

DEIZILENE DE SOUZA BARBOSA GOMES

FORMAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MICELAS
REVERSAS DE $(EO)_{13}(PO)_{30}(EO)_{13}$ EM P-XILENO

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa, como
parte das exigências do Programa de
Pós-Graduação em Física Aplicada,
para obtenção do título de *Magister
Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2009

DEIZILENE DE SOUZA BARBOSA GOMES

**FORMAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MICELAS REVERSAS DE (EO)₁₃
(PO)₃₀ (EO)₁₃ EM P-XILENO**

**Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa, como
parte das exigências do Programa de
Pós-Graduação em Física Aplicada,
para obtenção do título de *Magister
Scientiae*.**

APROVADA: 13 de fevereiro de 2009.

**Prof. Marcos da Silva Couto
(coorientador)**

Prof. Sukarno Olavo Ferreira

Prof. Alexandre Gurgel

Prof. Pedro Lucinio de M. Barbosa

**Prof. Alvaro Vianna N. de C. Teixeira
(Orientador)**

A Deus, o criador de todas as coisas, o qual é a razão das minhas conquistas, ele me concedeu sabedoria, paciência e acima de tudo forças para permanecer firme nos meus ideais. Ao meu esposo, Adilson, por acreditar nos meus sonhos e me incentivar a torná-los realidade; por estar tão presente mesmo estando tão distante e acima de tudo, por me amar incondicionalmente. AMOR essa conquista também é sua!

“A coisa mais bela que o homem pode experimentar é o mistério. É esta a emoção fundamental que está na raiz de toda ciência e arte. O homem que desconhece esse encanto, incapaz de sentir admiração e estupefação, esse já está, por assim dizer, morto e tem os olhos extintos.”

Albert Einstein

Agradecimentos

Primeiramente, a Deus pela vida,

Aos meus pais e meu irmão que mesmo sem entender o real significado deste trabalho souberam me apoiar e ajudar nas mais simples necessidades.

À minha ex-orientadora Laudileni Olenka (UNIR/Ji-Paraná) pelas palavras de apoio.

Aos amigos e irmãos da 1ª Igreja Batista de Viçosa pelas incessantes orações, em especial a Raquel, Kelly, Rose e ao pastor Sérgio. Aos amigos de Ji-Paraná (RO) e Vitória (ES) que torceram por mim...valeu, galera!

Aos amigos da pós-graduação pela amizade, em especial ao Samuel pelas constantes discussões sobre a física e pela paciência com que sempre me ouvia (valeu, Samuca!); ao Ronan que sempre tão disposto e descontraído trazia soluções criativas e divertidas aos meus problemas; ao Fábio (vitória) pelas ajudas com o latex (também vale para o Ronan!!); ao Walter e ao Vagson pelas diversas ajudas com quântica e eletro no início do curso (o que seria de mim sem vocês!); ao Zé Antônio pelos vários momentos de descontração musical; ao Marcus pelas brincadeiras em momentos tensos de resoluções de listas de exercícios e provas; Ao Ricardo pelas ajudas em problemas inesperados com o pc (bendito windows!!); a Dani e a Ju sempre tão prestativas em muitos momentos de dificuldade. Vocês foram mais que amigas, são minhas irmãs!!! E as demais amigas que conquistei durante esses quase dois anos de UFV que não foram citadas aqui, mas que de alguma forma colaboraram para que este trabalho se tornasse realidade: meu muito obrigada!

Ao Sr^o. Ivan e a Sr^a. Marisa que sempre tão carinhosos tornavam um difícil dia de trabalho mais ameno. Obrigada pelas acolhidas!!

Ao prof^o. Alvaro Vianna por ter me guiado na elaboração deste trabalho permitindo que esse sonho se tornasse realidade. Seu entusiasmo e seriedade ao longo do desenvolvimento desta pesquisa foram peças fundamentais. Trabalhamos muito... mas, valeu a pena!!!

Ao prof^o. Luis Henrique (DEQ-UFV) pelas diversas discussões que abrilhantaram esse trabalho, pelo espírito científico. À prof^a. Carminha (DEQ-UFV) pelas diversas ajudas com as medidas de ITC. Admiro vocês como profissionais e como casal!!!

A todos do grupo de físico-química (QUIVECOM) pela amizade, em especial ao Júlio César pelas várias ajudas no laboratório de química e pelos dados do diagrama de solubilidade (valeu, Adrenalina!!); a Emiliana pelas medidas de viscosidade.

Aos professores do Depto. de Física (UFV) pelo conhecimento passado.

Ao Pedro Licinio (DF-UFMG) por gentilmente permitir o uso do equipamento de Espalhamento de Luz.

Ao prof. Sukarno Olavo Ferreira e Marcos da Silva Couto, ambos do DPF-UFV, ao prof. Alexandre Gurgel (DEQ-UFV) e ao prof. Pedro Licinio (DF-UFMG) pelas sugestões que enriqueceram este trabalho.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron pela disponibilização da linha D02-SAXS (projeto 7726/2008).

À CAPES pelo auxílio financeiro.

Sumário

Lista de Figuras	ix
Lista de Tabelas	x
Resumo	xi
Abstract	xii
1 Introdução	1
2 Conceitos Importantes do Sistema Analisado	3
2.1 Características da macromolécula do L64	3
2.2 O Solvente Orgânico	4
2.3 Formação de Micelas Reversas	5
3 Preparação e Caracterização das Amostras	10
3.1 Técnicas de Espalhamento	11
3.1.1 Espalhamento Estático de Luz (SLS)	15
3.1.2 Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS)	18
3.1.3 Espalhamento de Raios X (SAXS)	21
3.2 Microcalorimetria (ITC)	23
4 Resultados	26
4.1 Diagrama de Solubilidade da Água no Sistema Binário L64-P-Xileno . .	26
4.2 Medidas do Tamanho das Estruturas Formadas	29
4.3 Medidas de Energia	43
5 Conclusão e Perspectivas	48
Referências Bibliográficas	50

Lista de Figuras

2.1	Arquitetura molecular do L64. <i>Regiões hidrofílicas</i> : composta pelos blocos PEO-poli(óxido de etileno) e as <i>regiões hidrofóbicas</i> : pelos blocos PPO-poli(óxido de propileno) e grupos terminais OH e H.	4
2.2	Arquitetura molecular do p-xileno C_8H_{10}	5
2.3	Ilustração das etapas do processo de micelização reversa das macromoléculas de L64: (a) segmentos PO (em preto) solvatados pelo solvente enquanto os segmentos de EO (em vermelho) diminuem o contato com solvente; (b) solvatação dos segmentos de EO por água permitem aos segmentos de EO “gostar” do solvente e (c) a formação de micelas esféricas.	6
2.4	Diagrama de fase isotérmico ($25^\circ C$) do sistema ternário $(EO)_{13}(PO)_{30}(EO)_{13} - ^2H_2O - p\text{-xileno}$ (adaptado das referências [7] e [8]). As fases formadas estão indicadas por L_1 , H_1 , L' , L_α , V_2 , H_2 e L_2 ilustradas pelas figuras correspondentes. Na região sem indicação (em branco) encontramos a presença de mais de uma fase, chamadas de multifases, por exemplo, $L_1+L_\alpha+L_2$	8
3.1	Geometria das técnicas de espalhamento (a fonte de radiação pode ser luz visível, raios X ou nêutrons), e a definição do vetor de espalhamento \mathbf{q} , onde \mathbf{K}_i é o vetor da onda incidente e \mathbf{K}_s o vetor da onda espalhada.	12
3.2	Vetor de espalhamento para as técnicas de espalhamento de luz (SLS e DLS), espalhamento de raios X (SAXS) e espalhamento de nêutrons (SANS).	14
3.3	Um típico equipamento (correlacionador Brookhaven BI9000) de espalhamento de luz: (1) um laser de HeNe, (2) o porta amostra e (3) a fotomultiplicadora (detector).	15

3.4	Representação de um sinal ruidoso lento I_a e rápidas flutuações na intensidade I_b	19
3.5	Representação da curva da função correlação com os seus valores assintóticos para as flutuações de intensidade I_a (lentas) e das rápidas flutuações na intensidade I_b como na figura 3.4.	20
3.6	Linha D02A (espalhamento de raio X-SAXS) no LNLS (a); em destaque, o local aonde injeta-se a solução para as medidas (b) e em (c) detalhes do porta-amostra, onde a solução é confinada entre janelas de mica. . .	22
3.7	A Intensidade variando radialmente em uma típica imagem obtida pelo espalhamento de raios X.	22
3.8	Equipamento utilizado para as medidas de ITC. Em destaque o controle das injeções e das rotações na “célula amostra” (vermelho) e as duas células (verde).	24
3.9	Ilustração da coleta de dados no experimento de ITC (esquerda); integrando cada pico com relação ao tempo têm-se os pontos da curva (direita). Adaptados do site: www.microcalorimetry.com	25
4.1	Diagrama de solubilidade da água no sistema binário L64-p-xileno a 25°C em g H ₂ O/g L64 e na razão H ₂ O/EO (Z).	27
4.2	Solução cristalina (direita) representa região abaixo da curva da figura 4.1 e solução turva (esquerda) região acima da curva da figura 4.1. . . .	28
4.3	Função correlação em função do tempo para amostra de L64 a 15% m/m em várias quantidades de água.	30
4.4	O raio hidrodinâmico obtido diretamente pelas medidas de DLS considerando a viscosidade do solvente (considerando que a quantidade de segmentos de L64 livre é desprezível) para uma concentração de L64 de 15% m/m em várias quantidades de água.	31
4.5	Viscosidade em várias concentrações de L64 sem a adição de água e o ajuste por um polinômio.	32
4.6	A porcentagem de polímeros livres em função quantidade de água adicionada calculada através dos dados extraídos da referência [18]. . . .	34

4.7	Viscosidade em função da quantidade de água adicionada na solução de L64+p-xileno (15% <i>m/m</i>), calculada a em função da quantidade de polímeros livres dispersos na solução.	35
4.8	(a) Raio hidrodinâmico e em (b) intensidade média em várias quantidades de água para uma amostra de [L64] 15% <i>m/m</i>	37
4.9	Medidas qualitativas do coeficiente de virial. A intensidade espalhada está em unidades arbitrárias e a concentração de L64 é por mL de p-xileno adicionado. A barra de erro foi estimada como sendo o desvio padrão de 3 medidas resultantes da média de 30 repetições.	39
4.10	Medidas SAXS para várias concentrações de L64 sem a presença de água.	40
4.11	Medidas SAXS para várias concentrações de L64 sem a presença de água.	41
4.12	Medidas SAXS variando a quantidade de água adicionada na concentração de 15% <i>m/m</i> de L64. A quantidade de água apresentada é por gramas de solução.	42
4.13	As curvas da figura 4.12 deslocadas para melhor visualização.	43
4.14	Titulação da água em p-xileno e em soluções com concentrações de 3% <i>m/m</i> e 15% <i>m/m</i> de L64.	44
4.15	Titulação de água em uma concentração de 15% <i>m/m</i> de L64.	46

Lista de Tabelas

2.1	Propriedades físico-químicas do p-xileno e do L64 (adaptado de [5]). *Solubilidade da água em cada um dos componentes (L64 ou p-xileno) em $\mu\text{L/g}$	5
4.1	Dados utilizados para o cálculo da porcentagem de polímeros livres em função da concentração de água. ω_0 = número de mols de H_2O /segmento de EO, ϕ_p = volume L64/volume solução e ϕ_u = volume L64 livre/volume solução. Extraído de [18].	33
4.2	Dados da concentração de L64 de 15% m/m, a quantidade de água adicionada em incrementos da ordem de microlitros, a porcentagem de polímeros livres, a viscosidade (η), o índice de refração (n), o $\Gamma = \frac{1}{\tau_r}$, o coeficiente de difusão (D) e o raio hidrodinâmico (R_h), respectivamente.	36

Resumo

GOMES, Deizilene de Souza Barbosa, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2009. **Formação e Caracterização de Micelas Reversas de (EO)₁₃(PO)₃₀(EO)₁₃ em P-Xileno.** Orientador: Alvaro Vianna N. de C. Teixeira. Co-orientadores: Luis Henrique Mendes da Silva e Marcos da Silva Couto .

Moléculas anfífilas possuem uma característica intrínseca de formarem estruturas auto-organizadas quando dissolvidas em solvente compatível com um dos seus componentes. A macromolécula do copolímero tribloco utilizada neste trabalho (Pluronic L64, (EO)₁₃(PO)₃₀(EO)₁₃) apresenta uma estrutura composta por duas regiões hidrofílicas, de poli(óxido de etileno)-PEO e outra hidrofóbica, de poli(óxido de propileno) ou PPO e, em solvente orgânico, forma micelas reversas acima de uma certa concentração (Concentração Micelar Crítica-CMC) quando são adicionadas pequenas quantidades de água. Estes agregados são constituídos por um núcleo formado de PEO solvatado por moléculas de água envoltos por uma casca de PPO. Através do diagrama de solubilidade da água no sistema binário L64-p-xileno encontrou-se o valor da CMC de $\approx 12\%$ m/m . Com medidas de Espalhamento de Luz Dinâmico e Estático (DLS/SLS) determinou-se o raio hidrodinâmico (R_h) das micelas (~ 7 nm) e que elas possuem interações repulsivas. Pelo SAXS observou-se que as cadeias de L64 também sofrem uma interação repulsiva e têm raio de giração (R_G) da ordem de 1,6 nm. As técnicas mostraram que a micelização reversa só ocorre na presença de água, sendo um processo exotérmico dirigido entropicamente ($\Delta S > 0$), conforme comprovado pelas medidas de microcalorimetria (ITC).

Abstract

GOMES, Deizilene de Souza Barbosa Gomes, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2009. **Formation and Characterization of Reverse Micelles of (EO)₁₃(PO)₃₀(EO)₁₃ in P-Xileno.** Adviser: Alvaro Vianna N. de C. Teixeira. Co-advisers: Luis Henrique Mendes da Silva and Marcos da Silva Couto.

Amphiphilic molecules have an intrinsic characteristic to form self-organized structures when dissolved in a solvent that is compatible with to one of their components. The macromolecule of the triblock copolymer used in this work (Pluronic L64, (EO)₁₃(PO)₃₀(EO)₁₃) possesses a structure consisting of two hydrophilic regions, of poly (ethylene oxide)-PEO, and another hydrophobic part, of poly (propylene oxide) – PPO, and, when dissolved in organic solvents forms reverse micelles above of a certain concentration (Critical Micellar Concentration-CMC) when are small amounts of water added. These aggregates consist of a core formed by PEO chains solvated with water molecules surrounded by a PPO shell. The diagram of water solubility in the L64-p-xylene binary system shows that the CMC is $\approx 12\%$ m/m. With dynamic and static light scattering (DLS/SLS) measurements, its was possible to determine the hydrodynamical radius (R_h) of micelles (~ 7 nm) with repulsive interactions. With SAXS it was observed that the L64 chains have repulsive interactions and their (R_G) size is around 1.6 nm. All techniques show that the micellization occurs only in the presence of water. The reverse micelles formation is a entropically favored exothermic process ($\Delta S > 0$) as supported by isothermal titration calorimetry (ITC).

Capítulo 1

Introdução

Sistemas contendo moléculas anfífilas (surfactantes ou copolímeros do tipo “bloco”) têm sido amplamente estudados [1, 2, 3] devido a sua facilidade de formarem estruturas auto-organizadas em solução, já que não necessitam de nenhum tratamento especial para realizar a formação dos agregados a não ser a mistura dos componentes em razões EO/PO e solventes adequados para encontrar a morfologia estrutural desejada. Por exemplo, um copolímero tribloco (ABA), quando em solvente compatível com os blocos “A”, pode formar micelas normais, e quando em solvente compatível com os blocos “B” agrega em estruturas com configuração reversa (micelas reversas) em determinadas condições.

Caracterizar essas estruturas tem-se tornado um desafio, pois o comportamento de copolímero do tipo ABA em solução ainda não é muito claro devido à complexidade de sua conformação, interação e composição. Em muitos casos, mais de uma técnica é necessária para obter informações sobre as estruturas formadas. Dentre elas, as técnicas de espalhamento constituem um dos métodos mais poderosos para a investigação de propriedades e estruturas de micelas, pois, baseado no estudo da radiação espalhada, informações importantes sobre as propriedades físicas, tais como o tamanho da micela, forma e estrutura interna, podem ser determinadas variando a magnitude do vetor de espalhamento q , que depende do tipo de radiação (luz visível ou raios X) e do ângulo de observação. Outra técnica muito utilizada é a medida de solubilidade da água para sistemas contendo micelas reversas e medidas da solubilidade do copolímero em sistemas contendo micelas normais para determinação das CMC’s reversa e normal, respectivamente.

Nesse trabalho, realizou-se um estudo sistemático em algumas concentrações de L64 (copolímero tribloco, tipo ABA, onde A representa a parte hidrofílica e B a parte hidrofóbica) usando as técnicas de espalhamento de luz estático e dinâmico (SLS/DLS) e raios X (SAXS) no intuito de verificar o tamanho das estruturas formadas. A CMC foi determinada pelo diagrama de solubilidade da água no sistema binário L64-p-xileno, cujo ponto de turbidez é o indicativo da máxima solubilidade. Finalmente com a medida da variação entálpica (ΔH) durante o processo de mistura da água no sistema binário por Calorimetria Isotérmica de Titulação (ITC), relacionou-se as estruturas formadas com a energia medida. Um estudo, ainda não relatado na literatura.

Os capítulos 2 e 3 estão destinados à descrição dos conceitos fundamentais do sistema estudado, como algumas características importantes da macromolécula do copolímero utilizado, e das técnicas que foram utilizadas para caracterização. No capítulo 4, os resultados encontrados são apresentados e discutidos. Na parte final da dissertação, apresenta-se as conclusões e perspectivas para trabalhos futuros.

Capítulo 2

Conceitos Importantes do Sistema Analisado

2.1 Características da macromolécula do L64

O óxido de etileno (EO) é a unidade repetitiva do polímero poli(óxido de etileno) e o óxido de propileno (PO) é a unidade repetitiva do polímero poli(óxido de propileno), comumente referidos apenas como PEO e PPO, respectivamente. Uma cadeia de um polímero pode ser formada por mais de um tipo de unidade repetitiva, por exemplo, uma cadeia constituída pelo óxido de etileno e o óxido de propileno. Neste caso, o polímero formado é denominado de copolímero. Estes copolímeros ainda podem ser classificados como *dibloco* ou *tribloco* dependendo da distribuição, em duas ou três partes (blocos), dessas unidades repetitivas ao longo da cadeia. Como exemplo de copolímeros diblocos podemos citar o $(EO)_n(PO)_m$ e copolímeros triblocos o $(EO)_n(PO)_m(EO)_n$. Aqui n e m representam o grau de polimerização das unidades de EO e PO, respectivamente.

A macromolécula do L64 é um copolímero tribloco com a estrutura definida $(EO)_{13}(PO)_{30}(EO)_{13}$, amplamente usado para produzir micelas reversas, sendo comercialmente disponível como *Pluronic*[®] L64 (comumente referido apenas como L64). Ele é um tensoativo não iônico [3, 4] e possui peso molecular médio de 2900 g mol^{-1} e uma composição de 40% m/m de PEO e 60% m/m de PPO. Sua estrutura química está apresentada na figura 2.1, sendo composta por três regiões: duas com características

hidrofílicas (PEO) e uma hidrofóbica (PPO). Isto significa que as extremidades da

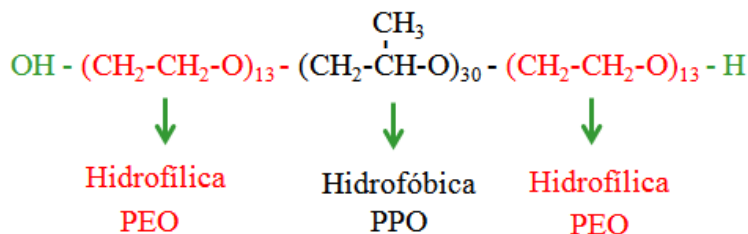


Figura 2.1: Arquitetura molecular do L64. *Regiões hidrofílicas*: composta pelos blocos PEO-poli(óxido de etileno) e as *regiões hidrofóbicas*: pelos blocos PPO-poli(óxido de propileno) e grupos terminais OH e H.

molécula possuem afinidade por água (ou qualquer solvente polar) e a outra parte, formada por PPO que interage melhor com solventes apolares, tendo baixa afinidade ou “fobia” por água, daí a classificação como sendo hidrofóbica. As moléculas que possuem essas características na sua estrutura são chamadas de moléculas anfífilas.

A nomenclatura utilizada para os copolímeros da série *Pluronic* se baseia em letras maiúsculas seguidas de números que representam, respectivamente, o estado de agregação do copolímero puro (sólido ou líquido), a massa molar dos blocos de PO e a fração em massa de blocos de EO em sua estrutura. Portanto, a designação “L64” representa que o copolímero puro é líquido a temperatura e pressão ambientes, que possui em média 1750 g/mol de blocos PO (o 6 representa a faixa que compreende esse peso molecular) e 40% m/m em massa de blocos de EO em sua estrutura [2].

2.2 O Solvente Orgânico

O solvente orgânico utilizado neste trabalho foi o p-xileno, que possui a estrutura química apresentada na figura 2.2. Assim como outros solventes, apresenta-se na forma líquida e possui a propriedade de dissolver outras substâncias sem se alterar quimicamente nem modificar as substâncias dissolvidas. É um solvente não polar o que justifica a sua afinidade com os blocos de copolímeros formados pelos PPO’s.

As principais propriedades do p-xileno e do L64 estão apresentadas na tabela 2.1. De acordo com estes dados o L64 é mais denso e mais viscoso que o solvente

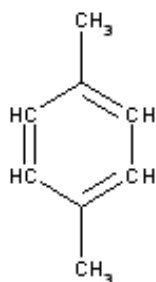


Figura 2.2: Arquitetura molecular do p-xileno C_8H_{10} .

orgânico, entretanto, ambos possuem semelhantes índices de refração o que prejudica as medidas de espalhamento de luz. Também apresentamos a solubilidade da água em p-xileno, em unidades de μL de água por grama de p-xileno e a solubilidade da água em L64. O p-xileno solubiliza uma pequena quantidade de água ($0,456 \mu\text{L/g}$) já que sua afinidade com a água é baixa e o L64 consegue solubilizar grandes quantidades de água e, por isso, ele é considerado solúvel.

Tabela 2.1: Propriedades físico-químicas do p-xileno e do L64 (adaptado de [5]). *Solubilidade da água em cada um dos componentes (L64 ou p-xileno) em $\mu\text{L/g}$.

	p-xileno	L64
Densidade (g/mL)	0,8566 (25°C)	1,05 (20°C)
Índice de refração	1,4958 (20°C)	1,46 (20°C)
Viscosidade (mPa.s)	0,603 (25°C)	850 (25°C)
Solubilidade* ($\mu\text{L/g}$)	0,456 (25°C)	solúvel

2.3 Formação de Micelas Reversas

Quando uma pequena quantidade de L64 é dissolvida em um solvente orgânico como o p-xileno, as interações que vão ocorrer entre eles dependerão da natureza de seus os componentes. A macromolécula do L64 possui propriedades anfifílicas, de modo que as interações PPO-solvente são favoráveis, e os segmentos de PO tendem a absorver as moléculas de solvente formando uma camada de p-xileno ao redor do segmento,

permitindo uma mudança no seu estado conformacional. Entretanto, a interação entre os diferentes segmentos de EO é mais favorável que entre EO e o p-xileno, de modo que os segmentos de EO tendem a minimizar o contato com o solvente adquirindo a forma esférica (figura 2.3 (a)). Uma forma de “resolver” a interação desfavorável entre os segmentos de EO-solvente orgânico é criando uma interface favorável para os segmentos de EO. Dessa maneira, ao adicionarmos pequenas quantidades de água neste sistema observamos a solvatação dos segmentos EO (figura 2.3 (b)); em outras palavras, as moléculas de água aderem aos segmentos de EO, permitindo sua mudança conformacional. Entretanto, esta perturbação ainda não é suficiente para a formação de micelas, pois apesar do contato entre os segmentos EO e o solvente ser minimizado, a interação água-solvente orgânico também não é favorável. Então as fortes interações desfavoráveis coagem as moléculas anfílicas para uma orientação preferencial de modo a minimizar a energia total do sistema, formando micelas reversas esféricas que contêm um núcleo composto por segmentos de EO e água envoltos por uma casca de PO em p-xileno (figura 2.3 (c)). Se a água for continuamente adicionada a este sistema, o ponto máximo de solubilidade de água pelas micelas será ultrapassado, obtendo regiões com aglomerados de moléculas de água dentro das micelas que espalham luz de forma tão intensa de modo a dar à solução uma aparência leitosa. Dessa forma, esse ponto onde a solução não é mais transparente é o que denomina-se de *ponto de turbidez*.

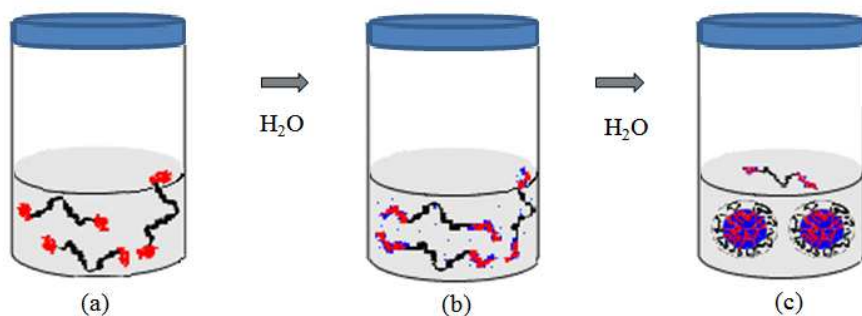


Figura 2.3: Ilustração das etapas do processo de micelização reversa das macromoléculas de L64: (a) segmentos PO (em preto) solvatados pelo solvente enquanto os segmentos de EO (em vermelho) diminuem o contato com solvente; (b) solvatação dos segmentos de EO por água permitem aos segmentos de EO “gostar” do solvente e (c) a formação de micelas esféricas.

Contudo, existem algumas condições para que haja a formação das micelas reversas esféricas. A primeira delas é que estes agregados apenas são formados acima de uma certa concentração de L64, que chamamos de *CMC* (*concentração micelar crítica*). Segundo, é necessário a presença de água para induzir a formação de micelas reversas [4].

Se este mesmo copolímero tribloco for colocado em meio aquoso (polar), também verificamos a formação de micelas. O termo micelas, também chamadas de “micelas normais”, é usado para indicar que essas micelas são formadas em meio aquoso, e “micelas reversas” para indicar que elas foram formadas em solvente orgânico. Na figura 2.4 o termo “reverso” é sugestivo, pois as micelas formadas na região L_2 são o inverso das micelas formadas na região L_1 . As micelas da região L_1 são formadas pelo aumento da concentração do copolímero até atingir a CMC. Ao contrário das micelas reversas, que não precisam de outra substância para induzir a micelização, apesar de solubilizar um pouco de solvente orgânico [7].

A figura 2.4 apresenta um diagrama de fase ternário que contém informações sobre o sistema composto pelo L64-H₂O-p-xileno. Cada lado desse triângulo corresponde a um sistema binário, ou seja, no lado direito onde a concentração de L64 aumenta não temos a presença de água. Da mesma forma, o lado esquerdo não há a presença de p-xileno. E por último, no eixo do p-xileno não há a presença de copolímero (L64). Ao sair de um dos lados do triângulo em direção ao vértice oposto aumenta-se a contribuição do componente que não havia nesse lado binário. Por exemplo, saindo do lado correspondente ao sistema binário água+L64 em direção ao vértice do triângulo que representa 100% de p-xileno a contribuição de p-xileno se torna cada vez mais significativa. Da mesma forma, partindo do lado correspondente ao sistema L64+p-xileno em direção ao vértice do triângulo que corresponde a 100% de água aumenta-se a contribuição da água no sistema. Para localizar um ponto neste diagrama, desenha-se três linhas perpendiculares a cada lado do triângulo até o ponto em questão. Por exemplo, o ponto localizado na fase L_α representado na figura 2.4 por exemplo, tem uma composição de cerca de 20% m/m de L64, 30% m/m de água e 50% m/m de p-xileno.

Variando a concentração dos componentes do sistema ternário L64-água-p-xileno as macromoléculas do copolímero podem se associar em uma variedade de estruturas, como mostra a figura 2.4. Nela observa-se duas fases contendo soluções isotrópicas, uma

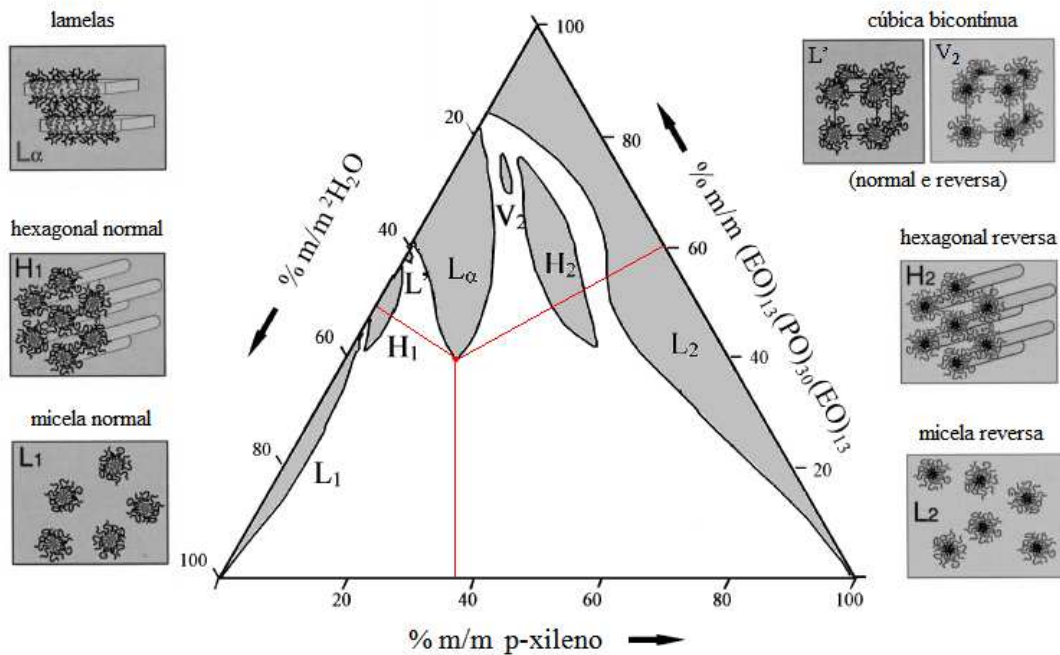


Figura 2.4: Diagrama de fase isotérmico (25°C) do sistema ternário $(EO)_{13}(PO)_{30}(EO)_{13} - {}^2H_2O - p\text{-xileno}$ (adaptado das referências [7] e [8]). As fases formadas estão indicadas por L_1 , H_1 , L' , L_α , V_2 , H_2 e L_2 ilustradas pelas figuras correspondentes. Na região sem indicação (em branco) encontramos a presença de mais de uma fase, chamadas de multifases, por exemplo, $L_1 + L_\alpha + L_2$.

rica em água (L_1) e outra em solvente orgânico (L_2). Ao se aumentar a concentração de copolímero outras fases são formadas em ambos os lados (água e solvente orgânico): a hexagonal normal e reversa (H_1 e H_2), a cúbica normal e reversa (L' e V_2) e as lamelas L_α . Este trabalho se concentra na região L_2 deste diagrama onde o L64 é miscível em p-xileno. Para maiores detalhes com relação às outras regiões, sugere-se consultar os trabalhos de Alexandridis e seus colaboradores [7, 8].

Verificou-se pela figura 2.4 que a mudança na concentração de cada um dos componentes do sistema ternário L64- H_2O -p-xileno altera significativamente a estrutura formada. Entretanto, alterando o peso molecular (comprimento da cadeia) e a composição do copolímero (razão EO/PO e sua sequência na cadeia), ou seja, o tipo de molécula anfífilica, as propriedades essenciais (hidrofílicas e hidrofóbicas) para a formação dos agregados mudarão e conseqüentemente a estrutura (tamanho e forma) dos agregados formados.

Existem disponível no mercado mais de 60 combinações de copolímeros *Pluronic* constituído pela combinação de EO (óxido de etileno) e PO (óxido de propileno) e devido a sua baixa toxicidade, estão destinados a diversas aplicações, entre elas, como constituídos de produtos farmacêuticos e cosméticos [2, 3, 9]. Já sistemas contendo micelas reversas recentemente têm sido utilizadas no encapsulamento e liberação de drogas [10, 11, 12] e na produção de nanoreatores [13].

Capítulo 3

Preparação e Caracterização das Amostras

O copolímero tribloco utilizado (Pluronic[®] L64 2900 g mol⁻¹) e o solvente orgânico (p-xileno com pureza >99,0%) foram obtidos através da Sigma Aldrich e a H₂O (água deionizada) foi tratada com um deionizador Mili-Q System. As amostras foram preparadas individualmente de acordo com a concentração apropriada e seladas para evitar a evaporação do solvente. Em seguida, agitou-se a solução para homogeneizar e após um certo intervalo de tempo (~ 15 minutos) acrescentou-se a água deionizada em incrementos da ordem de microlitros. Dessa forma, variou-se a concentração de L64 e a quantidade de água adicionada nestas soluções.

Para caracterizar este sistema realizou-se, primeiramente, medidas de solubilidade da água no sistema binário p-xileno-L64, cujo ponto de turbidez era o indicativo da máxima solubilidade. Um vez determinada a CMC (concentração micelar crítica) e a máxima quantidade de água solubilizada neste sistema, usou-se o espalhamento de luz estático e dinâmico, a microcalorimetria e o espalhamento de raios X para estudar esse sistema ternário. Para as medidas de espalhamento de luz foram utilizados um laser de hélio-neônio (HeNe) com um comprimento de onda de 632,8 nm e um correlacionador de fótons da Brookhaven (BI9000), do Laboratório de Sistemas Complexos no Departamento de Física da UFMG. Já as medidas de espalhamento de raios X foram realizadas na linha D02-SAXS2 do LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron) em Campinas (SP) com o comprimento de onda fixado em 1,488 Å. Finalmente, para as medidas de microcalorimetria foi utilizado um microcalorímetro DSC 4200 com sensi-

bilidade de 0,02 μ watts do Departamento de Química da UFV. Nas próximas seções serão descritas cada uma das técnicas utilizadas e as informações que podem ser obtidas em cada uma delas.

3.1 Técnicas de Espalhamento

As técnicas de espalhamento são utilizadas no estudo de vários sistemas físicos e químicos (nanopartículas, micelas, polímeros) [14] e biológicos (DNA [15]), pois fornecem características importantes desses sistemas. Isto é possível porque estas técnicas analisam a resposta do sistema a uma perturbação externa que aparece na forma de ondas (luz visível ou raios X) e até mesmo de partículas (nêutrons). Cada um desses feixes caracterizam uma técnica de espalhamento diferente, como o espalhamento de luz (*Static and Dynamic Light Scattering-SLS/DLS*), espalhamento de raios X (*Small-Angle X-Ray Scattering-SAXS*) e espalhamento de nêutrons (*Small-Angle Neutron Scattering-SANS*).

Uma das informações mais essenciais obtida pelas técnicas de espalhamento é a medida do raio (tamanho) da partícula espalhadora. O raio da partícula obtido pelo espalhamento estático de luz, o espalhamento de raios X e nêutrons é o *raio de giração*, representado por R_G . O termo “giração” é sugestivo pois este raio corresponde ao momento de inércia rotacional pela massa da partícula. O movimento aleatório das partículas, por outro lado, é levado em consideração na análise da radiação espalhada pelo espalhamento dinâmico de luz, cujo raio obtido é chamado de *raio hidrodinâmico* e representado por R_h . O termo *hidro+dinâmico* vem do fato das partículas se movimentarem (dinâmica) em um meio viscoso (hidro).

Uma representação dos principais componentes das técnicas de espalhamento de luz está apresentada na figura 3.1. Uma fonte de radiação (luz, raios X ou nêutrons) gera um feixe polarizado (apenas quando a radiação é a luz ou raios X), representado pela seta dupla, que incide na amostra e, em seguida, é espalhada por ela em todas as direções. Um detector capta essa radiação espalhada em um determinado ângulo θ e a informação obtida será interpretada pelo programa utilizado.

Alguns conceitos da teoria clássica do eletromagnetismo necessitam ser lembrados para compreender como a radiação é espalhada por uma partícula. Uma onda

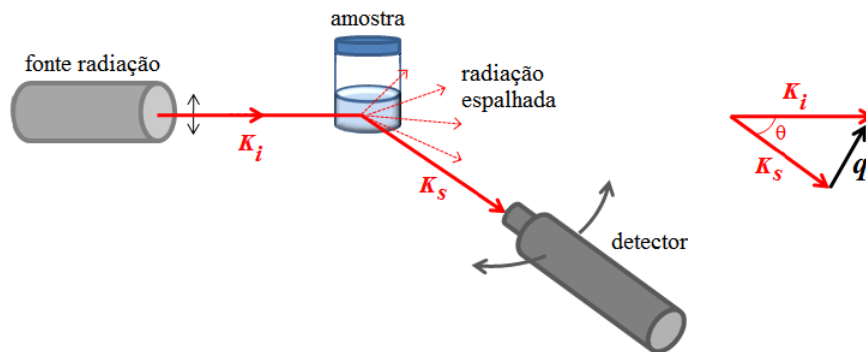


Figura 3.1: Geometria das técnicas de espalhamento (a fonte de radiação pode ser luz visível, raios X ou nêutrons), e a definição do vetor de espalhamento \mathbf{q} , onde \mathbf{K}_i é o vetor da onda incidente e \mathbf{K}_s o vetor da onda espalhada.

eletromagnética é composta por oscilações de campos elétricos e magnéticos (perpendiculares entre si) que se auto-propagam pelo espaço sendo criados de forma mútua e contínua através da indução as quais podem ser representadas por uma função oscilatória. Portanto, quando um feixe de luz incide sobre um sistema, o campo elétrico desta onda irá interagir com o material distorcendo a nuvem eletrônica dos átomos constituintes do sistema. Para frequências da luz visível ($\sim 10^{14}$ Hz), a inércia dos núcleos atômicos é muito grande para acompanhar as rápidas variações do campo elétrico da luz. No entanto, os elétrons, com massa muito menor, podem acompanhar as vibrações do campo, oscilando paralelamente a ele¹. Como a energia fornecida pelo campo elétrico da luz aos elétrons normalmente não é suficiente para arrancá-los dos átomos, eles acabam vibrando em torno do núcleo com a mesma frequência do campo elétrico, podendo ser considerados como dipolos elétricos oscilantes. Estes reirradiam a energia eletromagnética segundo o padrão de radiação de um dipolo oscilante [16]. Esta nova radiação é a que chamamos de radiação espalhada, cuja direção de propagação é dada por \mathbf{K}_s na figura 3.1. No caso do feixe de raios X, o mesmo fenômeno acontece, porém a energia da radiação pode ser suficientemente alta para excitar os elétrons para níveis maiores de energia. No caso de nêutrons as partículas interagem com o núcleo dos átomos.

A facilidade com que os elétrons se deslocam sob a ação do campo elétrico (E) é expressa pela polarizabilidade α , que está relacionada com o momento do dipolo

¹ Considerando um meio isotrópico, caso contrário, os elétrons podem oscilar em outra direção.

induzido P , que para um meio isotrópico é dada por:

$$P = \alpha E. \quad (3.1)$$

O campo elétrico associado à radiação incidente oscila com uma frequência f , sendo representado por

$$E = E_0 \cos 2\pi \left(ft - \frac{x}{\lambda} \right), \quad (3.2)$$

sendo E_0 a amplitude de oscilação, t o tempo, x a posição da partícula e λ o comprimento de onda da luz. Se houvesse absorção de parte da energia do campo elétrico incidente, a resposta dos elétrons não seria instantânea e a polarização induzida não teria a mesma frequência f do campo elétrico. Neste caso, diz-se que o espalhamento é inelástico.

Na figura 3.1 também vê-se a geometria do vetor de espalhamento \mathbf{q} , dado pela diferença entre os vetores de onda incidente \mathbf{K}_i e espalhado \mathbf{K}_s , definido por:

$$\mathbf{q} \equiv \mathbf{K}_i - \mathbf{K}_s. \quad (3.3)$$

Considerando que a onda espalhada tem essencialmente o mesmo comprimento de onda da onda incidente ($\lambda_i \approx \lambda_s$), situação do espalhamento quase-elástico, tem-se:

$$|\mathbf{K}_i| = \frac{2\pi}{\lambda_i} \approx |\mathbf{K}_s|, \quad (3.4)$$

onde λ_i e λ_s são os comprimentos de onda no vácuo da luz incidente e espalhada, respectivamente. Utilizando a relação

$$(1 - \cos \theta) = 2 \operatorname{sen}^2(\theta/2), \quad (3.5)$$

vemos que o módulo do vetor de espalhamento \mathbf{q} para um dado ângulo de espalhamento θ é dado por:

$$q^2 = 4K_i^2 \operatorname{sen}^2 \left(\frac{\theta}{2} \right) \quad \Rightarrow \quad q = \frac{4\pi}{\lambda_i} \operatorname{sen} \left(\frac{\theta}{2} \right). \quad (3.6)$$

De acordo com a equação 3.6, para grandes comprimentos de onda (visível 400 a 600 nm) obtêm-se baixos valores de q , o que fornece uma escala de comprimento grande (figura 3.2). Isto implica um limite nas informações que esta técnica (SLS/DLS) consegue obter. O tamanho das estruturas espalhadoras observadas pode ser da ordem

do comprimento de onda da luz. Para obter detalhes da estrutura interna torna-se necessário trabalhar com altos valores de q que podem ser obtidos pelo espalhamento de raios X ou nêutrons, cujo comprimento de onda é pequeno (0,15 nm para SAXS e 0,15 a 1,2 nm para SANS). A vantagem do SANS em relação ao SAXS é que pode-se alterar contraste entre partes da estrutura espalhadora e o solvente usando solvente ou soluto deuterados (maiores detalhes ver referência [17]), o que por outras técnicas não é possível.²

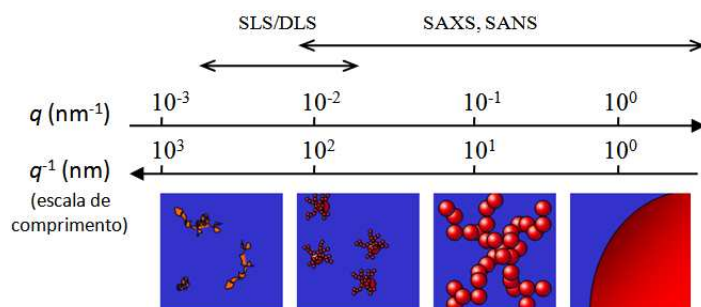


Figura 3.2: Vetor de espalhamento para as técnicas de espalhamento de luz (SLS e DLS), espalhamento de raios X (SAXS) e espalhamento de nêutrons (SANS).

Este sistema de micelas reversas, por exemplo, é possível estimar o raio hidrodinâmico das micelas através do espalhamento de luz [4], o tamanho dos segmentos que formam a micela e o raio do “núcleo” (região hidrofílica) e da “casca” (região hidrofóbica) das micelas reversas com o espalhamento de raios X e nêutrons [17, 18]. Normalmente, o SAXS e o SANS são utilizados para investigar o comportamento de estruturas internas o que, pelo espalhamento de luz, não seria possível.

Portanto, apesar das técnicas de espalhamento estarem focadas em determinar o tamanho das partículas espalhadoras, a escala de comprimento em que cada uma delas trabalha é diferente, como mostrado na figura 3.2. Por esta razão, as informações obtidas através destas técnicas são peculiares e sua aplicação dependerá do sistema analisado.

Existem basicamente dois tipos distintos de medidas de espalhamento de luz: a medida da intensidade média e a medida da flutuação da intensidade. O primeiro tipo de medida é realizada no experimento que usualmente é chamado de espalhamento

² Com o SAXS é possível obter informações semelhantes desde que haja contraste de densidade eletrônica.

estático (SLS), e o segundo, espalhamento dinâmico (DLS). A forma com que as informações estruturais das micelas (partículas espalhadoras) são obtidas em cada uma destas técnicas de espalhamento de luz serão discutidas a seguir.

3.1.1 Espalhamento Estático de Luz (SLS)

Ambas as medidas de espalhamento de luz (estáticas e dinâmicas) podem ser realizadas em um único equipamento, mas não simultaneamente, necessitando de programas diferentes de aquisição e análise de dados. Um modelo semelhante ao usado para estas medidas está apresentado na figura 3.3, onde um laser ilumina a amostra e a radiação espalhada é coletada por uma fotomultiplicadora (detector) em um determinado ângulo. Entretanto, essa radiação espalhada pode ser detectada em vários ângulos e a temperatura da amostra pode ser controlada por um sistema de circulação de água.



Figura 3.3: Um típico equipamento (correlacionador Brookhaven BI9000) de espalhamento de luz: (1) um laser de HeNe, (2) o porta amostra e (3) a fotomultiplicadora (detector).

Conforme visto, a essência do espalhamento luz é a análise da resposta de um material a um estímulo externo na forma de um feixe de luz. No espalhamento estático essa análise considera as partículas espalhadoras como sendo fixas e a contribuição gerada por todas as partículas do sistema resulta em uma intensidade média espalhada medida pelo detector (fotomultiplicadora). Essa intensidade média espalhada é analisada em função do vetor de espalhamento (q) ou variando a concentração do soluto. Dessa forma, é fácil perceber que fatores como localização, tamanho, forma e interação entre as partículas alteram significativamente a intensidade espalhada.

O primeiro a relacionar esses fatores que alteram a intensidade média espalhada foi Lord Rayleigh em 1871 [19]. Entretanto, ele considerou em sua análise partículas

espalhadoras muito pequenas comparadas ao comprimento de onda da luz, dispersas no vácuo de tal forma que poderiam ser consideradas independentes (não interagentes) definindo, assim, a razão entre a intensidade espalhada e a intensidade inicial ($\frac{I_s}{I_i}$), como sendo

$$\frac{I_s}{I_i} = \frac{4\pi^2 \left(\frac{dn}{dc}\right)^2 M c}{N_A \lambda^4 r^2}, \quad (3.7)$$

onde o termo $\left(\frac{dn}{dc}\right)^2 M c$ representa a polarizabilidade α da equação 3.1, M é o peso molecular e c a concentração das partículas espalhadoras, N_A é a constante de Avogadro, λ é o comprimento de onda da luz incidente e r é a distância entre o ponto espalhador e o detector (observador).

Aqui pode-se observar algumas características importantes: a primeira delas é que a intensidade espalhada varia com o peso molecular das partículas espalhadoras, e segundo a intensidade espalhada diminui com o comprimento de onda (λ^4). A partir desta equação Rayleigh explicou a cor azul do céu. Segundo ele, quando a luz solar atinge as camadas da atmosfera terrestre, a luz solar é espalhada em todas as direções pelas moléculas de ar (oxigênio e nitrogênio) e por minúsculas partículas de poeira que possuem dimensões próximas aos comprimentos de onda da luz e, por isso, torna mais efetiva a dispersão de pequenos comprimentos de onda, ou seja, a cor azul, que tem alta frequência e dispersa-se com maior intensidade, fazendo o céu adquirir as belas tonalidades de azul.

Ao se tratar um sistema contendo macromoléculas em solução, e não no vácuo, tem-se que modificar a equação 3.7 para considerar o efeito do solvente. Dessa forma, após extensos cálculos que não serão apresentados aqui (ver referência [20]), encontra-se que a expressão geral para a intensidade espalhada no espalhamento estático de luz é dado por

$$\frac{\kappa c}{R_\theta} = \left[\frac{1}{\langle M_w \rangle} + 2Bc + \mathcal{O}(c^2) \right] \left[1 + q^2 \frac{\langle R_G^2 \rangle}{3} + \mathcal{O}(q^4) \right], \quad (3.8)$$

onde $\langle M_w \rangle$ é o peso molecular médio ponderado das partículas espalhadoras, B é o *segundo coeficiente de virial* que fornece, através do sinal positivo ou negativo, informação sobre a interação (repulsiva ou atrativa) entre as partículas espalhadoras; c é a concentração e q é o módulo do vetor de espalhamento dado pela equação 3.6. Os termos $\mathcal{O}(c^2)$ e $\mathcal{O}(q^4)$ indicam os termos de ordem maior na concentração e no vetor de espalhamento. Finalmente $\langle R_G^2 \rangle$ é o raio de giração quadrático médio e R_θ é a razão

de Rayleigh, definida por:

$$R_\theta \equiv \frac{r^2 I_s}{I_i}, \quad (3.9)$$

sendo r a distância entre a amostra e o detector, e $\frac{I_s}{I_i}$ a razão entre as intensidades espalhada e incidente, e κ na equação 3.8, dado por:

$$\kappa = \frac{2\pi n^2 \left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)}{N_A \lambda^4}, \quad (3.10)$$

é uma constante que relaciona as características ópticas do sistema, como o índice de refração (n), comprimento de onda (λ) e termos constantes como o número de Avogadro (N_A).

O primeiro termo da equação 3.8 representa a contribuição devido às interações entre as partículas e o segundo termo representa o *fator de forma* (P), correção necessária para descrever o espalhamento de partículas maiores ou da ordem do comprimento de onda da luz incidente. É fácil perceber, olhando para a equação 3.8, que para soluções cujas partículas espalhadoras sejam muito menores que o comprimento de onda da luz incidente, podemos obter informações sobre a estrutura dessas partículas, tais como o peso molecular, e uma informação sobre a interação entre as partículas, refletida pelo sinal do parâmetro B , conhecido como *segundo coeficiente de virial* que pode ser positivo (relação repulsiva entre as partículas) ou negativo (atrativa). Para partículas grandes e não interagentes o primeiro termo da equação 3.8 tende a $1/\langle M_w \rangle$, e o raio de giração pode ser determinado na condição de diluição infinita variando o ângulo do vetor de espalhamento ($q, c \rightarrow 0$). Já o parâmetro B (caso de sistemas interagentes) pode ser obtido no limite termodinâmico variando a concentração ($q \rightarrow 0, c$) e o peso molecular médio ponderado $\langle M_w \rangle$ pode ser obtido extrapolando ambas as relações acima ($q \rightarrow 0, c \rightarrow 0$) (gráfico de Zimm).

Para definir o raio de giração considera-se a cadeia do polímero (ou qualquer outro tipo de molécula) formado por um conjunto de elementos de massa m_i , cada um localizado a uma distância r_i do centro de massa. O raio de giração, R_G , para uma dada configuração, é definido como uma média da distância de todos os pontos espalhadores com relação ao centro de massa da partícula (macromolécula). Além disso, calcula-se a média de todas as configurações da molécula, ou a *média de ensemble* representada por $\langle \dots \rangle$. Assim, considerando-se a média sobre todas as orientações e configurações

das partículas obtêm-se a relação 3.11:

$$\langle R_G^2 \rangle = \frac{\left\langle \sum_{i=1}^n m_i r_i^2 \right\rangle}{\sum_{i=1}^n m_i}. \quad (3.11)$$

3.1.2 Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS)

Vimos no início deste capítulo que cargas em movimento irradiam luz e que a radiação detectada em um dado intervalo de tempo é dada pela soma (superposição) do campo elétrico irradiado por todas as cargas (partículas) do volume iluminado. Consequentemente, a posição das partículas influenciará na intensidade final. Como as partículas estão constantemente se deslocando, rodando e vibrando em virtude das excitações térmicas, suas posições variam de modo que a intensidade detectada flutua no tempo [21]. Implicitamente nesta flutuação da intensidade estão importantes informações estruturais e dinâmicas das partículas. Deste modo, fica claro inferir que partículas que possuem uma dinâmica rápida fornecerá rápidas flutuações na intensidade e isto poderá ser um indicativo de que pequenas partículas estão se difundindo na solução. Da mesma forma que flutuações lentas na intensidade podem indicar uma dinâmica lenta e intuir que partículas grandes estão se difundindo. Esta é a essência do espalhamento dinâmico: considerar a difusão das partículas em um meio líquido como uma característica peculiar do seu tamanho.

Assim, em um experimento de espalhamento dinâmico o objetivo é medir essa flutuação da intensidade espalhada em função do tempo em vez de medir a intensidade média como em um experimento de espalhamento estático.

Sabendo que a intensidade $I(t)$ é propriedade que evolui no tempo dependendo da posição e do momento de todas as partículas do sistema, e que o número de partículas normalmente é muito grande, o comportamento de $I(t)$ assemelhar-se-ão de um ruído aleatório, como mostrado na figura 3.4. Observe que essas flutuações na intensidade poderão ser lentas ou rápidas dependendo do sistema analisado.

Para extrair alguma informação dessas flutuações recorre-se a uma função correlação que fornece a similaridade entre o valor de dois pontos quaisquer. Ou seja, sabendo o valor de uma propriedade qualquer em um dado instante, podemos inferir sobre o valor de um outro ponto desde que eles estejam correlacionados. Portanto,

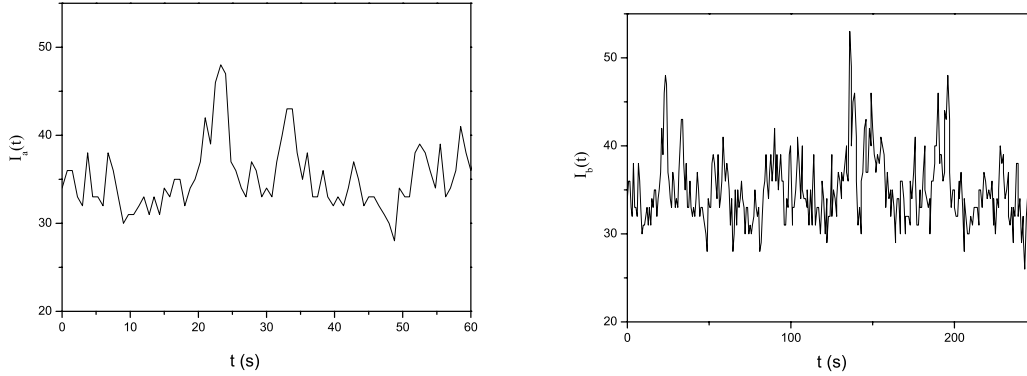


Figura 3.4: Representação de um sinal ruidoso lento I_a e rápidas flutuações na intensidade I_b .

para que haja correlação entre esses dois pontos o intervalo entre eles tem que ser menor que o tempo de flutuação da propriedade em questão. Sendo esta propriedade a intensidade, pode-se definir a função autocorrelação da intensidade como:

$$C(\tau) = \langle I(t)I(t + \tau) \rangle, \quad (3.12)$$

onde o termo $\langle I(t)I(t + \tau) \rangle$ corresponde à correlação da intensidade em um intervalo de tempo t até $t + \tau$. Os “brackets”, assim como no espalhamento estático, representam a média de “ensemble”. Normalmente, quando o tempo de duração da medida é grande, essas flutuações serão independentes do valor inicial e oscilarão em torno de um valor médio, de tal forma que é possível reescrevê-la como:

$$C(\tau) = \langle I(0)I(\tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T I(t)I(t + \tau) dt. \quad (3.13)$$

Analisando o valor de τ observa-se que quando $\tau \rightarrow 0$, $C(0) \rightarrow \langle I \rangle^2$, e neste caso a intensidade assume o seu valor máximo. Entretanto, quando $\tau \rightarrow \infty$ a correlação é perdida e a função correlação tenderá ao valor assintótico $\langle I^2 \rangle$. Em muitos sistemas monodispersos e não interagentes, a função correlação decai exponencialmente, podendo ser escrita como:

$$\langle I(0)I(\tau) \rangle = \langle I \rangle^2 + (\langle I^2 \rangle - \langle I \rangle^2) \exp\left(\frac{-\tau}{\tau_r}\right), \quad (3.14)$$

onde τ_r representa o “tempo de relaxação” [21] da função correlação e sua forma está demonstrada na figura 3.5. Para flutuações rápidas, tempos curtos de relaxações são en-

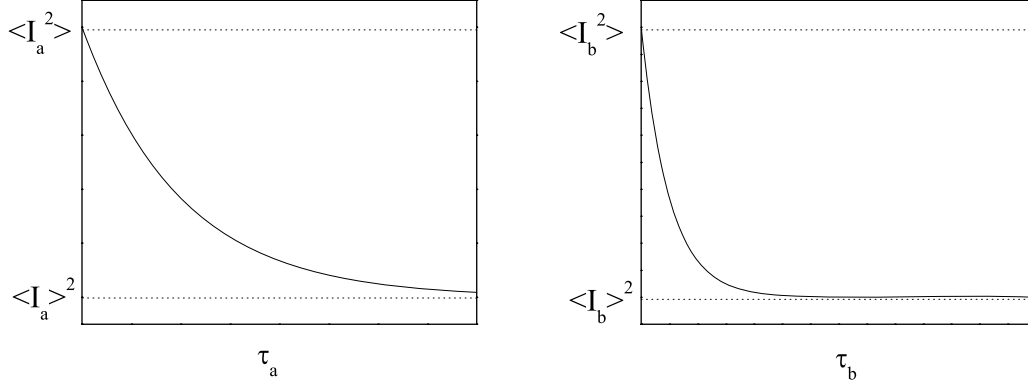


Figura 3.5: Representação da curva da função correlação com os seus valores assintóticos para as flutuações de intensidade I_a (lentas) e das rápidas flutuações na intensidade I_b como na figura 3.4.

contradas de modo que a função correlação atinge o seu valor assintótico rapidamente. Para flutuações lentas a função correlação atinge lentamente o seu valor assintótico.

Normalizando a equação 3.14 com relação ao seu valor assintótico ($\langle I \rangle^2$), obtém-se:

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I(0)I(\tau) \rangle}{\langle I \rangle^2} = 1 + \left[\frac{\langle I^2 \rangle}{\langle I \rangle^2} - 1 \right] \exp(-2\Gamma\tau), \quad (3.15)$$

ou reescrevendo-a,

$$g^{(2)}(\tau) - 1 = A \exp(-2\Gamma\tau), \quad (3.16)$$

onde $\Gamma = \frac{1}{\tau_r}$ representa a taxa de decaimento da função correlação. É possível obter uma precisão maior no valor da taxa de decaimento (Γ) usando a expansão de cumulantes em sistemas que não apresentam um comportamento totalmente monodisperso, mas que sejam diluídos e centrados em um único modo de relaxação. Logo:

$$g^{(2)}(\tau) - 1 = A \exp(-2\Gamma\tau + \gamma\tau^2), \quad (3.17)$$

sendo A e γ parâmetros de ajuste com γ representando a polidispersão do valor das taxas de decaimento.

A relação entre a taxa de decaimento e a difusão das partículas espalhadoras

em um meio é dada por:

$$\Gamma = Dq^2, \quad (3.18)$$

onde D é o coeficiente de difusão translacional das partículas e q o módulo do vetor de espalhamento definido na equação 3.6. Finalmente, o raio hidrodinâmico pode ser determinado usando a relação de Einstein-Stokes:

$$R_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta D}, \quad (3.19)$$

sendo k_B a constante de Boltzmann, T a temperatura, η a viscosidade do meio em que as partículas espalhadoras estão imersas e D é o coeficiente de difusão dado pela equação 3.18.

3.1.3 Espalhamento de Raios X (SAXS)

A técnica de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) possui o mesmo princípio do espalhamento de luz. As partículas espalhadoras emitem ondas secundárias de radiação e, como no espalhamento da luz, necessita de um contraste óptico entre o meio e as partículas espalhadoras para gerar um sinal, o que, no caso do espalhamento de raios X, apenas é observado se entre eles houver uma variação de densidade eletrônica.

As medidas de SAXS foram realizadas nas instalações do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas (SP), que possui uma guia na forma de um anel onde os elétrons de alta energia fazem um percurso emitindo feixes de raios X tangencialmente ao anel. Cada estação que recebe os feixes desviados é chamada de linha de operação, e possui uma infraestrutura para colimar, monocromar e focalizar esse feixe na amostra. Na figura 3.6(a) observa-se a linha D02A SAXS2 utilizada para as medidas de espalhamento de raios X deste trabalho. Evidencia-se na figura 3.6(b) a parte do equipamento onde a solução é adicionada com o auxílio de uma seringa, e na figura 3.6(c) o porta amostra utilizado.

A radiação espalhada pela amostra é detectada por uma câmara de CCD cuja imagem obtida é semelhante a apresentada na figura 3.7, onde a intensidade espalhada varia radialmente indicado pela variação das cores. A análise desta imagem é realizada através do programa FIT2D que transforma a intensidade variando radialmente, em uma intensidade em função do vetor de espalhamento q . Esse valor de $I(q)$ fornece

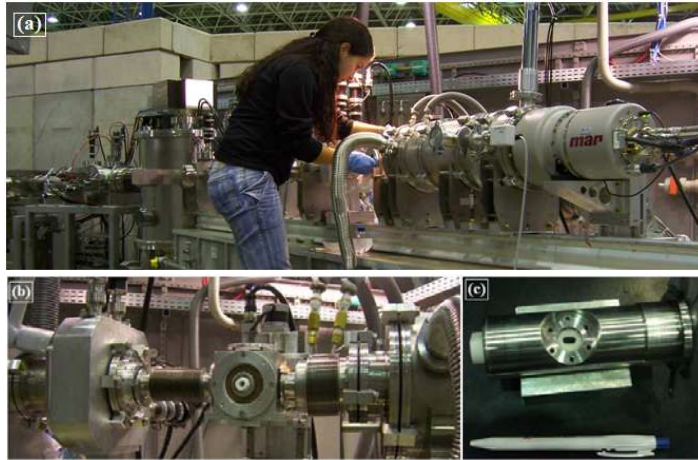


Figura 3.6: Linha D02A (espalhamento de raio X-SAXS) no LNLS (a); em destaque, o local aonde injeta-se a solução para as medidas (b) e em (c) detalhes do porta-amostra, onde a solução é confinada entre janelas de mica.

informações importantes sobre a estrutura das partículas espalhadoras, como raio de giração, o raio do núcleo e da casca para sistemas micelares, o número de agregação e o número de agregados.

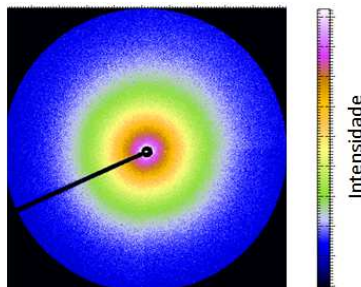


Figura 3.7: A Intensidade variando radialmente em uma típica imagem obtida pelo espalhamento de raios X.

Para soluções contendo cadeias livres de polímeros, Debye propôs a seguinte relação em 1947, para determinar o raio de giração das cadeias através da intensidade espalhada.

$$I(q) \propto \frac{2(e^{-x} + x - 1)}{x^2}, \quad (3.20)$$

onde $x = \langle R_G^2 \rangle q^2$. Nesta equação, q é o módulo do vetor de espalhamento definido na equação 3.6 e $\langle R_G^2 \rangle$ é o valor quadrático médio do raio de giração.

3.2 Microcalorimetria (ITC)

Quase todos os processos termodinâmicos envolvem mudanças na entalpia do sistema. Em princípio, as técnicas calorimétricas são de aplicabilidade universal desde que possam medir, com precisão e exatidão, essas variações de energia no sistema [22]. Convencionalmente, quando um processo termodinâmico necessita de energia para ocorrer, dizemos que este processo é endotérmico e o ΔH é positivo. Caso contrário, se há liberação de energia ele é dito exotérmico e o ΔH é negativo.

A Titulação Calorimétrica Isotérmica (ITC) é uma técnica termodinâmica que mede a energia (na forma de calor) liberada ou absorvida em um processo molecular que ocorre durante a mistura de diferentes componentes à temperatura constante. A medição desta energia permite a determinação de alguns parâmetros termodinâmicos, como a variação entálpica do processo de mistura (ΔH), medida diretamente, a entropia (ΔS), a energia interna (ΔU) e a energia livre de Gibbs (ΔG), medidas indiretamente, proporcionando um perfil completo da termodinâmica de interação molecular. Isto é possível porque, ΔH , ΔU , ΔS e ΔG estão relacionados por:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V, \quad (3.21)$$

e

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (3.22)$$

sendo P a pressão e T a temperatura do sistema analisado. Comumente usa-se o termo “microcalorímetro” para designar que a sensibilidade do equipamento é de microwatts, da mesma forma que “nanocalorímetros” atuam numa faixa de detecção limite de nanowatts.

Um típico equipamento de ITC, mostrado na figura 3.8, contém duas células, ambas fabricadas com um mesmo material inerte e com a mesma geometria. No equipamento utilizado neste trabalho, mostrado na figura 3.8, cada célula possui um volume de 1,8 mL, onde é colocada a solução que será analisada. Uma das células é considerada “célula de referência”, pois nela não há injeção da substância que será titulada, e a outra célula é chamada de “célula amostra”. Nesta célula temos a injeção da substância que será titulada, além de um agitador que é ligado (300 r.p.s) durante todo o experimento com a finalidade de homogeneizar a solução após cada injeção. Ao redor dessas células

existe um sistema de termopilhas que são sensíveis a pequenos fluxos de energia na forma de calor.

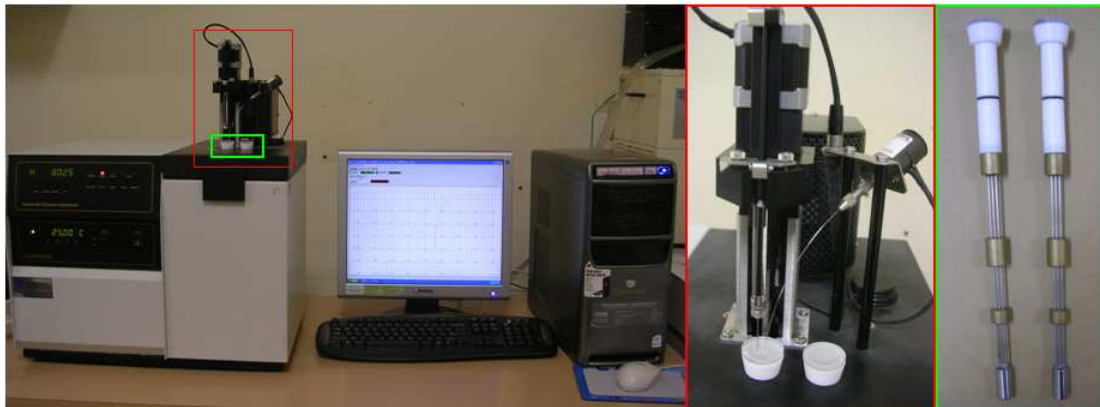


Figura 3.8: Equipamento utilizado para as medidas de ITC. Em destaque o controle das injeções e das rotações na “célula amostra” (vermelho) e as duas células (verde).

Em um clássico experimento de ITC coloca-se um componente B na “célula amostra” e na “célula de referência” e um componente A na seringa (figura 3.8) e todo o sistema operacional do ITC é ligado. Quando a estabilidade é alcançada temos a formação de uma “linha de base”. Ou seja, as condições de temperatura e rotação do agitador são constantes e o sistema está em equilíbrio termodinâmico. Então observa-se que após cada injeção do componente A em B há liberação ou absorção de energia, dependendo do tipo de interação, causando um aumento/diminuição da energia térmica da “célula amostra”. Se o processo é exotérmico há uma dissipação de um pequeno fluxo de energia na forma de calor da “célula amostra” que será detectada por um sistema de termopilhas, gerando assim, um pico de liberação de energia (figura 3.9). Dessa forma, a energia liberada mediante a interação entre o componente B com o componente A é medida e ao término do processo termodinâmico o sistema volta ao estado inicial (linha de base). Novas injeções são feitas automaticamente e tudo se repete de modo que a energia é monitorada durante todo o experimento.

Cada medida de fluxo de energia gera um pico que representa o calor associado à injeção de um pequeno volume do componente A no componente B. À medida que o componente B vai atingindo a saturação, o sinal da energia liberada vai diminuindo até atingir a saturação completa, como mostra a figura 3.9.

Integrando a área de cada pico (energia liberada ao longo de um intervalo de

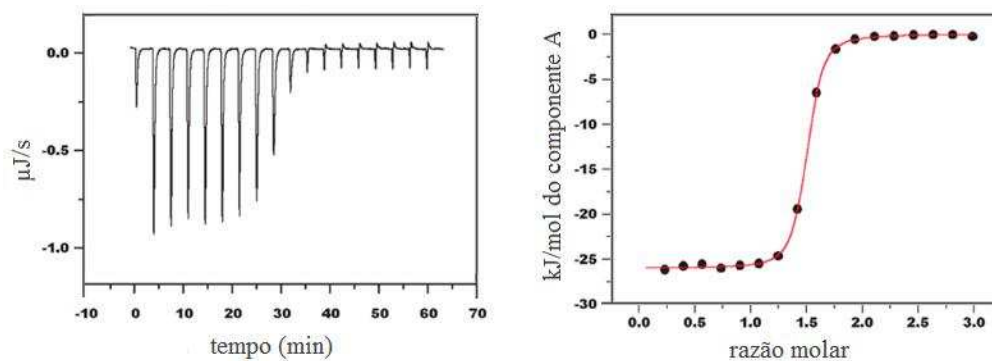


Figura 3.9: Ilustração da coleta de dados no experimento de ITC (esquerda); integrando cada pico com relação ao tempo têm-se os pontos da curva (direita). Adaptados do site: www.microcalorimetry.com.

tempo) obtêm-se a medida do ΔH (em unidades de joules por mol do componente A) resultante do processo de mistura a ser estudado.

Capítulo 4

Resultados

4.1 Diagrama de Solubilidade da Água no Sistema Binário L64-P-Xileno

Uma característica bem conhecida de misturas líquidas formadas pelo copolímero tribloco L64 e isômeros do xileno (p-xileno, o-xileno) é que as soluções formadas não contêm agregados moleculares [4]. Outra característica notável é que estas soluções são capazes de incorporar um volume de água cerca de 860 vezes maior do que no solvente puro (p-xileno). Os resultados das medidas de solubilidade de água neste sistema binário (figura 4.1), apresentam duas regiões com características distintas: uma região monofásica encontrada abaixo da curva de solubilidade e uma região bifásica localizada acima dela, onde provavelmente têm-se a formação de emulsões. A afinidade entre as moléculas de água e os segmentos da macromolécula do L64, principalmente pelos segmentos hidrofílicos, são responsáveis pela solubilidade na região abaixo da curva, e as interações desfavoráveis entre as moléculas de água e o solvente são responsáveis pelo aparecimento de aglomerados de moléculas de água na solução gerando o aspecto turvo.

Na região com concentrações de L64 inferior a 10% m/m a quantidade de água solubilizada, que é expressa em gramas de água por gramas de copolímero, é constante em aproximadamente 0,02 grama de H₂O por grama de L64, o que equivale a 0,13 moléculas de água por segmento de EO. O valor da quantidade de água adicionada em termos da razão molar ($Z=H_2O/EO$) é usualmente encontrada na literatura e esse

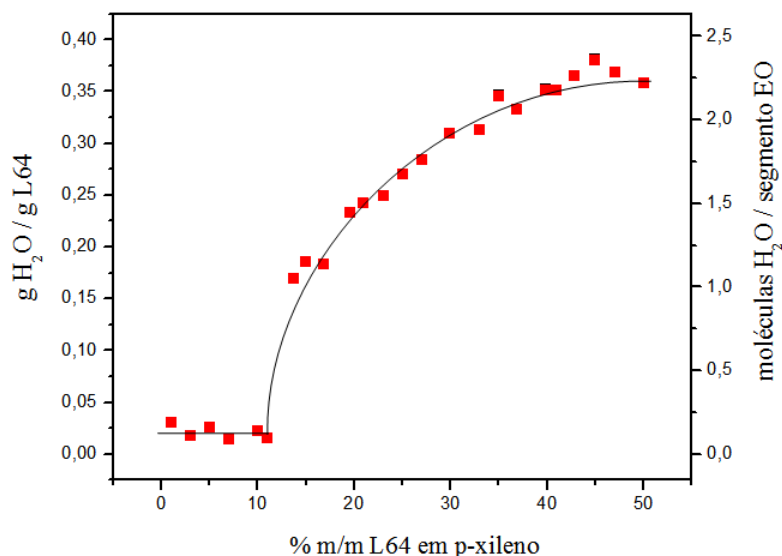


Figura 4.1: Diagrama de solubilidade da água no sistema binário L64-p-xileno a 25°C em g H₂O/g L64 e na razão H₂O/EO (Z).

valor será indicado ao longo do texto para facilitar a comparação com outros trabalhos. Este valor independe da concentração de L64, pois mostra a solubilização devido a cada segmento individual do polímero, aqui também referido como unímero. Quando pequenas quantidades de água são adicionadas ao sistema, quase todas as moléculas de água interagem preferencialmente com o copolímero, que encontra-se no estado de cadeias isoladas. Para concentrações acima de 12% m/m observou-se um aumento abrupto na quantidade de água solubilizada pelo sistema, indicando a formação de agregados (micelas). Essa concentração é chamada de *Concentração Micelar Crítica* (CMC). Em grandes quantidades de água, que correspondem a $Z \geq 0,16$, há uma grande concentração de moléculas de água dispersas na solução, que o processo de agregação provavelmente começa a ser induzido pelos blocos de PEO. Em outras palavras, inicia-se a formação de micelas. Este comportamento implica que, na presença de água ($Z \geq 0,2$), o L64 forma micelas reversas em concentrações acima da CMC.

Para concentrações mais altas de L64 (em torno de 40% m/m) a quantidade máxima de água solubilizada pelo sistema parece alcançar um valor máximo em torno de 0,36 gramas H₂O por grama de L64 antes que seja observada a turbidez. Tanto o valor da CMC quanto o valor encontrado para a máxima solubilidade de água para as micelas são semelhantes aos encontrados na literatura para este sistema [24].

Portanto, este diagrama de solubilidade contém importantes informações, pois além de determinar a CMC, ele apresenta a região limite para se trabalhar com sistemas macroscopicamente homogêneos. Assim, para uma dada concentração de L64, ele fornece a máxima quantidade de água que tal concentração consegue solubilizar. A região abaixo da curva de solubilidade indica que a solução possui aparência cristalina, como mostrado na figura 4.2, indicando que em concentrações abaixo da CMC as cadeias de L64 estão sendo solvatadas por moléculas de água, e para concentrações acima da CMC as micelas formadas estão solubilizando a água adicionada. Já a região acima dessa curva apresenta uma aparência leitosa, chamada de turva, devido a formação de duas fases (separação do sistema): uma rica em água e outra rica em p-xileno causadas pelo excesso de água adicionada no sistema.



Figura 4.2: Solução cristalina (direita) representa região abaixo da curva da figura 4.1 e solução turva (esquerda) região acima da curva da figura 4.1.

A partir dessas informações fixou-se a concentração de L64 no valor de 15% m/m, que garantiu a formação de micelas em uma faixa considerável de volumes de água adicionados, mantendo a condição de regime diluído de cadeias. Isto significa que a concentração de 15% m/m é menor que a concentração de interpenetração das cadeias (C^*), que será discutida na próxima seção.

Neste trabalho foi abordado apenas a concentração de 15% m/m de L64 para a caracterização de micelas usando o espalhamento de luz (SLS/DLS), o espalhamento de raios X (SAXS) e a calorimetria (ITC). Medidas preliminares em concentrações de 25% m/m e 40% m/m foram feitas mas, devido a complexidade dos resultados provavelmente causados por efeitos de interação entre as micelas (regimes semi-diluídos e concentrados), não serão abordadas aqui. Algumas concentrações abaixo da CMC também foram analisadas usando o espalhamento de raios X (SAXS) e calorimetria (ITC).

Medidas de espalhamento de luz em condições onde micelas não são formadas não apresentaram um sinal detectável devido a falta de contraste óptico necessário. Finalmente, uma correlação entre a variação entálpica do processo de mistura (medidas de ITC) e as estruturas formadas (medidas de espalhamento) foi obtida.

4.2 Medidas do Tamanho das Estruturas Formadas

Após a verificação da concentração mínima necessária de L64 à formação de micelas (CMC) e também a máxima solubilidade de água no interior dos agregados através das medidas de solubilidade, apresentadas na seção anterior, delimitou-se a concentração de 15%*m/m* de L64 para investigar a formação de micelas, o tamanho e forma dessas estruturas. Para isto foram realizadas medidas de espalhamento dinâmico e estático de luz, fixando o ângulo de espalhamento em 30°, e de espalhamento de raios X a baixos ângulos. Na figura 4.3 estão apresentados alguns dos resultados das medidas de espalhamento dinâmico de luz para esta concentração variando a quantidade de água adicionada. Essas curvas de correlação mostram que o tamanho das micelas depende da quantidade de água adicionada, indicado pelo deslocamento dessas curvas em função do tempo de decaimento.

Observa-se que à medida que se aumenta a quantidade de água no sistema, o tempo de decaimento da função correlação aumenta, sugerindo que as micelas dispersas em *p*-xileno apresentam uma difusão cada vez mais lenta. Esta dinâmica lenta pode indicar um aumento no tamanho das micelas devido a solubilização da água adicionada. Entretanto, um comportamento inconsistente acontece com a curva de correlação (verde) de 6,8 $\mu\text{L H}_2\text{O}$ na figura 4.3. Ela apresenta um tempo de decaimento maior que a curva de correlação para 16,8 $\mu\text{L H}_2\text{O}$. Ou seja, a princípio as micelas formadas com 6,8 $\mu\text{L H}_2\text{O}$ seriam maiores que as micelas com 16,8 $\mu\text{L H}_2\text{O}$.

Analisando o valor do raio hidrodinâmico (R_h) obtido diretamente do programa *BIC Dynamic Light Scattering Software* nas medidas de espalhamento dinâmico, observa-se que esse comportamento anômalo se repete. Esses dados estão apresentados na figura 4.4 com o valor do raio hidrodinâmico em função da quantidade de água adicionada. Primeiramente, as micelas assumem altos valores de R_h (próximos de 25 nm) e, em seguida, esse valor diminui com o aumento da quantidade de água adicionada,

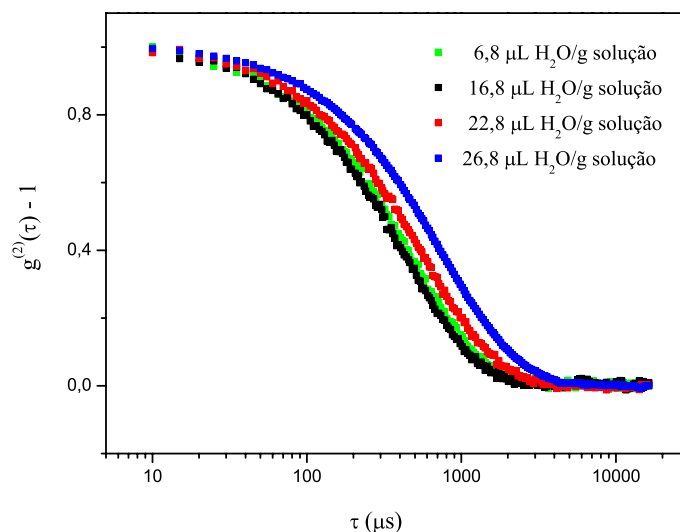


Figura 4.3: Função correlação em função do tempo para amostra de L64 a 15% m/m em várias quantidades de água.

aproximando-se de 18 nm com a adição de 17 μL H_2O . Somente a partir de 20 μL H_2O adicionados ao sistema o tamanho das micelas começa a aumentar com a quantidade de água.

O comportamento esperado para sistemas semelhantes a este, de acordo com trabalhos de Benjamin [2, 4, 17] e Alexandridis [3, 24], é um aumento no raio desses agregados com a quantidade de água adicionada, tendo em vista que a água acrescentada no sistema está sendo solubilizada pelas micelas. O valor do raio da micela, segundo estes trabalhos, é da ordem de 10 nm para micelas consideradas esféricas.

Para explicar esse comportamento irregular no raio dessas estruturas avaliou-se a essência do sinal das medidas de espalhamento dinâmico: a dinâmica dessas estruturas. Pode-se intuir que se as micelas estão apresentando uma difusão diferente da esperada, ou seja, micelas com grandes quantidades de água difundindo rapidamente e micelas com pequenas quantidades de água difundindo lentamente, conclui-se que outro fator está alterando essa dinâmica. Isto pode ser verificado com base na equação 3.19:

$$R_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta D}.$$

Por essa equação vê-se que o raio hidrodinâmico das partículas espalhadoras (micelas) possui dependência com a viscosidade do meio em que essas partículas estão disper-

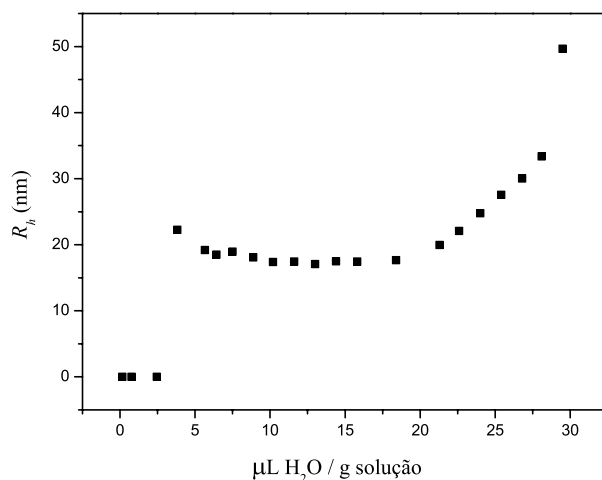


Figura 4.4: O raio hidrodinâmico obtido diretamente pelas medidas de DLS considerando a viscosidade do solvente (considerando que a quantidade de segmentos de L64 livre é desprezível) para uma concentração de L64 de 15% m/m em várias quantidades de água.

sas, além da dependência do coeficiente de difusão. Desta forma, partículas pequenas podem se difundir lentamente em um meio viscoso. Segundo o trabalho de Arleth e seus colaboradores [18] nem todas as macromoléculas de L64 formam micelas em p-xileno e algumas cadeias permanecem dispersas na solução. Esses unímeros dissolvidos em p-xileno alteram a dinâmica das micelas formadas e, portanto, causam desvios no valor calculado de R_h ao se considerar apenas a viscosidade do p-xileno. Então, para este sistema, desconsiderar a presença das cadeias de L64 que não formaram micelas reversas induz aos resultados errôneos da figura 4.4.

Para a interpretação correta das medidas de DLS tornou-se necessário conhecer a viscosidade do meio onde as micelas estão se difundindo. Em outras palavras, é necessário conhecer o valor da viscosidade em função da quantidade de polímeros livres (não formaram micelas) na solução, variando a quantidade de água adicionada.

O primeiro passo foi medir a viscosidade em várias concentrações de L64 sem a adição de água. Dessa forma pôde-se garantir que todos os segmentos de L64 estão livres, pois não há a formação de micelas reversas sem a adição de água. As medidas de viscosidade foram feitas usando um viscosímetro de Ostwald e os resultados estão

apresentados na figura 4.5 que mostra o aumento da viscosidade da solução com a quantidade de macromoléculas de L64. Esse resultado já era esperado, pois, aumen-

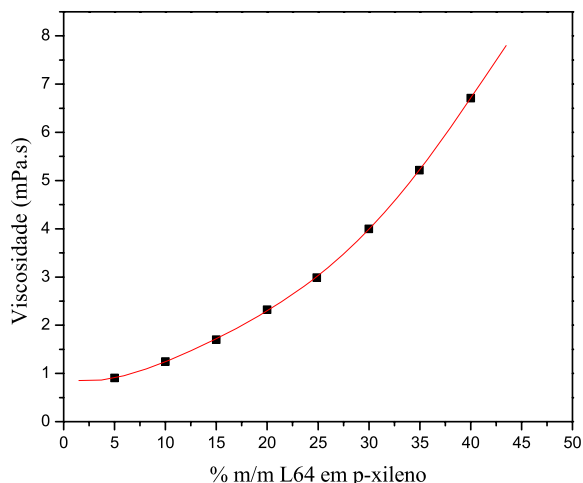


Figura 4.5: Viscosidade em várias concentrações de L64 sem a adição de água e o ajuste por um polinômio.

tando o número de cadeias de L64 no solvente, a solução tende a escoar lentamente pelo capilar. A relação importante obtida por estes dados é uma função que descreve a relação entre a viscosidade do meio (η) e a porcentagem de polímeros livres na solução (f) encontrada a partir de um ajuste (linha contínua na figura 4.5) de um polinômio de 5ª ordem.¹ Assim foi possível obter a relação, representada pela equação 4.1:

$$\eta(\text{meio}) = f(\% \text{ L64 livre}). \quad (4.1)$$

O segundo passo foi conhecer a forma quantitativa que a concentração de macromoléculas livres variava em função da quantidade de água, pois a concentração de cadeias de L64 que não formaram micelas (livres) tende a diminuir a medida que mais micelas são formadas na solução. Como a formação de micelas depende da presença de água, a quantidade de cadeias de L64 livres também dependerá. Para determinar esta segunda relação utilizou-se o trabalho de Arleth [18] que, junto com seus colaboradores, estudaram o sistema ternário L64-H₂O-p-xileno através de medidas de espalhamento

¹ A escolha de um polinômio para o ajuste dos dados foi arbitrária, uma vez que o importante foi a determinação confiável de valores interpolados de viscosidade.

de nêutrons (SANS) e determinaram, além de outras informações, a fração volumétrica de segmentos de L64 (unímeros) dispersos em p-xileno (ϕ_u), a fração volumétrica de L64 (total) em p-xileno (ϕ_p) e a razão entre o número de mols de H₂O e segmentos de EO (ω_0), mostrados na tabela 4.1.

Tabela 4.1: Dados utilizados para o cálculo da porcentagem de polímeros livres em função da concentração de água. ω_0 = número de mols de H₂O/segmento de EO, ϕ_p = volume L64/volume solução e ϕ_u = volume L64 livre/volume solução. Extraído de [18].

ω_0	ϕ_p	ϕ_u
0,24	0,14	0,149
0,47	0,14	0,130
0,94	0,14	0,106
1,22	0,14	0,098
0,45	0,25	0,252
0,70	0,24	0,206
1,17	0,24	0,165
1,50	0,23	0,136
0,48	0,35	0,358
0,78	0,34	0,273
1,11	0,34	0,226
1,61	0,33	0,185
1,79	0,32	0,176

Observe que os valores de ϕ_p estudadas por Arleth foram: 14%v/v e, aproximadamente, 24%v/v e 34%v/v. Nesta tabela têm-se quatro valores de ϕ_u e ω_0 para as duas primeiras concentrações e cinco valores de ϕ_u e ω_0 para a terceira concentração analisada. A partir de cálculos simples obtêm-se que as concentrações de L64 estudadas por Arleth correspondem a porcentagem em massa de L64 de 16,6% m/m, 27,9% m/m e 38,3% m/m, respectivamente. Com os valores de ϕ_u e ω_0 de cada concentração determinou-se a relação entre polímeros livres e a quantidade de água para as três concentrações de L64. Estes resultados então apresentados na figura 4.6 e mostram a porcentagem de polímeros livres (cadeias de L64 livres) diminuindo com o aumento da quantidade de água adicionada na solução para as três concentrações. Isto comprova a

hipótese de que o número de cadeias que formam agregados (micelas) está aumentando a medida que mais água é acrescentada no sistema. Então, realizando novamente um

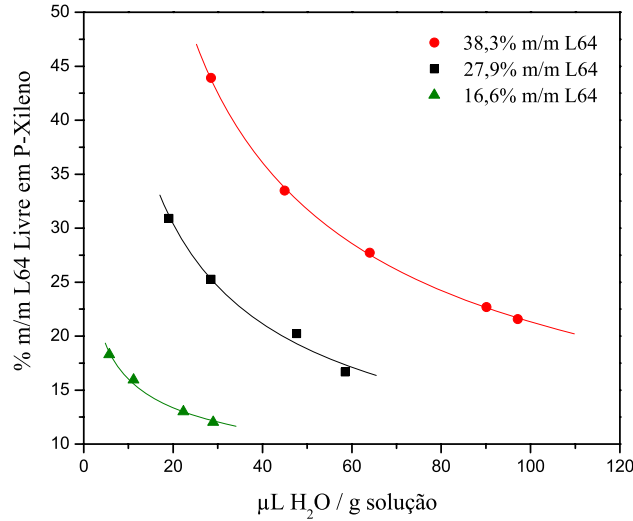


Figura 4.6: A porcentagem de polímeros livres em função quantidade de água adicionada calculada através dos dados extraídos da referência [18].

ajuste por lei de potência obteve-se as seguintes relações:

$$\begin{aligned}
 Y_{38,3} &= g(c_{\text{H}_2\text{O}}), \\
 Y_{27,9} &= j(c_{\text{H}_2\text{O}}), \\
 Y_{16,6} &= h(c_{\text{H}_2\text{O}}),
 \end{aligned}
 \tag{4.2}$$

onde g , j e h representa as funções de ajuste para cada concentração. Essas funções descrevem o comportamento dos polímeros livres na solução a medida que a quantidade de água é aumentada, tornando possível determinar a porcentagem em massa de polímeros livres ($Y_{38,3}$, $Y_{27,9}$, $Y_{16,6}$) com a quantidade de água. Dessa forma, para cada quantidade de água estudada ($c_{\text{H}_2\text{O}}$) têm-se três pontos correspondentes a cada uma das concentrações a partir da qual obteve-se a porcentagem de polímeros livres para a concentração total de 15% m/m de L64. Resumindo, têm-se:

$$Y_{\%L64} = l(\% \text{ L64 livre}) \rightarrow Y_{15,0} = l(\% \text{ L64 livre}),
 \tag{4.3}$$

a porcentagem de L64 total em função da porcentagem de polímeros livres em uma determinada quantidade de água.

Finalmente, usando as relações representadas na equação 4.1 e 4.3 foi possível determinar a viscosidade do meio onde as micelas estão se difundindo em função da quantidade de polímeros livres. Como foi verificado que a quantidade de polímeros livres depende da quantidade de água adicionada, obteve-se a viscosidade em função da quantidade de água, apresentada na figura 4.7². Observe que a viscosidade diminui

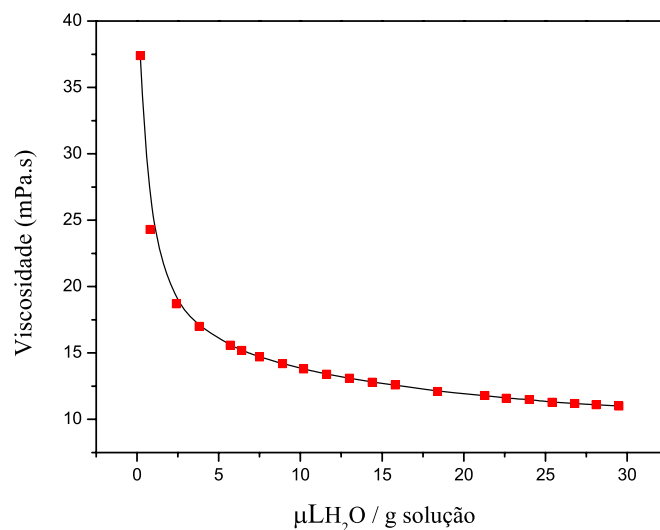


Figura 4.7: Viscosidade em função da quantidade de água adicionada na solução de L64+p-xileno (15%*m/m*), calculada a em função da quantidade de polímeros livres dispersos na solução.

com o aumento da quantidade de água adicionada, o que comprova o fato do número de polímeros livres dispersos na solução variar com a quantidade de água. Em baixas quantidade de água (menor que 4 $\mu\text{L H}_2\text{O}$) a viscosidade assume o seu valor máximo por não haver a formação de micelas nesta região, como afirma o trabalho de Benjamin [4]. Entretanto, observa-se que o valor da viscosidade varia na região entre 4 e 30 $\mu\text{L H}_2\text{O}$ indicando que nem todas as cadeias dispersas na solução formaram micelas. Essa pequena quantidade de polímeros dispersos na solução altera a dinâmica das micelas e, portanto, “camufla” o valor do raio hidrodinâmico R_h .

A tabela 4.2 apresenta os dados utilizados para o cálculo do valor de R_h , a quan-

²A linha contínua foi colocada apenas como um guia para os olhos.

tidade de água adicionada na solução de L64+p-xileno, a porcentagem de polímeros livres dispersos na solução, a viscosidade do meio onde as micelas estão imersas, a taxa de decaimento, o vetor de espalhamento, o coeficiente de difusão e, finalmente, o raio hidrodinâmico.

Tabela 4.2: Dados da concentração de L64 de 15% m/m, a quantidade de água adicionada em incrementos da ordem de microlitros, a porcentagem de polímeros livres, a viscosidade (η), o índice de refração (n), o $\Gamma = \frac{1}{\tau_r}$, o coeficiente de difusão (D) e o raio hidrodinâmico (R_h), respectivamente.

$\mu\text{L H}_2\text{O/g sol.}$	%L64 livre	η (mPa.s)	n	Γ (s^{-1})	q^2 (10^{13}m^{-2})	D ($10^{-11}\text{m}^2/\text{s}$)	R_h (nm)
0,153	37,4	5,92	1,4885	-	5,853	-	-
0,76	24,3	2,91	1,4884	-	5,852	-	-
2,45	18,7	2,14	1,4882	-	5,851	-	-
3,82	17,0	1,94	1,4881	$948,0 \pm 0,2$	5,850	$1,590 \pm 0,003$	$6,94 \pm 0,01$
5,66	15,6	1,79	1,4879	1098 ± 2	5,848	$1,881 \pm 0,003$	$6,54 \pm 0,01$
6,42	15,2	1,74	1,4878	1140 ± 1	5,847	$1,950 \pm 0,003$	$6,42 \pm 0,01$
7,49	14,7	1,69	1,4877	1112 ± 1	5,846	$1,902 \pm 0,003$	$6,78 \pm 0,01$
8,87	14,2	1,64	1,4875	1165 ± 1	5,845	$1,993 \pm 0,003$	$6,69 \pm 0,01$
10,2	13,8	1,59	1,4873	1212 ± 1	5,844	$2,074 \pm 0,003$	$6,61 \pm 0,01$
11,6	13,4	1,56	1,4872	1207 ± 1	5,843	$2,066 \pm 0,003$	$6,79 \pm 0,01$
13,0	13,1	1,53	1,4870	1233 ± 1	5,841	$2,111 \pm 0,003$	$6,78 \pm 0,01$
14,4	12,8	1,50	1,4869	1203 ± 1	5,840	$2,060 \pm 0,003$	$7,07 \pm 0,01$
15,8	12,6	1,47	1,4867	1207 ± 1	5,839	$2,067 \pm 0,003$	$7,16 \pm 0,01$
18,4	12,1	1,43	1,4864	1191 ± 1	5,837	$2,041 \pm 0,003$	$7,46 \pm 0,01$
21,3	11,8	1,40	1,4861	1053 ± 1	5,834	$1,805 \pm 0,003$	$8,64 \pm 0,01$
22,6	11,6	1,39	1,4859	$952,6 \pm 0,2$	5,833	$1,633 \pm 0,003$	$9,65 \pm 0,01$
24,0	11,5	1,37	1,4858	$848,6 \pm 0,2$	5,832	$1,455 \pm 0,003$	$10,93 \pm 0,01$
25,4	11,3	1,36	1,4856	$763,2 \pm 0,1$	5,830	$1,309 \pm 0,003$	$12,26 \pm 0,01$
26,8	11,2	1,35	1,4855	$699,5 \pm 0,1$	5,829	$1,200 \pm 0,003$	$13,50 \pm 0,01$
28,1	11,1	1,34	1,4853	$629,8 \pm 0,1$	5,828	$1,081 \pm 0,003$	$15,11 \pm 0,01$
29,5	11,0	1,33	1,4852	$423,1 \pm 0,1$	5,827	$0,726 \pm 0,003$	$22,65 \pm 0,01$

Para calcular o vetor de espalhamento foi necessário obter o índice de refração das soluções em várias quantidades de água. Apesar de seu valor variar pouco, é possível observar uma diminuição de n com a quantidade de água adicionada, que por sua vez altera o valor da magnitude do vetor de espalhamento q (veja equação 3.6). Os valores de Γ , que correspondem ao inverso do tempo de decaimento τ_r (veja equação 3.17), foram obtidos diretamente das medidas da função correlação através do programa *BIC Dynamic Light Scattering Software* durante o experimento de DLS.

Finalmente, usando as relações 3.6 e 3.19 determinou-se o raio hidrodinâmico para as micelas na concentração de 15% m/m de L64, cujos dados, mostrados na tabela 4.2, estão plotados na figura 4.8(a) em função da quantidade de água adicionada na solução. Na figura 4.8(b) vê-se a intensidade média espalhada pelas mesmas amostras em função da quantidade de água adicionada.

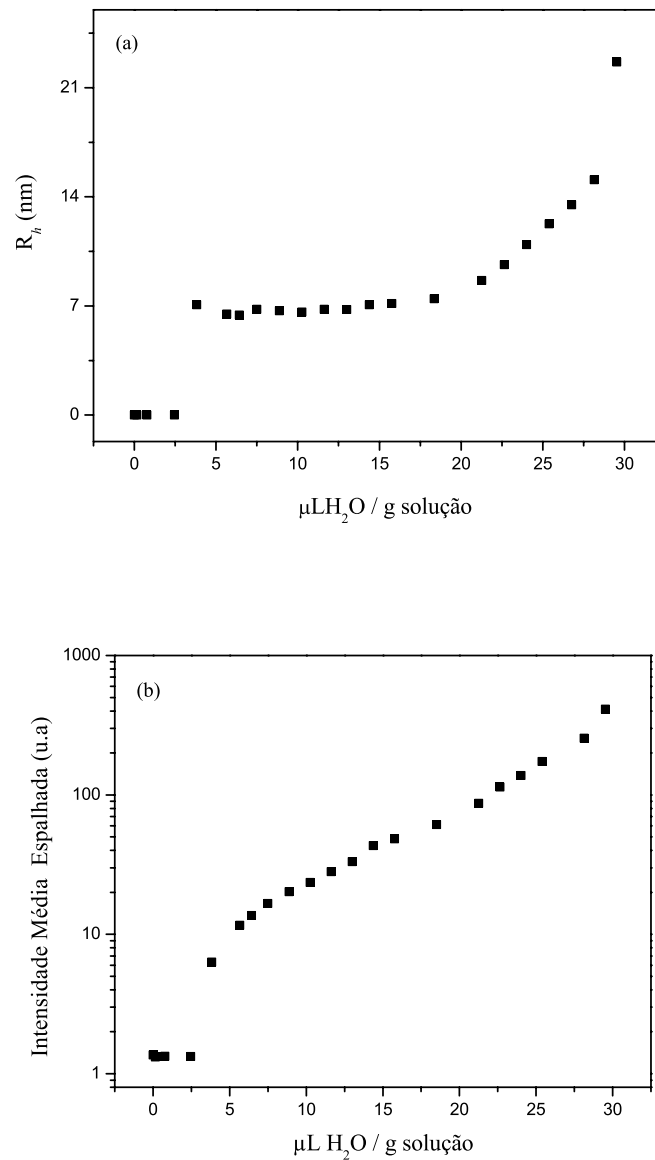


Figura 4.8: (a) Raio hidrodinâmico e em (b) intensidade média em várias quantidades de água para uma amostra de [L64] 15% m/m.

Podemos, então, deduzir que ao trabalhar com uma concentração maior que a CMC (12% m/m), a adição de água leva à formação de micelas. Em pequenas quantidades de água não há formação de micelas, apenas a solvatação dos segmentos de EO. A partir de $\sim 6 \mu\text{L}$ de H_2O por grama de solução observa-se um aumento abrupto tanto no tamanho das estruturas espalhadoras quanto na intensidade média espalhada, o que é um indicativo de que os agregados foram formados. Na região entre 3,82 e 18,4 μL de H_2O por grama de solução as micelas formadas são esféricas com $R_h \approx 7 \text{ nm}$, contendo um núcleo de PEO solvatado por moléculas de água envoltos por uma casca de PPO, semelhante a configuração apresentada na figura 2.3(c). É possível que existam algumas moléculas de água nessa interface ou ancorada em alguns segmentos de PO [4]. Entretanto, esta penetração de água na casca de PPO é negligenciada na região onde a razão $\mu\text{L H}_2\text{O/g}$ solução é menor do que 20 ($Z \leq 0,9$), pois a distribuição com um núcleo rico em água é um estado energeticamente favorável para pequenos incrementos de água [4]. Na região onde são formadas as micelas (maior que 4 μL de H_2O), observou-se que a adição de mais água leva a um aumento na intensidade média com o volume de água. Isso mostra que um número maior de micelas estão sendo formadas sem, no entanto, aumentarem de tamanho, pois o R_h permanece constante em aproximadamente 7 nm. A partir de 20 $\mu\text{L H}_2\text{O}$ por grama de solução o raio hidrodinâmico passa a aumentar de valor. A explicação dada a esse fenômeno vem de uma mudança de forma das micelas, que começam a perder a forma esférica se tornando elipsóides [4]. Aumentando a quantidade de água no sistema as micelas entumescem para acomodar mais moléculas de água, evitando assim, as interações desfavoráveis entre as moléculas de água e o p-xileno.

Comparando a figura 4.8(a) com a 4.4 pode-se verificar a importância da correção da viscosidade para este sistema. O comportamento apresentado na figura 4.8 é semelhante ao observado em outros trabalhos com sistema ternários semelhantes a este [25], onde o raio hidrodinâmico aumenta com a quantidade de água adicionada indicando o aumento das micelas.

Também pode-se observar pelas medidas de espalhamento estático (SLS), para a mesma concentração (15% m/m), figura 4.8(b), que a intensidade espalhada é baixa quando não há adição de água ou quando em pequenas quantidades. Isto acontece porque o índice de refração do L64 (1,4571) e do p-xileno (1,4975) são relativamente

próximos e, portanto, o contraste óptico é baixo. Contudo, fica evidente a formação de micelas quando a quantidade de água adicionada é de aproximadamente 4,0 μL , indicado pelo rápido aumento da intensidade espalhada.

Outra informação importante que pode ser obtida por medidas de SLS é o um parâmetro de interação (segundo coeficiente de virial) entre as partículas (micelas), dado pela expressão 3.8,

$$\frac{c}{I} \propto (1 + 2Bc).$$

Nesse intuito, as medidas de SLS foram realizadas acrescentando pequenas quantidades de p-xileno (ordem de microlitros) em uma solução contendo uma concentração de 15% m/m e aproximadamente 12 μL H_2O por grama de solução. Ou seja, diluiu-se o meio onde estão imersas as micelas, mas sem destruí-las. Os resultados dessas medidas estão apresentados na figura 4.9 e indicam que as micelas têm uma interação predominantemente repulsiva que pode ser causada pelos segmentos de PO que formam a casca da micela e cuja interação com p-xileno é mais favorecida.

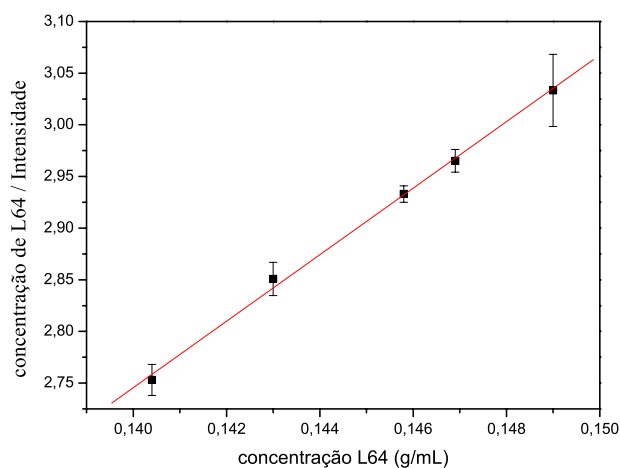


Figura 4.9: Medidas qualitativas do coeficiente de virial. A intensidade espalhada está em unidades arbitrárias e a concentração de L64 é por mL de p-xileno adicionado. A barra de erro foi estimada como sendo o desvio padrão de 3 medidas resultantes da média de 30 repetições.

No intuito de verificar o comportamento das cadeias de L64 em baixa concentração de copolímero e água, foram realizadas medidas de espalhamento de raio X nas

concentrações de 2 a 14 % m/m de L64. Devido ao baixo contraste óptico, não foi possível caracterizá-las pelas medidas de espalhamento de luz. As medidas de SAXS, estão apresentadas na figura 4.10, em que a concentração de L64 é variada sem a adição de água. Os dados mostram apenas a contribuição das cadeias, ou seja, descontou-se a contribuição gerada pelo solvente (p-xileno), e bem como as contribuições do porta-amostra (janelas de mica).

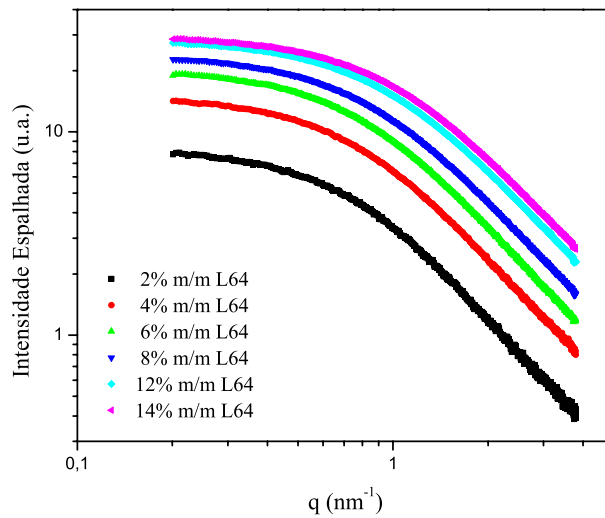


Figura 4.10: Medidas SAXS para várias concentrações de L64 sem a presença de água.

Com estes dados, observou-se que a intensidade espalhada pelas macromoléculas do L64 segue satisfatoriamente o modelo de Debye para cadeia livres em solução e, através do ajuste da equação 3.20:

$$I(q) \propto \frac{2(e^{-x} + x - 1)}{x^2},$$

com $x = \langle R_G^2 \rangle q^2$, foi possível estimar o raio de giração dessas estruturas como sendo da ordem de 1,6 nm. Existem alguns trabalhos que estimaram o valor R_h e R_G da cadeia do L64 em o-xileno da ordem de 1,4 nm usando DLS [4] e SANS [2, 18]. Com este valor do raio de giração da macromolécula, foi possível estimar a concentração de superposição (ou interpenetração), conhecida como C^* , das cadeias de L64. Ou seja, a concentração limite do copolímero na solução a partir da qual o volume ocupado por todos os unímeros é igual ao volume da solução. Considerando que o volume ocupado

pela cadeia do polímero é o de uma esfera, cujo raio é o R_G , podemos definir qual a concentração de L64 correspondente à concentração C^* . Realizando esses cálculos determinou-se que a concentração de interpenetração das cadeias de L64 em p-xileno é de aproximadamente 33% m/m. Desta forma, a concentração de 15% m/m escolhida para caracterização está em um regime diluído ou semi-diluído.

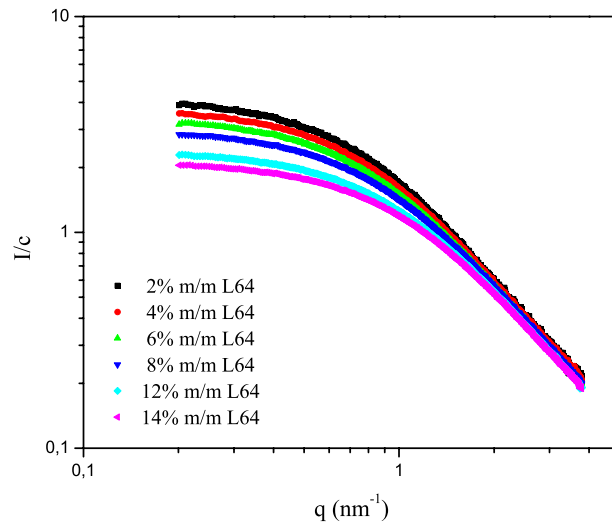


Figura 4.11: Medidas SAXS para várias concentrações de L64 sem a presença de água.

Se as curvas da figura 4.10 forem divididas pela concentração correspondente a cada curva, obtêm-se as curvas apresentados na figura 4.11. A princípio, poder-se-ia esperar que todas as curvas se sobrepusessem, uma vez que a contribuição na intensidade devido ao número de segmentos está corrigida. Entretanto, observou-se que somente a parte final da curva se sobrepôs e a intensidade diminuiu com a concentração para valores pequenos de q . Esse efeito é devido a um aumento na homogeneidade do sistema (interações repulsivas entre as cadeias). Isto mostra que os segmentos de PO dominam a interação efetiva entre as cadeias livres, uma vez que espera-se que os segmentos hidrofílicos de EO em p-xileno tenham uma interação predominantemente atrativas entre si. Para escalas de comprimento menores ou da ordem do tamanho das cadeias ($q > \pi/R_G \sim 2 \text{ nm}^{-1}$) as medidas são sensíveis apenas à configuração de cada cadeia e, portanto, devem ter o mesmo, ou aproximadamente o mesmo, valor de intensidade espalhada.

Também foram realizadas medidas de SAXS na concentração de 15% m/m (acima da CMC) em várias quantidade de água para verificar a formação de micelas. Esses resultados estão apresentados na figura 4.12. Podemos ver claramente a mudança na forma das curvas de intensidade para volumes de água maiores que 6 μL de H_2O por grama de solução, indicado pelo aumento na intensidade na região de baixos valores de q . Para altos valores de q observamos apenas a contribuição dos segmentos de L64 dispersos na solução, o que explica o comportamento semelhante dessas curvas nesta região.

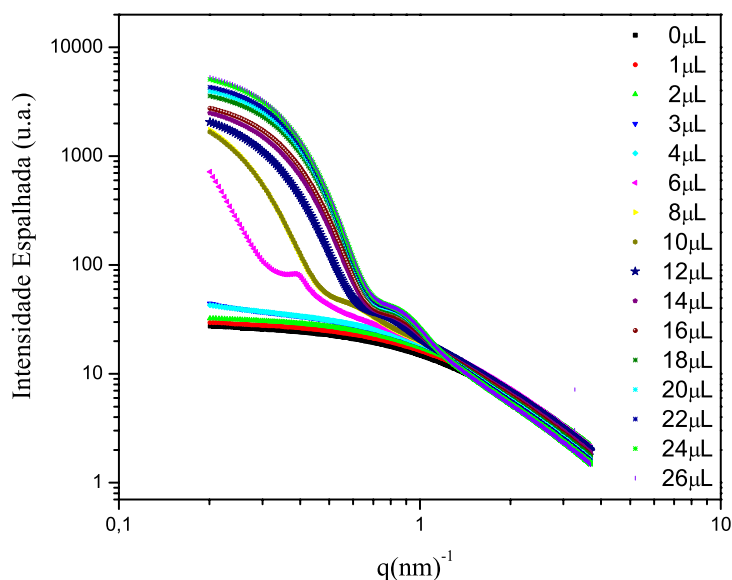


Figura 4.12: Medidas SAXS variando a quantidade de água adicionada na concentração de 15% m/m de L64. A quantidade de água apresentada é por gramas de solução.

Adicionando pequenas quantidade de água observou-se que entre 1 e 4 μL de H_2O por grama de solução não há a formação de micelas. Isto somente acontece em quantidades superiores a 4 μL de H_2O por grama de solução, o que está de acordo com as medidas de espalhamento de luz (DLS/SLS). Se as curvas da figura 4.12 forem deslocadas entre si, fica mais evidente que todas as curvas abaixo de 6 μL de H_2O por grama solução apresentam um comportamento de cadeias livres (baixas quantidades de água) e as acima dela (quantidades de água acima de 6 μL) indicam que há agregados

formados, ou seja, a presença de micelas. Essas curvas deslocadas estão apresentadas na figura 4.13.

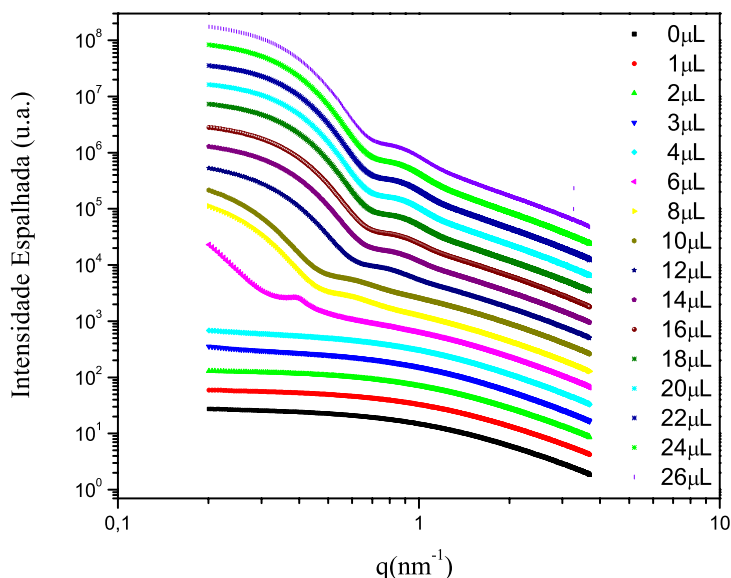


Figura 4.13: As curvas da figura 4.12 deslocadas para melhor visualização.

Portanto, pode-se observar pelas medidas de SAXS que em pequenas quantidades de água também não há formação de agregados e cada segmento de EO consegue solubilizar até 0,16 moléculas de água ao longo da sua cadeia, valor este muito próximo ao encontrado na literatura (0,15) para esta molécula em xileno [4]. Acima deste valor há formação de micelas reversas que solubilizam cerca de 1,1 moléculas de água por segmento de EO na concentração estudada.

4.3 Medidas de Energia

No intuito de analisar a termodinâmica de mistura da H₂O no sistema binário L64-p-xileno, foram realizadas medidas de ITC que consistiram em adicionar, consecutivamente, pequenas quantidades de água (1 μL) na solução ou em p-xileno puro. Esta solução foi composta por p-xileno+L64 em concentrações de copolímero abaixo da CMC (3% m/m) e acima da CMC (15% m/m). Com estas medidas, juntamente

com os dados de DLS e SAXS, foi possível correlacionar os processos termodinâmicos e as estruturas formadas com a variação energética. Primeiramente, realizou-se a titulação de água em p-xileno para verificar a contribuição energética gerada pela interação água-p-xileno. Esses dados estão apresentados na figura 4.14, que mostra a variação da entalpia de mistura da água no p-xileno e nas soluções de L64+p-xileno (3%*m/m* e 15%*m/m*) em função da quantidade de água adicionada. A entalpia de mistura é sempre exotérmica, variando de -10.000 J/mol H₂O até -2.000 J/mol H₂O para o p-xileno (curva azul). Nos primeiros 10 μL de água adicionados em p-xileno há uma abrupta

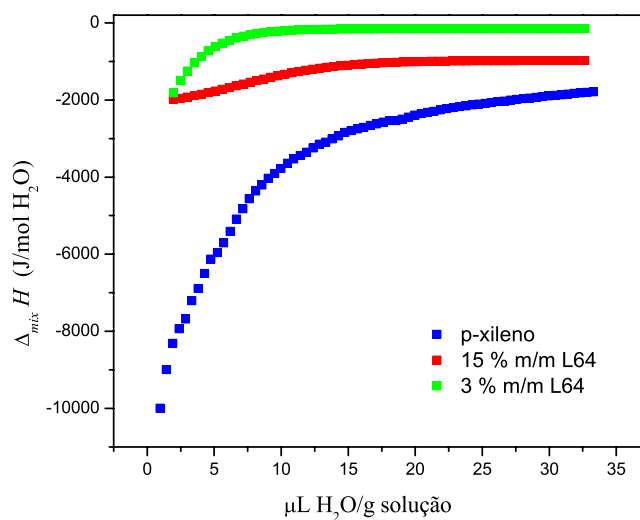


Figura 4.14: Titulação da água em p-xileno e em soluções com concentrações de 3%*m/m* e 15%*m/m* de L64.

variação da entalpia de mistura, que se torna cada vez menos exotérmica, demonstrando a ocorrência de um processo termodinâmico endotérmico, à medida que se aumenta a concentração de água no sistema solvente p-xileno. Com o aumento da quantidade de água adicionada o $\Delta_{mix}H$ aproxima-se assintoticamente do valor de -2.000 J/mol H₂O.

A miscibilidade da água em p-xileno, a 25°C, é igual a 0,45 μL de água por grama de p-xileno, implicando assim que, desde as primeiras injeções de água no p-xileno, ocorreu o processo de separação de fase, formando-se uma fase rica em p-xileno mas contendo pequenas quantidades de água e a outra fase enriquecida em água mas contendo pequenas quantidades de p-xileno. Com base na figura 4.14 evidencia-se que

o processo de separação de fase é endotérmico, pois com o aumento da concentração de água reduz-se a energia liberada no processo de mistura água-p-xileno. Este comportamento implica que a mistura de água em p-xileno é um processo exotérmico que leva a uma diminuição da entropia do sistema. Esta redução entrópica se deve a uma maior estruturação das moléculas de água (quando comparada com as moléculas de água pura) que estão solvatando as moléculas hidrofóbicas de p-xileno [23]. Essa maior orientação mútua entre as moléculas de água da camada de solvatação nas moléculas de p-xileno produz um aumento no número e na intensidade das interações moleculares H_2O-H_2O , via o processo cooperativo existente na formação de ligações de hidrogênio, causando assim, uma redução da entalpia do sistema.

Também realizou-se a adição de água ao sistema binário L64-p-xileno com concentração de copolímero acima da CMC (15% m/m) para verificar a variação entálpica do processo de mistura da água em uma solução contendo uma concentração de copolímero suficiente para a formação de micelas. Esses dados estão apresentados na figura 4.15 que mostra a variação entálpica do processo de mistura da água na solução (L64-p-xileno) em várias quantidades de água adicionada. A entalpia do processo de mistura é exotérmica variando de $-2.000 \text{ J/mol } H_2O$ até o seu valor assintótico de $-1.000 \text{ J/mol } H_2O$. Nos primeiros $20 \mu\text{L}$ de água adicionados há um aumento contínuo no valor do $\Delta_{mix}H$ da água na solução de L64-p-xileno indicando a existência de processos termodinâmicos endotérmicos nesta região.

Pelo diagrama de solubilidade da água, figura 4.1, constata-se que a miscibilidade de água neste sistema binário L64-p-xileno na concentração de 15% m/m é de aproximadamente $30 \mu\text{L } H_2O$ por grama de solução ($Z=0,2$) demonstrando que a água adicionada está sendo solubilizada neste sistema desde as primeiras injeções. Além disso observou-se que o início do patamar do $\Delta_{mix}H$ coincide com a máxima solubilidade de água neste sistema. A partir desta quantidade de água adicionada há a separação de fase macroscópica neste sistema (aparecimento de duas fases da figura 4.1), sendo uma fase rica em água, mas contendo uma pequena quantidade de moléculas de L64 e p-xileno e a outra contendo p-xileno e agregados.

Nos primeiros microlitros de água adicionados(até $4 \mu\text{L}$ por grama de solução) têm-se um processo exotérmico com o valor de variação absoluta de entalpia menor que o encontrado para o p-xileno como mostra a figura 4.14. Isto se deve à solvatação da

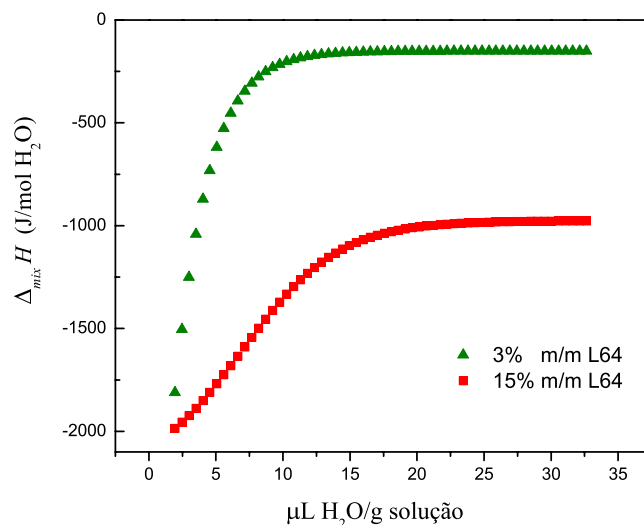


Figura 4.15: Titulação de água em uma concentração de 15% m/m de L64.

macromolécula por grande parte das moléculas de água adicionadas ao sistema, o que, por ser um processo endotérmico, aumenta o valor da entalpia do processo de mistura da água na solução ($\Delta_{mix}H$). Essa absorção de energia se deve à substituição das interações água-água, com consequente desestruturação das moléculas de água, por interações água-L64. Isso acontece tanto na região até 4 μL , onde foi comprovado pelas medidas de SAXS (figura 4.12) que as cadeias de L64 não formam agregados, quanto de 4 μL a 20 μL , onde há a formação de micelas. Esta formação de micelas não é evidenciada nas medidas de ITC, uma vez que não é observada nenhuma descontinuidade nos pontos da figura 4.15, indicando que a contribuição entálpica para a agregação é desprezível, e evidenciando que a força motriz é fundamentalmente entrópica.

A formação de micelas (de 4 até 20 μL de água por grama de solução), apesar de diminuir a entropia configuracional das cadeias de L64, reduz a estruturação das moléculas de água que estavam solvatando as macromoléculas de L64 e em contato com as moléculas de p-xileno, aumentando, assim, a entropia do sistema. Como consequência, a formação de micelas é um processo favorável termodinamicamente e entropicamente dirigido.

Pelas medidas de Espalhamento de Luz, figura 4.8(a), verificou-se que as micelas formadas nesta região possuem raio hidrodinâmico de aproximadamente 7 nm. Acima

de 20 μL de água por grama de solução, percebe-se que a intensidade média espalhada continua aumentando, indicando a formação de mais sítios espalhadores, com aumento do tamanho das estruturas formadas ou aumento no contraste óptico. Nessa região observa-se também o aumento de R_h , que está associado ao alongamento das micelas. Já quando se analisa o $\Delta_{mix}H$ percebe-se que este é praticamente constante, o que sugere que os processos termodinâmicos que levam ao aumento do R_h não demandam ou liberam quantidades significativas de energia. Isso indica que a água adicionada posteriormente a 20 μL conserva algo da estrutura existente quando em contato com o p-xileno puro. A partir de 30 μL de água por grama de solução ocorre a separação de fase e o valor de variação de entalpia do processo de mistura ($\Delta_{mix}H$) permanece praticamente constante em aproximadamente -1.000 J/mol de água, correspondente às transferências de moléculas de p-xileno, copolímero tribloco e água entre duas fases na qual uma delas é enriquecida em p-xileno e a outra em água.

Medidas de ITC para soluções de L64 e p-xileno, em concentração de L64 abaixo da CMC (3% m/m), também foram realizadas com o intuito de corroborar os resultados observados para a concentração de 15% m/m, que demonstram que o processo de micelização ocorre sem custos entálpicos significativos. Esses dados estão apresentados na figura 4.15 junto com a curva de 15% m/m, sendo que ambas apresentam um comportamento análogo, ou seja, mesmo não ocorrendo a formação de micelas nessa concentração, observa-se uma variação de entalpia por volume adicionado de água na mesma ordem verificada para uma concentração acima da CMC, indicando não haver uma contribuição entálpica significativa a formação de micelas nesses sistemas.

Capítulo 5

Conclusão e Perspectivas

Observou-se que a caracterização do sistema ternário L64-H₂O-p-xileno foi possível através das técnicas experimentais utilizadas neste trabalho. Pelo diagrama de solubilidade da água nesse sistema verificou-se o ponto de formação de micelas (CMC) e a máxima solubilidade de água para diversas concentrações. Confiou-se que micelas reversas são formadas na presença de água ou de pequenas quantidades de água ($Z \leq 0,16$) pelas medidas de espalhamento de luz (SLS/DLS) e raios X (SAXS), formadas por um núcleo hidrofílico composto por segmentos de EO com água e uma casca hidrofóbica composta pelos segmentos de PO. Mostrou-se que as micelas formadas em p-xileno possuem um $R_h \sim 7$ nm que permanece constante na região entre $0,16 \leq Z \leq 0,76$. Também nesta região foi evidenciado um aumento na quantidade de agregados (número de micelas) pelas medidas de SLS. Diluindo as micelas em p-xileno encontrou-se que elas, assim como os unímeros, sofrem repulsão, conforme indicado pelo valor positivo do 2º coeficiente de virial. Na região onde $Z \geq 0,87$ as micelas apresentaram um aumento no valor do R_h , aumentando de ~ 8 nm até 22 nm antes do ponto de turbidez. Já com as medidas de SAXS foi possível estimar o raio de giração ($R_G \sim 1,6$ nm) da macromolécula do L64 e a interação existente entre as cadeias foi observada ao se retirar a dependência da concentração das curvas de SAXS.

Informações sobre a termodinâmica da associação dos segmentos para formar micelas foram obtidos mediante as medidas da energia térmica liberada durante o processo de mistura da água neste sistema. Dessa forma, mediu-se a variação entálpica do processo de mistura, que apesar de não ser o ΔH de micelização, auxilia na comprovação de que a formação de micelas é um processo dirigido entropicamente ($\Delta S > 0$).

A adição de moléculas de água a uma solução de L64 e p-xileno causa a formação de interações H_2O -L64 e H_2O -p-xileno, esta última devido a efeitos hidrofóbicos de estruturação das moléculas de água, causando uma redução da entropia do sistema. Como resposta a este decréscimo entrópico as cadeias de L64 se auto-organizam criando um ambiente no qual não existe o contato entre moléculas de água e p-xileno permitindo, assim, uma redução na estruturação da água e um conseqüente aumento entrópico.

Pretende-se dar continuidade a esse trabalho em outras temperaturas visando elucidar melhor a contribuição entrópica para o processo de agregação, visto que, em temperaturas maiores, a estruturação da água é menor e, conseqüentemente, a entropia terá uma menor contribuição no processo de micelização. Medidas de ITC em soluções de PEO em p-xileno e PPO em p-xileno também serão realizadas de modo a se obter mais informações sobre a energia de interação H_2O -EO e H_2O -PO. Investigações sobre a troca de solvente orgânico (posição relativa dos radicais metil) de p-xileno para o-xileno ou m-xileno nos parâmetros fundamentais, tais como o tamanho das estruturas formadas, serão realizadas, uma vez que soluções de L64 em m-xileno não formam micelas quando se adiciona água.

Avançar na caracterização de micelas induzidas por soluções contendo eletrólitos (cloreto de cádmio e sulfeto de enxofre) também é uma das metas. Um estudo semelhante ao realizado neste trabalho será feito adicionando soluções contendo eletrólitos no lugar de água. Esse estudo favorecerá a otimização de processos para a síntese de pontos quânticos de sulfeto de cádmio no sistema L64+p-xileno.

Referências Bibliográficas

- [1] Kositza, J., Bohne, C., Alexandridis, P., Hatton, T., and Holzwarth, F.; *Micellization Dynamics and Impurity Solubilization of the Block-Copolymer L64 in an Aqueous Solution*. Langmuir. 1999, 15, 322–325.
- [2] Chu, B.; *Structure and Dynamics of Block Copolymer Colloids*. Langmuir. 1995, 11, 414–421.
- [3] Alexandridis, P. e Lindman, B.; *Amphiphilic Block Copolymers Self-Assembly and Applications*, Elsevier, Amsterdam, 2000.
- [4] Wu, G.; Zhou, B.; Chu, B.; *Water-Induced Micelle Formation of Block Copoly(oxyethylene-oxypropylene-oxyethylene) in O-Xylene*. Macromolecules. 1993, 26, 2117–2125.
- [5] *Handbook of Chemistry and Physics 2003–2004*, editado por Lide, D. R., CRC Press.
- [6] Dhont, G. K. Jan.; *An Introduction to Dynamics of Colloids*, Elsevier, Amsterdam, 1996.
- [7] Alexandridis, P.; Olsson, U. and Lindman, B.; *Self-Assembly of Amphiphilic Block Copolymers: The $(EO)_{13}(PO)_{30}(EO)_{13}$ -Water-p-Xylene System*. Macromolecules. 1995, 28, 7700–7710.
- [8] Alexandridis, P.; Olsson, U. e 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. 1998, 14, 2627–2638.

- [9] Wu, G.; Chu, B. e Schneider D. K.; *Small-Angle Neutron Scattering Study of Polymeric Micellar Structure*. J.Phys. Chem. 1994, 98, 12018–12024.
- [10] Liaw, J.; Chang, S. and Hsiao, S.; *In vivo gene delivery into ocular tissues by eye drops of poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) (PEO-PPO-PEO) polymeric micelles*. Gene Therapy. 2001, 8, 999–1004.
- [11] Natalya, R.; *Physical stimuli-responsive polymeric micelles for anti-cancer drug delivery*. Prog. Polym. Sci. 2007, 32, 962–990.
- [12] Yang, L. and Alexandridis, P.; *Physicochemical aspects of drug delivery and release from polymer-based colloids*. Colloid & Interface Science. 2000, 5, 132–143.
- [13] Seydel, C.; *Quantum Dots Get Wet*. Science. 2003, 300, 80–81.
- [14] *Dynamic Light Scattering: Applications of Photon Correlation Spectroscopy*, editado por Pecora, R., Plenum Press, 1985.
- [15] Witten, G. K.; Bretschneider, J. C.; Eckert, T.; Richtering, W. e Simon, U.; *Assembly of DNA functionalized gold nanoparticles studied by UV/Vis-spectroscopy and dynamic light scattering*, Phys. Chem. Chem. Phys., 2008, 10, 1870–1875.
- [16] Jackson, J. D., *Eletrodinâmica Clássica*, 2a. edição, Editora Guanabara Dois, 1983.
- [17] Wu, G.; Chu, B. e Schneider, D.; *Small-Angle Neutron Scattering Study of Polymeric Micellar Structures*. J. Phys, Chem. 1994, 98, 12018–12024.
- [18] Arleth, L.; Svensson, B.; and Olsson, U.; *Block-Copolymers Micro Emulsion with Solvent-Induced Segregation*. Langmuir, 2007, 23, 2117–2125.
- [19] Strutt, J. W. (Lord Rayleigh), Phil. Mag., 1871, 41, 107–447.
- [20] Tanford, C.; *Physical Chemistry of Macromolecules*, John Wiley & Sons, New York 1961.
- [21] Berne, J. B. e Pecora, R.; *Dynamic Light Scattering with Applications to Chemistry, Biology and Physics*, Dover, New York 1975.

- [22] O'Brien, R.; Ladbury, J. E. e Chowdhry, B. Z.; *Isothermal Titration Calorimetry of Biomolecules in Protein-Ligand Interactions: Hydrodynamics and Calorimetry*, editado por Harding, S. E. e Chowdhry, B. Z., Oxford University Press, 2001.
- [23] da Silva, L. H. M. e Loh, W.; *Calorimetric Investigation of the Formation of Aqueous Two-Phase Systems in Ternary Mixtures of Water, Poly(ethylene oxide) and Electrolytes (Or Dextran)*, J. Phys. Chem. B, 2000, 104, 10069-10073.
- [24] Paschalis, A. e Anderson, K.; *Reverse Micelle Formation and Water Solubilization by Polyoxyalkylene Block Copolymers in Organic Solvent*, J. Phys. Chem., 1997, 101, 8103–8111.
- [25] Olloson, U.; Svelsson, B.; Paschalis, P. and Mortensen, K.; *A SANS Investigation of Reverse (Water-in-Oil) Micelles of Amphiphilic Block Copolymers*, Macromolecules, 1999, 32, 6725–6733.