução. Com relação aos tipos de arquitetura, modelos aleatórios monodispersos em condição teta e em bom solvente apresentam $\rho = 1,504$ e $1,78$, respectivamente. Para as esferas ocas e rígidas homogêneas, os valores são $\rho = 1,0$ e $0,774$, respectivamente. Já para os microgéis os valores variam de $0,3$ - $0,5$ [59].

Os valores obtidos para razão R_G/R_H para os sais complexos $C_{12}TA(PA_{100}-b-PAm_{93})$, $C_{12}TA(PA_{100}-b-PAm_{366})$, $C_{12}TA(PA_{70}-b-PAm_{422})$ e $C_{12}TA(PA_{70}-b-PAm_{844})$ estão apresentados na Tabela 10. Esses valores variam de $0,66$ até $0,82$. De acordo com o que foi citado acima, esses valores sugerem que os agregados dos sais complexos $C_{12}TA(PA_x-b-PAm_y)$ assumem arquitetura de aproximadamente de uma esfera rígida e homogênea.

A partir da massa molar dos agregados foi possível estimar o número de micelas no núcleo dos agregados com base nas seguintes considerações:

- 1) A massa molar (MM_{SC}) do sal complexo $C_zTA(PA_x-b-PAm_y)$, é representada pela Equação 28.

$$MM_{SC} = (MM_A * n_x) + (MM_{Am} * n_y) + (MM_{CzTA} * n_x) \quad \text{Equação 28}$$

- 2) O número de unidades de sal complexo por agregado foi estimado pela razão entre M_w e a MM_{SC} da Equação 28.
- 3) O número de agregação de uma micela de $C_{12}TA^+$ no núcleo do agregado é assumido como igual ao número de agregação apresentado por uma micela de $C_{12}TABr$ em solução aquosa na cmc, cujo valor é 73 [60].
- 4) O número de mols de surfatante por cadeia de copolímero é equivalente ao número de acrilato (x) da cadeia polimérica (PA).

Os valores estimados para o número de micelas no núcleo dos agregados (n) estão apresentados na Tabela 10. Esses valores variam na faixa 11 - 27198

micelas por núcleo e da mesma forma que observado para os valores de M_w , o número de micelas no núcleo dos agregados diminui com o aumento do bloco neutro de poli(acrilamida).

A partir do número de micelas no núcleo estimou-se o raio do núcleo (R_N), com base nas seguintes suposições:

- 1) O volume total (V_t) ocupado pelas micelas de $C_{12}TA$ no núcleo dos agregados é o número total de micelas (n) multiplicado pelo volume ocupado por cada uma. Uma micela de $C_{12}TABr$ no núcleo de agregados núcleo-casca possui raio, R_m , de 2 nm [8]. Considerando ainda o espaço entre as micelas de uma cela cúbica $Pm3n$ cujo fator de empacotamento, f_e , é 0,52437 [8], o V_t é dado pela Equação 29.

$$V_t = n \times \left[\frac{4\pi R_m^3}{3} + \left[\left(\frac{4\pi R_m^3}{3} \right) - \left(f_e \times \frac{4\pi R_m^3}{3} \right) \right] \right] \quad \text{Equação 29}$$

- 2) O raio do núcleo, R_N , então é calculado por meio do volume total do núcleo (V_t) de acordo com a Equação 30.

$$R_N = \sqrt[3]{\frac{V_t \times 3}{4\pi}} \quad \text{Equação 30}$$

Os valores estimados de raio do núcleo, R_N , estão apresentados na Tabela 10. Esses valores variaram na faixa 5-69 nm e seguiram o mesmo comportamento observado para os valores de M_w e o número de micelas no núcleo dos agregados (n). Desta forma, supõe-se que o tamanho do núcleo do agregado é influenciado pelo tamanho do bloco neutro do copolímero.

Tabela 10. Características dos sais complexos obtidas por SLS, DLS e algumas estimativas.

Sal complexo	D (m ² s ⁻¹)	R _H (nm)	R _G (nm)	M _w (g mol ⁻¹)	R _G /R _H	n	R _N (nm)
C ₁₂ TA(PA ₁₀₀ - <i>b</i> -PAm ₉₃)	8,1x10 ⁻¹³	302	247	7,25x10 ⁸	0,82	27198	69
C ₁₂ TA(PA ₁₀₀ - <i>b</i> -PAm ₃₆₆)	1,8x10 ⁻¹²	139	95	8,16x10 ⁷	0,68	2010	29
C ₁₂ TA(PA ₇₀ - <i>b</i> -PAm ₄₂₂)	2,5x10 ⁻¹²	99	71	3,64x10 ⁷	0,72	687	20
C ₁₂ TA(PA ₇₀ - <i>b</i> -PAm ₈₄₄)	1,9x10 ⁻¹²	128	84	9,23x10 ⁵	0,66	11	5

Os agregados núcleo-casca formados pelo copolímero PA₇₀-*b*-PAm₄₂₂ e o surfatante C₁₂TABr foram estudados na presença dos contra-íons por Berret e colaboradores [7, 9, 34]. As misturas equimolares de surfatante e polímero (em carga), na concentração 0,1% m/m, formaram agregados esféricos, com raio hidrodinâmico 37 nm e núcleo com raio 12,4 ±2 nm, composto por aproximadamente 120 ±5 micelas.

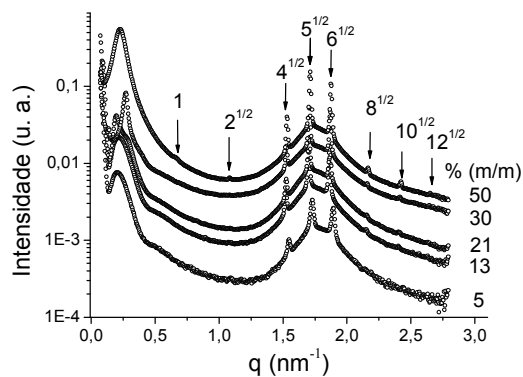
Resultados obtidos para o sal complexo C₁₂TA(PA₇₀-*b*-PAm₄₂₂) indicam que os agregados também são esféricos. No entanto, apresentam valores de R_H = 99 nm, R_N = 20 nm e n = 687, que são maiores do que os obtidos na literatura para a mistura direta na presença de contra-íons.

Misturas aquosas dos sais complexos C₁₂TA(PA₁₀₀-*b*-PAm₉₃), C₁₂TA(PA₁₀₀-*b*-PAm₃₆₆), C₁₂TA(PA₇₀-*b*-PAm₄₂₂) e C₁₂TA(PA₇₀-*b*-PAm₈₄₄) foram analisadas por SAXS para avaliar a estrutura interna do núcleo dos agregados. Esses resultados estão apresentados na Figura 16.

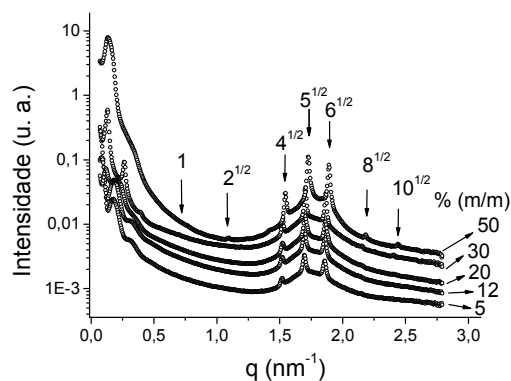
As curvas apresentadas nas Figura 16 (a-c) apresentaram três picos largos na faixa de vetor de espalhamento 1,5 - 2,0 nm⁻¹. Esse resultado indica a existência de micelas organizadas no núcleo dos agregados núcleo-casca. As curvas apresentadas na Figura 16 (d) para o sal complexo C₁₂TA(PA₇₀-*b*-PAm₈₄₄) não apresentaram picos de difração para as curvas de SAXS das misturas na faixa de concentração 5-40% em massa. Esses resultados indicam que o tamanho do bloco neutro, afeta a cristalização das micelas no núcleo. Já a curva para a amostra com 60% de sal complexo apresentou picos de difração semelhantes aos

mostrados para os demais sais complexos. Uma cadeia neutra grande no copolímero impede a formação de núcleos cristalinos.

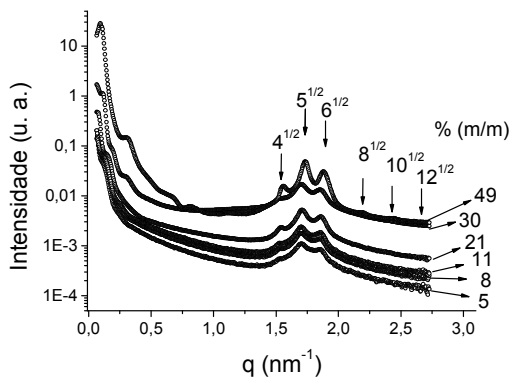
Curvas de SANS e SAXS relatadas em estudos anteriores [7, 8, 9] para os sistemas compostos pelo copolímero PA₇₀-*b*-PAm₄₂₂ e pelo surfatante C₁₂TABr utilizando a metodologia de mistura direta dos componentes, na presença de contraíons brometo/sódio e na condição estequiométrica de carga, $Z = 1$, indicam que os núcleos dos agregados núcleo-casca são amorfos. Isso foi concluído pela presença de um pico largo no vetor de onda $1,6 \text{ nm}^{-1}$, que está associado a uma distância de correlação (d) de 4 nm.



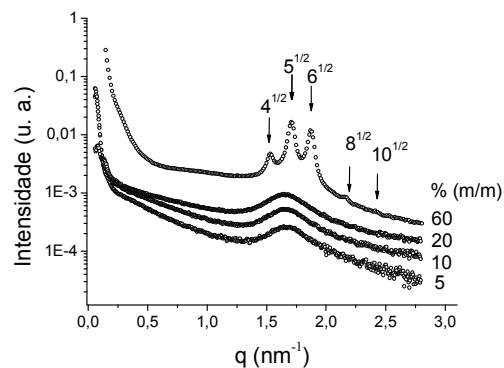
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 16. Curvas de SAXS para diferentes concentrações dos sais complexos em água: (a) C₁₂TA(PA₁₀₀-*b*-PAm₉₃); (b) C₁₂TA(PA₁₀₀-*b*-PAm₃₆₆); (c) C₁₂TA(PA₇₀-*b*-PAm₄₂₂) e (d) C₁₂TA(PA₇₀-*b*-PAm₈₄₄).

A indexação das posições de intensidade máxima dos picos de difração apresentados na Figura 16 mostra que os mesmos são provenientes de estruturas cúbicas de grupo espacial $Pm3n$, Figura 9 (b), uma vez que as posições relativas foram $4^{1/2}$, $5^{1/2}$ e $6^{1/2}$.

O tamanho da cela unitária, a_C , calculado a partir da Equação 24 para as estruturas cúbicas de espaçamento $Pm3n$ estão apresentadas na Tabela 18 (apêndice), apresentando valores na ordem de 8,2 nm.

Svensson e colaboradores estudaram os sais complexos $C_{12}TAPA_{30}$ e $C_{12}TAPA_{6000}$ [55]. As estruturas cúbicas de espaçamento $Pm3n$ apresentaram valores de cela unitária de 8,3 e 8,4 nm, respectivamente. Isso é um indício que as micelas no núcleo dos agregados estão em condições estruturais equivalentes as micelas de sais complexos formados apenas pelo poli(acrilato) e surfatante, $C_{12}TAPA_{30}$ e $C_{12}TAPA_{6000}$.

O parâmetro de empacotamento crítico, cpp , mostrado na Equação 1 (introdução) é geralmente usado para explicar as estruturas formadas pela associação de moléculas anfifílicas e esse conceito é amplamente empregado em sistemas de surfatantes. O conceito de cpp , também vem se expandindo para explicar as estruturas formadas em sistemas mais complexos, por exemplo, o cpp foi empregado para explicar a transição de fase, de esférica para micela gigante, em nanoestruturas poliméricas constituídas pelo polímero poli (ácido acrílico) e pelo copolímero em bloco poli(N-metil-2-vinilpiridina)-*b*-poli(óxido etileno) [61]. Este caso exemplifica o uso de cpp em sistemas mais complexos e, desta forma, nos basearemos nesse parâmetro para explicar a formação dos agregados núcleo-casca dos sais complexos $C_{12}TA(PA_x-b-PAm_y)$ em questão.

A Figura 17 apresenta um esquema ilustrativo que representa o parâmetro de empacotamento crítico das unidades de sal complexo $C_{12}TA(PA_x-b-PAm_y)$. A estrutura mostrada na Figura 17 (a) representa a unidade básica do sal complexo $C_{12}TA(PA_{70}-b-PAm_{844})$, o qual é formado pelo copolímero de maior cadeia neutra e a abertura do cone truncado é maior. Portanto há formação de micela normal, uma vez que a espécie surfatante recoberta com o poli(acrilato) é a parte hidrofóbica e a cadeia de poli(acrilamida) é a parte hidrofílica do sal complexo e ambos estão

em meio aquoso. Essa unidade básica forma agregados de alta curvatura e isso não permite que o núcleo dos agregados núcleo-casca contenha muitas unidades fundamentais desse sal complexo. De acordo com a Tabela 10, o núcleo do agregado desse sal complexo comporta 11 micelas, o que é claramente insuficiente para representar um domínio líquido cristalino de estrutura $Pm3n$. A estrutura mostrada na Figura 17 (b) representa a unidade básica do sal complexo $C_{12}TA(PA_{70}-b-PAm_{422})$. Nesse caso o tamanho do bloco neutro da acrilamida é inferior ao do sal complexo discutido anteriormente, isso permite a formação de agregados de menores curvaturas e possibilita formar núcleos com maior número de micelas. Para agregados desse sal complexo, foi mostrado que o núcleo é formado por aproximadamente 687 micelas empacotadas em arranjo cúbico de espaçamento $Pm3n$. A estrutura mostrada na Figura 17 (c) ilustra a abertura de um cone truncado formado para o sal complexo $C_{12}TA(PA_{100}-b-PAm_{366})$. Nesse caso, há maior redução da curvatura do agregado formado e mais micelas são suportadas pelo núcleo, 2010 micelas no arranjo cúbico de espaçamento $Pm3n$ foram estimadas. A Figura 17 (d) mostra a abertura de um cone truncado para a unidade representativa do sal complexo $C_{12}TA(PA_{100}-b-PAm_{93})$. Dentro os sais complexos mostrados na Figura 17, é o que apresenta o cone truncado de menor abertura, o que justifica o maior número de micelas na composição do núcleo desses agregados.

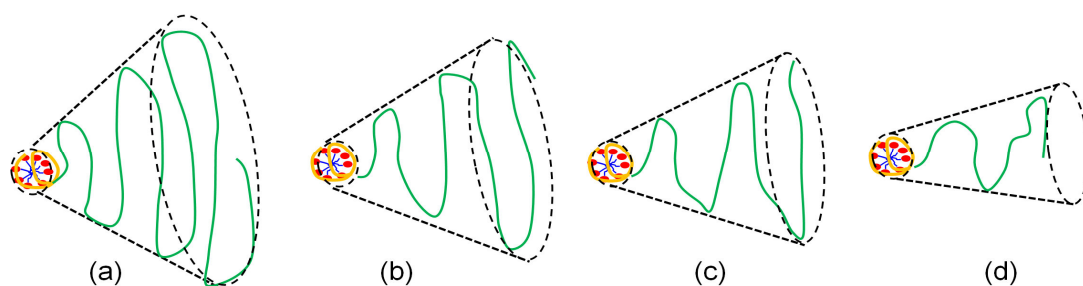


Figura 17. Esquema ilustrativo da variação da abertura de cones truncados para os sais complexos: $C_{12}TA(PA_{70}-b-PAm_{844})$ (a); $C_{12}TA(PA_{70}-b-PAm_{422})$ (b); $C_{12}TA(PA_{100}-b-PAm_{366})$ (c) e $C_{12}TA(PA_{100}-b-PAm_{93})$.

A partir de uma análise da largura dos picos de difração, o tamanho médio do cristalito de uma estrutura pode ser determinado através da largura a meia

altura do pico de difração (Δq_{FWHM}) pelo uso da equação de Scherrer, que em concentração alta pode ser expressa de acordo com a Equação 31 [10, 62].

$$\xi_x = k \frac{2\pi}{[\Delta q_{FWHM} - \Delta q_{Res}]} \quad \text{Equação 31}$$

Na Equação 31, a constante de Scherrer, k , é uma constante da ordem da unidade, adimensional e está relacionada com a forma do cristalito (foi empregado $k \sim 0,9$). Já o Δq_{Res} é uma medida da resolução instrumental e para a linha de SAXS usada (SAXS 1, LNLS) $\Delta q_{Res}/q = 1\%$ (considerou-se $q = 1,5 \text{ nm}^{-1}$).

A largura a meia altura foi determinada através de uma rotina criada no programa Matlab. Essa rotina foi desenvolvida para separar os sinais de difração das estruturas cúbica $Pm3n$, $\sqrt{4}$, $\sqrt{5}$ e $\sqrt{6}$ mostrados na Figura 16, que estão superpostos a uma gaussiana larga, que pode estar associada ao fator estrutura das micelas no núcleo. O algoritmo do Matlab gera um modelo matemático que descreve o somatório de quatro funções gaussianas e uma reta que foi empregada para efeitos de correção de linha base. Essa rotina pode ser observada nos apêndices (Apêndice 1) assim como os resultados dos ajustes. Os valores de Δq_{FWHM} obtidos por esse método de deconvolução foi usado na equação de Scherrer (Equação 31) para determinar a dimensão do cristalito.

Alguns resultados de ξ_x estão na Tabela 11 e os ajustes estão apresentados nas figuras no apêndice (Figura 44, Figura 45 e Figura 46).

Tabela 11. Tamanho do cristalito (ξ_x) para misturas aquosas de sais complexos

Sal complexo	Análise/Concentração	ξ_x (nm)	
		5%	10%
$C_{12}TA(PA_{70}\text{-b-PAm}_{422})$	2 dias após preparo	95	96
$C_{12}TA(PA_{100}\text{-b-PAm}_{366})$	2 dias após preparo	145	161
$C_{12}TA(PA_{100}\text{-b-PAm}_{93})$	2 dias após preparo	159	159

Os valores obtidos para o tamanho do cristalito foram 95 e 96 nm para as misturas aquosas do sal complexo $C_{12}TA(PA_{70}\text{-b-PAm}_{422})$ nas concentrações 5 e

10%, respectivamente. Esses tamanhos foram 145 e 161 nm para as misturas aquosas do sal complexo $C_{12}TA(PA_{100}-b-PAm_{366})$ nas concentrações 5 e 10%, respectivamente e 159 nm para as misturas aquosas de $C_{12}TA(PA_{100}-b-PAm_{93})$ nas concentrações 5 e 10%.

Esses valores apresentaram o mesmo comportamento verificado para o raio do núcleo (resultados mostrados na Tabela 10), e reforçam o uso do cpp para justificar a estrutura do agregado formado. O erro gerado pela fórmula de Scherrer está na faixa 20-30%. Considerando essa margem de variação, os valores do raio do cristalito medidos são próximos aos estimados para o raio do núcleo por medidas de espalhamento. Esses dados sugerem que o tamanho do bloco neutro também interfere no grau de cristalização dos núcleos.

4.2.2 Comparação das dispersões preparadas por diferentes protocolos

A Figura 18 apresenta os valores de raio hidrodinâmico para as misturas do sal complexo $C_{12}TA(PA_{70}-b-PAm_{422})$ a 1% (m/m) (a) preparadas por diluição e (b) dispersas em diferentes velocidades de agitação em equipamento de dispersão Ultra-Turrax T 10 da IKA®. As misturas preparadas como controle, apresentaram valores de raio hidrodinâmico na faixa 105-107 nm.

A partir das diluições, Figura 18 (a), os agregados em solução apresentaram valores de raio hidrodinâmico médio de 114 e 106 nm, respectivamente, para a diluição das amostras inicialmente a 5 e 10%. Esses valores não apresentam dependência clara com a concentração inicial da mistura, mas o fato de serem formados agregados de tamanhos diferentes é um indício de formação de estruturas fora do equilíbrio termodinâmico. Esses resultados corroboram com os resultados obtidos por Berret e colaboradores [7], quando estudaram o raio do núcleo dos agregados núcleo-casca de misturas a 1% formadas por meio da diluição de misturas mais concentradas: 2, 5 e 20%. As misturas a 1% apresentaram raio do núcleo de 12,8; 14,0 e 23,5 nm. Dados de SANS de agregados núcleo-casca para as amostras preparadas na faixa de concentração 1-25% a 20% não apresentam núcleos organizados [9].

A partir de diferentes velocidades de agitação, Figura 18 (b), os agregados em solução apresentaram valores de raio hidrodinâmico médio de 99 e 81 nm, respectivamente para a agitação a 6.500 e 16.500 rpm. Esses resultados mostraram que o tamanho das partículas formadas em solução diminuiu com o aumento da velocidade de agitação, o que é um comportamento típico de dispersões coloidais. Esses resultados sugerem que os agregados núcleo-casca, com núcleos cristalinos, são dispersões de fases cúbicas $Pm3n$ em água, estabilizadas cineticamente por meio dos blocos neutros do bloco poli(acrilamida). No caso do sal complexo $C_{12}TA(PA_{70}\text{-}b\text{-}PAm_{844})$ pode-se esperar uma dispersão de agregados núcleo-casca com micelas não cristalizadas no núcleo.

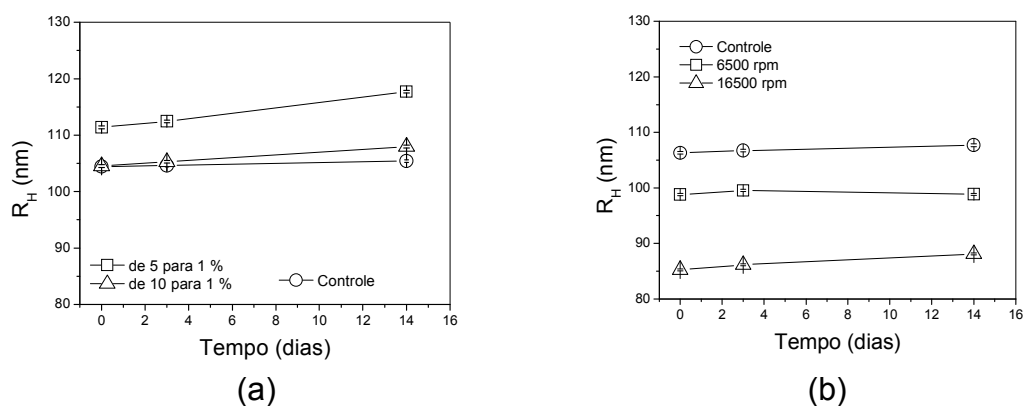


Figura 18. R_H de agregados de misturas $C_{12}TA(PA_{70}\text{-}b\text{-}PAm_{422})$ em água a 1% m/m em função do tempo a 25 °C: (a) as amostras foram preparadas através de diluições a partir de 5 e 10% m/m e (b) as amostras foram preparadas utilizando diferentes velocidades de agitação. A polidispersidade é mostrada como barras de erro nos gráficos.

4.2.3 Influência da adição de polieletrólito e de eletrólito

Curvas de SAXS para misturas aquosas do sal complexo $C_{12}TA(PA_{100}\text{-}b\text{-}PAm_{366})$ na presença de diferentes quantidades de: (a) brometo de sódio (NaBr), (b) brometo de tetrametilamônio $((CH_3)_4NBr)$ e (c) poli(ácido acrílico) - macro- PAA_{100} estão apresentadas na Figura 19. O macro- PAA_{100} foi adicionado a solução de $C_{12}TA(PA_{100}\text{-}b\text{-}PAm_{366})$ que estava aproximadamente no pH 8,6. Esse procedimento não garante que todos os meros do PAA estão ionizados. Curvas de

titulação do poli(ácido acrílico) indicaram que o grau de dissociação para o PAA em pH 9, 8 e 7 são 98, 96 e 86%, respectivamente. Essas amostras foram avaliadas por SAXS para verificar o efeito do excesso de íons monovalentes (NaBr e $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$) e de contra-íon polimérico (PA_{100} , cuja composição é a mesma do bloco carregado que constitui o núcleo desses agregados).

O perfil da curva de SAXS para a mistura de sal complexo $\text{C}_{12}\text{TA}(\text{PA}_{100}\text{-b-PAm}_{366})$ sem a presença de eletrólitos ou polieletrólitos (representado por n_{NaBr} ou $n_{(\text{CH}_3)_4\text{NBr}}$ ou $n_{\text{macro-PAA100}} / n_{\text{PA100}} = 0$) pode ser observado nas Figura 19 (a – c). Essa mistura é composta por agregados núcleo-casca com núcleo líquido-cristalino, com micelas em arranjo cúbico, $Pm3n$, cujo parâmetro de rede, a_C , apresentou a valor de 8,7 nm.

As curvas das Figura 19 (a – c), na faixa de razão de carga $0,04 \leq (n_{\text{NaBr}}$ ou $n_{(\text{CH}_3)_4\text{NBr}}$ ou $n_{\text{macro-PAA100}} / n_{\text{PA100}}) \leq 0,23$ mantiveram o perfil de espalhamento de estrutura cúbica $Pm3n$, então, o parâmetro de rede, a_C , dessas curvas foi determinado e está apresentado na Tabela 12.

Para adição de cátions monovalentes, houve ligeiro incremento do parâmetro de rede. Um deslocamento dos picos de difração para maiores valores de vetores de espalhamento só é visível para a adição de NaBr, Figura 19 (a).

Para adição do íon polimérico, os valores do parâmetro de rede oscilaram entre 8,9 – 8,6 nm, apresentando valor médio de 9,0 nm. Considerando a razão de carga $n_{\text{PAA100}} / n_{\text{PA100}}$ igual a 0,23, observou-se a tendência de diminuição do parâmetro de rede.

Tabela 12. Parâmetros de rede para as curvas de SAXS da Figura 19.

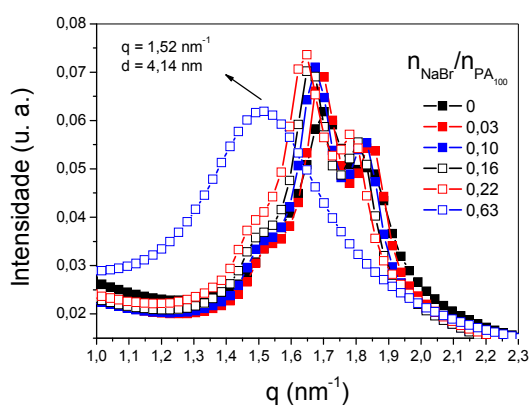
$n_{\text{NaBr}} / n_{\text{PA100}}$	a_C (nm)	$n_{(\text{CH}_3)_4\text{NBr}} / n_{\text{PA100}}$	a_C (nm)	$n_{\text{PAA100}} / n_{\text{PA100}}$	a_C (nm)
0	8,7	0	8,7	0	8,7
0,03	9,0	0,04	9,0	0,05	8,9
0,10	9,1	0,10	9,2	0,10	9,2
0,16	9,2	0,16	9,2	0,16	9,2
0,22	9,5	0,21	9,4	0,23	8,6

As curvas de SAXS, (Figura 19 (a-c), obtidas das misturas na razão de carga n_{NaBr} ou $n_{(\text{CH}_3)_4\text{NBr}}$ ou $n_{\text{macro-PAA100}} / n_{\text{PA100}} \geq 0,61$, apresentam perfil de espalhamento de núcleos de agregados núcleo-casca amorfos.

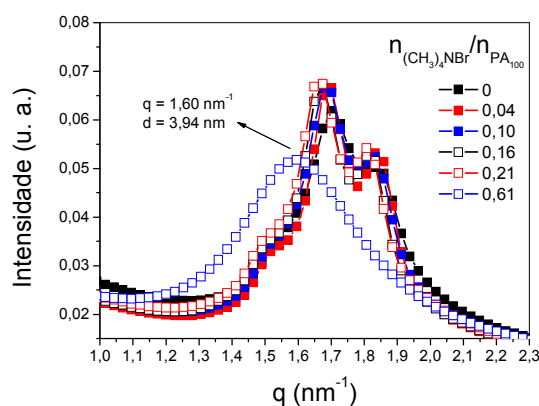
Na Figura 19 (a) e (b), o pico largo de espalhamento deslocou para menores valores de vetores de espalhamento e o oposto foi observado na Figura 19 (c). Esses deslocamentos, para menores vetores de onda (maiores distância de correlação) para adição de NaBr ($q = 1,52 \text{ nm}^{-1}$; $d = 4,14 \text{ nm}$) e $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ ($q = 1,60 \text{ nm}^{-1}$; $d = 3,94 \text{ nm}$) podem estar associados ao tipo de interação ocasionada pelos contraíons monovalentes, que diminuem a interação entre as micelas de surfatantes pois levam a uma maior competição para interação do polí-íon com superfície micelar e, com isto, a distância tende a aumentar.

Já a adição de íons poliméricos, provoca o deslocamento do pico de correlação para maiores vetores de espalhamento ($q = 1,81 \text{ nm}^{-1}$; $d = 3,48 \text{ nm}$). Isso pode estar associado ao fato de que polímeros podem se ligar a diferentes micelas fazendo a distância de correlação entre as mesmas diminuírem. Uma desordenação do sistema cúbico também foi observada por Svensson e colaboradores [37, 63].

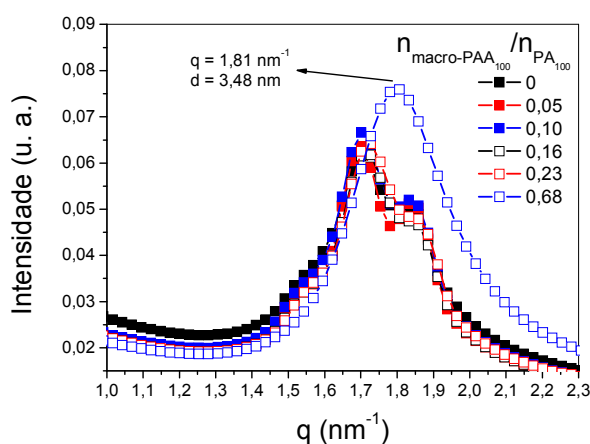
Uma comparação entre às curvas de SAXS da Figura 19 (a) e (b), mostra um efeito de deslocamento das curvas de SAXS mais pronunciado para a adição de NaBr. Isso indica que a natureza dos contraíons positivos também influencia na organização do núcleo, mas as causas não são claras.



(a)



(b)



(c)

Figura 19. Curvas de SAXS para adição de diferentes quantidades de (a) brometo de sódio (NaBr), (b) brometo de trimetilamônio ((CH₃)₄NBr) e (c) poli(ácido acrílico) - PAA₁₀₀.

4.2.4 Influência da variação de concentração de surfatante nos agregados núcleo-casca formados pela mistura direta de surfatante e copolímero em bloco

Curvas de SAXS para misturas do copolímero PAA₁₀₀-*b*-PAM₃₆₆ e do surfatante C₁₂TABr na faixa de razões de carga $2,74 \leq (Z_{+/-}) \leq 0,81$ estão apresentadas na Figura 20 (a) e (b). As curvas de SAXS da Figura 20 (a) estão em excesso de surfatante e apresentaram picos de difração de estruturas em empacotamento cúbico *Pm3n*. As curvas de SAXS da Figura 20 (b) que também

estão em excesso de surfatante apresentaram o mesmo comportamento. Svensson e colaboradores mostraram que a adição de surfatante às misturas de sais complexos ($C_{16}TABr$) favorece a formação de agregados de menores curvaturas [63]. Esse efeito pode explicar a formação de micelas $Pm3n$ no núcleo dos agregados núcleo-casca dessas misturas direta em excesso de surfatante.

Quando a razão de carga se aproxima da neutralidade, os núcleos se tornam amorfos, e ao invés de picos de difração nas curvas de SAXS, é observado um pico largo. Svensson e colaboradores mostraram que a adição de contra-íons polimérico leva a formação de agregados de maiores curvaturas [63]. Esse efeito explica a transição de fase apresentada pelas micelas no núcleo dos agregados, de micelar $Pm3n$ para micelar desordenada.

Esses resultados corroboram os resultados encontrados por Uchman e colaboradores, onde micelas cristalizadas no interior dos agregados casca-núcleo de poli(óxido etileno)-b-poli(ácido metacrílico) e surfatante cloreto de N-dodecilpiridínio, em excesso de surfatante [12]. Provavelmente, no trabalho de Uchman, não é o tamanho do bloco polimérico eletricamente carregado que leva à formação de micelas organizadas no interior do agregado e sim o excesso de surfatante usado no experimento.

O tamanho e polidispersidade dos agregados não foram determinados para as curvas de SAXS da Figura 20. No entanto, uma observação dessas curvas a baixos vetores de espalhamento permitem fazer uma observação sobre o tamanho desses agregados. Para as maiores razões de carga $Z_{+/-}$ não é observada oscilações a baixos valores de q enquanto que oscilações são verificadas para menores razões de carga. Nesse caso, as curvas para as maiores razões de carga $Z_{+/-}$ não apresentaram as oscilações devido à formação de agregados maiores cujas oscilações ocorrem em mais baixos valores de q ou os agregados são extremamente polidispersos e não permite a visualização do ponto mínimo da oscilação.

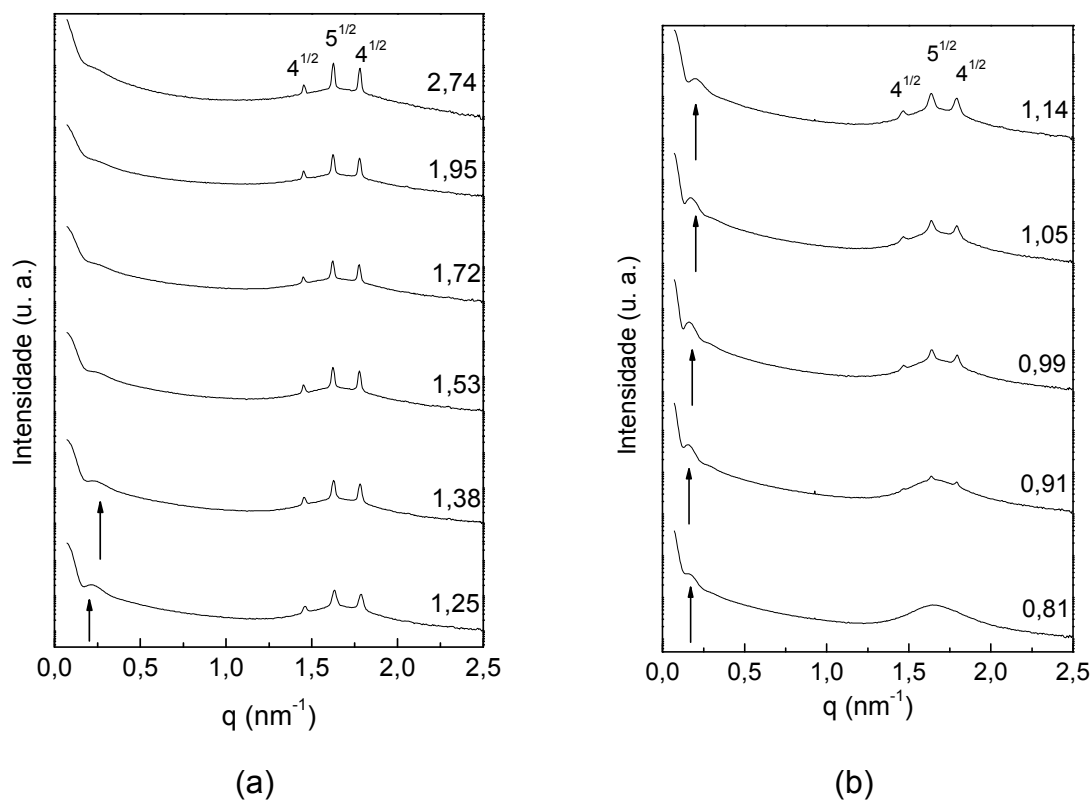


Figura 20. Curvas de SAXS para misturas de copolímero PAA₁₀₀-*b*-PAM₃₆₆ e C₁₂TABr a 5% (m/m) em água: (a) $2,74 \leq (Z_{+/-}) \leq 1,25$ e (b) $1,14 \leq (Z_{+/-}) \leq 0,81$ – valores de $Z_{+/-}$ indicados na curva.

Os parâmetros de rede, a_C , foram calculados para as curvas da Figura 20 que apresentaram picos de difração de estrutura cúbica $Pm3n$. Esses valores estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13. Parâmetros de rede de estruturas cúbica $Pm3n$.

Z+/-	a_c (nm)
2,74	8,7
1,95	8,7
1,72	8,7
1,53	8,7
1,38	8,7
1,25	8,6
1,14	8,6
1,05	8,6
0,99	8,6
0,91	8,5

Considerações:

A metodologia de preparação de sal complexo desenvolvida por Svensson e colaboradores [37] aplicada aos copolímeros dibloco nesse trabalho, permitiu a obtenção agregados núcleo-casca com estrutura líquido-cristalina $Pm3n$ nos núcleos dos agregados, exceto para o caso do sal complexo $C_{12}TA(PA_{70}-b-PAm_{844})$. Neste caso, tamanho do bloco neutro do copolímero induz a formação de núcleos pequenos, cujo número de micelas não é suficiente para formar a cela unitária de uma estrutura $Pm3n$.

As curvas de SAXS da Figura 20 mostraram que quando há excesso de surfatante, núcleos organizados são obtidos. Uchman e colaboradores adicionaram a solução do surfatante à solução do copolímero em bloco e, para excesso de surfatante, foi observada a formação de núcleos cristalinos. Nesse caso, o excesso de surfatante (contra-íon brometo), pode ter induzido a formação de agregados de maiores curvaturas, levando a transição de micelas esféricas amorfas à micelas alongadas, dispostas no arranjo cúbica $Pm3n$.

Para o excesso de polímero não é possível obter núcleos organizados. Esse comportamento está de acordo com o esperado, há diminuição de curvatura

quando há excesso de surfatante e aumento de curvatura quando há excesso de polímero.

A presença de excesso de ambos os sais, monoméricos ou poliméricos, tendem a dissolver os sais complexos $C_{12}TA(PA_x-b-Pam_y)$ uma vez que são de natureza eletrostática. No entanto, o comportamento de sais monoméricos ou poliméricos é diferente. Enquanto que os sais monoméricos aumentam as distâncias de correlação entre micelas no núcleo, íons poliméricos atuam diminuindo essas distâncias intermicelares.

As estruturas cúbicas de espaçamento $Pm3n$ apresentaram parâmetros de rede similares aos sais complexos de $C_{12}TA(PA_{30})$ e $C_{12}TA(PA_{6.000})$ estudados por Svensson [55]. Isso é um indicativo que essas estruturas do núcleo são estruturas próximas do estado de equilíbrio termodinâmico.

As dispersões estudadas mostraram que há um efeito no tamanho dos agregados quando os sais complexos são homogeneizados em diferentes velocidades de agitação ou quando são preparados por meio de diluição a partir de misturas em diferentes concentrações iniciais. Os valores de R_H variaram de 85-110 nm. As variações de tamanho são diferentes, mas a escala de variação não é extremamente grande e isso é um indicativo da rigidez dos núcleos formados quando se faz o sal complexo.

4.3 Misturas aquosas de sais complexos $C_{16}TA(PA_x-b-PAm_y)$ e comportamento de fases de C_{12} ou $C_{16}TA(PA_x-b-PAm_y)$

Os sais complexos $C_{12}TA(PA_{70}-b-PAm_{422})$ foram preparados e estudados por espalhamento de luz e raios-X a baixo ângulo para ampliar a compreensão da influência do tamanho do surfatante nos agregados núcleo-casca. O comportamento de fases de alguns sais complexos, $C_{16}TA(PA_{48}-b-PAm_{347})$, $C_{12}TA(PA_{70}-b-PAm_{422})$, $C_{12}TA(PA_{100}-b-PAm_{366})$ e $C_{12}TA(PA_{100}-b-PAm_{93})$, foi analisado em função da concentração para verificar o efeito do tamanho da cadeia do surfatante e da cadeia neutra do copolímero nas estruturas núcleo-casca. Nesse tópico, também serão abordadas as estruturas hierárquicas formadas pela autoassociação desses sais complexos em água.

4.3.1 Sais complexos $C_{16}TA(PA_{70}-b-PAm_{422})$

O sal complexo $C_{16}TA(PA_{70}-b-PAm_{422})$ foi preparado e misturas aquosas do mesmo foram caracterizadas por DLS, SLS e SAXS para comparação com os dados previamente obtidos do sal complexo do mesmo copolímero com o surfatante dodecil ($C_{12}TA$). Assim, foi possível avaliar o efeito do tamanho da cadeia alquila do surfatante na formação dos agregados núcleo-casca.

A mistura aquosa desse sal complexo $C_{16}TA(PA_{70}-b-PAm_{422})$ foi avaliada por DLS para determinar o coeficiente de difusão e consequente obter o raio hidrodinâmico (R_H), e por SLS para determinar o raio de giro (R_G) e massa molar (M_W) dos agregados em solução. As funções de correlação $g^{(2)}(t)$ da intensidade de luz espalhada, em função do tempo de decaimento para vários vetores de espalhamento, obtidas por DLS para a mistura aquosa diluída desse sal complexo estão apresentadas na Figura 47 (apêndice). As curvas exponenciais foram analisadas pelo algoritmo REPES no software GENDIST [46] que forneceu os valores das distribuições de tempo de relaxação, τ , e a abundância relativa de cada distribuição.

As distribuições de tempo de relaxação (Figura 48 e, apêndice) apresentaram comportamento monomodal para as medidas realizadas em todos os ângulos (Figura 49, apêndice). Da região linear do gráfico de Γ ($1/\tau$) em função de q^2 foi determinado o coeficiente de difusão (D). Esses gráficos, assim como os comportamentos lineares apresentados pelos dados nos mesmos, podem ser analisados na Figura 49 (apêndice). O R_H dos agregados em solução foi determinado a partir da equação de Stokes-Einstein por meio do coeficiente de difusão. Ambos os resultados, R_H e D, podem ser observados na Tabela 14. As características mostradas para o sal complexo $C_{12}TA(PA_{70}-b-PAm_{422})$ foram previamente discutidas e mostradas na Tabela 10.

Tabela 14. Características dos sais complexos, $C_{16}TA(PA_{70}-b-PAm_{422})$ e $C_{16}TA(PA_{70}-b-PAm_{422})$, obtidas por SLS, DLS e algumas estimativas.

Sal complexo	D (m^2s^{-1})	R_H (nm)	R_G (nm)	M_w ($g\ mol^{-1}$)	R_G/R_H	n
$C_{16}TA(PA_{70}-b-PAm_{422})$	$1,6 \times 10^{-12}$	152	71	$1,01 \times 10^8$	0,52	ND
$C_{12}TA(PA_{70}-b-PAm_{422})$	$2,5 \times 10^{-12}$	99	71	$3,64 \times 10^7$	0,72	687

O valor do R_H do agregado do sal complexo $C_{16}TA(PA_{70}-b-PAm_{422})$ foi 152 nm. Esse valor é superior ao valor do R_H do agregado do sal complexo $C_{12}TA(PA_{70}-b-PAm_{422})$ preparado com o mesmo polímero, mas com diferente surfatante, o $C_{12}TA^+$, de menor cadeia alquila.

Medidas de espalhamento de luz estático (SLS) forneceram o R_G e a massa molar dos agregados em solução, que foram 71 nm e $1,01 \times 10^8\ g\ mol^{-1}$, respectivamente. A massa molar do $C_{16}TA(PA_{70}-b-PAm_{422})$ foi superior à apresentada pelo $C_{12}TA(PA_{70}-b-PAm_{422})$, no entanto, o raio de giro apresentou o mesmo valor.

Os valores de massa molar e raio de giro, superiores para o sal complexo de $C_{16}TA(PA_{70}-b-PAm_{422})$ não podem ser apenas atribuídos a maior massa molar do surfatante $C_{16}TA^+$ em relação ao $C_{12}TA^+$. A razão entre as massas molares dos surfatantes $C_{16}TA^+$ e $C_{12}TA^+$ é 1,2, enquanto que, a razão entre as massas

molares obtidas para os sais complexos $C_{16}TA(PA_{70}-b-PAm_{422})$ e $C_{12}TA(PA_{70}-b-PAm_{422})$ é 2,8. Esses valores sugerem que o aumento da massa molar do sal complexo $C_{16}TA(PA_{70}-b-PAm_{422})$ não seja apenas a diferença entre as massas molares dos surfatantes. Portanto, essa diferença provavelmente está associada a um maior número de micelas e copolímeros na composição do agregado núcleo-casca.

Para aprimorar a caracterização do núcleo, com informações sobre a organização da estrutura interna do núcleo, misturas aquosas do sal complexo $C_{16}TA(PA_{70}-b-PAm_{422})$ foram analisadas por SAXS. Essas curvas podem ser observadas na Figura 21. A curva de SAXS obtida para a mistura a 1,4% (m/m) apresenta picos de difração nas posições 1, $\sqrt{3}$ e $\sqrt{4}$, que são posições típicas de estruturas hexagonais. Para a mistura a 0,5%, o pico na posição $\sqrt{3}$ não foi verificado e o pico na posição $\sqrt{4}$ apresenta intensidade muito baixa, no entanto, a largura do pico 1 é menor do que o obtido para agregados núcleo-casca com micelas desorganizadas nos núcleos.

Os resultados obtidos nesse trabalho estão de acordo com os obtidos nos estudos realizados por Svensson onde se observou que os sais complexos $C_{16}TAPA_{6000}$ formam fases hexagonais desde baixas concentrações do sal complexo em água [55].

Uma comparação entre os sais complexos $C_{16}TA(PA_{70}-b-PAm_{422})$ e $C_{12}TA(PA_{70}-b-PAm_{422})$ mostra que de acordo com o surfatante empregado pode-se controlar o tipo de estrutura líquido-cristalina presente no núcleo dos agregados núcleo-casca. Uma ilustração dos agregados núcleos-casca para os sais complexos C_{16} ou $C_{12}TA(PA_{70}-b-PAm_{422})$ está apresentada na Figura 22.

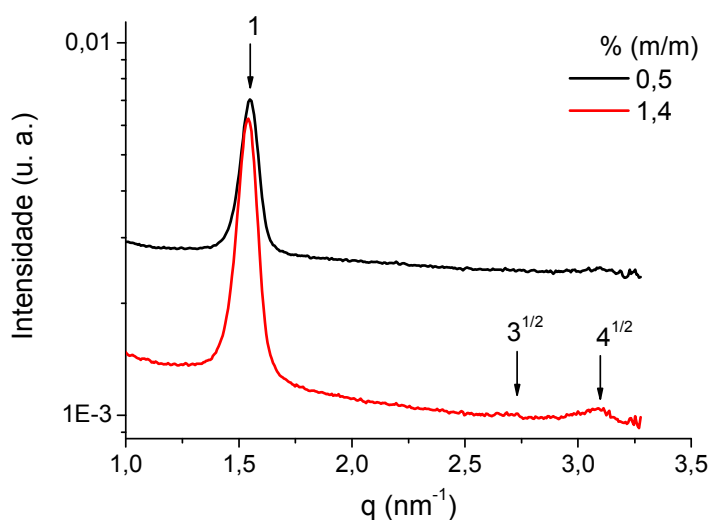


Figura 21. Curvas de SAXS para misturas do sal complexo $C_{16}TA(PA_{70}-b-PAm_{422})$ em água.

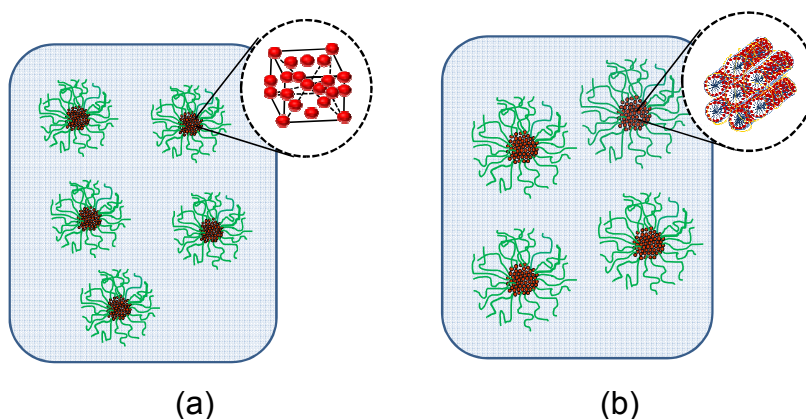


Figura 22. Esquema ilustrativo para os agregados núcleo-casca com diferentes estruturas líquido-cristalinas no núcleo: (a) cúbica $Pm3n$ para o sal complexo $C_{12}TA(PA_{70}-b-PAm_{422})$ e (b) hexagonal para o sal complexo $C_{16}TA(PA_{70}-b-PAm_{422})$.

4.3.2 Sal complexo $C_{16}TA(PA_{48}-b-PAm_{347})$

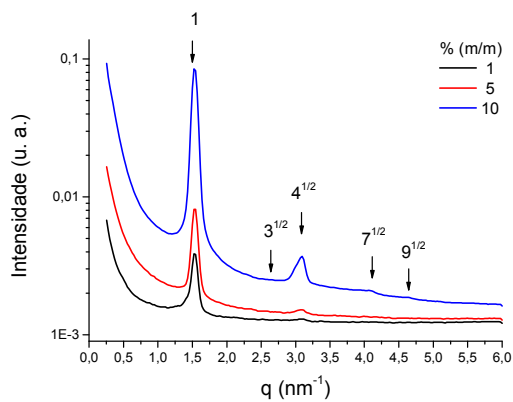
Misturas aquosas do sal complexo $C_{16}TA(PA_{48}-b-PAm_{347})$ foram caracterizadas por SAXS para estudar o efeito da variação do tamanho da cadeia alquila do surfatante nas estruturas dos agregados núcleo-casca.

A Figura 23 mostra curvas de SAXS para diferentes misturas aquosas do sal

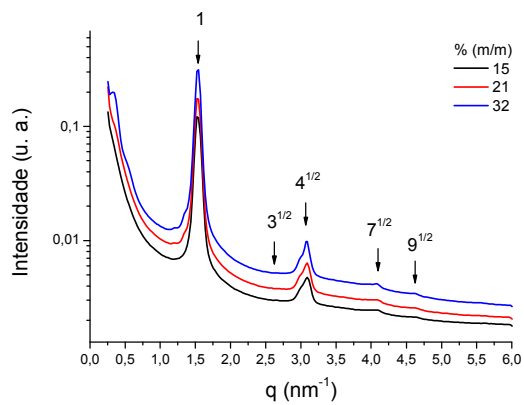
complexo C₁₆TA(PA₄₈-b-PAm₃₄₇).

As posições relativas dos picos de difração de todas as curvas da Figura 23 foram atribuídas às de uma estrutura hexagonal, pela existência de picos de difração nas posições relativas 1, $\sqrt{3}$, $\sqrt{4}$, $\sqrt{7}$ e $\sqrt{9}$. O parâmetro de rede, a_H , da estrutura hexagonal está apresentada na Tabela 15. Foi verificado que o parâmetro de rede da cela hexagonal foi 4,7 nm para todas as amostras avaliadas até 66% (m/m). Essas informações sugerem que a distância entre os cilindros da cela hexagonal se mantém constante com o aumento de concentração para a faixa de concentração estudada.

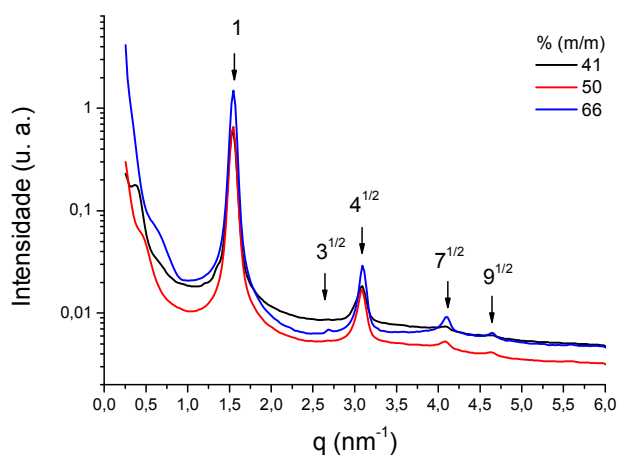
É importante ressaltar que as fases hexagonais descritas aqui são nanodomínios líquido-cristalinos formados por micelas de surfatante no núcleo dos agregados núcleo-casca.



(a)



(b)



(c)

Figura 23. Curvas de SAXS para o sal complexo C₁₆TA(PA₄₈-b-PAm₃₄₇) em água.

Tabela 15. Características de fases lamelares.

% de sal complexo	a_c (nm)
1	4,7
5	4,7
10	4,7
15	4,7
21	4,7
32	4,7
41	4,7
50	4,7
66	4,7

4.3.3 Sais complexos de C_{12} e C_{16} TA(PAx-b-PAmy) puros (secos)

Os sais complexos C_{12} e C_{16} TA(PAx-b-PAmy), na ausência de água, foram caracterizados por SAXS para auxiliar no entendimento da influência da metodologia de preparo nos agregados núcleo-casca que são formados nas soluções aquosas. Como os sais complexos são higroscópicos, os mesmos foram armazenados cerca de três dias antes das análises em dessecador com pentóxido de fósforo. Estes sais foram liofilizados previamente e estavam armazenados anteriormente em dessecador com sílica gel.

A Figura 24 mostra a curva de SAXS para esses sais complexo secos. As curvas da Figura 24 (a) e Figura 24 (b) apresentam picos largos, provenientes de estruturas amorfas. Isso é um indício que os sais complexos apresentam nanodomínios em sua composição. Os principais picos nas curvas Figura 24 (a) estão na faixa $1,90\text{-}2,02\text{ nm}^{-1}$ que representa distâncias de correlação na faixa $3,3 - 3,14\text{ nm}$. Essas distâncias de correlação são ligeiramente inferiores às distâncias de correlação de micelas de C_{12} TABr esféricas em agregados núcleo-casca [7]. A curva referente ao sal complexo C_{12} TA(PA₁₀₀-b-PAm₉₃) também um pico no vetor de espalhamento $q = 2,71\text{ nm}^{-1}$ cuja distância de correlação é

2,32 nm. Esse pico provavelmente é devido a presença de água na amostra. Essas amostras foram medidas anteriormente, após um dia de armazenagem em dessecador com pentóxido de fósforo e foi observado que esse pico que apresentou cerca de 20% da intensidade na primeira medida, com a remoção mais efetiva de água, esse pico teve sua intensidade reduzida para cerca de 6%.

Os principais picos nas curvas Figura 23 (b) estão na faixa 1,61-1,58 nm que representa distâncias de correlação na faixa 3,9 – 4,0 nm. Essas distâncias de correlação foram superiores as distâncias de correlação apresentadas nos sais complexos $C_{12}TA(PA_x-b-PAm_y)$. Esses nanodomínios podem estar associados às moléculas de surfatante do sal complexo uma vez que as principais distâncias de correlação nas curvas de SAXS aumentaram em função do tamanho da cadeia alquila usado no sal complexo. Essas distâncias também são ligeiramente superiores às distâncias micelares nos núcleos dos agregados núcleo-casca em solução aquosa.

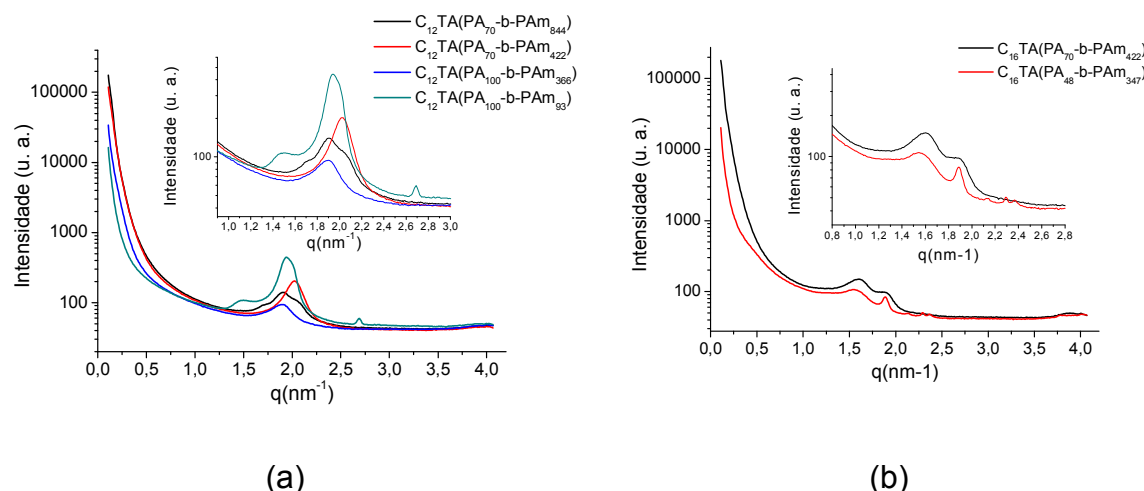


Figura 24. Curvas de SAXS para sais complexos secos. (a) $C_{12}TA(PA_x-b-PAm_y)$ e (b) $C_{16}TA(PA_x-b-PAm_y)$.

As curvas de SAXS desses sais complexos livres de água mostram que o sal complexo apresenta nanodomínios que são preservados mesmo com a remoção de água. Esses resultados sugerem que os agregados preservam uma estrutura característica de núcleo de surfatante e casca de poli(acrilamida). Na preparação das misturas aquosas desses sais complexos, adiciona-se água aos compostos

secos. O intumescimento dos núcleos pela presença de água leva ao aparecimento do efeito hidrofóbico que é o feito motriz na formação das micelas. Provavelmente, a quantidade de micelas presente no mesmo, permite ou não a cristalização das mesmas.

Esses resultados corroboram os resultados obtidos por Ayoubi e colaboradores [39] quando estudaram as estruturas formadas pela mistura de copolímero em bloco e surfatante, em diferentes proporções de surfatante e após a remoção do solvente.

4.3.4 Equilíbrio de fases em misturas binárias de sais complexos de C_{12} e $C_{16}TA(PA_x-b-PAm_y)$ em água

As informações sobre as estruturas líquido-cristalinas obtidas na região a alto valor de q ($q > 1,4 \text{ nm}^{-1}$) foram usadas juntamente com observação visual das misturas aquosas dos sais complexos $C_{16}TA(PA_{48}-b-PAm_{347})$, $C_{12}TA(PA_{100}-b-PAm_{93})$, $C_{12}TA(PA_{100}-b-PAm_{366})$ e $C_{12}TA(PA_{70}-b-PAm_{422})$ para elucidar o comportamento de fases com o aumento da concentração de sal complexo em água.

Inicialmente foram identificadas as estruturas líquido-cristalinas dos núcleos dos agregados para as misturas na faixa de concentração 1-75% nas curvas de SAXS. As regiões de dispersões, fase pura ou misturas de fases foram definidas de acordo com análises visuais das misturas sob luz normal e polarizada. Por meio de informações obtidas das curvas de SAXS e análises visuais foram levantados os diagramas de fases binários que estão apresentados nas Figura 26 e 25. As regiões de dispersões de agregados núcleo-casca estão representadas como a fase líquido-cristalina do núcleo da dispersão em equilíbrio com a fase aquosa L_1 , que pode ser uma fase aquosa diluída ou uma fase micelar.

A Figura 25 (a) apresenta o digrama de fase binário para sal complexo $C_{16}TA(PA_{48}-b-PAm_{347})$ e as imagens das misturas sob luz polarizada e luz normal. As misturas em todas as faixas de concentração apresentaram domínios de estrutura líquido-cristalina em arranjo hexagonal. Curvas de SAXS para misturas

até 66% podem ser observadas na Figura 23. As curvas de SAXS para misturas nas concentrações 70 e 75% podem ser observadas na Figura 51 (apêndice).

Para baixas concentrações deste sal complexo foram formadas dispersões coloidais de agregados com núcleo líquido-cristalino de estrutura hexagonal conforme discutido anteriormente. As misturas são turvas e não é possível avaliar a possível birrefringência das mesmas. Em baixas concentrações, as misturas escoam ao verter o frasco e com o aumento da concentração, a viscosidade das amostras aumenta. Na concentração de 50% de sal complexo ainda é verificado pequena quantidade de fase hexagonal dispersa na fase aquosa ou L1. Quando a mistura atinge a concentração 60% de sal complexo, uma única fase límpida é observada. Essa fase pura possivelmente é constituída por um nanodomínio de fase hexagonal de micelas de surfatante cercado pelas cadeias neutras do copolímero. O efeito de birrefringência é claramente observado e pode ser relativo tanto à fase hexagonal do núcleo quanto à organização hierárquica dos agregados núcleo-casca que se autoassociam formando domínios de ordens maiores, que serão chamados de microdomínios. A fase hexagonal se estende até a concentração 75% de sal complexo, última amostra a ser analisada.

O comportamento de fase para o sal complexo $C_{12}TA(PA_{100}-b-PAm_{93})$ em função da concentração pode ser observado na Figura 25 (b), assim como as imagens das misturas sob luz polarizada e luz normal. As curvas de SAXS para essas amostras estão apresentadas na Figura 52 (apêndice). As regiões diluídas dessas misturas escoam, são turvas e apresentam agregados com núcleos líquido-cristalinos em arranjo cúbico de grupo espacial $Pm3n$, conforme discutido anteriormente. Até a concentração 50% de sal complexo em água a amostra é composta de uma fase cúbica $Pm3n$ dispersa numa fase L_1 . Para a faixa de concentração 20-50%, é claramente visível a formação de duas fases. As fases superiores são formadas por agregados núcleo-casca com estrutura cúbica $Pm3n$ que possuem menor densidade do que água. As curvas de SAXS dessas misturas podem ser observadas nas Figura 52. (b e c). As curvas das fases inferiores dessas misturas estão apresentadas na Figura 52. (f). Essas curvas representam a estrutura da fase L_1 para esse sal complexo que nesse caso são agregados

núcleo-casca formados por núcleo com fase micelar (amorfo). Uma fase límpida é verificada a 60%, indicativo de formação de uma fase pura. A curva de SAXS para essa amostra, Figura 52 (d), mostrou a formação de estrutura organizada em fase cúbica $Pm3n$. Aumentando a concentração desse sal complexo, foi observada a transição de fase cúbica $Pm3n$ para hexagonal. No intervalo de concentrações 70-75% as misturas são turvas, o que sugere que nesta concentração há dispersão de fase cúbica na fase hexagonal. O parâmetro de cela para essa fase hexagonal de micelas de $C_{12}TA$ é 3,33 nm, enquanto que, as hexagonais formadas por micelas de $C_{16}TA$ apresentaram parâmetro de cela superior, 4,06 nm.

A intensidade do pico de difração na posição relativa $\sqrt{6}$ aumenta pela transição de fase para hexagonal. O primeiro pico da estrutura hexagonal coincide com o $\sqrt{6}$ da estrutura cúbica $Pm3n$. A Figura 52 (e) mostra a curva desse sal complexo a 75% em maiores valores de q , na qual foi possível identificar os demais picos de difração da estrutura hexagonal, sendo eles, $\sqrt{3}$ e $\sqrt{4}$.

O comportamento de fase para o sal complexo $C_{12}TA(PA_{100}-b-PAm_{366})$ em função da concentração pode ser observado na Figura 26 (a), assim como as imagens das misturas em luz polarizada e luz normal. As curvas de SAXS para essas amostras estão apresentadas na Figura 53. As regiões diluídas dessas misturas escoam, são turvas e apresentam agregados com núcleos líquido-cristalinos em arranjo cúbico de grupo espacial $Pm3n$. Até a concentração 40% de sal complexo em água a amostra é turva, o que indica que até nessa concentração, os agregados núcleo-casca estão dispersos na fase L_1 . A curva de SAXS da fase L_1 pode ser observada na Figura 53. (f), sendo uma fase micelar no núcleo dos agregados núcleo-casca. Uma única fase límpida é verificada a partir da concentração de 50%, indicativo de formação de uma fase pura. A curva de SAXS para essa amostra, Figura 53 (d), mostrou a formação de estrutura organizada em fase cúbica $Pm3n$. Aumentando a concentração desse sal complexo, foi observada a transição de fase cúbica $Pm3n$ para hexagonal. No intervalo de concentrações 60-75% as misturas são turvas, o que sugere que nesta concentração ainda há dispersão de fase cúbica na fase hexagonal. Como

dito anteriormente, o parâmetro de cela para essa fase hexagonal de micelas de C₁₂TA é 3,33 nm, enquanto que, as hexagonais formadas por micelas de C₁₆TA apresentaram parâmetro de cela superior, 4,06 nm. A curva de SAXS da Figura 53 (d) foi obtida em maiores valores de q. Além do pico 1, podem ser observados os picos nas posições relativas $\sqrt{2}$ e $\sqrt{4}$, que são típicos de estrutura hexagonal.

O comportamento de fase para o sal complexo C₁₂TA(PA₇₀-b-PAm₄₂₂) em função da concentração pode ser observado na Figura 26 (b), assim como as imagens das misturas em luz polarizada e luz normal. As regiões diluídas dessas misturas escoam, são turvas e apresentam agregados com núcleos líquido-cristalinos em arranjo cúbico de grupo espacial *Pm3n*. Até a concentração 30% de sal complexo em água a amostra é turva e indica que os agregados estão ainda dispersos na fase L₁. Uma fase límpida é verificada a partir da concentração de 49%, indicativo de formação de uma fase pura. A curva de SAXS para essa amostra, Figura 54 (c), mostrou a formação de estrutura organizada em fase cúbica *Pm3n*. Aumentando a concentração de sal complexo, foi observada a transição de fase cúbica *Pm3n* para hexagonal. Essa amostra é turva, o que sugere que nesta concentração ainda há pequena quantidade de fase cúbica dispersa na fase hexagonal. Na curva de SAXS um pequeno pico na posição $\sqrt{2}$ é observado, comprovando a formação a existência de fase cúbica *Pm3n* dispersa na hexagonal.

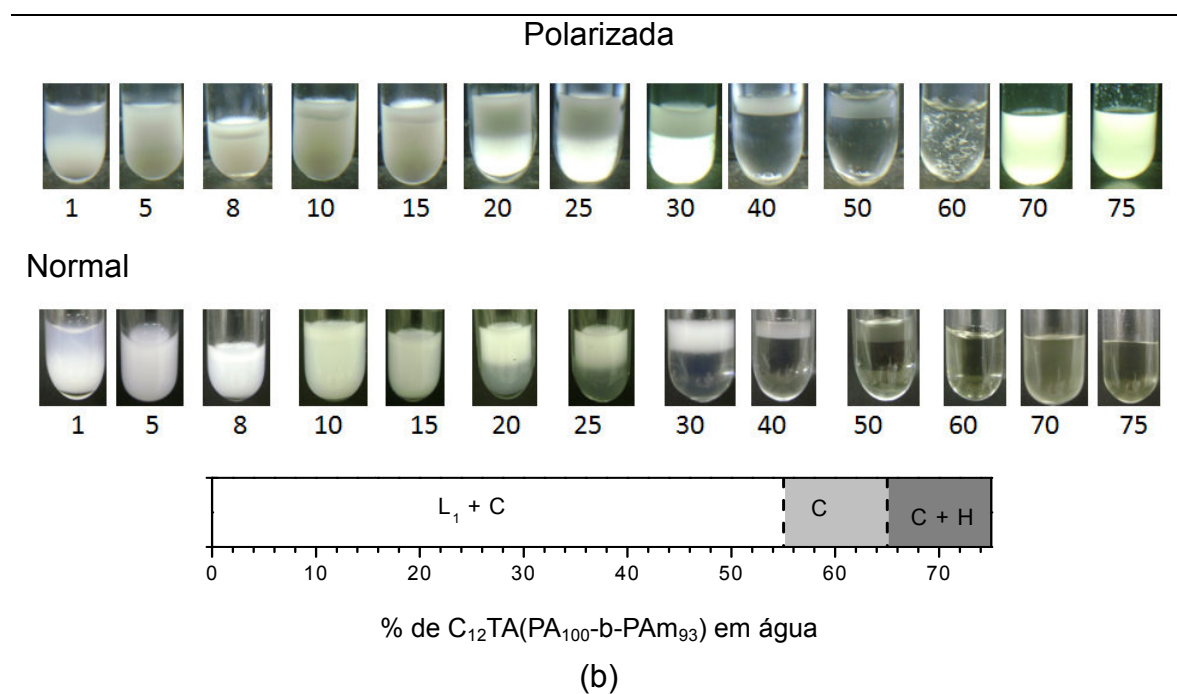
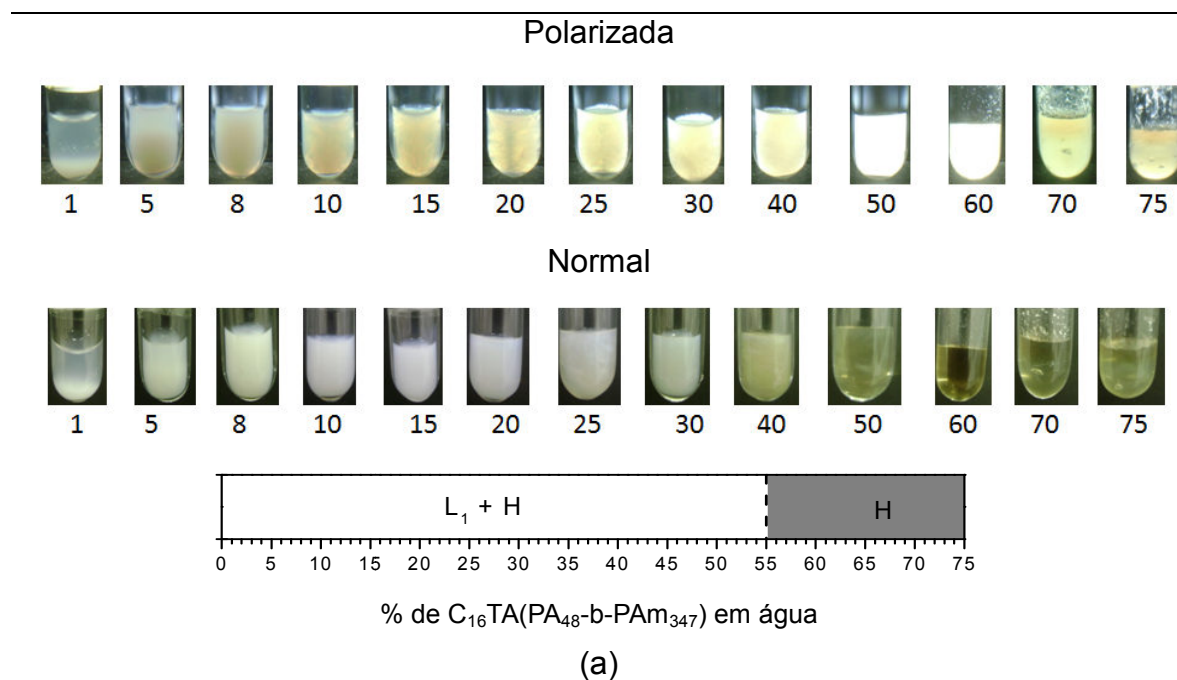


Figura 25. Diagramas binários e fotografias para as misturas aquosas de (a) $C_{16}TA(PA_{48}-b-PAm_{347})$ e (b) $C_{12}TA(PA_{100}-b-PAm_{93})$.

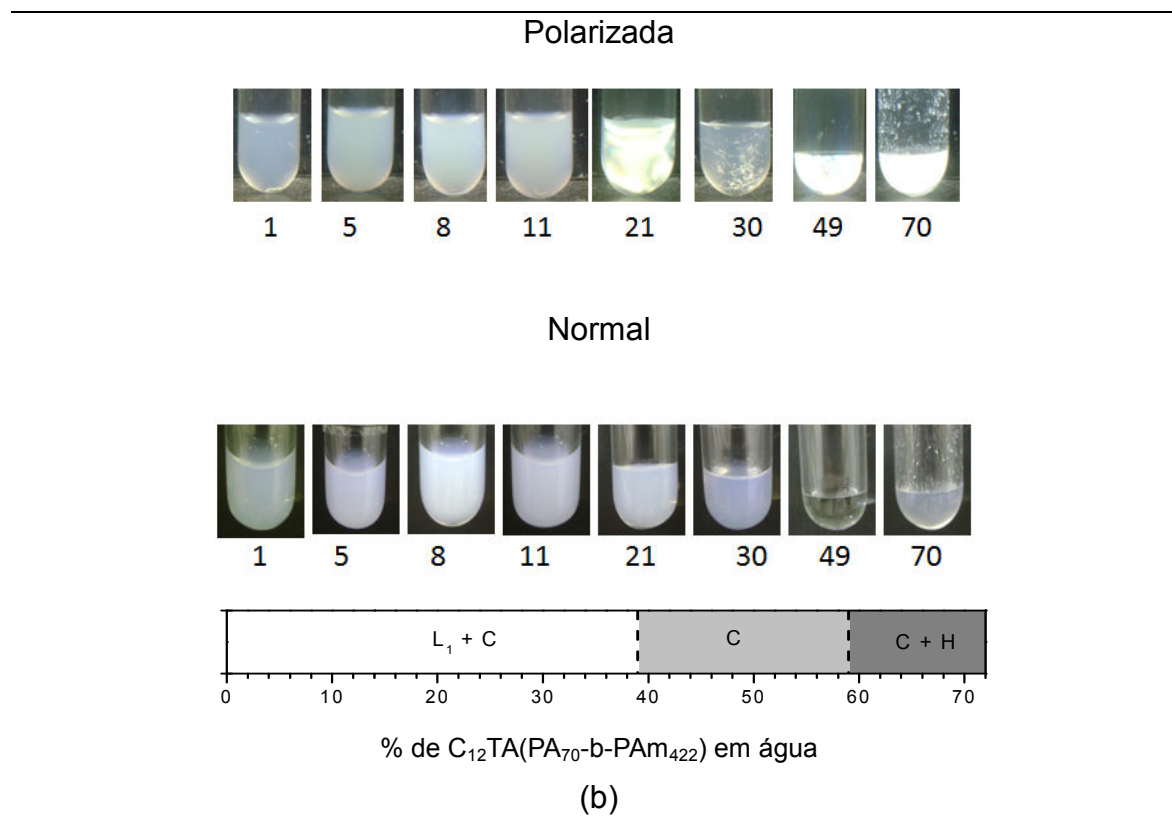
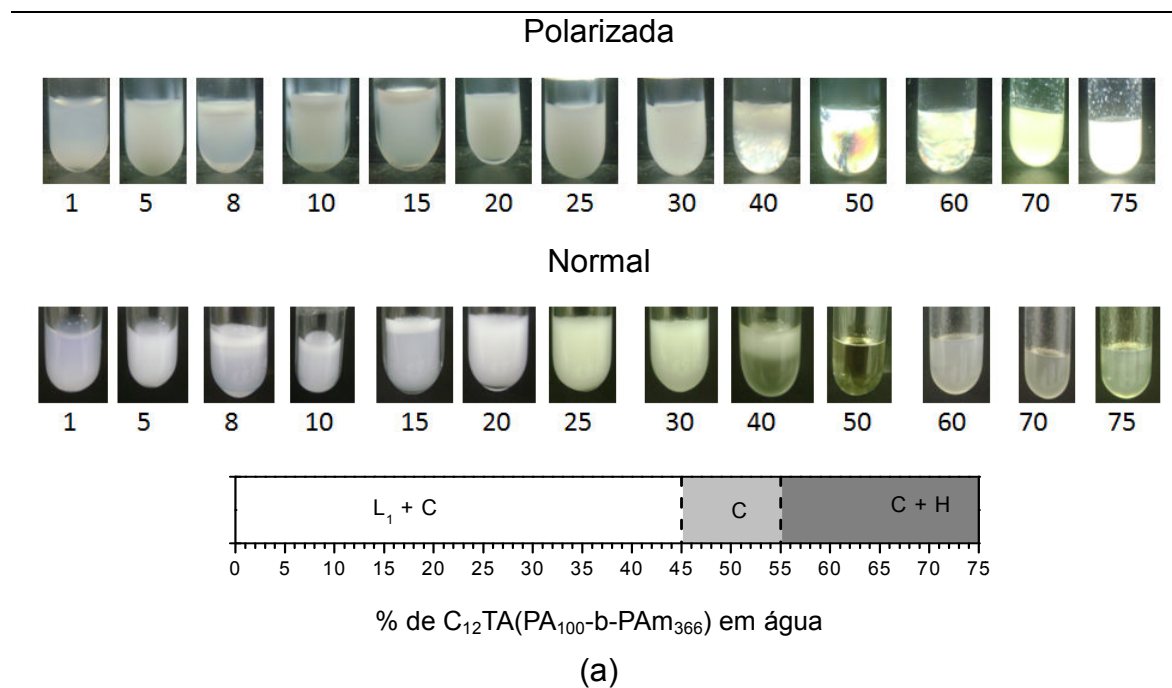


Figura 26. Diagramas binários e fotografias para as misturas aquosas de (a) $C_{12}TA(PA_{100}-b-PAm_{366})$ e (b) $C_{12}TA(PA_{70}-b-PAm_{422})$.

As curvas de SAXS para os sais complexos $C_{12}TA(PA_{100}-b-PAm_{93})$, $C_{12}TA(PA_{100}-b-PAm_{366})$ e $C_{12}TA(PA_{70}-b-PAm_{422})$ a 70% em água em função da quantidade de $C_{12}TAPA$ evidenciam que os blocos neutros dos copolímeros influenciam a transição de fase das micelas de surfatantes no núcleo dos agregados para menores valores de concentração de surfatante. A concentração dessas misturas representadas pela quantidade de PA e $C_{12}TA$ está apresentada na Tabela 16.

Tabela 16. Concentração de $C_{12}TAPA$ nos sais complexos

	% de $C_{12}TA(PA_x-b-PAm_y)$	% de $C_{12}TAPA$
$C_{12}TA(PA_{100}-b-PAm_{93})$	70	66
$C_{12}TA(PA_{100}-b-PAm_{366})$	70	56
$C_{12}TA(PA_{70}-b-PAm_{422})$	70	49

As concentrações dos sais complexos $C_{12}TA(PA_x-b-PAm_y)$ expressas em % de $C_{12}TAPA$ podem ser comparadas aos resultados obtidos por Svensson e colaboradores que foram adaptados na Figura 27 [55]. As sequências de fase dos sais complexos formados pelo homopolímero PA com 30 e 6000 unidades de A e pelo surfatante $C_{12}TA$ podem ser observadas na Figura 27 (a e b), respectivamente. Em baixa concentração de sal complexo, fases micelares e cúbicas são formadas. O incremento da concentração leva à transição de fase de cúbica para hexagonal.

A sequência de fases encontrada para os sais complexos de copolímeros em bloco ($C_{12}TA(PA_x-b-PAm_y)$) é similar a sequência obtida para os sais complexos de homopolímeros ($C_{12}TAPA_{30}$ e $C_{12}TAPA_{6000}$). A diferença está no fato de que as transições de fase estão deslocadas para menores concentrações de sal complexo, sendo que, a concentração da transição de fase é diminuída com o incremento do tamanho do bloco neutro.

As sequências de fase dos sais complexos formados pelo homopolímero PA com 30 e 6000 unidades de A e pelo surfatante $C_{16}TA$ podem ser observadas na Figura 27 (c e d), respectivamente. Em baixa concentração de sal complexo, fases hexagonais e micelares ou cúbica e micelares, respectivamente.

A fase hexagonal pura para o sal complexo $C_{16}TA(PA_{48}-b-PAm_{347})$ foi observada a 60% de sal complexo que equivale a aproximadamente 38% de $C_{12}TAPA_x$. Equivalente ao mostrado anteriormente para outros sais complexos, as transições de fase foram induzidas pela presença do bloco neutro do copolímero.

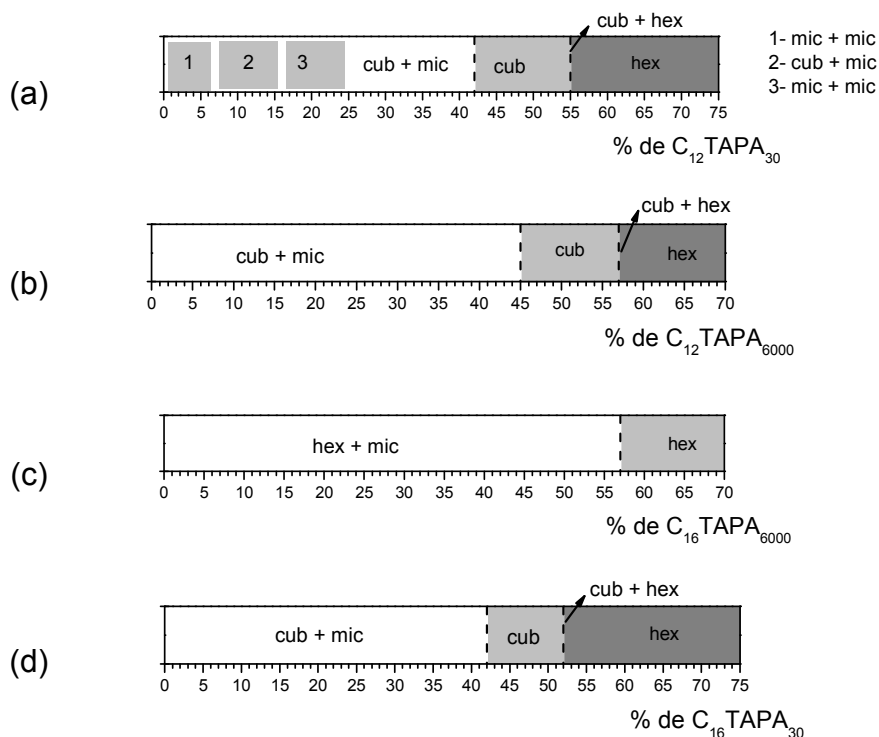


Figura 27. Sequência de fases de misturas binárias de sais complexos $C_{12}TAPA_{30}$ e $C_{12}TAPA_{6000}$ adaptada de Svensson e colaboradores, 2006 [55].

O aumento da concentração de $C_{12}TA(PA_{100}-b-PAm_{93})$, $C_{12}TA(PA_{100}-b-PAm_{366})$ e $C_{12}TA(PA_{70}-b-PAm_{422})$ em água leva à transição de fase, de cúbica $Pm3n$ para hexagonal. Essa transição é influenciada pelo tamanho do bloco neutro do copolímero e esse comportamento pode ser melhor avaliado com base nas curvas de SAXS apresentadas na Figura 28.

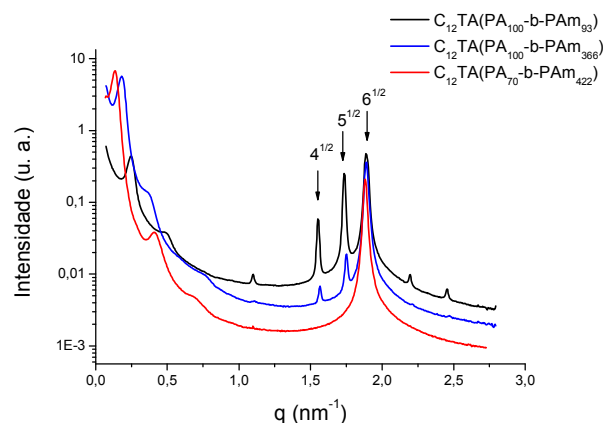


Figura 28. Curvas de SAXS para amostras a 70% de $C_{12}TA(PA_x-b-PAm_y)$ em água.

Para as misturas nas concentrações de sal complexo $C_{12}TA(PA_{70}-b-PAm_{422})$, $C_{12}TA(PA_{100}-b-PAm_{366})$, $C_{12}TA(PA_{100}-b-PAm_{93})$, até 50% em água, foi observado que as intensidades dos picos $4^{1/2}$, $5^{1/2}$ e $6^{1/2}$ da estrutura cúbica $Pm3n$ seguem a ordem crescente $4^{1/2} < 6^{1/2} < 5^{1/2}$ (Figura 52; Figura 53 e Figura 54). No entanto, a 70% de sal complexo há uma inversão nas intensidades de espalhamento desses picos para as amostras de $C_{12}TA(PA_{100}-b-PAm_{93})$, e $C_{12}TA(PA_{100}-b-PAm_{366})$. Para o sal complexo $C_{12}TA(PA_{70}-b-PAm_{422})$, praticamente é observado apenas o primeiro pico de difração da fase hexagonal que aparece exatamente na mesma posição do pico $6^{1/2}$ da estrutura cúbica $Pm3n$ para essas amostras. Com base na comparação das intensidades desses picos pode-se inferir que o polímero que apresenta a maior cadeia neutra induz a transição de fase de cúbica para hexagonal, a concentrações inferiores.

Na Figura 28 estão apresentadas as curvas de SAXS das misturas aquosas dos sais complexos $C_{12}TA(PA_x-b-PAm_y)$ na concentração 70%, expressas pela concentração total do sal complexo em água. A concentração dessas misturas representadas pela quantidade de PA e $C_{12}TA$ está apresentada na Tabela 16.

4.3.5 Arranjo Hierárquico

A mistura de $C_{12}TA(PA_{100}-b-PAm_{366})$ a 50% em água observada em luz normal é límpida, Figura 26. (c.1), apresentando o comportamento típico de uma estrutura cúbica $Pm3n$. A mesma amostra observada através de luz polarizada

apresenta birrefringência, o que não é esperado para uma fase isotrópica. Fases líquido-cristalinas de arranjo cúbico não apresentam birrefringência quando observada em luz polarizada. A birrefringência nesse caso indica a existência de formação de microdomínios anisotrópicos pela associação dos agregados núcleo-casca. É provável que se forme arranjos dos agregados núcleo-casca sempre que os sais complexos se aproximam. Esses arranjos serão chamados de microdomínios.

A Figura 29 (a) apresenta as curvas de SAXS para amostras do sal complexo $C_{12}TA(PA_{100}-b-PAm_{93})$ nas concentrações 70 e 75% em água. Os picos a baixos valores de vetor de espalhamento podem ser indexados como de estruturas lamelares, cujas distâncias são maiores do que as distâncias intermicelares dos nanodomínios. Observa-se que um aumento da concentração não alterou a distância interplanar das lamelas, no entanto, observou-se a transição de fase das micelas de surfatante no nanodomínio cristalino. A transição de fase que ocorre no interior dos agregados pode estar associada ao empacotamento máximo dos agregados núcleo-casca que pode estar associado ao cpp, pelo efeito dos blocos neutros do copolímero que favorecem a diminuição da curvatura dos agregados.

Outro exemplo de autoassociação dos agregados núcleo-casca pode ser observado na Figura 29 (b). Verificou-se a formação de microdomínios lamelares para as misturas aquosas do sal $C_{12}TA(PA_{100}-b-PAm_{366})$ a 25, 30 e 40% em água. A diminuição do conteúdo de água diminui as distâncias interplanares das bicamadas de agregados núcleo-casca, tornando os agregados mais compactos. Esses agregados núcleo casca também podem formar outros tipos de microestruturas. Verificou-se para o sal complexo $C_{12}TA(PA_{70}-b-PAm_{422})$ a 30% em água a formação de microdomínios de agregados núcleo-casca empacotados em arranjo hexagonal.

O aumento da cadeia neutra do copolímero leva a um aumento de CPP que possivelmente está associado a formação de estruturas de maiores curvaturas. A formação de níveis hierárquicos é algo novo, semelhante ao observado recentemente por Ayoubi e colaboradores [39].

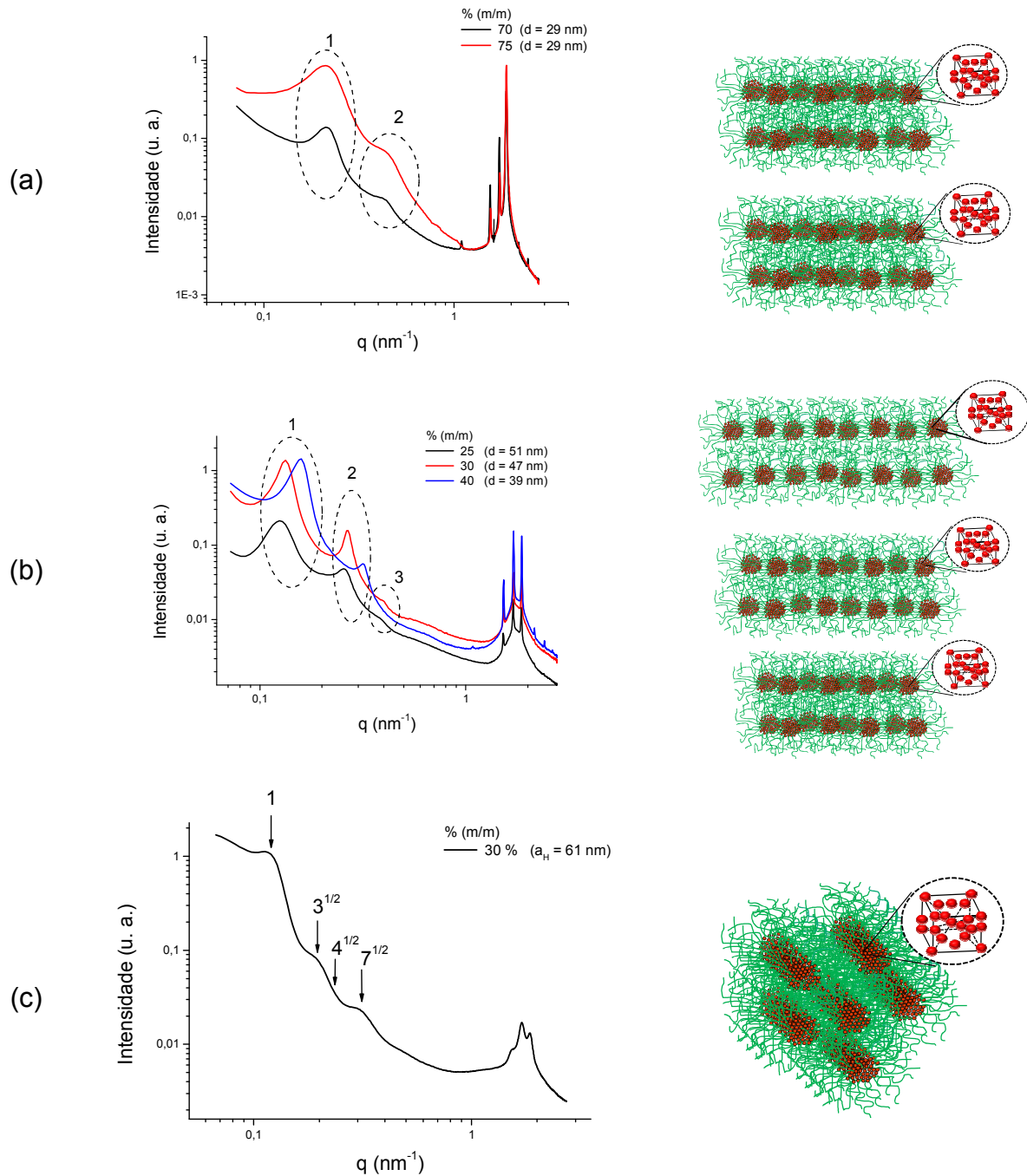


Figura 29. Curvas de SAXS dos perfis hierárquicos: (a) $C_{12}TA(PA_{100}\text{-}b\text{-}PAM_{93})$; (b) $C_{12}TA(PA_{100}\text{-}b\text{-}PAM_{366})$ e (c) $C_{12}TA(PA_{70}\text{-}b\text{-}PAM_{422})$. Ao lado dos gráficos encontram-se ilustrações das estruturas formadas.

4.4 Coassociação de polieletrólitos de carga oposta

4.4.1 Considerações iniciais

Polieletrólitos são polímeros que apresentam cargas elétricas na estrutura química. As cargas podem ser geradas a partir de grupos ionizáveis presentes na cadeia polimérica que em meio aquoso se dissociam e geram a cadeia polimérica carregada e o contra-íon [15]. Os polieletrólitos abordados nesse estudo estão apresentados na Figura 30. Dentre eles, está o poli(ácido acrílico), PAA, que é um polieletrólito fraco, no qual o número de cargas presentes na cadeia polimérica depende do pH do meio e o cloreto de poli(dialil dimetil amônio), PDADMAC, que é um polieletrólito forte, e portanto se encontra completamente dissociado em meio aquoso.

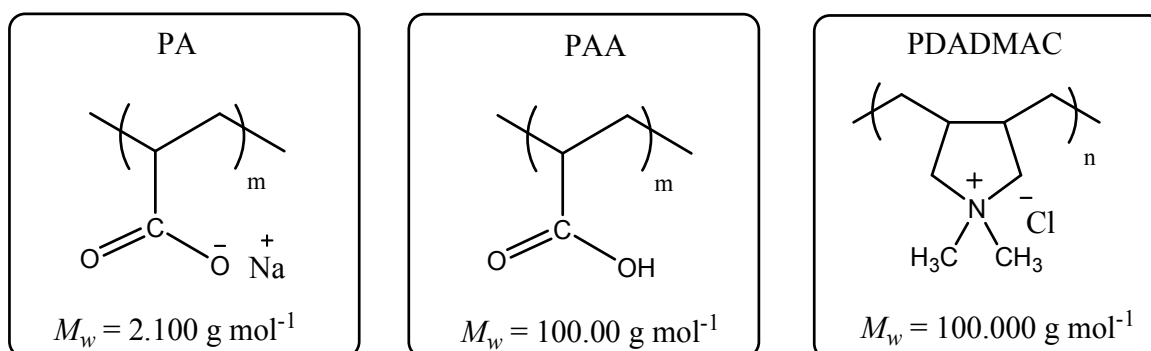


Figura 30. Representação das estruturas moleculares dos polímeros.

Uma curva de titulação de PAA (em pH ácido pela adição de HCl) por uma solução básica de hidróxido de sódio e o gráfico correspondente da primeira derivada está mostrado na Figura 31.

Na Figura 31, o primeiro ponto de inflexão ou ponto de equivalência está relacionado à neutralização do ácido forte HCl e o segundo ponto de equivalência a neutralização dos grupos ácido carboxílico do poli(ácido acrílico). A diferença entre os dois pontos de inflexão ($V_2 - V_1$) é o volume gasto para titular todo o COOH do polímero. A diferença entre o volume gasto em pH 7 e o volume do primeiro ponto de inflexão ($V_3 - V_1$) é a quantidade de NaOH utilizada para

neutralizar parte dos grupos COOH. A razão $(V3-V1)/(V2-V1)$ é o grau de dissociação do polímero em pH 7. O grau de dissociação (α) obtido em pH 7 foi 0,86, ou seja, 14% dos grupos ácidos estão protonados nesse pH. Em pH 10, 100% dos grupos ácidos estão desprotonados, $\alpha = 1$.

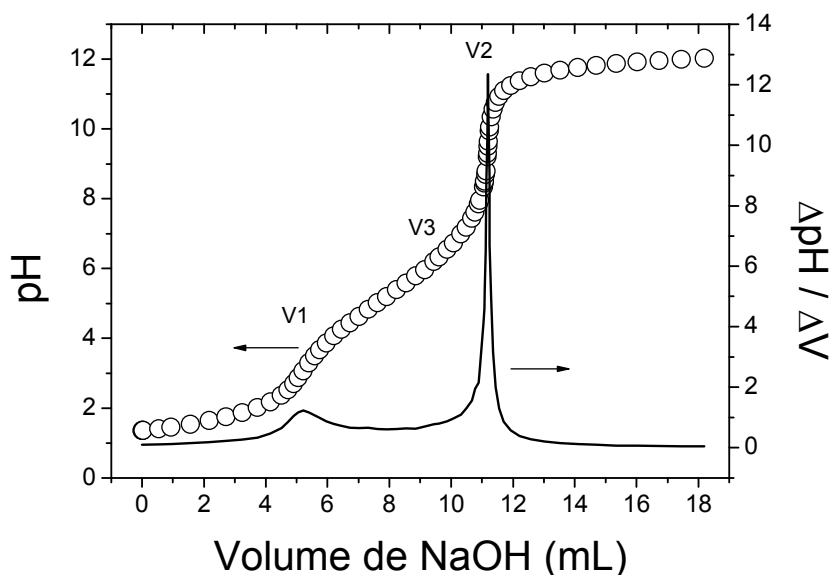


Figura 31. Curva de titulação de PAA com hidróxido de sódio.

4.4.2 Complexação eletrostática entre PA e PDADMAC

Soluções de PA e PDADMAC foram preparadas e o pH foi ajustado para 10 ou 7 pela adição de solução aquosa de NaOH ou HCl. De maneira geral, as soluções concentradas foram adicionadas às soluções 10 vezes mais diluídas do polieletrólito de carga oposta, e, experimentos em diferentes sequências de adição foram realizados, com adição de PA em PDADMAC e adição de PDADMAC em PA como ilustrado na Tabela 17.

Tabela 17. Concentrações das soluções dos polieletrólitos usadas nos experimentos de ITC em diferentes pH

pH da solução estoque	PA em PDADAMC	PDADMAC em PA
10	30 mM em 3 mM	-
	20 mM em 2 mM*	20 mM em 2 mM*
	10 mM em 1 mM	10 mM em 1 mM
7	20 mM em 2 mM*	20 mM em 2 mM*
	20 mM em 0,5 mM	-
pH da solução estoque	PAA em PDADAMC	PDADMAC em PA
10	26,1 mM em 2 mM	-

* concentrações usadas nos experimentos de DLS, potencial zeta, medidas de pH e obtenção de imagens representativas do experimentos.

4.4.3 Complexação eletrostática de PA e PDADMAC em pH 10

A Figura 32 mostra os sistemas constituídos por misturas das soluções aquosas dos polieletrólitos. A série superior é referente ao experimento de adição de PA 20 mM em PDADMAC 2 mM e a série inferior mostra a adição de PDADMAC 20 mM em PA 2 mM. As razões de carga foram expressas como $Z_{-/ +}$ quando foi adicionado PA em PDADMAC e como $Z_{+/-}$ quando se adicionou PDADMAC em PA, de maneira que a razão de carga aumenta com a adição do polieletrólito de carga oposta.

Ambas as séries de frascos apresentam regiões translúcidas (que não apresenta sinal de turbidez) e turvas. As misturas turvas decorrem da presença de partículas cuja dimensão é da ordem do comprimento de onda (λ) da radiação incidente (luz visível) e que estão numa concentração suficiente para que a intensidade de luz espalhada seja perceptível visivelmente. Outra constatação importante a ser feita é que a faixa de razão de carga onde as misturas são turvas difere para as duas séries mostradas. Para a adição de PA 20 mM em PDADMAC 2 mM, Figura 32 (a), foi observado intenso efeito de espalhamento de luz na faixa de razão de carga ($Z_{-/ +}$) 1-2, sendo que o sistema preparado na penúltima maior

razão testada, $Z_{-/ +} = 5$, ainda apresentou leve turvação. Já para a adição de PDADMAC 20 mM a PA 2 mM, Figura 32 (b), foi observado leve turvação na mistura na razão de carga $Z_{+/-} = 0,2$ e a diminuição do fenômeno de espalhamento de luz, em termos visuais, ocorre antes que a mistura atinge a razão de cargas 2.

Análises visuais da Figura 32 instigam investigações mais elaboradas, tanto de caráter qualitativo, quanto quantitativo, de forma a auxiliarem no entendimento da complexação eletrostática entre as espécies poliméricas de carga oposta. Nesse âmbito, foram escolhidas técnicas que respondessem às variações de estrutura e energia do sistema em estudo.

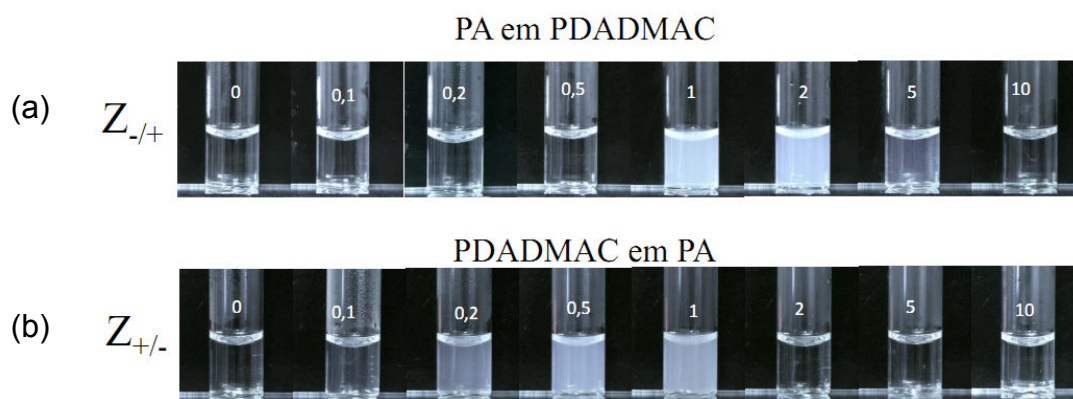


Figura 32. Misturas de soluções dos polieletrólitos com diferentes sequências de adição: (a) solução de PA 20 mM em PDADMAC 2 mM e (b) solução de PDADMAC 20 mM em PA 2 mM.

A técnica de espalhamento de luz foi utilizada para obter informação sobre os agregados: tamanho, intensidade de luz espalhada e estabilidade. Enquanto que a técnica ITC foi empregada para obter informações sobre a energética da formação dos agregados. As curvas obtidas por ITC mostram a variação de entalpia para o processo de complexação e refletem as interações entre os polieletrólitos de carga oposta durante o processo de complexação, que podem ser exotérmicas ou endotérmicas. Informações estruturais e energéticas associadas podem ser usadas para caracterizar o mecanismo da associação entre os polieletrólitos.

A Figura 33 mostra os resultados dessas caracterizações estruturais e energéticas. As curvas de variação de entalpia (1), de intensidade de espalhamento (2), de diâmetro médio dos agregados (3) e medidas de potencial zeta (4) estão mostradas na Figura 33 (a) para a adição de PA 20 mM em PDADMAC 2 mM e na Figura 33 (b) para a adição de PDADMAC 20 mM em PA 2 mM.

Curvas obtidas por titulação calorimétrica isotérmica da mistura de solução de PA em solução de PDADMAC e da solução de PDADMAC em PA estão apresentadas na Figura 33 (a1 e b1), respectivamente. Essas curvas mostram que independente da sequência de adição, o processo é endotérmico. Isso indica que a coassociação eletrostática para esse sistema de polieletrólitos é um processo dirigido entropicamente, provavelmente causado pela liberação dos contraíons brometo e sódio, assim como moléculas de água - que estão hidratando as cadeias poliméricas - para a solução [16]. A entalpia de interação para ambas as sequências de adição foi em torno de 4 kJ mol de carga injetada⁻¹.

Os dados da Figura 33 (a2 e a3) apresentam a variação da intensidade de espalhamento e do raio hidrodinâmico para a adição de PA 20 mM em PDADMAC 2 mM, respectivamente. Considerando a faixa de $0,06 \leq Z_{-/+} \leq 0,74$, na curva 2 percebe-se que a intensidade de espalhamento apresenta uma tendência de incremento, aumentando de $3,33 \times 10^3$ para $2,98 \times 10^4$ kc s^{-1} . Para a mesma faixa de $Z_{-/+}$ na curva 3 os agregados apresentaram raio hidrodinâmico médio de 100 ± 30 nm.

Uma explicação é que quando as cadeias de PA de 2.100 g mol^{-1} são adicionadas à solução contendo as cadeias de PDADMAC de $100.000 \text{ g mol}^{-1}$ que estão em excesso, há uma distribuição aleatória das cadeias de PA nas cadeias de PDADMAC formando agregados do mesmo tamanho. Por sua vez, a intensidade de espalhamento aumenta ligeiramente devido ao aumento de concentração dos agregados com a adição de PA. Observando essa mesma região $0,06 \leq Z_{-/+} \leq 0,74$ na série superior da Figura 32 nota-se que nessa região as soluções são translúcidas.

Os sistemas na faixa de razões de carga $1 \leq Z_{-/+} \leq 2$ apresentaram elevada turbidez, como pode ser observado na série superior da Figura 32, e, portanto as medidas de espalhamento podem não ser corretas, então os valores de intensidade de espalhamento e raio hidrodinâmico nessa faixa de razão de carga foram removidos das curvas (2) e (3) da Figura 33 (a).

Os dados das Figura 33 (b2 e b3) apresentam a variação da intensidade de espalhamento e o diâmetro hidrodinâmico para a adição de PDADMAC 20 mM em PA 2 mM, respectivamente. Considerando $Z_{+/-}$ na faixa $0,05 \leq Z_{+/-} \leq 0,76$ nota-se que a intensidade de espalhamento apresenta uma tendência de incremento, variando de $3,55 \times 10^4$ a $1,35 \times 10^7$ kc s^{-1} enquanto que para a mesma faixa de $Z_{+/-}$ o tamanho dos agregados permaneceu praticamente constante no valor de 68 nm ($\pm 3,6$ nm). Uma explicação é que quando as cadeias de PDADMAC de $100.00 \text{ g mol}^{-1}$ são adicionadas à solução contendo as cadeias de PA de 2.100 g mol^{-1} , que estão em excesso, há formação de agregados aleatórios do mesmo tamanho e a intensidade de espalhamento aumenta, uma vez que novos agregados se formam a cada nova adição de PDADMAC.

Dados de intensidade de espalhamento e raio hidrodinâmico foram omitidos para a faixa $0,76 < Z_{+/-} < 1,42$ da Figura 33 (b2 e b3) pela alta turbidez desses sistemas (veja série inferior da Figura 32). Na Figura 32 (b3) a partir da razão de carga $Z_{+/-} = 2$, o sistema se torna completamente límpido com agregados de raio hidrodinâmico 573 nm na razão de carga $Z_{+/-} = 2,02$.

Medidas de potencial zeta estão mostradas na Figura 33 (a4 e b4) para a adição de PA em PDADMAC e PDADMAC em PA, respectivamente. A magnitude do potencial zeta é uma indicação da estabilidade do sistema coloidal. Partículas são consideradas estáveis coloidalmente na faixa $+30 \text{ mV} > \text{potencial zeta} > -30 \text{ mV}$. Considerando a razão de carga até 0,6, os agregados formados em solução para a adição de PA em PDADMAC são positivos com valor médio de potencial zeta + 51 mV. Considerando que para as primeiras injeções de PA - estágio no qual as cadeias de PDADMAC estão em excesso - espera-se que as cadeias de PA se distribuam aleatoriamente nas cadeias de PDADMAC e formem vários

centros de nucleação com carga líquida resultante positiva. Observe que para a mesma região, Figura 33 (a3), os raios hidrodinâmicos dos agregados oscilam.

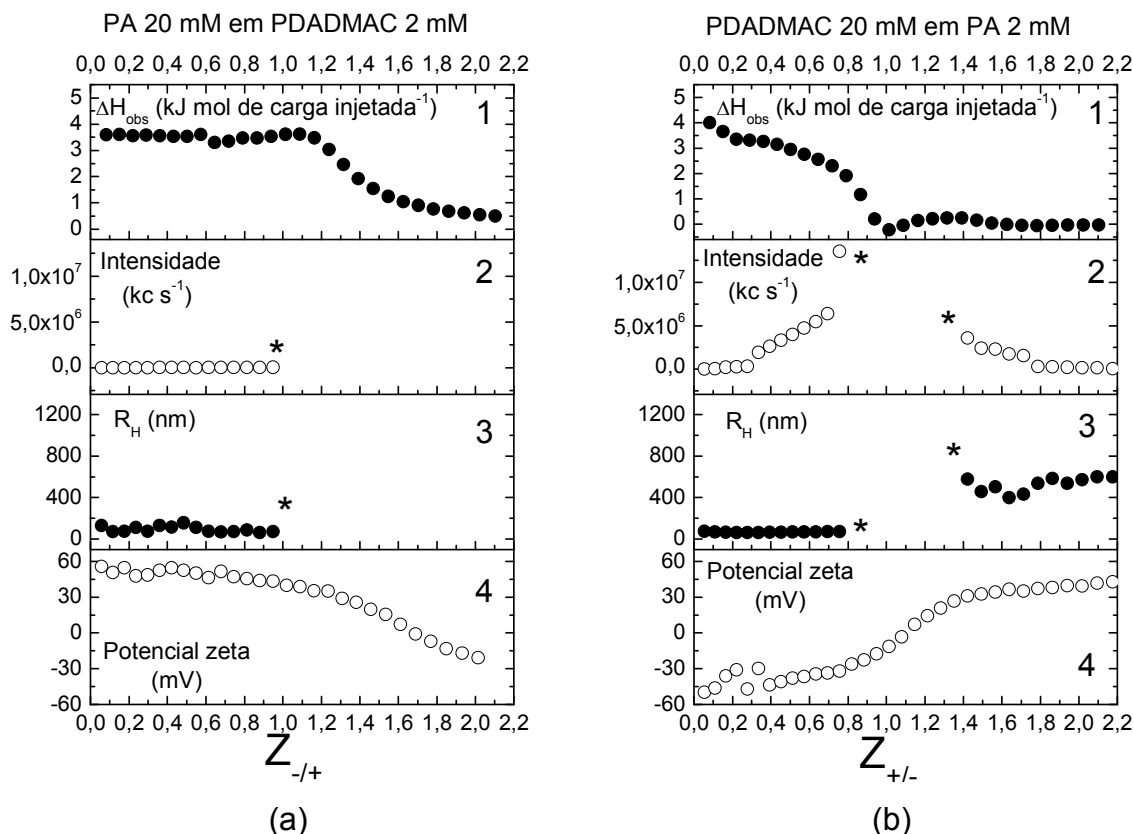


Figura 33. Curvas obtidas por titulação isotérmica calorimétrica, intensidade de espalhamento, raio hidrodinâmico (R_H) e potencial zeta para adição de PA 20 mM em PDADMAC 2 mM e PDADMAC 20 mM em PA 2 mM. *Dados removidos uma vez que os sistemas apresentaram elevada turbidez, e, portanto, são inadequados para as medidas de espalhamento.

A Figura 34 apresenta um esquema ilustrativo para o processo de complexação quando (a) PA é adicionado em PDADMAC e (b) quando PDADMAC é adicionado em PA.

Considerando a razão de carga de 0,6 - 1,0 da Figura 33 (a1), a mudança no comportamento da curva de ITC, pode indicar uma reorganização no material. O potencial zeta nessa faixa decresce, Figura 33 (a4) significando que mais cadeias de PA estão sendo adsorvidas no complexo, tornando-o menos positivos. Esse comportamento pode ser ilustrado na Figura 34 (b-c).

O raio hidrodinâmico se estabiliza, apresentando leve decréscimo de tamanho, Figura 33 (a3) e Figura 34 (c-d), significando que as cadeias ficam mais compactadas.

O efeito de turbidez é verificado logo após a razão de carga 1, uma hipótese é que os agregados atingem uma variação de dn/dc maior, e, portanto espalham mais luz, Figura 33 (a3) e Figura 34 (d). A partir da razão de carga 1,2 os agregados atingem potencial zeta igual a + 30 mV, Figura 33 (a4), e o processo de coalescência inicia (Figura 34 (e)). A adição de mais PA torna o agregado cada vez menos positivo, o qual atinge o ponto isoelétrico na razão de carga 1,3. O agregado se torna negativo em função da adição de PA, no entanto não atinge potencial zeta menor do que -30 mV, e desta forma os agregados não são ressuspenso, permanecem precipitados, Figura 34 (f).

Já a adição de PDADMAC em PA, gera agregados em solução que são inicialmente negativos, Figura 33 (b4) e Figura 34 (h). Cada molécula de PDADMAC que entra em contato com a solução que contém as cadeias de PA é saturada pelas cadeias de PA e forma agregados do mesmo tamanho, Figura 34 (b3) e Figura 34 (h-j).

Os valores de potencial zeta, Figura 33 (b4), oscilam bastante no início da titulação e considerando os valores médios para a mesma região do experimento oposto, Figura 33 (a4). Isso indica que os agregados de PDADMAC não formam dispersões cineticamente estáveis tais como as formadas quando PA é adicionado em PDADMAC.

Na razão de cargas 0,8, Figura 33 (b4), os agregados formados pela adição de PDADMAC em PA atinge potencial zeta menos negativo do que -30 mV e os colóides são instáveis cineticamente em solução e coalescem, Figura 34 (l).

Com a adição de novas cadeias de PDADMAC, os agregados atingem o ponto isoelétrico na razão de cargas 1,1, e a partir da razão de carga 1,4 os agregados atingem potencial zeta acima de + 30 mV, Figura 33 (b4), e os precipitados são redispersos na solução, Figura 34 (m). Neste caso, os agregados redispersos apresentam raio hidrodinâmico maior do que na condição anterior à coalescência.

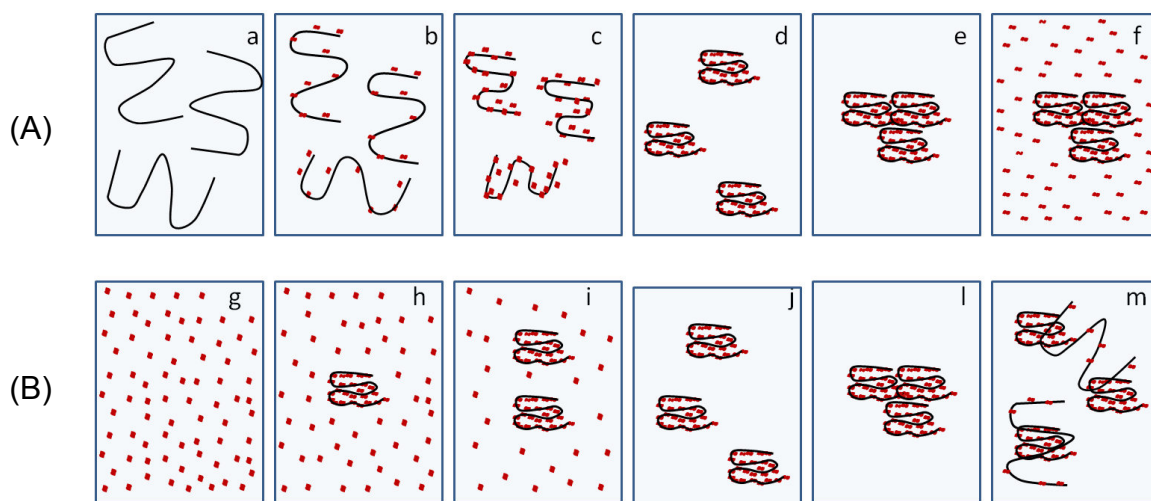


Figura 34. Esquema ilustrativo da formação dos agregados para adição de: (A) PA em PDADMAC (b-f) e (B) PDADMAC em PA (h-m). As figuras a e b simbolizam as soluções de PDADMAC e PAA antes da mistura.

A variação do diâmetro hidrodinâmico e da intensidade de espalhamento de luz em função de uma razão de cargas fixa para ambos os experimentos pode ser observada na Figura 35 (a e b). A razão de carga $Z_{+/-}$ foi escolhida arbitrariamente. Os valores de $Z_{+/-}$ extremos correspondem ao início dos experimentos de titulação.

Considerando os dados de raio hidrodinâmico apresentados na Figura 35 (a), provenientes do experimento de adição de PA em PDADMAC e PDADMAC em PA em função da razão de carga $Z_{+/-}$, observa-se que esses apresentam valores médios de 100 nm (± 30 nm) e 67 (± 3 nm), respectivamente. Já a intensidade de espalhamento para o mesmo intervalo da Figura 35 (b), aumentou de $3,33 \times 10^3$ para $2,98 \times 10^4$ kc s^{-1} para a adição de PA em PDADMAC e de $3,55 \times 10^4$ - $6,39 \times 10^6$ kc s^{-1} para a adição de PDADMAC em PA. Quando é adicionado PDADMAC a PA, há excesso de PA na solução, e, portanto, espera-se que a cadeia de PDADMAC seja imediatamente saturada pelas moléculas de PA.

Quando é adicionado PA a PDADMAC, há excesso de PDADMAC e espera-se que as cadeias de PA se distribuam aleatoriamente nas cadeias de PDADMAC de modo que sejam formados vários centros de nucleação. Nesse sentido, se a intensidade de espalhamento é função do número de partículas, para a adição de PA em PDADMAC espera-se que a intensidade de espalhamento seja

maior do que para o experimento oposto. Nesse caso, como foi verificado que a intensidade de espalhamento é maior para os agregados formados pela adição de PDADMAC em PA, e o tamanho dos agregados é semelhante sugere-se que os agregados provenientes da adição de PDAMAC em PA sejam menos hidratados e, portanto, tem maior diferença (contraste) de índice de refração em relação ao solvente, o que leva a um maior espalhamento de luz do que os agregados de mesmo tamanho formado pela adição de PA em PDADMAC.

Os agregados formados pela adição de PA em PDADMAC têm cadeias de PDADMAC mais expandidas pela presença de maior número de grupos carregados, que por sua vez são mais hidratados, possuindo menor contraste de índice de refração e consequentemente apresenta menor espalhamento de luz. A relação da intensidade de espalhamento com a variação do índice de refração pode ser observada na Equação 9.

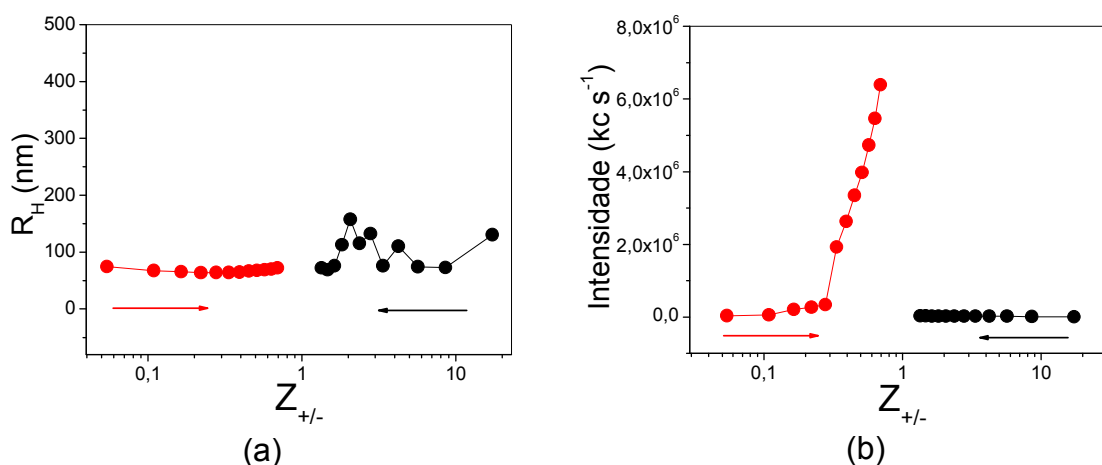


Figura 35. (a) Raio hidrodinâmico e (b) taxa de contagem de luz espalhada para adição de PDADMAC 20 mM em PA 2 mM (curvas em vermelho) e PA 20 mM em PDADMAC 2 mM (curvas em preto). A razão de carga está expressa por $Z_{+/-}$.

A Figura 36 mostra uma comparação entre os experimentos de adição de PA em PDADMAC e PDADMAC em PA em diferentes concentrações.

As curvas na Figura 36 mostram que a entalpia de interação foi em torno de 3-4 kJ / mol de carga injetada⁻¹ independente da ordem de adição. No entanto, o ponto de inflexão da curva de titulação é fortemente influenciado pela ordem de

adição, embora a entalpia de interação em pH 10 não seja. Quando PDADMAC é adicionado em PA o ponto de inflexão ocorre aproximadamente em $Z \pm 0,8$. Quando PA é adicionado em PDADMAC o ponto de inflexão ocorre em $Z \pm 1,25$. Se $Z \pm = 1/(Z \pm)$ então o ponto de inflexão ocorre na mesma razão de carga $Z \pm = 0,8$.

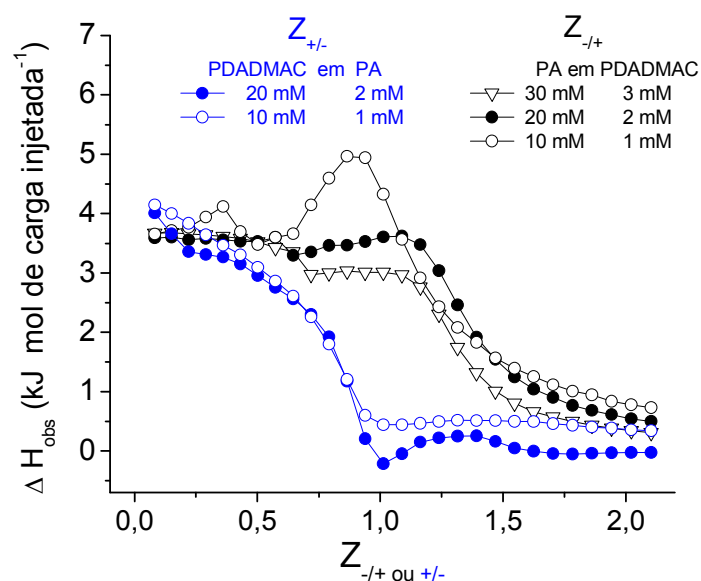


Figura 36. Curvas obtidas por titulação isotérmica calorimétrica para adição de PA 30, 20 e 10 mM em PDADMAC 3, 2 e 1 mM respectivamente (curvas em preto; $Z_{-/+}$) e para adição de PDADMAC 20 e 10 mM em PA 2 e 1 mM, respectivamente (curvas em azul; $Z_{+/-}$).

A concentração empregada nos experimentos também pode afetar a intensidade da precipitação uma vez que foi observada para a adição de PA 10 mM em PDADMAC 1 mM a formação de um pico endotérmico cujo máximo está aproximadamente na razão de carga $Z_{-/+} 1$. Essa região pode estar associada à relaxação/organização dos agregados. Resultados semelhantes foram verificados e associados a mudanças de conformações do DNA pela adição de ligantes catiônicos por Kim [64] e a processos lentos na formação de complexos de copolímeros e surfatantes por Courtois [33]. Medidas calorimétricas também podem fornecer informações cinéticas de processos. Löff e colaboradores associaram o alargamento de picos no termograma obtido para experimentos

feitos com copolímeros em tribloco e surfatantes não iônicos a mudanças estruturais do sistema, sendo elas as transições de agregados esféricos para alongados [65]. Outro indício desse pico estar associado ao rearranjo das cadeias poliméricas pode ser observado a partir do experimento de adição de PAA ($M_w = 100.000 \text{ g mol}^{-1}$) em PDADMAC e o respectivo termograma que estão mostrados na Figura 37 (a e b), respectivamente. Observa-se na Figura 37 (a) que o segundo pico endotérmico se tornou ainda mais evidente em comparação com o apresentado na Figura 36 para a adição de PA 10 mM em PDADMAC 1 mM. No termograma do mesmo experimento se observa um alargamento dos picos para essa região.

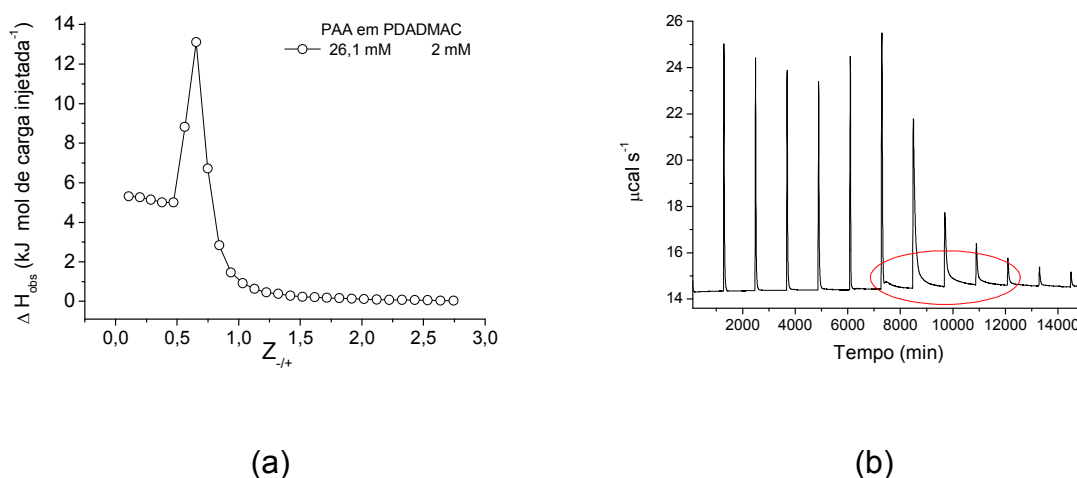


Figura 37. Adição de PAA ($100.000 \text{ g mol}^{-1}$) em PDADMAC (a) e termograma do mesmo experimento (b).

Santos e colaboradores citam exemplos de trabalhos onde há redissolução de complexos coloidais formados por polieletrólitos de carga oposta em excesso de carga de polieletrólito (DNA e polímeros carregados positivamente) e trabalhos onde não há dissolução desses complexos mesmo em grande excesso de carga positiva (DNA e surfatantes catiônicos) [66]. A explicação da redissolução do precipitado em alguns casos e da não-redissolução em outros, não é bem estabelecida.

De acordo com os resultados obtidos neste trabalho, acredita-se que o tamanho das entidades carregadas (massa molar) envolvidas na complexação

eletrostática pode explicar esse comportamento. Os complexos formados pela adição de PDADMAC ($100.000 \text{ g mol}^{-1}$) em PA (2.100 g mol^{-1}) são dissolvidos em excesso de PDADMAC. O contrário, os complexos formados pela adição de PAA (2.100 g mol^{-1}) em PDADMAC ($100.000 \text{ g mol}^{-1}$) não são dissolvidos em excesso de PAA. O comportamento da redissolução e não redissolução desses complexos eletrostáticos pode ser explicado em termos de tamanho da entidade envolvida na complexação e protocolo de mistura.

A escolha de estudos usando duas sequências de adição de polieletrólitos, PA em PDADMAC e PDADMAC em PA, foi baseada no trabalho de Courtois e Berret 2011 [33], uma vez que foi verificada a formação de agregados de diferentes estruturas para as diferentes ordens de adição de copolímeros em bloco, similares aos aqui estudados, e surfatante catiônico. De forma similar, outros estudos de interação eletrostática entre espécies de carga oposta foram desenvolvidos para as diferentes sequências de adição. Barreleiro e colaboradores [67] baseando-se em análises calorimétricas mostraram que a estequiometria da complexação eletrostática entre vesículas e DNA ocorre em razão de carga diferente de acordo com a sequência usada. Quando vesículas foram adicionadas a DNA, a estequiometria da complexação foi por volta de ($Z_{+/-}$) 0,8 e quando DNA foi adicionada a vesículas a estequiometria da complexação ($Z_{+/-}$) foi por volta de 1,2.

Dados obtidos por Renata Mello no grupo de pesquisa do prof. Watson Loh [68] corroboram os resultados obtidos por Barreleiro e colaboradores, uma vez que a complexação entre copolímeros em bloco e DNA apresentaram diferentes estequiometrias de complexação para as diferentes sequências de adição. Ao adicionar copolímero ao DNA, a estequiometria da complexação ocorreu na razão de carga $Z_{+/-} = 0,8$ e, quando DNA foi adicionado ao copolímero, à estequiometria da complexação ocorreu em razão de carga $Z_{+/-} = 2,0$. Dados obtidos por Barreleiro *et al.* [67] e Mello [68] também estão em concordância quanto aos similares valores de entalpia obtido para a complexação de DNA com diferentes espécies, copolímeros e vesículas. Além disso, esses valores de entalpia são

similares aos obtidos nesse trabalho para a adição de PA em PDADMAC e PDADMAC em PA, de cerca de 4 kJ mol^{-1} .

4.4.4 Complexação eletrostática de PA e PDADMAC em pH 7

Misturas das soluções aquosas dos polieletrólitos de carga oposta, PA e PDADMAC em pH 7 também foram estudadas e podem ser observadas na Figura 38. A série superior é referente ao experimento de adição de PA 20 mM em PDADMAC 2 mM e a série inferior mostra o experimento oposto, adição de PDADMAC 20 mM em PA 2 mM. Da mesma forma que foi feito em pH 10, as razões de carga foram expressas como $Z_{-/ +}$ quando foi adicionado PA sobre PDADMAC e como $Z_{+/-}$ quando se adicionou PDADMAC sobre PA, de forma que a razão de carga aumentou com a adição do polieletrólito de carga oposta.

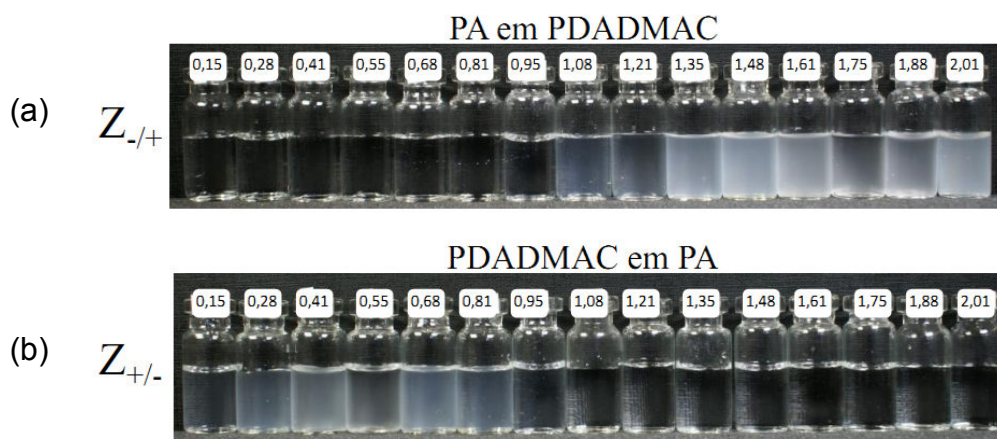


Figura 38. Misturas dos polieletrólitos com diferentes sequências de adição: (a) PA 20 mM em PDADMAC 2 mM e (b) PDADMAC 20 mM em PA 2 mM.

As séries de frascos da Figura 38 apresentam regiões translúcidas e turvas de forma similar aos experimentos feitos em pH 10. A diferença é que complexação ocorre em valores de razão de carga diferentes dos mostrados em pH 10 devido ao grau de dissociação do PAA. Isso pode ser melhor verificado nas curvas de variação de entalpia para a adição de PA 20 mM em PDADMAC 2 mM e PDADMAC 20 mM em PA 2 mM que estão apresentadas na razão de carga $Z_{-/ +}$ e $Z_{+/-}$, respectivamente, na Figura 39.

Em relação aos resultados obtidos em pH 10, a estequiometria da complexação em pH 7 foi deslocada para menores valores de razão de carga $Z_{+/-}$ (0,5 kJ/ mol de carga de injetante) para a adição PDADMAC em PA e para maiores valores de razão de carga $Z_{+/-}$ (1,5 kJ/ mol de carga de injetante) para a adição de PA em PDADMAC. Outro ponto a ser considerado é que quando PA é adicionado a PDADMAC 2 mM, a entalpia de interação é em torno de 3,0 kJ mol⁻¹ e quando PDADMAC é adicionado a PA, a entalpia de interação foi aproximadamente 5,5 kJ mol⁻¹.

Equivalente às curvas de variação de entalpia medidas em pH 10, as curvas apresentadas na Figura 39 mostram que a complexação eletrostática entre PA 20 mM em PDADMAC 2 mM ou PDADMAC 20 mM em PA 2mM, em pH 7, são ambas endotérmicas, dirigidas pelo aumento de entropia da solução e a característica endotérmica da complexação entre essas espécies independe da ordem de adição.

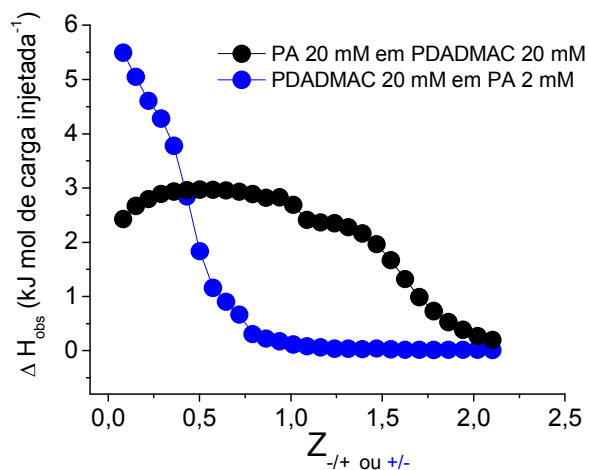


Figura 39. Curvas obtidas por titulação isotérmica calorimétrica para a adição de PA 20 mM em PDADMAC 2 mM (curva em preto a $Z_{+/-}$) e PDADMAC 20 mM em PA 2 mM (curva em azul a $Z_{-/+}$). Nesses experimentos considerou-se o grau de dissociação de PA de 100% no pH 7.

A diferença nos valores da estequiometria da complexação obtida para os experimentos feitos em pH 7 comparados aos valores obtidos em pH 10, assim como, a diferença de entalpia para as diferentes sequências de adição no

experimento feito em pH 7 podem ser atribuídos a dissociação das cadeias de PA que em pH 7 estão parcialmente protonadas ($\alpha = 0,86$).

A dissociação de cadeias de PA durante a complexação eletrostática foi acompanhada por medidas de pH durante a adição de PA em PDADMAC, Figura 40 (a4), e PDADMAC em PA, Figura 40 (b4). Esses resultados estão apresentados na Figura 40 juntamente com os dados de intensidade de espalhamento de luz (Figura 40 (a e b 1)), diâmetro hidrodinâmico (Figura 40 (a e b 2)), sendo que as curvas de intensidade de espalhamento de luz e raio hidrodinâmico não serão discutidas, uma vez que apresentaram resultados semelhantes aos apresentados em pH 10.

Em relação às medidas de pH observou-se que quando PA é adicionado a PDADMAC (Figura 40 (a4)) há um deslocamento de prótons dos grupos ácidos do polímero PA (que em pH 7 é parcialmente protonado) para a solução aquosa, o que causa diminuição do pH do meio. À medida que mais PA é adicionado, o equilíbrio é deslocado para a protonação dos carboxilatos do polímero e o pH da solução tende a retornar para a condição inicial. O mesmo comportamento não é visto quando se adicionou PDADMAC 20 mM a solução de PA 2 mM (Figura 40 (b4)). Os hidrogênios ácidos são liberados no início da titulação e o pH é mantido ácido até o fim da titulação ($Z_{+/-} 2,2$) já que o PDADMAC não atua como o PA na abstração de prótons da solução. O efeito de deslocamento de prótons durante a complexação explica a diferença de entalpia apresentada para as duas distintas ordens de adição.

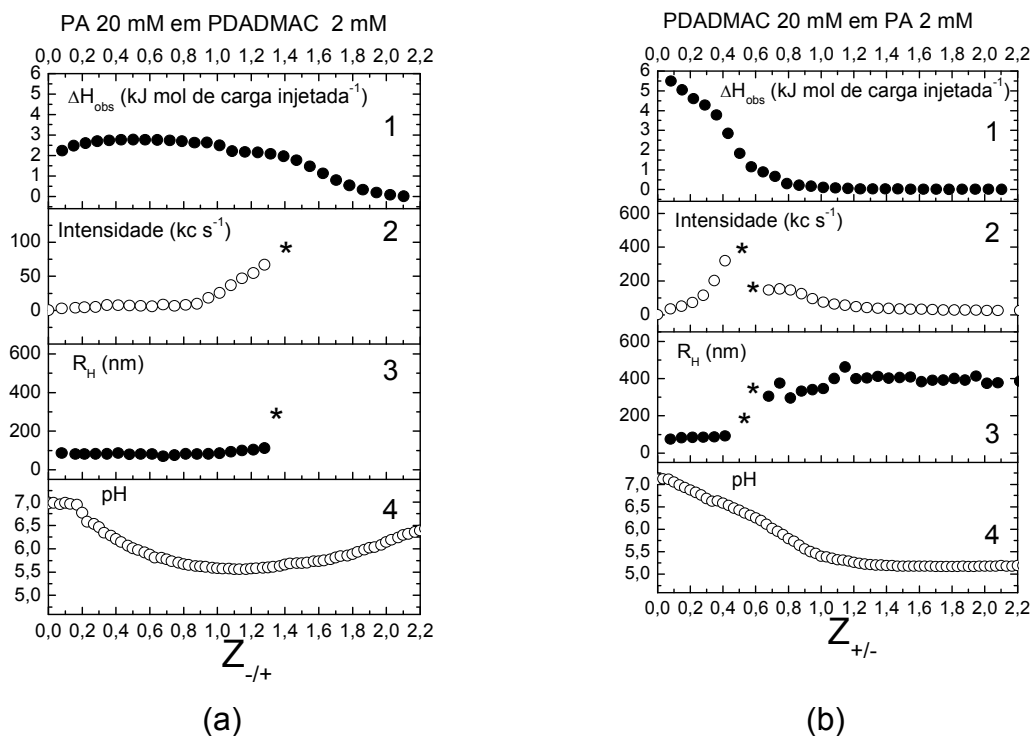


Figura 40. Curvas obtidas por titulação isotérmica calorimétrica (1), intensidade (2), raio hidrodinâmico (3) e medidas de pH (4) para adição de PA 20 mM em PDADMAC 2 mM (a) e PDADMAC 20 mM em PA 2 mM (b). Nesses experimentos considerou um grau de dissociação de PA de 100% para o pH 7 (Z hipotético). *Dados removidos uma vez que os sistemas apresentaram elevada turbidez, e, portanto, são inadequados para as medidas de espalhamento.

A diferença de entalpia para as diferentes sequências de adição no experimento feito em pH 7 poderiam também ser atribuídas a efeitos de diluição do titulante. Esse efeito foi desconsiderado por meio da análise dos resultados apresentados na Figura 41. Na Figura 41 (a) podem ser observadas as curvas de entalpia de titulação de PDADMAC 0,5 mM e 2 mM por PA 20 mM, juntamente com as curvas de diluição do PA 20 mM, ambos em pH 7. A diluição de PA mostrada na Figura 41 (a) apresentou valores próximos de zero. Se a curva de diluição fosse exotérmica e apresentasse valores maiores de entalpia, a diferença de entalpia entre as duas sequências de adição poderia ser explicada, o que não ocorreu.

Outro ponto a ser levantado na Figura 41 (a) é que quando se adicionou PA 20 mM PDADMAC 0,5 mM, a curva de titulação atingiu os valores obtidos para a diluição a partir da razão de carga $Z_{-/+}$ aproximadamente 1,8. Os agregados são formados, se aglomeram formando os precipitados, que são redissolvidos em menores agregados pela adição de titulante até que o ponto onde o titulante sofre apenas diluição. Já quando se adicionou PA 20 mM a PDADMAC 2 mM, a curva de titulação não alcança os valores zero da diluição até o fim do experimento onde a razão de carga $Z_{-/+}$ é 2,1. Os agregados são formados, precipitam e a quantidade de cadeia de PA adicionada não é suficiente para provocar a quebra do precipitado e atingir o ponto de diluição do titulante (Figura 38 apresenta essa região ainda turva).

Na Figura 41 (b) está a curva de diluição do PDADMAC 20 mM em água e a curva de titulação de PDADMAC 20 mM em PA 2 mM, ambos em pH 7. Os valores de variação de entalpia para a diluição do PDADMAC 20 mM são próximos a zero e podem ser desconsiderados do valor de entalpia da complexação entre as espécies PDADMAC e PA. Diferentemente da comparação entre a curva de diluição de PA 20 mM à curva de titulação para a adição de PA 20 mM em PDADMAC 2 mM, quando se compara a curva de diluição do PDADMAC à curva de titulação para adição de PDADMAC 20 mM em PA 2 mM observou-se que em $Z_{+/-}$ aproximadamente 0,80 os valores de variação de entalpia da complexação eletrostática se igualam aos valores de variação de entalpia da diluição do PDADMAC 20 mM, sendo um indicativo que a partir dessa razão de carga o titulante é apenas diluído.

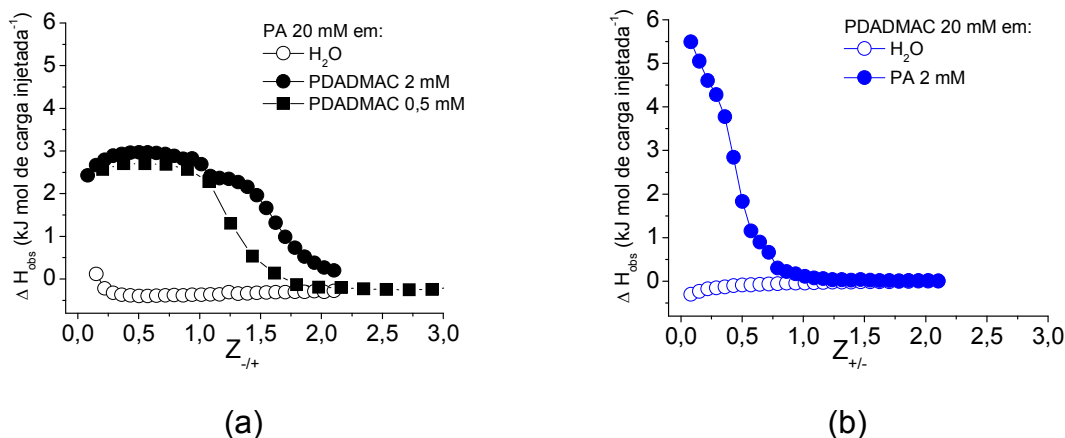


Figura 41. Curvas obtidas por titulação isotérmica calorimétrica para a adição de PA em água ou PDADMAC (a) e PDADMAC em água ou PA (b).

4.4.5 Complexação eletrostática de nanopartícula e PDADMAC em pH 10

Misturas aquosas de nanopartículas CeO₂-PA_{2k} e o polieletrólito de carga oposta PDADMAC, em diferentes sequências de adição foram caracterizadas por ITC para obter informações termodinâmicas da complexação eletrostática em sistemas constituídos por nanopartículas.

A Figura 42 mostra as curvas de titulação isotérmica calorimétrica para a adição de CeO₂-PA_{2k} 20 mM em PDADMAC 1 mM (a) e PDADMAC 10 mM em CeO₂-PA_{2k} 1 mM (b). Essas curvas mostram que o processo de complexação é endotérmico independente da sequência de adição, o que sugere que a complexação é dirigida entropicamente [16].

O comportamento endotérmico apresentado pelas curvas de ITC foi equivalente ao observado para complexação dos polímeros PA e PDADMAC. A entalpia de interação foi em torno de 4 – 5 kJ mol de carga injetada⁻¹, ligeiramente superior ao observado para a adição de PA (2.100 g mol⁻¹) em PDADMAC ou PDADMAC em PA (2.100 g mol⁻¹). O perfil da curva apresentada na Figura 42 (a) é idêntico ao perfil apresentado para a adição de PA (100.000 g mol⁻¹) em PDADMAC mostrado na Figura 37, que foi atribuído ao rearranjo das cadeias poliméricas nos complexos formados pelos polímeros de massas molares maiores. É importante ressaltar que as nanopartículas CeO₂-PA_{2k} apresentam

uma estimativa de 50 cadeias de PA (2.100 g mol^{-1}) por partícula. Então, uma estimativa da massa molar da nanopartícula revestida é da ordem da massa molar do PAA de $100.000 \text{ g mol}^{-1}$.

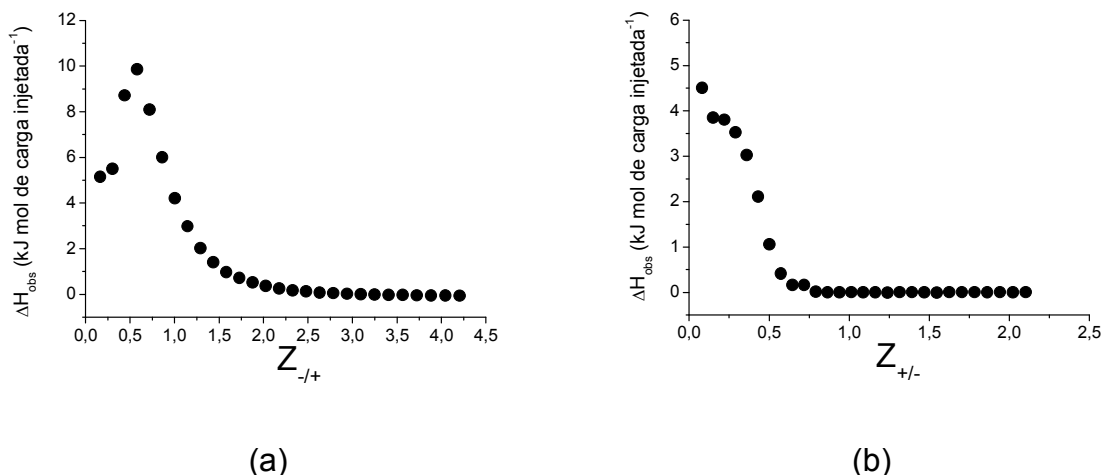
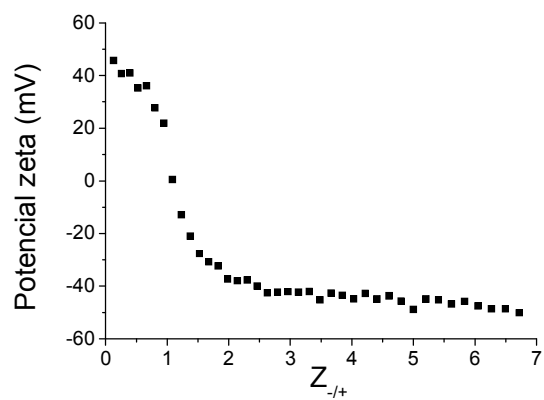


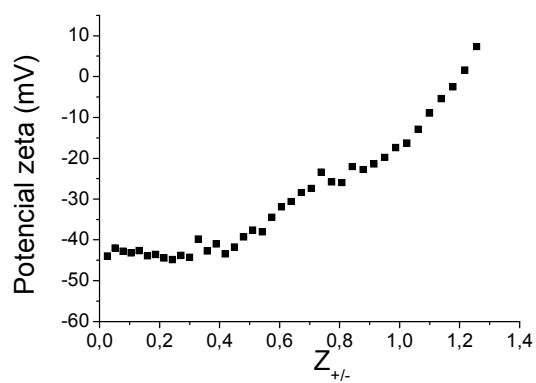
Figura 42. Curvas obtidas por titulação isotérmica calorimétrica para a adição de: (a) $\text{CeO}_2\text{-PA}_{2k}$ 20 mM em PDADMAC 1 mM e (b) PDADMAC 10 mM em $\text{CeO}_2\text{-PA}_{2k}$ 1 mM.

Misturas aquosas de nanopartículas $\text{CeO}_2\text{-PA}_{2k}$ e o polieletrólito de carga oposta PDADMAC, em diferentes sequências de adição também foram caracterizadas por medidas de potencial zeta para avaliar o perfil de carga dos agregados formados.

A Figura 43 apresenta as medidas de potencial zeta para adição de (a) $\text{CeO}_2\text{-PA}_{2k}$ 20 mM em PDADMAC 1 mM e (b) PDADMAC 10 mM em $\text{CeO}_2\text{-PA}_{2k}$ 2 mM. Os resultados apresentados na Figura 43 (a) são similares aos obtidos para a adição de PA em PDADMAC. Os agregados inicialmente são positivos pelo excesso de PDADMAC. À medida que a solução de $\text{CeO}_2\text{-PA}_{2k}$ é adicionada, agregados se tornam menos positivos, atingem a neutralidade e se tornam negativos. Já os resultados apresentados na Figura 43 (b) são similares aos obtidos para a adição de PDADMAC em PAA. Os agregados inicialmente são negativos pelo excesso de $\text{CeO}_2\text{-PA}_{2k}$. À medida que a solução de PDADMAC é adicionada, agregados se tornam menos negativos, atingem a neutralidade e se tornam positivos.



(a)



(b)

Figura 43. Medidas de potencial zeta para adição de (a) $\text{CeO}_2\text{-PA}_{2k}$ 20 mM em PDADMAC 1 mM e (b) PDADMAC 10 mM em $\text{CeO}_2\text{-PA}_{2k}$ 2 mM.

5. CONCLUSÃO

Este trabalho contribuiu para o entendimento das estruturas coloidais formadas em solução aquosa a partir da associação eletrostática entre diferentes espécies de carga oposta.

O estudo dos sais complexos de copolímeros em bloco poli(ácido acrílico)-*b*-poli(acrilamida) e surfatantes de carga oposta permitiu uma maior compreensão do mecanismo de formação dos agregados núcleo-casca. O uso da metodologia de preparação desses sais complexos permitiu obter agregados com núcleo líquido-cristalino.

De acordo com o tipo de surfatante empregado na preparação do sal complexo, diferentes estruturas líquido-cristalinas foram obtidas. Para as misturas aquosas dos sais complexos $C_{16}TA(PA_{70}-b-PAm_{422})$ e $C_{16}TA(PA_{48}-b-PAm_{347})$, foram verificadas fases hexagonais no interior dos agregados núcleo-casca. Já os agregados dos sais complexos constituídos pelo surfatante $C_{12}TA$: $C_{12}TA(PA_{100}-b-PAm_{93})$, $C_{12}TA(PA_{100}-b-PAm_{366})$ e $C_{12}TA(PA_{70}-b-PAm_{422})$, em solução aquosa, apresentaram núcleos com a estrutura líquido-cristalina cúbica do tipo $Pm3n$ e o aumento da concentração desses sais complexos levou a transição de fase de cúbica $Pm3n$ para hexagonal.

Os sais complexos formados pelos copolímeros com os maiores blocos neutros originaram agregados do tipo núcleo-casca de menores tamanhos, sendo que o tamanho do bloco neutro também afetou o grau de cristalinidade dos núcleos. Os agregados do sal complexo $C_{12}TA(PA_{70}-b-PAm_{844})$, apresentaram micelas não ordenadas no núcleo.

Além das nanofases líquido-cristalinas de alguns nanômetros no núcleo dos agregados núcleo-casca, também foram identificados microdomínios de dezenas de nanômetros, formados pelo arranjo hierárquico dos agregados núcleo-casca.

O excesso de íons desorganiza o núcleo dos agregados núcleo-casca desses sais complexos, tanto pela adição de íons monovalentes quanto pela adição de íons polivalentes. Já o excesso de surfatante em agregados núcleo-

casca formados pela mistura direta mantém a formação de agregados núcleo-casca com núcleo líquido-cristalino.

Estudos de complexos coloidais formados pela coassociação de poli(ácido acrílico) e cloreto de poli(dialil dimetil amônio) mostraram que os agregados formados dependem da ordem de adição. Para ambas as direções, o processo é endotérmico, favorecido por aumento de entropia. As propriedades termodinâmicas também dependem do pH do meio. Estudos de potencial zeta mostraram inversão de carga na superfície dos agregados formados.

Estudos de complexos coloidais de nanopartículas de CeO_2 revestidas com poli(ácido acrílico) mostraram que a termodinâmica da complexação eletrostática é similar ao observado para a complexação entre os polieletrólitos, poli(ácido acrílico) e cloreto de poli(dialil dimetil amônio).

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] SCHMITT, C.; TURGEON, S. L. Protein/polysaccharide complexes and coacervates in food systems, *Advances in Colloid and Interfaces Science*, 167, 63, 2011.
- [2] UBBINK, J. Soft matter approaches to structured foods: from "cook-and-look" to rational design, *Faraday Discussion*, 158, 9, 2012.
- [3] CHANTEAU, B.; FRESNAIS, J.; BERRET, J. F. Electrosteric enhanced stability of functional sub-10 nm cerium and iron oxide particles in cell culture medium, *Langmuir*, 25(16), 9064, 2009.
- [4] OH, K. T.; BRONICH, T. K.; BROMBERG, L.; HATTON, T. H.; KABANOV, A. V. Block ionomer complexes as prospective nanocontainers for drug delivery, *Journal of Controlled Release*, 115, 9, 2006.
- [5] EUGENE, A.; LYSENKO, E. A.; BRONICH, T. K.; EISENBERG, A.; KABANOV, V. A.; KABANOV, A. V. Block ionomer complexes from polystyrene-block-polyacrylate anions and N-cetylpyridinium cations, *Macromolecules*, 31, 4511, 1998.
- [6] YAN, Y.; KEIZER, A.; STUART, M. A. C.; DRECHSLER, M.; BESSELING, N. A. M. Stability of complex coacervate core micelles containing metal coordination polymer, *The Journal of Physical Chemistry B*, 112, 10908, 2008.
- [7] BERRET, J. F.; CRISTOBAL, G.; HERVÉ, P.; OBERDISSE, J.; GRILLO, I. Structure of colloidal complexes obtained from neutral/polyelectrolyte copolymers and oppositely charged surfactants, *The European Physical Journal E*, 9(4), 301, 2002.
- [8] BERRET, J. F.; VIGOLO, B.; ENG, R.; HERVE, P.; GRILLO, I.; YANG, L., Electrostatic self-assembly of oppositely charged copolymers and surfactants: a light, neutron, and x-ray scattering study, *Macromolecules*, 37, 4922, 2004.
- [9] BERRET, J. F.; OBERDISSE, J. Electrostatic self-assembly in polyelectrolyte-neutral block copolymers and oppositely charged surfactant solutions, *Physica*

B, 350, 204, 2004.

- [10] BERRET, J. F. Sphere-to-cylinder transition in hierarchical electrostatic complexes, *Colloid and Polymer Science*, 287, 801, 2009.
- [11] MATSUDA, T.; ANNAKA, M. Salt effect on complex formation of neutral/polyelectrolyte block copolymers and oppositely charged surfactants, *Langmuir*, 24, 5707, 2008.
- [12] UCHMAN, M.; STEPANEK, M.; PREVOST, S.; ANGELOV, B.; BEDNAR, J.; APPAVOU, M. S.; GRADZIELSKI, M.; PROCHAZKA, K. Coassembly of poly(ethylene oxide)-block-poly(methacrylic acid) and N-Dodecylpyridinium chloride in aqueous solutions leading to ordered micellar assemblies within copolymer aggregates, *Macromolecules*, 45, 6471, 2012.
- [13] PISPAS, S. Complexes of polyelectrolyte-neutral double hydrophylic block copolymers with oppositely charged surfactant and polyelectrolyte, *The Journal of Physical Chemistry B*, 111, 8351, 2007.
- [14] MANO, E. B.; MENDES, L. C. Introdução a polímeros, São Paulo: Edgard Blucher, 1999.
- [15] STROBL, G. The physics of polymers, Berlin: Springer, 2007.
- [16] PICULLEL, L.; LINDMAN, B. Association and segregation in aqueous polymer/polymer, polymer/surfactant, and surfactant/surfactant mixtures: similarities and differences, *Advances in Colloid and Interface Science*, 41, 149, 1992.
- [17] MOAD, G.; RIZZARDO, E.; THANG, S. H. Living radical polymerization by the RAFT process, *Australian Journal of Chemistry*, 58, 379, 2005.
- [18] YORK, A. W.; KIRLAND, S. E.; MCCORMICK, S. H. Advances in the synthesis of amphiphilic block copolymers via RAFT polymerization: stimuli-responsive drug and gene delivery, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 60, 1018, 2008.
- [19] HOLMBERG, K.; JÖNSSON, B.; KRONBERG, B.; LINDMAN, B. Surfactants and polymers in aqueous solution, England: John Wiley & Sons, 2002.
- [20] GOODWIN, J. W. Colloids and interfaces with surfactants and polymers,

United Kingdom: John Wiley & Sons, 2009.

- [21] ROSEN, M. J. Surfactants and interfacial phenomena, New Jersey: John Wiley & Sons, 2004.
- [22] HUANG, Y. Y.; CHEN, H. L.; HASHIMOTO, T. Face-centered cubic lattice of spherical micelles in block copolymer/homopolymer blends, *Macromolecules*, 36, 764, 2003.
- [23] SVENSSON, B.; ALEXANDRIDIS, P.; OLSSON, U. Self-assembly of a poly(ethylene oxide)/poly(propylene oxide) block copolymer (Pluronic P104, (EO)₂₇(PO)₆₁(EO)₂₇) in the presence of water and xylene, *The Journal of Physical Chemistry B*, 102, 7541, 1998.
- [24] ALEXANDRIDIS, P.; OLSSON, U.; LINDMAN, B. A record nine different phases (four cubic, two hexagonal, and one lamellar lyotropic liquid crystalline and two micellar solutions) in a ternary isothermal system of an amphiphilic block copolymer and selective solvents (water and oil), *Langmuir*, 14, 2627, 1998.
- [25] ISRAELACHVIL, J.; MITCHELL, D. J.; NINHA, B. Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2*, 72, 1525, 1976.
- [26] EVANS, F.; WENNERSTRÖM, H. The colloidal domain: where physics, chemistry, biology, and technology meet, New York: VCH Publishers, 1994.
- [27] MYERS, D. Surfaces, interfaces, and colloids: principles and applications, New York: John Wiley and Sons, 1999.
- [28] GIN, D. L., GU, W., PINDZOLA, B. A., ZHOU, W. J. Polymerized lyotropic liquid crystal assemblies for materials applications, *Accounts of Chemical Research*, 34(12), 973, 2001.
- [29] SHAW, D. J. Introduction to Colloid and Surface Chemistry, Butterworth-Heinemann, 1992.
- [30] CHAPEL, J. P.; BERRET, J. F. Versatile electrostatic assembly of nanoparticles and polyelectrolytes: coating, clustering and layer-by-layer

- process, *Opinion in Colloid and Interface Science*, 17(2), 97, 2012.
- [31] GEETHANJALI, S.; SUBASH, A. Comparative study on precipitation techniques for protease isolation and purification from *Labeo rohita* Viscera, *Journal of Aquatic Food Product Technology*, 22, 121, 2013.
- [32] WANG, C.; TAM, K. C. New insights on the interaction mechanism within oppositely charged polymer/surfactant systems, *Langmuir*, 18(17), 6484, 2002.
- [33] COURTOIS, J.; BERRET, J. F. Probing oppositely charged surfactant and copolymer interactions by isothermal titration microcalorimetry, *Langmuir*, 26, 11750, 2010.
- [34] HERVÉ, P.; DESTARAC, M.; BERRET, J. F.; LAL, J.; OBERDISSE, J.; GRILLO, I. Novel core-shell structure for colloids made of neutral/polyelectrolyte diblock copolymers and oppositely charged surfactants, *Europhysics Letters*, 58(6), 912, 2002.
- [35] ANNAKA, M.; MORISHITA, K.; OKABE, S. Electrostatic self-assembly of neutral and polyelectrolyte block copolymers and oppositely charged surfactant, *The Journal of Physical Chemistry B*, 111(40), 11700, 2007.
- [36] THALBERG, K.; LINDMAN, B.; KARSTROM, G. Phase behavior of a system of cationic surfactant and anionic polyelectrolyte: the effect of salt, *Journal of Physical Chemistry*, 95(15), 6004, 1991.
- [37] SVENSSON, A.; PICULELL, L.; CABANE, B.; ILEKTI, P. A new approach to the phase behavior of oppositely charged polymers and surfactants, *Journal Physical Chemistry*, 106, 1013, 2002.
- [38] BERNARDES, J. S. *Equilíbrio de fases e caracterização estrutural de sistemas contendo poliânions e surfatantes catiônicos*, Campinas: Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, 2008.
- [39] AYOUBI, M. A.; ZHU, K.; NYSTRÖM, B.; ALMDAL, K.; OLSSON, U.; PICULLEL, L. Micro- and nanophase separations in hierarchical self-assembly of strongly amphiphilic block copolymer-based ionic supramolecules, *Soft Matter*, 9, 1540, 2013.

- [40] SAFI, M.; SARROUJ, H.; SANDRE, O.; MIGNET, N.; BERRET, J. F. Interactions between sub-10-nm iron and cerium oxide nanoparticles and 3T3 fibroblasts: the role of the coating and aggregation state, *Nanotechnology*, 21(14), 145103, 2010.
- [41] DECHER, G. Fuzzy nanoassemblies: toward layered polymeric multicomposites, *Science*, 277, 1232, 1997.
- [42] LAUGEL, N.; BETSCHA, C.; WINTERHALTER, M.; VOEGEL, J. C.; SCHAAF, P.; BALL, V. Relationship between the growth regime of polyelectrolyte multilayers and the polyanion/polycation complexation enthalpy, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(39), 19443, 2006.
- [43] POUND, G.; EKSTEEN, Z.; PFUKWA, R.; MCKENZIE, J. M.; LANGE, R. F. M. Unexpected reactions associated with the xanthate-mediated polymerization of N-vinylpyrrolidone, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 46, 6575, 2008.
- [44] TATON, D.; WILCZEWSKA, A. Z.; DESTARAC, M., "Direct Synthesis of Double Hydrophilic statistical di and triblock copolymers comprised of acrylamide and acrylic acid units via the MADIX Process, *Macromolecular Rapid Communications*, 22, 1497, 2001.
- [45] SEHGAL, A.; LALATONNE, Y.; BERRET, J. F.; MORVAN, M. Precipitation-redisposition of cerium nanoparticles with poly(acrylic acid): toward stable dispersions, *Langmuir*, 21, 9359, 2005.
- [46] JAKES, J. Regularized positive exponential sum (REPES) program - a way of inverting Laplace transform data obtained by dynamic light scattering, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 60, 1781, 1995.
- [47] LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E., *Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica*, Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais Ltda, 2001.
- [48] ANDERSSON, M.; WITTGREN, B.; WAHLUND, K. G. Accuracy in multiangle light scattering measurements for molar mass and radius estimations. Model

- calculations and experiments, *Analytical Chemistry*, 75(16), 4279, 2003.
- [49] BRAUN, B.; DORGAN, J. R.; CHANDLER, J. P. Cellulosic nanowhiskers. Theory and application of light scattering from polydisperse spheroids in the Rayleigh-Gans-Debye regime, *Biomacromolecules*, 9, 1255, 2008.
- [50] XU, R; WINNIK, M. A.; HALLET, F. R.; RIESS, G.; CROUCHER, M. D. Light-scattering study of the association behavior of styrene-ethylene oxide block copolymers in aqueous solution, *Macromolecules*, 24, 87, 1991.
- [51] SILBERBERG, A.; ELIASSAF, J.; KATCHALSKY, A. Temperature-dependence of light scattering and intrinsic viscosity of hydrogen bonding polymers, *Journal of polymer science*, 23, 259, 1957.
- [52] STEJSKAL, J.; HORSKA, J. Refractive index increments of polyacrylamide and comments on the light scattering from its solutions, *Makromolekulare Chemie*, 183, 2527, 1982.
- [53] BERGSTRÖM, L. M.; ARATONO, M. Synergistic effects in mixtures of two identically charged ionic surfactants with different critical micelle concentrations, *Soft Matter*, 7, 8870, 2011.
- [54] KBKICHEFF, P.; SPALLA, O. Refractive index of thin aqueous films confined between two hydrophobic surfaces, *Langmuir*, 10, 1584, 1994.
- [55] SVENSSON, A.; NORRMAN, J.; PICULLEL, L. Phase behavior of polyion-surfactant ion complex salts: effects of surfactant chain length and polyion length, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110, 10332, 2006.
- [56] OLOFSSON, G.; LOH, W. On the use of titration calorimetry to study the association of surfactants in aqueous solutions, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 20(4), 577, 2009.
- [57] VP-ITC MicroCalorimeter User's Manual, Northampton, 2001.
- [58] *Zetasizer Nano Series User Manual, M A N 0 3 1 7, I s s u e 1.1*, United Kingdom, 2004.
- [59] BURCHARD, W. Solubility and solution structure of cellulose derivatives, *Cellulose*, 10, 213, 2003.

- [60] GRIFFITHS, P. C.; PAUL, A.; HEENAN, R. K.; PENFOLD, J.; RANGANATHAN, R.; BALES, B. L. Role of counterion concentration in determining micelle aggregation: evaluation of the combination of constraints from small-angle neutron scattering, electron paramagnetic resonance, and time-resolved fluorescence quenching, *The Journal of Physical Chemistry B*, 108, 3810, 2004.
- [61] VAN DER KOOIJ, H. M.; SPRUIJT, E.; VOETS, I. K.; FOKKINK, R.; STUART, M. C. S.; VAN DER GUCHT, J. On the stability and morphology of complex coacervate core micelles: from spherical to wormlike micelles, *Langmuir*, 28, 14180, 2012.
- [62] GLÖCKL, G.; HERGT, R.; ZEISBERGER, M.; DUTZ, S.; NAGEL, S.; WEITSCHIES, W. The effect of field parameters, nanoparticle properties and immobilization on the specific heating power in magnetic particle hyperthermia, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18, S2935, 2006.
- [63] SVENSSON, A.; PICULELL, L.; KARLSSON, L.; CABANE, B.; JÖNSSON, B., Phase behavior of an ionic surfactant with mixed monovalent/polymeric counterions, *The Journal of Physical Chemistry B*, 107, 8119, 2003.
- [64] KIM, W.; YAMASAKI, Y.; KATAOKA, K. Development of a fitting model suitable for the isothermal titration calorimetric curve of DNA with cationic ligands, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(22), 10919, 2006.
- [65] LÖF, D.; NIEMIEC, A.; SCHILLÉN, K.; LOH, W.; OLOFSSON, G. A calorimetry and light scattering study of the formation and shape transition of mixed micelles of EO20PO68EO20 triblock copolymer (P123) and nonionic surfactant (C12EO6), *The Journal of Physical Chemistry B*, 111, 5911, 2007.
- [66] SANTOS, S.; PICULLEL, L.; MEDRONHO, B.; MIGUEL, M. G.; LINDMAN, B. Phase behavior and rheological properties of DNA–cationic polysaccharide mixtures, *Journal of Colloid and Interface Science*, 383, 63, 2012.
- [67] BARRELEIRO, P. C. A.; OLOFSSON, G.; ALEXANDRILIS, P. Interaction of DNA with cationic vesicles: a calorimetric study, *The Journal of Physical*

Chemistry B, 104, 7795, 2000.

[68] MELLO, R. S.; LOH, W. *Calorimetric study of the interaction of DNA with cationic and neutral block co-polymers*, Comunicação pessoal, 2012.

7. APÊNDICE

Apêndice 1. Tutorial sobre a deconvolução de curvas de SAXS de estruturas em arranjo *Pm3n*

Rotina desenvolvida por Samuel Anderson Alves de Sousa
(samuelquimica@gmail.com)

Introdução

As funções `deconvl.m`, `deconvcoreshell.m`, `plotdeconvl.m` e `calculaa.m`, consistindo de rotina escritas em Matlab (m-code), são utilizadas para a deconvolução de uma certa região dos espectros de SAXS e para o cálculo de algumas propriedades do sistema. Em tal região são modeladas quatro gaussianas, sendo uma mais larga e três com a mesma largura e em posições específicas segundo o padrão de difração de uma rede cúbica, e uma reta que, ao ser subtraída, visa eliminar a inclinação na linha de base dos espectros. Rigorosamente e paradoxalmente, as gaussianas, ao final da deconvolução, podem não necessariamente serem gaussianas, uma vez que a altura das mesmas e as larguras mudam independentemente e assim curvas lorentzianas também são possíveis.

A função `deconvl.m` pode ser considerada como a principal delas, onde estão escritos os comandos para a minimização da diferença entre a soma das curvas modeladas e os dados originais, ou seja, onde a resposta com menor desvio é procurada. Também nestes comandos, que se encontram nas linhas 33 e 34, estão dois vetores, sendo o primeiro aquele que define o limite inferior para a busca dos parâmetros e o segundo com o limite superior. Por exemplo, os dois primeiros parâmetros que representam os coeficientes (1) A e (2) B , na equação linear de y em x , $y = A + B \cdot x$, podem assumir qualquer valor, sendo isto definido pelo termo “inf” nos primeiros e segundos campos nos dois vetores citados. As próximas dez posições dos vetores, totalizando doze, portanto, correspondem a

(3) posição do máximo da gaussiana mais larga, (4) largura desta gaussiana, (5) altura da mesma (um número multiplicado a gaussiana), (6) posição da primeira gaussiana mais fina, (7) largura desta gaussiana (este valor também vale para as demais gaussianas finas), (8) altura desta gaussiana, (9) posição da segunda gaussiana mais fina, (10) altura desta gaussiana, (11) posição da terceira gaussiana mais fina, (12) altura desta gaussiana. O usuário pode mudar livremente os limites inferiores e superiores destes parâmetros nas linhas citadas, sempre clicando para salvar e atualizar o arquivo.

A função `deconvcoreshell.m` utiliza a função `deconvl.m` internamente e é através dela que os “inputs” são colocados. Para isto, use:

```
[coef_optim,Intens_adj]=deconvcoreshell(q,Matriz,coef_0)
```

Onde, $(q, \text{Matriz}, \text{coef_0})$, representam os “inputs” e $[\text{coef_optim}, \text{Intens_adj}]$, os “outputs”, e tecla “enter” para execução do programa. O nome dado para os “outputs” pode ser qualquer um, no entanto, os “inputs” devem possuir o mesmo nome especificado no “workspace” do Matlab. Sobre os “inputs”, **q** ($n \times 1$) é um vetor com os valores de vetor de espalhamento (em nm), **Matriz** ($m \times n$) é uma matriz com m amostras nas linhas e n variáveis nas colunas, **coef_0** é um vetor (12×1) com os valores (chutes) iniciais para os parâmetros. Os “outputs” são, **coef_optim** um vetor (12×1) com os parâmetros otimizados e **Intens_adj** que é uma matriz ($m \times n$) com as intensidades ajustadas, ou seja, a curva com a correção da linha de base. Para visualização, ao final do tratamento de cada amostra, uma figura com os resultados é apresentada.

Ainda para esta função, a opção do não fornecimento dos “chutes” iniciais é dada. Neste caso, o algoritmo busca no próprio conjunto de dados os melhores valores iniciais. Para a reta, os primeiros e últimos pontos são usados para a construção de uma reta de quadrados mínimos e os parâmetros desta são os chutes para *A* e *B*. A posição da gaussiana mais larga pode ser definida pelo usuário na linha 100 da função `deconvcoreshell.m` (não esquecer de salvar), o mesmo acontecendo para a largura da gaussiana, definida na linha 102. Na linha 103 (`coef_0(5) = 0.2*ma(1);`) é definido que a altura da gaussiana mais larga inicia com 20% do mais alto valor de intensidade. O mesmo parâmetro para as outras

três gaussianas está presente nas linhas 105 (`coef_0(8) = 0.15*ma(1);`), 106 (`coef_0(10) = 0.50*ma(1);`) e 107 (`coef_0(12) = 0.35*ma(1);`), podendo as porcentagens serem modificadas livremente pelo usuário. A posição das gaussianas mais finas é definida com base nos parâmetros de uma rede cúbica, onde os três picos de difração ordenam-se na razão $\sqrt{4}$, $\sqrt{5}$ e $\sqrt{6}$. O programa define a posição central, achando a altura máxima e então define as demais. Por último, a largura dessas gaussianas é iniciada pela estimativa da largura, mais ou menos, à meia altura do pico central.

Uma boa alternativa, se o usuário preferir, é iniciar o programa sem as estimativas iniciais e usar o resultado como “input” para os “chutes” iniciais, “rodando” o programa novamente.

Por fim, a função `plotdeconvl.m` é usada para gerar as figuras, decorrentes das deconvoluções de cada amostra, em formato pdf. Use:

```
plotdeconvl(coef_optim,q,Matriz)
```

Onde os “inputs” **q** e **Matriz** são os mesmos de antes e **coef_optim** que antes era um “output” agora é usado como input.

Para calcular as propriedades do sistema, use:

```
[a_values_JFBerret,a_values_Svensson,FWHM,Ex]=calculaa(coef_optim,q)
```

Onde os “inputs” **coef_optim** e **q** também são os mesmo de antes e os “outputs” são: parâmetro de rede da cela cúbica pela Equação 21, parâmetro de rede da cela cúbica pelo método descrito em [55], largura a meia altura da gaussiana e tamanho do cristalito.

Segue o conjunto de rotinas escritas em Matlab:

```
function [coef_optim,Intens_adj]=deconvcoreshell(q,Matriz,coef_0)
% INPUTS:
% coef_0 (opcional) = matriz com os "chutes iniciais" para cada amostras;
% A seguir as posições e o que cada uma delas representa:
% coef_0(1) = coeficiente linear da reta (e.g., A em: A + B*x);
% coef_0(2) = coeficiente angular da reta (e.g., B em: A + B*x);
% coef_0(3) = posição central da Guassina Larga (Broad Gaussian);
% coef_0(4) = parâmetro relativo à largura da Guassina Larga;
% coef_0(5) = parâmetro relativo à altura da Guassina Larga;
% coef_0(6) = posição central da primeira Guassina;
% coef_0(7) = parâmetro relativo à largura da primeira Guassina (este
% parâmetro será o mesmo para as outras duas Gaussianas);
```

```

% coef_0(8) = parâmetro relativo à altura da primeira Guassina;
% coef_0(9) = posição central da segunda Guassina;
% coef_0(10) = parâmetro relativo à altura da segunda Guassina;
% coef_0(11) = posição central da terceira Guassina;
% coef_0(12) = parâmetro relativo à altura da terceira Guassina;
% q = vetor de números de onda;
% Matriz = A Matriz deve conter as amostras nas linhas e intensidades nas
% colunas;
% Se o coef_0 não é fornecido o programa busca os melhores chutes iniciais
% a partir do próprio conjunto de dados;
% OUTPUTS:
% coef_optim = vetor com todos os parâmetros otimizados de modo
% que as funções (4 Gaussianas e 1 reta) se ajustem aos dados
% experimentais; A posição é a mesma dos INPUTS;
% Intens_adj = Matriz com cada curva ajustada; Cada linha corresponda a
% uma amostra na mesma sequência mostrada no INPUT Matriz;
% Os comentários podem ser visualizados digitando "help deconvcoreshell" na
% linha de comando do Matlab;
% Written by Samuel A. A. de Sousa; samuelquimica@gmail.com
% Qualquer mudança, recompilação, tradução ou conversão de "M-files"
% é de responsabilidade do usuário.
% Checked on Matlab 7.9 (24/05/2012) by Samuel Sousa;

```

```

if nargin < 2
    disp('Número errado de argumentos de entrada (INPUTS)');
    help deconvcoreshell
elseif nargin == 3
    [m,~]=size(Matriz);
    coef_optim=zeros(12,m);
    for i=1:m
        [coef_op,~]=deconvl(coef_0(:,i),q,Matriz(i,:),0);
        [coef_op,~]=deconvl(coef_op,q,Matriz(i,:),0);
        [coef_op,~]=deconvl(coef_op,q,Matriz(i,:),0);
        [coef_op,~]=deconvl(coef_op,q,Matriz(i,:),0);
        [coef_op,~]=deconvl(coef_op,q,Matriz(i,:),0);
        [coef_op,~]=deconvl(coef_op,q,Matriz(i,:),0);
        [coef_op,~]=deconvl(coef_op,q,Matriz(i,:),0);
        [coef_op,~]=deconvl(coef_op,q,Matriz(i,:),0);
        [coef_op,Intens_adjust]=deconvl(coef_op,q,Matriz(i,:),1);
        coef_optim(:,i)=coef_op;
        Intens_adj(i,:)=Intens_adjust;
    end
elseif nargin == 2
    [m,~]=size(Matriz);
    coef_optim=zeros(12,m);
    q1=q*100;
    q1=round(q1);
    %indi=min(find(q1==81));
    %[ss,~]=size(indi);

```

```

%if ss == 0;
indi=find(q1==120,1);%130 %110
%end
[ss,~]=size(indi);
if ss == 0;
indi=find(q1==119,1);
end
[ss1,~]=size(indi);
if ss1 == 0;
indi=find(q1==121,1);
end
%indf=min(find(q1==160));
%[ss,~]=size(indf);
%if ss == 0;
indf=find(q1==220,1,'last');%210 %181
%end
[ss3,~]=size(indf);
if ss3 == 0;
indf=find(q1==210,1,'last');
end
qn=q(indi:indf);
is=qn(2)-qn(1);
is=round(0.04./is);
for i=1:m
    Matrizn=Matriz(i,indi:indf);
    [ma,Ind]=sort(Matrizn,'descend');
    coef_0(9)=qn(Ind(1));
    tst=qn(Ind(1))./sqrt(5);
    coef_0(11)=sqrt(6)*tst;
    coef_0(6)=sqrt(4)*tst;
    datay=[Matrizn(1:10)';Matrizn((length(Matrizn)-9):length(Matrizn))'];
    datax=[[qn(1:10);qn((length(qn)-9):length(qn))] ones(20,1)];
    %datay=[Matrizn(1:3)';Matrizn((length(Matrizn)-2):length(Matrizn))'];
    %datax=[[qn(1:3);qn((length(qn)-2):length(qn))] ones(6,1)];
    b=datax\datay;
    coef_0(2)=b(1);
    coef_0(1)=b(2);
    coef_0(3)=1.68;
    %coef_0(3)=1.75;
    coef_0(4)=0.12;
    coef_0(5)=0.2*ma(1);
    coef_0(7)=(qn(Ind(1)+is)-qn(Ind(1)-is));
    coef_0(8)=0.15*ma(1);
    coef_0(10)=0.50*ma(1);
    coef_0(12)=0.35*ma(1);
    [coef_op,~]=deconvl(coef_0,q,Matriz(i,:),0);
    [coef_op,~]=deconvl(coef_op,q,Matriz(i,:),0);
    [coef_op,~]=deconvl(coef_op,q,Matriz(i,:),0);
    [coef_op,~]=deconvl(coef_op,q,Matriz(i,:),0);
    [coef_op,~]=deconvl(coef_op,q,Matriz(i,:),0);

```

```

[coef_op,~]=deconvl(coef_op,q,Matriz(i,:),0);
[coef_op,~]=deconvl(coef_op,q,Matriz(i,:),0);
[coef_op,~]=deconvl(coef_op,q,Matriz(i,:),0);
[coef_op,Intens_adjust]=deconvl(coef_op,q,Matriz(i,:),1);
coef_optim(:,i)=coef_op;
Intens_adj(i,:)=Intens_adjust;
end
end
end

```

functio

```

n [coef_op,Intens_adjust]=deconvl(coef_0,q,Intens,par)

```

```

q1=q*100;
q1=round(q1);
%indi=min(find(q1==81));
%[ss,~]=size(indi);
%if ss == 0;
indi=find(q1==120,1);%130 %110
%end
[ss,~]=size(indi);
if ss == 0;
indi=find(q1==119,1);
end
[ss1,~]=size(indi);
if ss1 == 0;
indi=find(q1==121,1);
end
%indf=min(find(q1==160));
%[ss,~]=size(indf);
%if ss == 0;
indf=find(q1==220,1,'last');%210 %181
%end
[ss3,~]=size(indf);
if ss3 == 0;
indf=find(q1==210,1,'last');
end
qn=q(indi:indf);
Intensn=Intens(indi:indf);

```

```

Op=optimset('Display','off','LargeScale','off','TolX',eps,'TolFun',eps,'MaxIter',10e100);

```

```

%[coef_op]=fminsearchbnd(@(coef_0)fitfun2(coef_0,qn,Intensn),coef_0,Op);
[coef_op]=fminsearchbnd(@(coef_0)fitfun2(coef_0,qn,Intensn),coef_0,[inf inf 1.70 0.1
((coef_0(5))) (coef_0(6))-0.01 0.005 coef_0(8) (coef_0(9))-0.01 ...
coef_0(10) (coef_0(11))-0.01 coef_0(12)], [inf inf 1.75 0.15 (coef_0(10)) (coef_0(6))+0.01
0.06 coef_0(10) (coef_0(9))+0.01 coef_0(10) (coef_0(11))+0.01 coef_0(10)],Op);

```

```

A1=coef_0(1);
B1=coef_0(2);

```

```

C1=coef_0(3);
D1=coef_0(4);
E1=coef_0(5);
F1=coef_0(6);
G1=coef_0(7);
H1=coef_0(8);
I1=coef_0(9);
J1=coef_0(10);
K1=coef_0(11);
L1=coef_0(12);

k=zeros(1,length(qn));
kk=zeros(1,length(qn));
kkk=zeros(1,length(qn));
kkkk=zeros(1,length(qn));
kkkkk=zeros(1,length(qn));
kkkkkk=zeros(1,length(qn));
for i=1:length(qn);
    k(i)=(A1+B1*qn(i))+(E1*exp((-0.5)*((qn(i)-C1))./D1)^2)+(H1*exp((-0.5)*((qn(i)-F1)./G1)^2))+(J1*exp((-0.5)*((qn(i)-I1)./G1)^2))+(L1*exp((-0.5)*((qn(i)-K1)./G1)^2));
    kk(i)=(E1*exp((-0.5)*((qn(i)-C1)./D1)^2)+(H1*exp((-0.5)*((qn(i)-F1)./G1)^2))+(J1*exp((-0.5)*((qn(i)-I1)./G1)^2))+(L1*exp((-0.5)*((qn(i)-K1)./G1)^2));
    kkk(i)=(E1*exp((-0.5)*((qn(i)-C1)./D1)^2));
    kkkk(i)=(H1*exp((-0.5)*((qn(i)-F1)./G1)^2));
    kkkkk(i)=(J1*exp((-0.5)*((qn(i)-I1)./G1)^2));
    kkkkkk(i)=(L1*exp((-0.5)*((qn(i)-K1)./G1)^2));
end

Intens_adjust=k;
if par == 1
    figure
    subplot(2,1,1),plot(qn,Intensn,'ob');
    hold on;
    plot(qn,k,'-r');
    xlim([q(indi) q(indf)]);
    hold off;
    xlabel('q (nm^-1)','FontWeight','bold');
    ylabel('Intensity (a.u.)','FontWeight','bold');
    subplot(2,1,2),plot(qn,k,'-r');
    hold on;
    plot(qn,kk,'-b')
    plot(qn,kkk,'-k')
    plot(qn,kkkk,'-c','LineWidth',1.5)
    plot(qn,kkkkk,'-r')
    plot(qn,kkkkkk,'-m','LineWidth',1.5)
    xlim([q(indi) q(indf)]);
    hold off;
    xlabel('q (nm^-1)','FontWeight','bold');
    ylabel('Intensity (a.u.)','FontWeight','bold');
elseif par == 0

```



```
end
end
```

```
function [err] = fitfun2(coef_0,qn,Intensn)
```

```
A=coef_0(1);
B=coef_0(2);
C=coef_0(3);
D=coef_0(4);
E=coef_0(5);
F=coef_0(6);
G=coef_0(7);
H=coef_0(8);
I=coef_0(9);
J=coef_0(10);
K=coef_0(11);
L=coef_0(12);
```

```
yy=zeros(length(qn),1);
for i=1:length(qn);
    yy(i)=(A+B*qn(i))+(E*exp((-0.5)*((qn(i)-C)./(D))^2))+(H*exp((-0.5)*((qn(i)-
F)./(G))^2))+(J*exp((-0.5)*((qn(i)-I)./(G))^2))+(L*exp((-0.5)*((qn(i)-K)./(G))^2));
end
err = norm(yy'-Intensn);
end
```

```
function plotdeconvl(coef_optim,q,Matriz)
```

```
[m,~]=size(Matriz);
for i=1:m
```

```
[k(i,:),kk(i,:),kkk(i,:),kkkk(i,:),kkkkk(i,:),qn,Intensn(i,:),indi,indf)=plotdeconvlhelp(co
ef_optim,q,Matriz(i,:),i);
end
```

```
for i=1:m
```

```
    figure
    subplot(2,1,1),plot(qn,Intensn(i,:), 'ob');
    hold on;
    plot(qn,k(i,:), '-r');
    xlim([q(indi) q(indf)]);
    hold off;
    %xlim([1.3 2.1])
    xlabel('q (nm-1)','FontWeight','bold');
    ylabel('Intensity (a.u.)','FontWeight','bold');
    title(sprintf('Figure %g',i),'FontSize',12,'FontWeight','bold')
    h = subplot(2,1,2);plot(qn,k(i,:), '-.r');
    hold on;
    plot(qn,kk(i,:), '-b')
    plot(qn,kkk(i,:), '-k')
```

```

    plot(qn, kkkk(i,:), '-c', 'LineWidth', 1.5)
    plot(qn, kkkkk(i,:), '-r')
    plot(qn, kkkkkk(i,:), '-m', 'LineWidth', 1.5)
    xlim([q(indi) q(indf)]);
    hold off;
    %xlim([1.3 2.1])
    xlabel('q (nm-1)', 'FontWeight', 'bold');
    ylabel('Intensity (a.u.)', 'FontWeight', 'bold');
    saveas(h, sprintf('Figure %g.pdf', i)); %i
end
end

function
[k, kk, kkk, kkkk, kkkkk, kkkkkk, qn, Intensn, indi, indf] = plotdeconvlhelp(coef_optim, q, Intens, b)
q1 = q * 100;
q1 = round(q1);
%indi = min(find(q1 == 81));
%[ss, ~] = size(indi);
%if ss == 0;
indi = find(q1 == 120, 1); %130 %110
%end
[ss, ~] = size(indi);
if ss == 0;
indi = find(q1 == 119, 1);
end
[ss1, ~] = size(indi);
if ss1 == 0;
indi = find(q1 == 121, 1);
end
%indf = min(find(q1 == 160));
%[ss, ~] = size(indf);
%if ss == 0;
indf = find(q1 == 220, 1, 'last'); %210 %181
%end
[ss3, ~] = size(indf);
if ss3 == 0;
indf = find(q1 == 210, 1, 'last');
end
qn = q(indi:indf);
Intensn = Intens(indi:indf);
A1 = coef_optim(1, b);
B1 = coef_optim(2, b);
C1 = coef_optim(3, b);
D1 = coef_optim(4, b);
E1 = coef_optim(5, b);
F1 = coef_optim(6, b);
G1 = coef_optim(7, b);
H1 = coef_optim(8, b);
I1 = coef_optim(9, b);
J1 = coef_optim(10, b);

```

```

K1=coef_optim(11,b);
L1=coef_optim(12,b);
k=zeros(1,length(qn));
kk=zeros(1,length(qn));
kkk=zeros(1,length(qn));
kkkk=zeros(1,length(qn));
kkkkk=zeros(1,length(qn));
kkkkkk=zeros(1,length(qn));
for i=1:length(qn);
    kkk(i)=(E1*exp((-0.5)*((qn(i)-C1)./D1)^2));
    kkkk(i)=(H1*exp((-0.5)*((qn(i)-F1)./G1)^2));
    kkkkk(i)=(J1*exp((-0.5)*((qn(i)-I1)./G1)^2));
    kkkkkk(i)=(L1*exp((-0.5)*((qn(i)-K1)./G1)^2));
    k(i)=(A1+B1*qn(i))+kkk(i)+kkkk(i)+kkkkk(i)+kkkkkk(i);
    kk(i)=kkk(i)+kkkk(i)+kkkkk(i)+kkkkkk(i);
end
end

```

```

function [a_values_JFBerret,a_values_Svensson,FWHM,Ex]=calculaa(coef_optim,q)

```

```

[~,n]=size(coef_optim);

```

```

a_values_JFBerret=zeros(n,1);
a_values_Svensson=zeros(n,1);
FWHM=zeros(n,1);
%Raio=zeros(n,1);
Ex=zeros(n,1);

```

```

for i=1:n
    data1=coef_optim(6,i);
    data2=coef_optim(9,i);
    data3=coef_optim(11,i);
    datay=[data1;data2;data3];
    datax=[sqrt(4);sqrt(5);sqrt(6)] ones(3,1);
    b=datax\datay;
    b=b(1);
    a=(2*pi)./b;
    a_values_JFBerret(i)=a;
    %Raio(i)=a./(4*(sind(54)));
end

```

```

for i=1:n
    data1=coef_optim(6,i);
    data1=data1./(2*pi);
    data1=data1.^2;
    data2=coef_optim(9,i);
    data2=data2./(2*pi);
    data2=data2.^2;
    data3=coef_optim(11,i);

```

```

data3=data3./(2*pi);
data3=data3.^2;
datay=[data1;data2;data3];
datax=[4;5;6] ones(3,1);
b=datax\datay;
b=b(1);
a=1./(sqrt(b));
a_values_Svensson(i)=a;
end

for i=1:n
    FWHM(i)=2.35482*coef_optim(7,i);
    Ex(i)=0.9*2*(pi)./(FWHM(i)-(q(2)-q(1)));
end
end

```

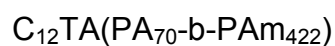
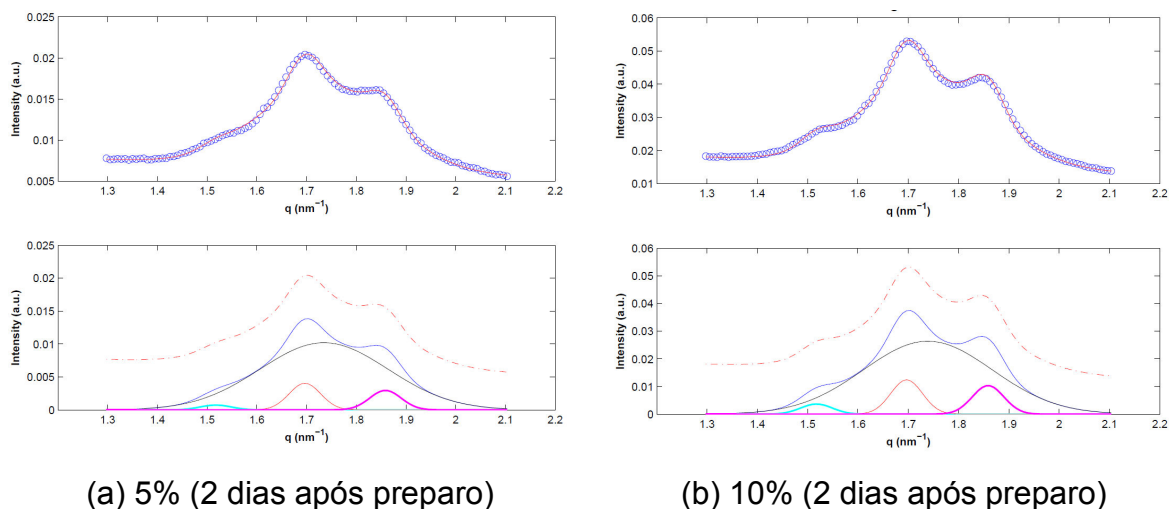


Figura 44. Curvas de deconvolução para cálculo de largura a meia altura de picos de difração de estrutura cúbica $Pm3n$ para o sal complexo $\text{C}_{12}\text{TA}(\text{PA}_{70}\text{-b-PAM}_{422})$. Cada figura mostra:

Acima: os dados experimentais (acima em azul) e curva de ajuste (vermelho). Abaixo: três picos de difração (de mesma largura a meia altura) separados da gaussiana larga. Os dados do ajuste estão apresentados nessa figura em linha descontínua.

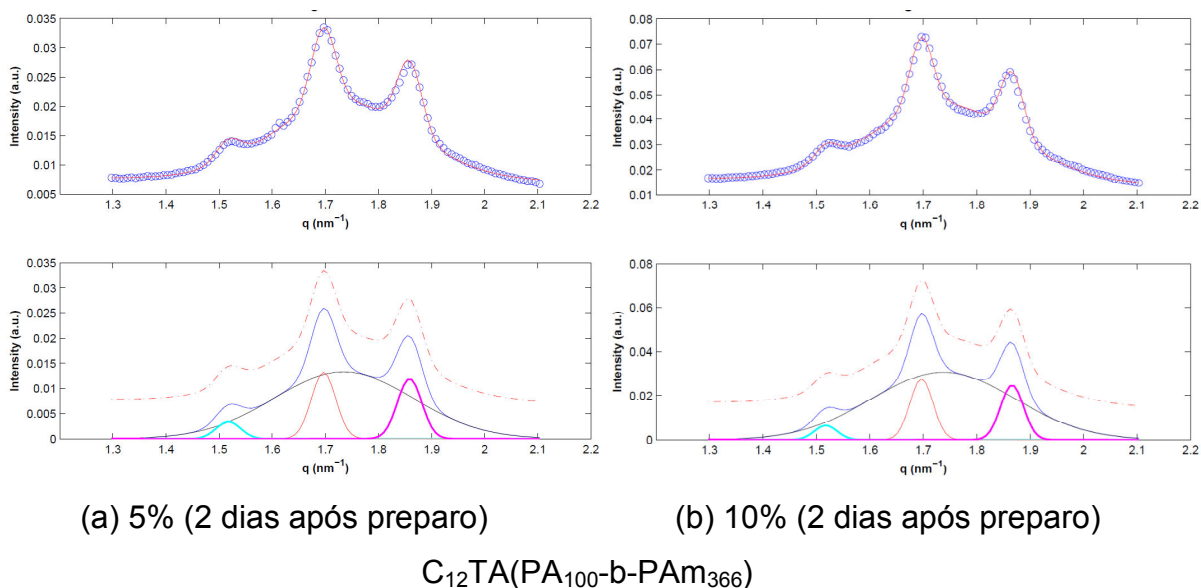
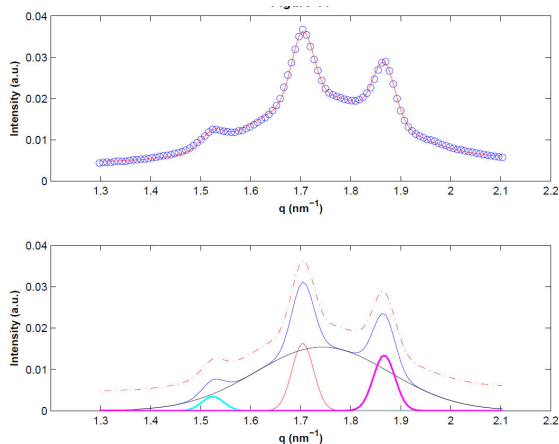
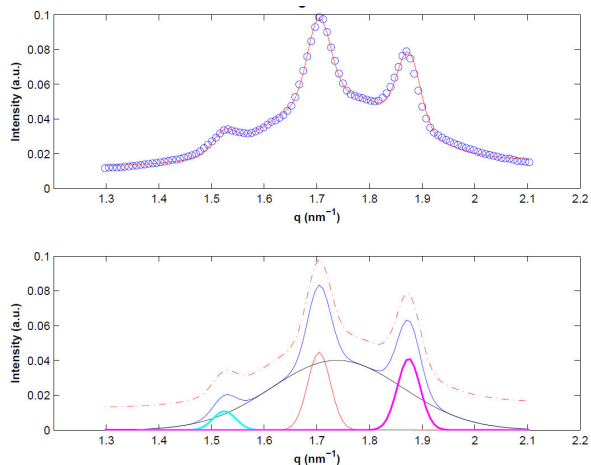


Figura 45. Curvas de deconvolução para cálculo de largura a meia altura de picos de difração de estrutura cúbica $Pm3n$ para o sal complexo $C_{12}TA(PA_{100}\text{-}b\text{-}PAM_{366})$. Cada figura mostra:

Acima: os dados experimentais (acima em azul) e curva de ajuste (vermelho).
 Abaixo: três picos de difração (de mesma largura a meia altura) separados da gaussiana larga. Os dados do ajuste estão apresentados nessa figura em linha descontinua.



(a) 5% (2 dias após preparo)



(b) 10% (2 dias após preparo)



Figura 46. Curvas de deconvolução para cálculo de largura a meia altura de picos de difração de estrutura cúbica $Pm3n$ para o sal complexo $\text{C}_{12}\text{TA}(\text{PA}_{100}\text{-b-PAm}_{93})$.

Cada figura mostra:

Acima: os dados experimentais (acima em azul) e curva de ajuste (vermelho).

Abaixo: três picos de difração (de mesma largura a meia altura) separados da gaussiana larga. Os dados do ajuste estão apresentados nessa figura em linha descontinua.

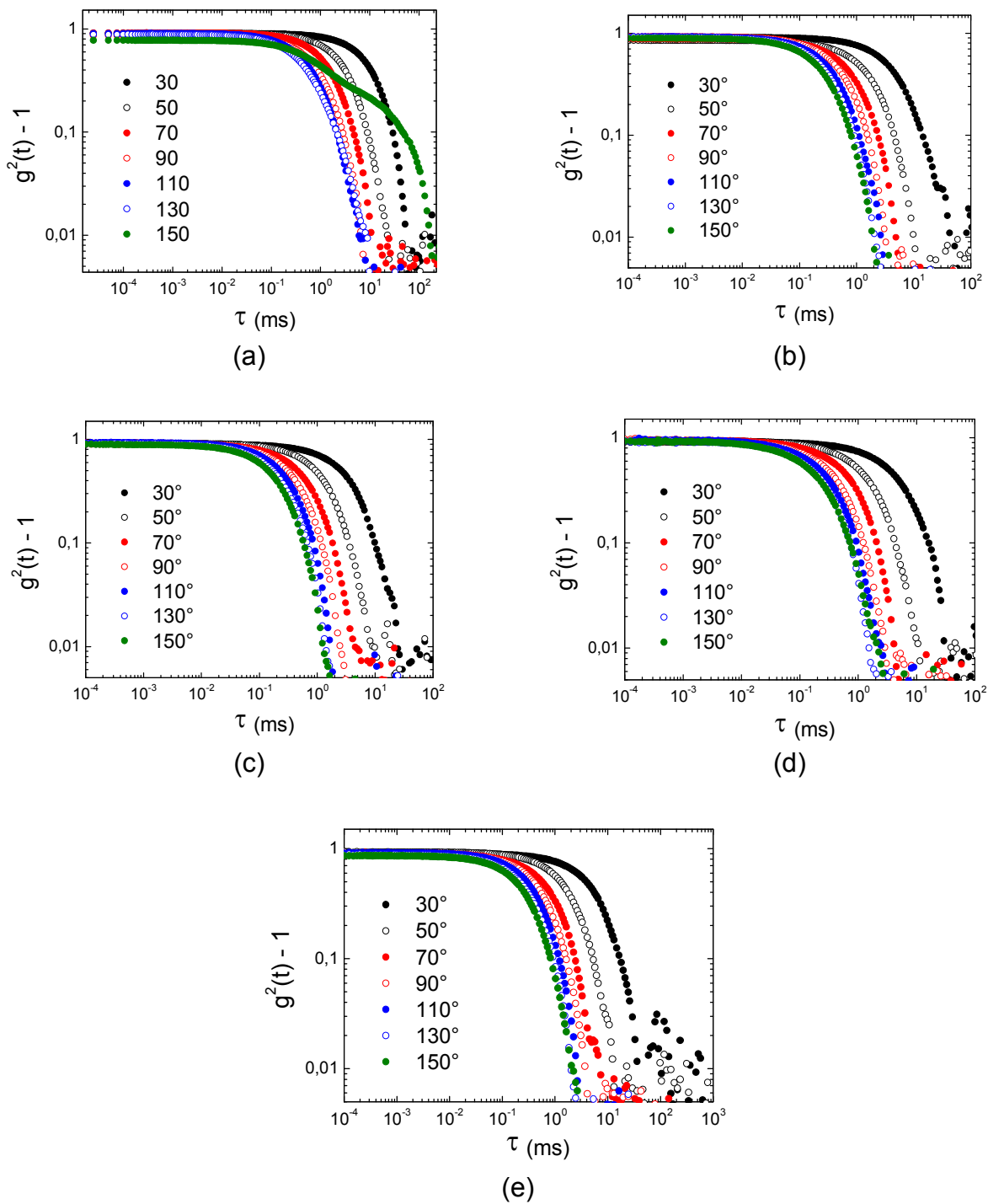
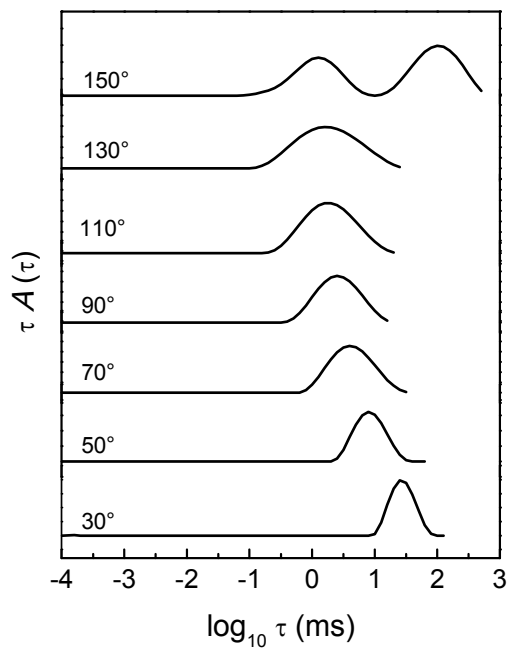
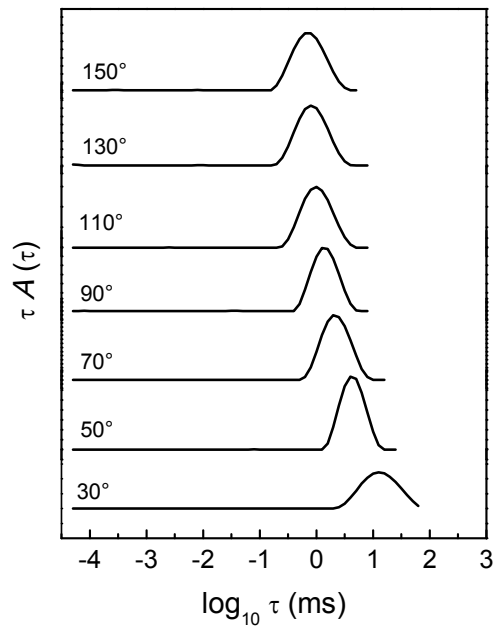


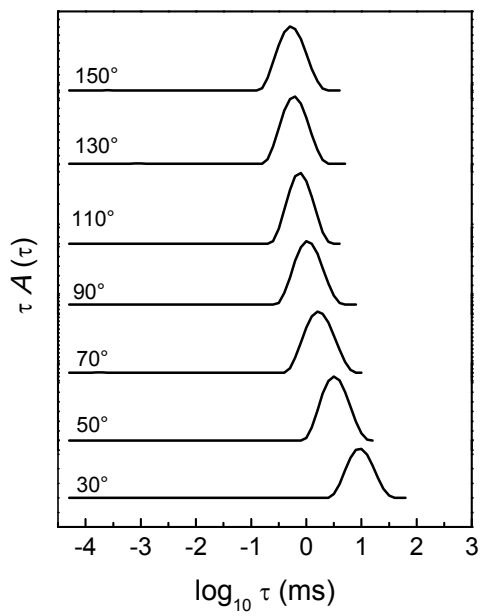
Figura 47. Funções de correlação $g^{(2)}(t) - 1$ em função do tempo de decaimento (τ) para misturas aquosas de: (a) $C_{12}TA(PA_{100}-b-PAm_{93})$, (b) $C_{12}TA(PA_{100}-b-PAm_{366})$, (c) $C_{12}TA(PA_{70}-b-PAm_{422})$, (d) $C_{12}TA(PA_{70}-b-PAm_{844})$ e (e) $C_{16}TA(PA_{70}-b-PAm_{422})$ em diferentes ângulos.



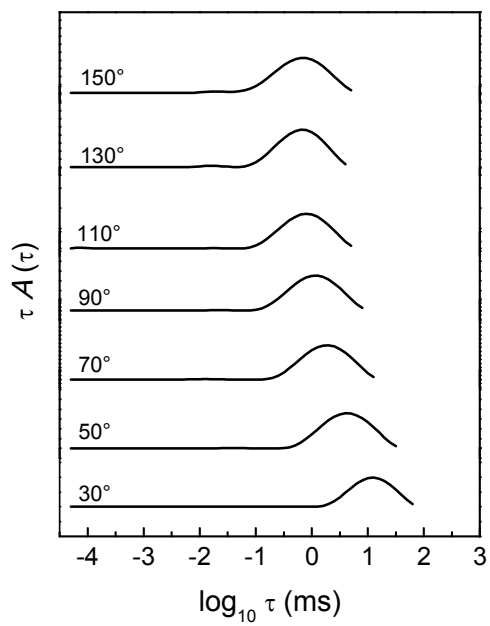
(a)



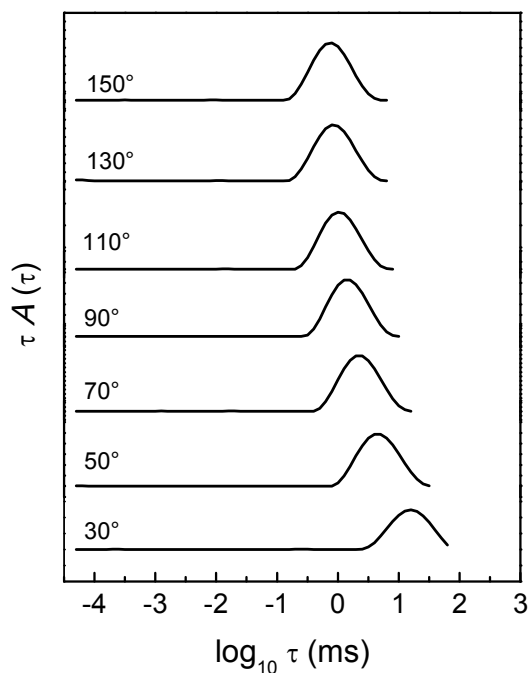
(b)



(c)



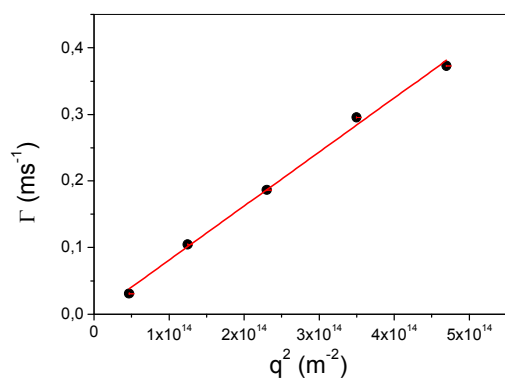
(d)



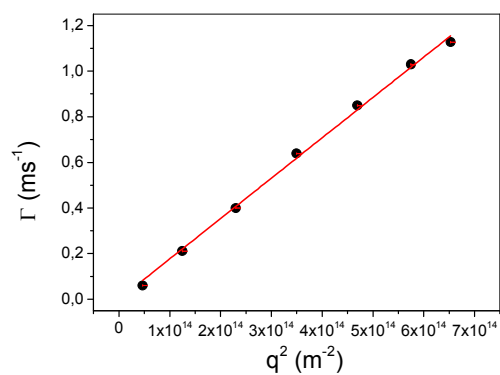
(e)

Figura 48. Distribuições de tempo de relaxação para misturas aquosas dos sais complexos (a) $C_{12}TA(PA_{100}-b-PAm_{93})$, (b) $C_{12}TA(PA_{100}-b-PAm_{366})$, (c) $C_{12}TA(PA_{70}-b-PAm_{422})$, (d) $C_{12}TA(PA_{70}-b-PAm_{844})$ e (e) $C_{16}TA(PA_{70}-b-PAm_{422})$ em diferentes ângulos de espalhamento.

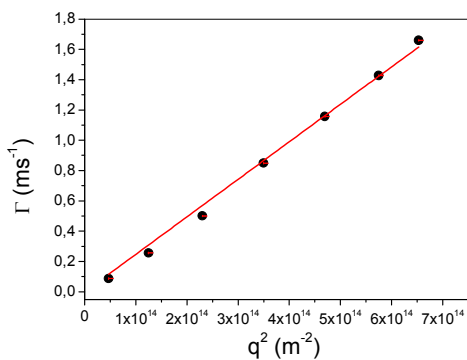
Onde: (30°; $q = 6,58 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$); (50°; $q = 11,2 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$); (70°; $q = 15,2 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$); (90°; $q = 18,7 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$); (110°; $q = 21,7 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$); (130°; $q = 24,0 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$) e (150°; $q = 25,5 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$).



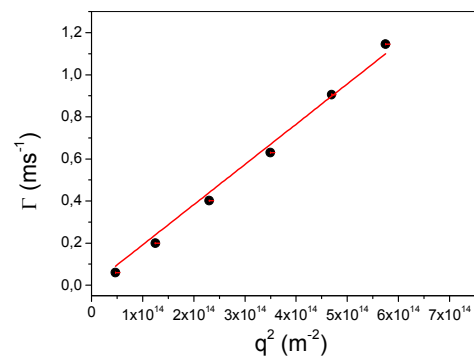
(a)



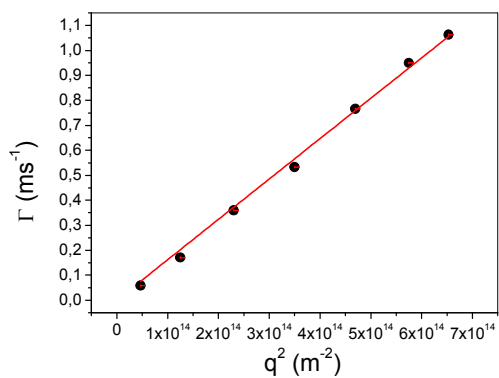
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 49. Gráficos de Γ em função de q^2 para misturas aquosas dos sais complexos (a) $C_{12}TA(PA_{100}-b-PAm_{93})$, (b) $C_{12}TA(PA_{100}-b-PAm_{366})$, (c) $C_{12}TA(PA_{70}-b-PAm_{422})$, (d) $C_{12}TA(PA_{70}-b-PAm_{844})$ e (e) $C_{16}TA(PA_{70}-b-PAm_{422})$.

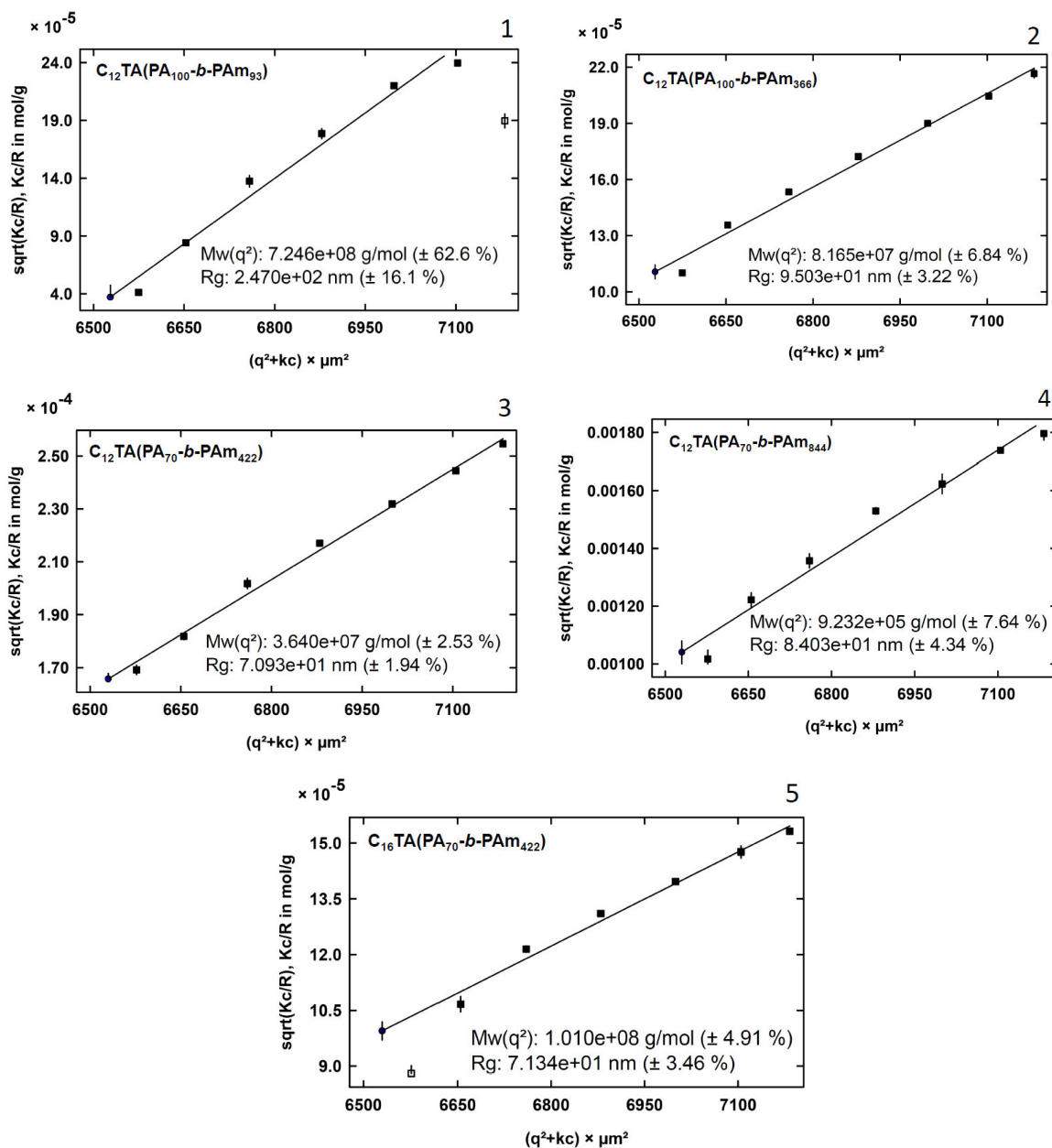


Figura 50. Gráficos de Berry para os sais complexos 1) $C_{12}\text{TA}(\text{PA}_{100}\text{-}b\text{-PAm}_{93})$, 2) $C_{12}\text{TA}(\text{PA}_{100}\text{-}b\text{-PAm}_{366})$, 3) $C_{12}\text{TA}(\text{PA}_{70}\text{-}b\text{-PAm}_{422})$, 4) $C_{12}\text{TA}(\text{PA}_{70}\text{-}b\text{-PAm}_{844})$ e 5) $C_{16}\text{TA}(\text{PA}_{70}\text{-}b\text{-PAm}_{422})$.

Tabela 18. Concentração e tamanho da cela unitária para misturas de sal complexo e água.

Sal complexo	Concentração de sal complexo %	
	(m/m)	a (nm)
C ₁₂ TA(PA ₁₀₀ -b-PAm ₉₃)	5	8,14
	13	8,24
	21	8,24
	30	8,24
	50	8,20
C ₁₂ TA(PA ₁₀₀ -b-PAm ₃₆₆)	5	8,28
	12	8,26
	20	8,26
	30	8,25
	50	8,16
C ₁₂ TA(PA ₇₀ -b-PAm ₄₂₂)	5	8,02
	8	8,17
	11	8,15
	21	8,62
	30	8,73
	49	8,60
C ₁₂ TA(PA ₇₀ -b-PAm ₈₄₄)	60	8,24
	80	8,00

Tabela 19. Características de fases lamelares.

% de C ₁₆ TA(PA ₄₈ - <i>b</i> -PAm ₃₄₇)	a _H (nm)
1	4,7
5	4,7
10	4,7
15	4,7
21	4,7
32	4,7
41	4,7
50	4,7
66	4,7

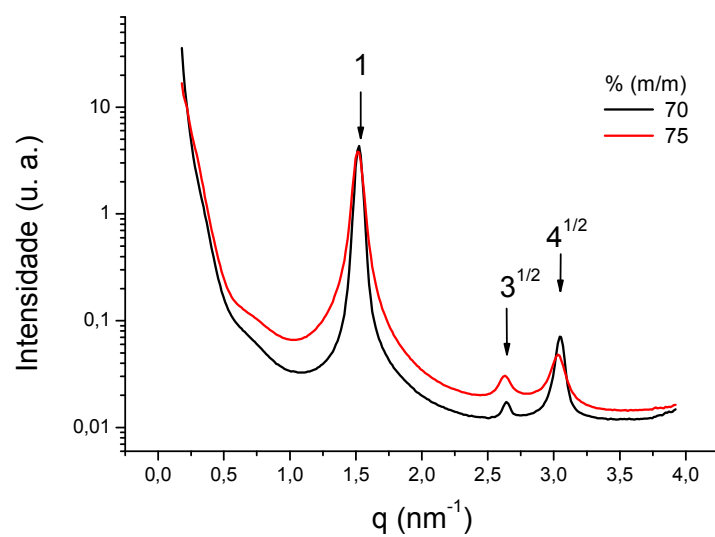


Figura 51. Curvas de SAXS para misturas aquosas de C₁₆TA(PA₄₈-*b*-PAm₃₄₇).

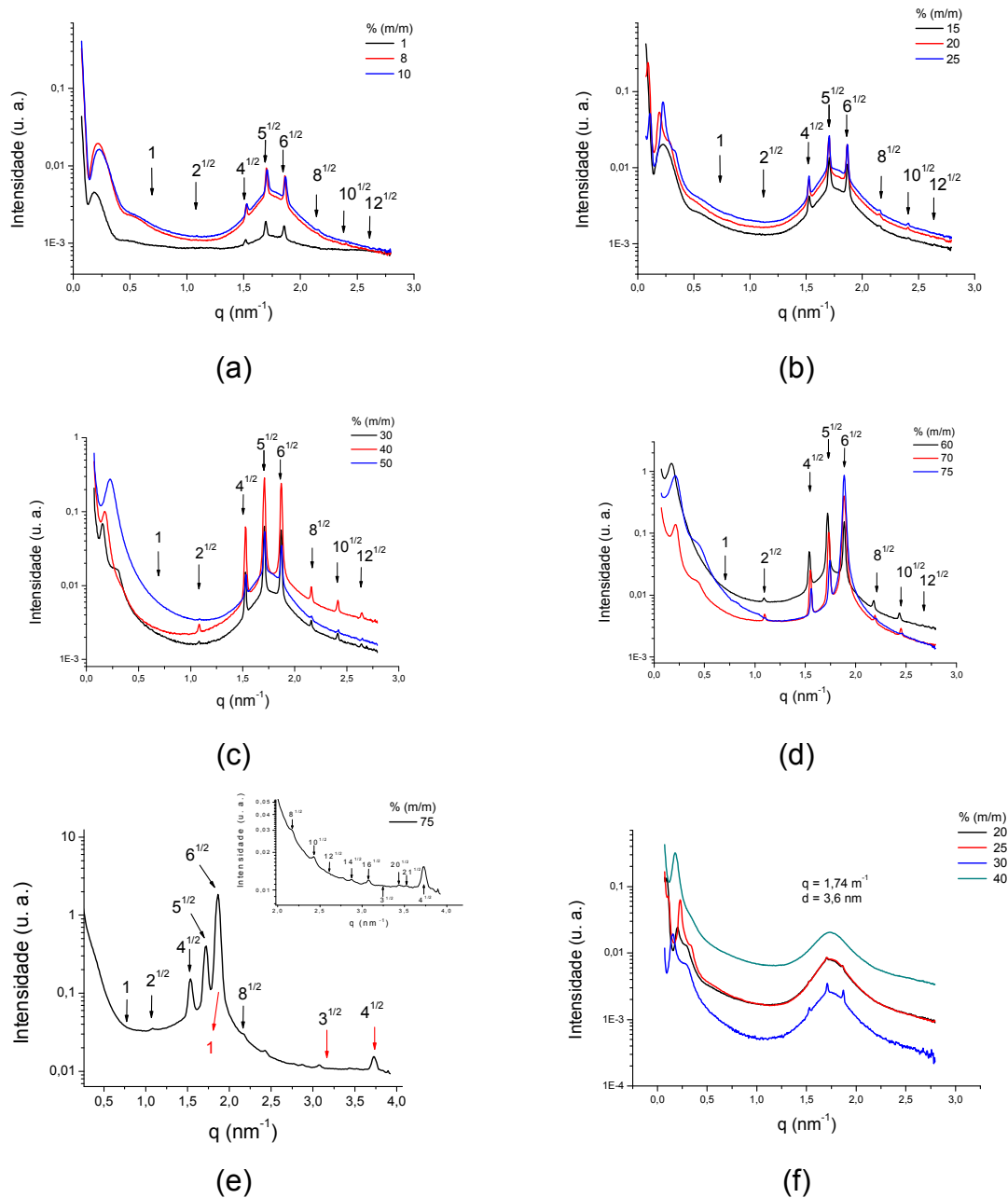
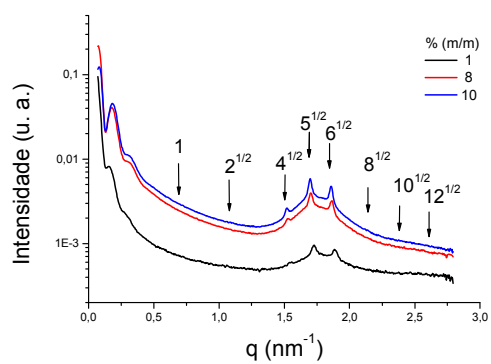
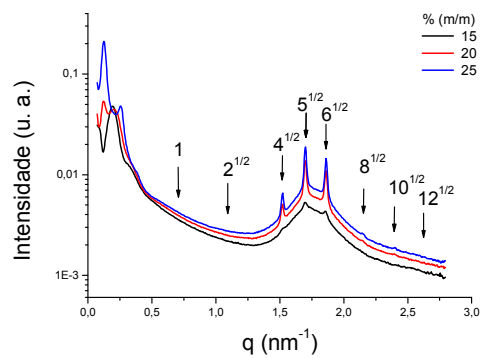


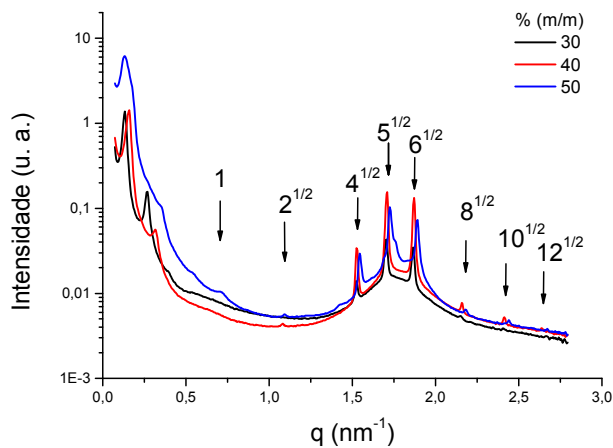
Figura 52. Curvas de SAXS para misturas aquosas de $\text{C}_{12}\text{TA}(\text{PA}_{100}\text{-b-PAM}_{93})$: (a-e) faixa de concentração 1-75%; (e) mistura a 75% em maior faixa de vetor de espalhamento; (f) fases inferiores, desordenadas, das misturas a 20, 25, 30 e 40%.



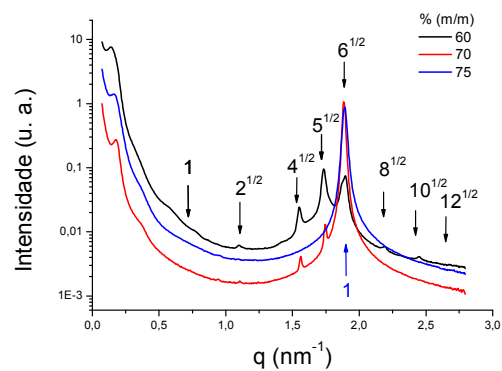
(a)



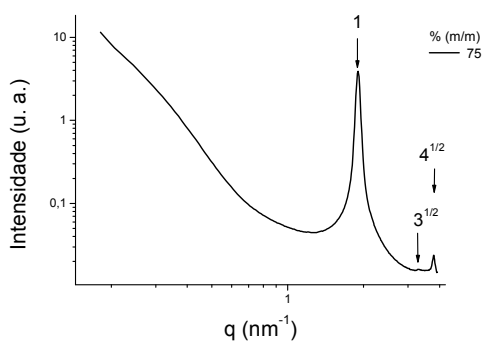
(b)



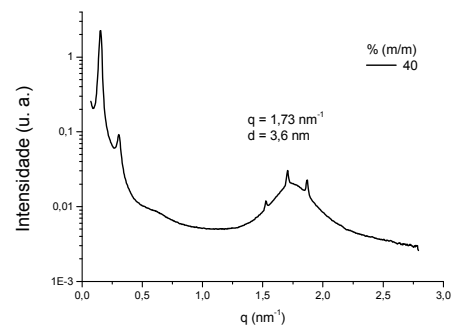
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 53. Curvas de SAXS para misturas aquosas de $C_{12}TA(PA_{100}\text{-}b\text{-}PAM_{366})$: (a)

1 e 10%; (b) 15 – 25%; (c) 30 – 50%; (d) 60 – 75%; (d) 75% em maior faixa de vetor de espalhamento; (e) fase inferior, desordenada, da mistura a 40%.

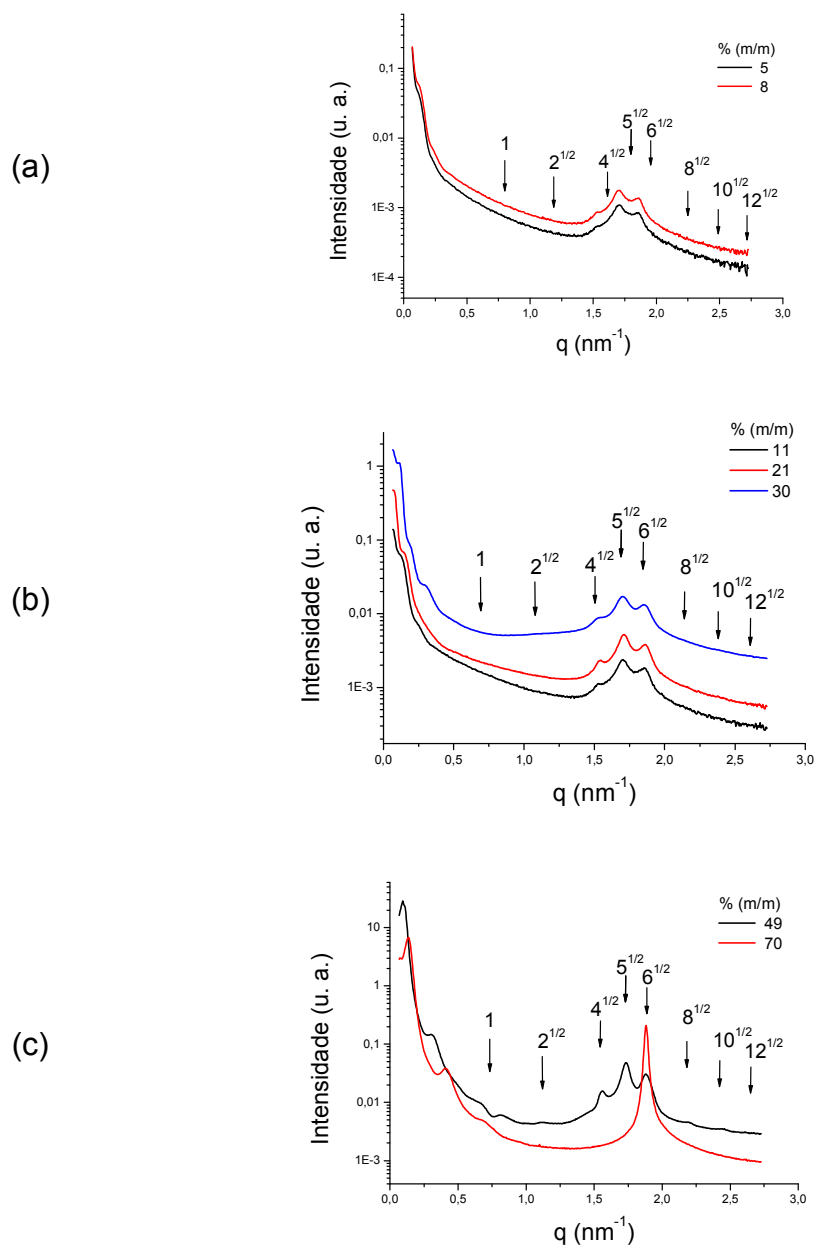


Figura 54. Curvas de SAXS para misturas aquosas de $C_{12}TA(PA_{70}\text{-}b\text{-}PAm_{422})$: (a) 5 e 8%; (b) 11-30% e (c) 49-70%.