



• U

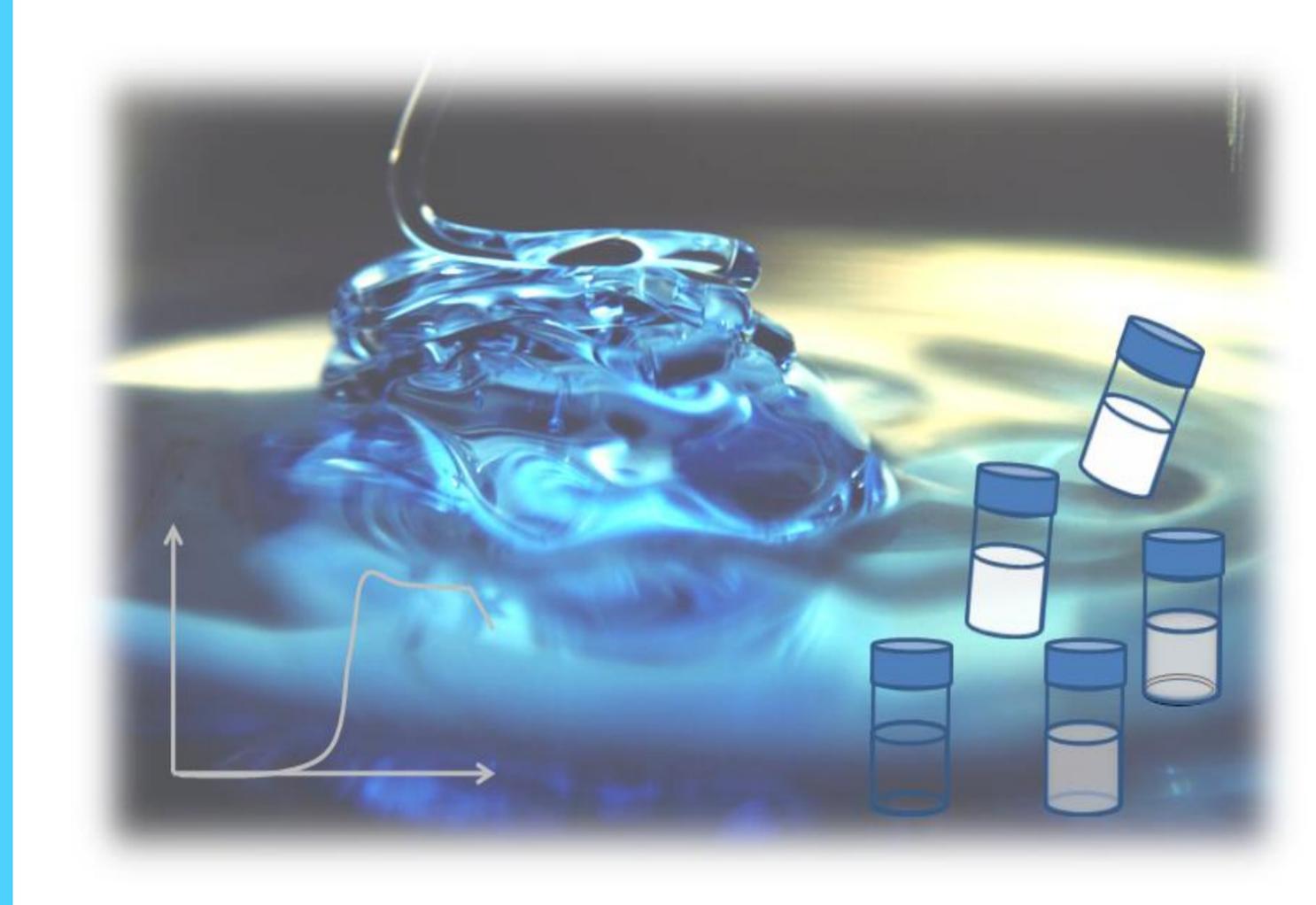
C

•

2011

Caracterização Químico-Física de Novos Polímeros Estabilizantes
para Formulações da Indústria de Cosméticos

Cláudia M. G. Duarte



Cláudia Margarida Gouveia Duarte

Caracterização Químico-Física de Novos Polímeros Estabilizantes para Formulações da Indústria de Cosméticos

Mestrado em Química

Departamento de Química

FCTUC

2011

• U



C •

UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Cláudia Margarida Gouveia Duarte

**Caracterização Químico-Física de
Novos Polímeros Estabilizantes para Formulações
da Indústria de Cosméticos**

**Dissertação apresentada para provas de Mestrado em Química, área de especialização em
Processos Químicos Industriais**

Professor Doutor Björn Lindman

Professor Doutor Filipe Antunes

Setembro 2011

Universidade de Coimbra

Agradecimentos

Este é culminar de um trajecto árduo mas ao mesmo tempo enriquecedor. Vou aproveitar esta oportunidade para agradecer todos aqueles que estiveram comigo e que fizeram de mim o que sou hoje. Como ser em relação que sou, tenho a noção que sou uma combinação de vários aspectos: a educação dos meus pais, o relacionamento com os outros nas diferentes fases da minha vida e nos diferentes contextos. Mas, o mais importante é que "EU" sou mais do que a soma das partes e a minha personalidade é o seu reflexo.

Assim desta forma, quero expressar o meu sincero agradecimento e reconhecimento a todos aqueles que contribuíram para o meu crescimento pessoal e científico.

Ao Doutor Filipe Antunes, na qualidade de meu orientador, pela confiança que depositou em mim, pelo apoio, ajuda e disponibilidade demonstradas ao longo deste projecto mas acima de tudo pelo exemplo a seguir e me ter dado força e coragem para lutar pelos meus objectivos.

À Doutora Maria da Graça Miguel e Doutor Björn Lindman, na qualidade de meus orientadores, pelos conhecimentos transmitidos, pelo incentivo, por me terem dado oportunidade de trabalhar no grupo ao qual pertencem.

Ao Mestre Luís Alves, por realmente ter sido um verdadeiro mestre e me ter dado a oportunidade de aprender com ele, pelo apoio incondicional, por tantas vezes ter ouvido os meus desabafos e ter tido uma palavra de estímulo nos momentos mais difíceis.

Ao Doutor Francesc Mas, Doutora Isabel Pastor del Campo e Doutor Carlos Rey de Castro, pela oportunidade que me deram em poder realizar uma parte deste projecto na Universidade Barcelona e Universidade de Lleida, pela forma como me acolheram e por todos os ensinamentos que me transmitiram.

Ao Professor Doutor Jorge Luís Gabriel F.S. Costa Pereira pela disponibilidade demonstrada na realização dos estudos potenciométricos presentes neste projecto e pelo encorajamento e boa vontade com que me recebeu no seu laboratório.

Aos colegas de laboratório, amigos e a todos aqueles de uma forma ou de outra me marcaram e me ajudaram neste crescimento. Pela amizade e por todos os momentos que passamos juntos ao longo destes anos.

Por fim, ao Pai Nuno e Mãe Olinda, ao mano Marco, namorado e restante família pelo estímulo e apoio incondicional desde a primeira hora; pela paciência, grande amizade com que sempre me ouviram e sensatez com que sempre me aconselharam. Um agradecimento muito especial às avós Silvina e Alexandrina pelo exemplo de vida, que ainda hoje está presente em tudo o que faço.

No fundo todo este trabalho é o reflexo de um conjunto de profissionais que tive o prazer de encontrar e que em muito influenciaram a minha formação não só neste momento mas também na construção do meu futuro.

Um sincero OBRIGADO a todos!

“Se podes imaginar, podes conseguir”

Albert Einstein

Resumo

As propriedades físicas das soluções de ácidos poliacrílicos são extremamente dependentes do grau de ionização dos polímeros. Quando a pH alto, este tipo de polímero pode formar géis transparentes, que são substituídos por soluções de baixa viscosidade e opacas a baixo pH. Pretende-se com este estudo um entendimento deste fenómeno, alargado também a derivados de ácidos poliacrílicos, bem como garantir a formação de géis em toda a gama de pH. O estudo revelou que quando o pH é suficientemente alto, os grupos carboxílicos do polímero estão praticamente todos ionizados e o polímero está, dessa forma, carregado. A repulsão entre os grupos carregados, devido à entropia dos contraíões, aumenta a rigidez e promove a expansão do polímero, dando origem a sistemas viscoelásticos ou géis, com turbidez reduzida.

O estudo centrou-se particularmente num tipo de ácido poliacrílico modificado hidrofobicamente: HM-PAA, usado na indústria para aplicações cosméticas. A impossibilidade de usar presentemente este polímero a pH baixo, potenciou este estudo na tentativa de possibilitar esse uso, em estreita colaboração com a empresa fabricante do polímero.

O grau de expansão das cadeias de polímero e a gelação foram monitorados essencialmente por reologia, enquanto que a informação sobre o grau de ionização foi obtida por potenciometria.

Verificou-se que os polímeros estudados apresentam um aumento de viscosidade assinalável até 8 ordens de grandeza a partir de pH 6.4, que corresponde ao valor de pKa encontrado pelos estudos de potenciometria. A turbidez e baixa viscosidade abaixo deste valor é devido ao aumento de hidrofobicidade do polímero, que promove agregação. Foram extraídos parâmetros termodinâmicos para este processo de ionização de ácidos poliacrílicos.

A presença de carga ao longo da cadeia dos polímeros é um factor crítico para a macromolécula poder ser usada como espessante. A possibilidade de uso deste polímero para esse fim, a baixo pH, está dependente de se conseguir ionizar o polímero. A adição de tensioactivos aniónicos mostrou ser o método mais eficiente. Os tensioactivos associam-se ao polímero tanto de uma maneira não cooperativa, através da ligação de moléculas de tensioactivo individuais, como de uma maneira cooperativa na forma de micelas, uma vez que o polímero promove a auto-agregação dos tensioactivos. Esta ligação ao polímero conduz a um complexo polímero-surfactante altamente carregado e a uma expansão osmótica e conseqüente aumento de viscosidade. Os resultados mostram que a ionização promovida por tensioactivos ou por pH conduz a aproximadamente o mesmo grau de gelação, assegurado pelos valores de viscosidade muito semelhantes. Verificou-se que os tensioactivos mais hidrofóbicos são mais eficientes como promotores de gelação.

Abstract

Physical properties of aqueous solutions of polyacrylic acids are quite dependent on the polymer ionization degree. At high pH, this type of polymer can form transparent gels, while liquid-like opaque solutions are formed at low pH. At sufficiently high pH the carboxylic groups of the polymer are all virtually ionized and the polymer is charged. The repulsion among the charged groups due to the entropy of the counterions gives rise to an increased stiffness as well as an expansion of the polymer.

These properties are also found in polyacrylic acid derivatives, such as the hydrophobically modified polyacrylic acids. This project is based on the physicochemical characterization of some of these derivatives, which are currently being used in cosmetic products.

Particularly, this study contributes to the understanding of the mechanism behind the turbidity and low viscosity at low pH, as well as to understand how to increase the efficiency of these thickeners at low pH. The swelling degree and gelation were mainly monitored by rheology, while the information about the ionization degree was obtained by potentiometry.

The results show that the investigated polymer solutions have a tremendous increase in viscosity – up to 8 orders of magnitude – at pH \sim 6.4, which corresponds to the pKa value found by potentiometry. The turbidity and low viscosity observed at pH lower than 6.4 was found to be due to an increase in hydrophobicity of the polymer, that also leads to polymer aggregation. The thermodynamic parameters associated to the ionization of the polyacrylic acids were extracted. The presence of charges along the polymer chain is therefore a critical point for the use of this macromolecule as a thickener. Therefore, it was necessary to find a way to ionize the polymer at low pH. The addition of anionic surfactants has shown to be the most efficient method. The

surfactants associate to the polymer both in a non-cooperative way, by the binding of surfactant molecules, and in a cooperative way as micelles, as the polymer induces surfactant self-assembly. This polymer-surfactant binding leads to a charged complex and to an osmotic swelling and consequent increase in viscosity. The results show that ionization promoted by surfactants and by pH lead to approximately the same gelation degree, as can be seen by very similar viscosity values. It is also concluded that more hydrophobic surfactants are more efficient as enhancers of swelling and gelation.

Lista de abreviaturas

1) Termos gerais

CAC – concentração de agregação crítica;

cmc – concentração micelar crítica;

DP – grau de polimerização.

2) Polímeros

Carbopol 940 – Poliacrilato reticulado;

CMC – Carboximetil celulose;

HM-CMC – Carboximetil celulose modificada hidrofobicamente;

HM-PAA - Ácido poliacrílico modificado hidrofobicamente;

PAA - Ácido poliacrílico;

PVC - policloreto de vinilo;

WCL - Derivado de poliacrilato modificado hidrofobicamente sem reticulação;

WCLP - Derivado de poliacrilato modificado hidrofobicamente sem reticulação e sem modificação hidrofóbica;

WP - Derivado de poliacrilato modificado hidrofobicamente sem modificação hidrofóbica.

3) Tensioactivos/outros

DTAB - Brometo de dodecil trimetil amónio;

KHP - Hidrogenoftalato de potássio;

SDeS – Decil sulfato de sódio;

SDS – Dodecil sulfato de sódio;

SLES – Lauril sulfato de sódio;

SOS – Octil sulfato de sódio.

Índice

Agradecimentos.....	i
Abstract.....	iii
Lista de abreviaturas.....	v
1. Introdução.....	1
1.1 Polímeros.....	2
1.1.1 Propriedades gerais.....	2
1.1.2 Propriedades termodinâmicas.....	9
1.1.3 Salting-in e Salting-out.....	14
1.2 Tensioactivos.....	17
1.2.1 Interações entre polímeros e tensioactivos.....	20
2. Experimental.....	25
2.1 Materiais.....	25
2.1.1 Polímeros.....	25
2.1.2 Tensioactivos.....	26
2.1.3 Sais.....	27
2.2 Métodos.....	28
2.2.1 Estudos de Reologia.....	28
2.2.2 Estudos de Potenciometria.....	29
2.2.3 Estudos de Microcalorimetria.....	33
2.3 Técnicas.....	35
2.3.1 Reologia.....	35
2.3.2 Titulação Potenciométrica.....	38
2.3.3 Calorimetria de Titulação Isotérmica (ITC).....	43
3. Resultados e Discussão.....	49
3.1.1 Ionização devido ao pH.....	51
3.1.2 Estudos reológicos de outros polianiões sensíveis a pH.....	56

3.1.3 Adição de tensioactivos.....	60
3.1.4 Estudo de outros sistemas de polianiões com adição de tensioactivos.....	66
3.1.5 Adição de sais	69
3.1.6 Efeito da polaridade do solvente	73
3.2 Estudos potenciométricos de polianiões.....	75
3.2.1 Aferição da base	75
3.2.2 Calibração do sensor.....	79
3.2.3 Titulações potenciométricas de polímeros	80
3.3 Determinação de constantes termodinâmicas em ácidos poliacrílicos	92
4. Conclusões.....	101
Bibliografia.....	103

Capítulo 1

1. Introdução

Este projecto surge na tentativa de uma melhor caracterização de novos polímeros para a indústria de cosmética. Nos dias de hoje, deparamo-nos com uma quantidade enorme de produtos no mercado com características e propriedades cada vez mais distintas. Neste contexto, a indústria tem desenvolvido polímeros e outras moléculas cada vez mais específicas e eficientes. Foi-nos solicitado por parte de uma indústria, que caracterizássemos um polímero estabilizante especial com características que o tornam propício ao uso na indústria de cosméticos. As formulações em geral necessitam de estabilizantes, como tensoactivos ou polímeros modificados hidrofobicamente, para evitar separações de fase indesejadas. Os polímeros modificados começaram a ser usados como espessantes no final dos anos 80, em produtos variados como tintas e géis para o cabelo, novos champôs, cremes de limpeza facial, entre outros. Estes polímeros com propriedades espessantes formam uma rede tridimensional, potenciada pelas associações hidrofóbicas entre grupos dos polímeros, que origina um aumento de viscosidade do produto final. Uma outra propriedade requerida por parte deste tipo de indústria é facto de os polímeros serem usados como agentes estabilizantes. Os polímeros modificados hidrofobicamente, pelas características anfífilas que possuem, interagem com vários componentes das formulações, através de associações entre cadeias do polímero, de ligações de hidrogénio e, especialmente, interações hidrofóbicas, tornando as formulações mais estáveis do ponto de vista coloidal.

O objectivo geral desta pesquisa foi caracterizar em termos reológicos e químico-físicos novos polímeros sintetizados pela indústria, que são sensíveis a variações de condições externas. Neste trabalho iremos verificar a influência de alguns parâmetros tais como o

pH, alteração de solventes, adição de co-solutos e alteração da estrutura química, para proporcionar a optimização destes sistemas. Adicionalmente, foram também realizados estudos para determinar parâmetros termodinâmicos.

1.1 Polímeros

1.1.1 Propriedades gerais

Os polímeros são moléculas de grandes dimensões constituídas pela repetição de unidades químicas, pequenas e simples, designadas por monómeros, ligando-se através de ligações covalentes. O tamanho da cadeia do polímero é estabelecido durante a síntese do mesmo, sendo que o número de monómeros em cada molécula é conhecido por grau de polimerização¹.

Os polímeros podem ser classificados de diversas formas: em relação à sua ocorrência, à sua estrutura, à natureza da sua cadeia, ao seu comportamento mecânico, à disposição espacial dos seus monómeros, à sua morfologia e ao tipo de reacção que lhe deu origem.

Em relação à sua ocorrência, podem ser sintéticos ou naturais. Os naturais são aqueles que já existem na natureza. São exemplos destes polímeros, entre outros, a celulose, a borracha natural, o amido, as proteínas e os ácidos nucleicos. A maioria dos polímeros sintéticos são compostos orgânicos, produzidos pelo homem através da reacção de polimerização de moléculas simples, dos quais são exemplos nylon, policloreto de vinilo (PVC), ácido poliacrílico (PAA)².

No que diz respeito à natureza da cadeia, os polímeros podem ter cadeia homogénea ou cadeia heterogénea. Quando os polímeros são obtidos por reacção entre monómeros da mesma natureza designam-se por homopolímeros. O polietileno, o polipropileno e o poli(cloreto de vinilo) são alguns exemplos de homopolímeros. Contudo, se as cadeias forem constituídas por mais do que um tipo de unidades repetitivas, a macromolécula

resultante é designada por copolímero.³ Podem existir quatro tipos fundamentais de copolímeros: copolímeros aleatórios, copolímeros alternados, copolímeros em bloco e copolímeros de inserção. Nos copolímeros aleatórios, os monómeros inserem-se na cadeia sem qualquer ordem aparente; nos copolímeros alternados os monómeros inserem-se regular e alternadamente na cadeia; nos copolímeros de bloco os monómeros dispõem-se na cadeia em blocos sequenciais e nos copolímeros de inserção os blocos de um monómero inserem-se, como ramificações, na cadeia constituída pelo outro monómero. No que concerne à estrutura final do polímero, podem ser lineares, ramificados ou reticulados, como se exemplifica na Figura 1.1.

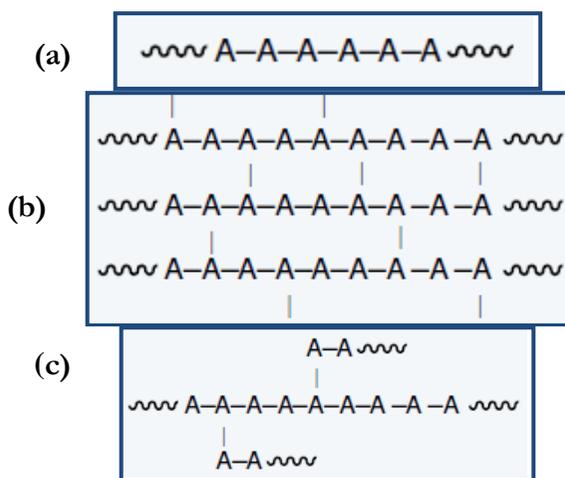


Figura 1.1: Representação esquemática de um polímero linear (a), reticulado (b) e ramificado (c).

A arquitectura molecular do polímero e sua conformação molecular irão influenciar as propriedades do polímero⁴.

Nos polímeros lineares, cada monómero é ligado somente a outros dois monómeros, existindo a possibilidade de ramificações pequenas, que são parte da estrutura do próprio monómero, distinguindo-se dos ramificados porque neste último caso, as ramificações não são da estrutura do próprio monómero.

Nos polímeros reticulados (do inglês crosslinked) existem ligações químicas entre as cadeias dos polímeros, formando-se normalmente um polímero de alto peso molecular. Um dos parâmetros de controlo de qualidade de um material polimérico é a sua massa molecular. A massa molecular relativa é função do número de unidades repetitivas que constituem o polímero. Assim, a massa molecular relativa de um polímero dependerá do seu grau de polimerização e da massa molecular relativa da unidade repetitiva.

A maioria das reacções de polimerização dá origem a cadeias formadas aleatoriamente e, assim, o produto final da reacção vai ser uma mistura de cadeias de comprimento diferente. Porém, em muitos casos, a distribuição dos comprimentos das cadeias pode ser determinada estatisticamente podendo o polímero caracterizar-se pela distribuição das massas moleculares relativas dos monómeros e as massas moleculares médias que lhe estão associadas⁵.

A distribuição típica das massas moleculares relativas das macromoléculas que constituem um polímero é a apresentada na Figura 1.2.

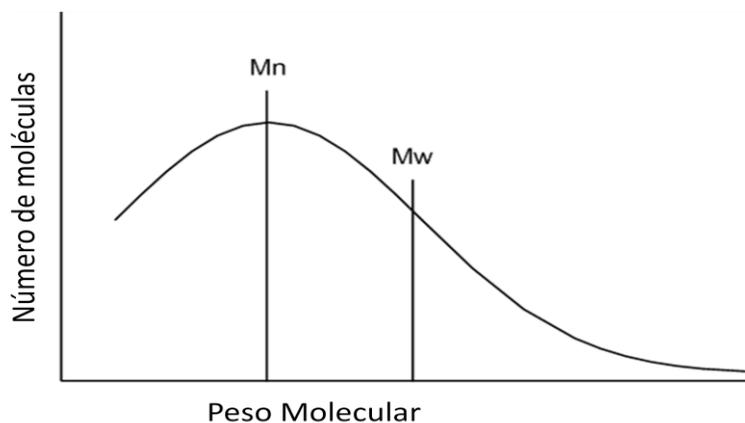


Figura 1.2: Distribuição típica de massas moleculares relativas de um polímero sintético, M_n corresponde a massa molecular média e M_w à massa molecular ponderada.

Neste trabalho foram usados polímeros à base de ácido poliacrílico, com diversas configurações de cadeia e diferentes massas moleculares. Estes polímeros têm na sua estrutura moléculas com grupos ionizáveis, e por isso são denominados polieletrólitos. Os polieletrólitos são sistemas macromoleculares que apresentam uma fracção significativa de cargas na cadeia principal do polímero. Podem ser classificados segundo a sua carga como aniónicos ou catiónicos^{6,7}, e tal como os polímeros, segundo a sua composição de monómeros, como homopolímeros ou copolímeros. Podem distinguir-se polieletrólitos em função do grau de dissociação, ou seja considerando a facilidade que os grupos são ionizáveis. Podem classificar-se em fortes quando são dissociáveis em todo o intervalo de pH para sistemas aquosos, como por exemplo poli(estirenosulfato de sódio)⁸ ou débeis se são dissociáveis num intervalo restrito de pH como por exemplo o ácido poliacrílico que se dissocia pouco em meio ácido.

Se o polieletrólito possui um só tipo de monómeros ionizáveis, como por exemplo o ácido acrílico, pode definir-se o grau de ionização α , como a fracção de grupos ionizáveis que foram ionizados. Esta propriedade depende do pH, a relação existente entre a fracção de grupos ionizados e o pH está representada na equação (1.1).

$$\text{pH} = \text{pK} + \log \frac{\alpha}{1 - \alpha} \quad (1.1)$$

Onde pK é a constante de acidez - pKa (ou basicidade - pKb) do monómero. No entanto este termo não é necessariamente constante para macromoléculas uma vez que depende, nestes casos, do grau de ionização.

O grau de expansão de um polieletrólito aumenta com o grau de ionização, devido as repulsões existentes nos grupos ionizáveis.

Por outro lado também é possível adicionar grupos funcionais hidrofóbicos aos sistemas poliméricos (cadeias laterais) obtendo-se assim polímeros com maiores propriedades anfílicas quando se encontram em solução aquosa, similares às propriedades dos tensoactivos. A estes sistemas dá-se o nome de polímeros modificados hidrofobicamente⁹.

Em geral, podem distinguir-se dois tipos de conformação para polietrólitos anfílicos, em virtude da densidade de carga presente na cadeia principal e da hidrofobicidade da cadeia polimérica. Para o acaso da densidade da carga ser alta e a cadeia lateral não ser muito hidrofóbica, as repulsões electrostáticas na cadeia são superiores às atracções hidrofóbicas das cadeias laterais (que resultam da pobre interacção entre estas e o solvente aquoso) levando a que a molécula adopte uma conformação estendida (Figura 1.3).

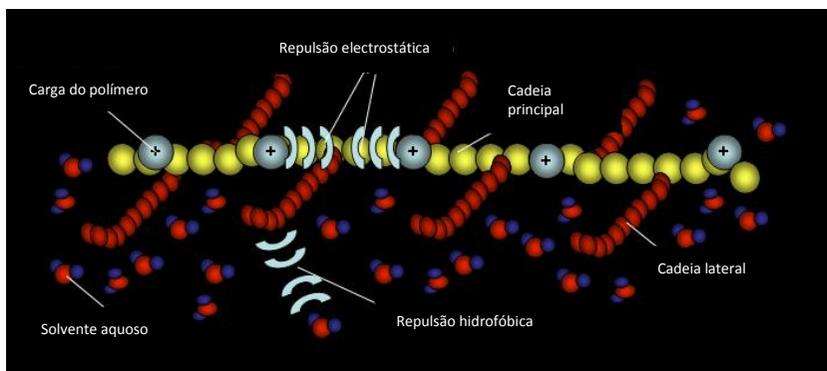


Figura 1.3: Representação esquemática de um polieletrólito estendido em solução

Por outro lado quando a densidade de carga no polieletrólito é menor, e a repulsão electrostática não se sobrepõe às atrações hidrofóbicas, o polieletrólito adquire uma conformação compactada. Quanto mais apolar for a cadeia lateral, maior será o efeito hidrofóbico e mais compacta será a conformação do polímero em solução aquosa, verificando-se a formação de microdomínios hidrofóbicos, de modo a proteger as cadeias hidrofóbicas do contacto com o solvente (Figura 1.4).

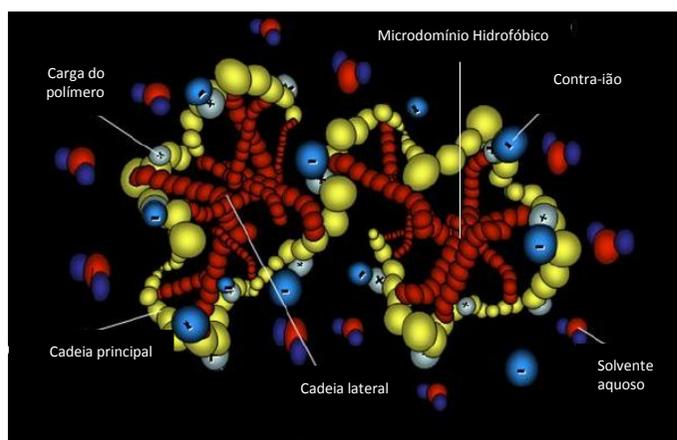


Figura 1.4: Representação esquemática de uma conformação compactada de um polieletrólito em solução

Os polímeros modificados hidrofóbicamente contêm um número relativamente pequeno de grupos hidrofóbicos ligados ao longo da cadeia. Desta modificação

resultam sistemas com características reológicas únicas, conferindo maior estabilidade às soluções quando comparados com polímeros não modificados¹⁰. Em solução aquosa, os grupos hidrofóbicos tem tendência a associar-se através de ligações intra e intermoleculares, com o objectivo de diminuir o contacto destes grupos com a água. Para concentrações altas de polímero, as interacções intermoleculares são mais predominantes, levando a um aumento acentuado da viscosidade,¹¹ devido ao reforço da rede polimérica tridimensional.

Devido às características anfífilas que os polieletrólitos modificados hidrofobicamente apresentam em solução, tem sido gerado muito interesse em termos industriais, encontrando-se estes polímeros em diferentes aplicações tecnológicas que permitem por exemplo o uso de soluções aquosas em vez de solventes orgânicos^{12,13} reduzindo custos e fazendo produtos “amigos do ambiente”. Destaca-se o uso destes polímeros em aplicações industriais como tintas^{14,15}, papel¹⁶, farmacêutica e cosmética¹⁷.

A capacidade destes polímeros influenciarem a reologia de um sistema é devida, em parte, ao volume que uma solução de macromoléculas ocupa quando comparado com as suas dimensões individuais. À capacidade que estes polímeros têm de aumentarem a viscosidade de um sistema dá-se o nome de espessamento. No caso de polímeros e copolímeros que contenham grupos ácidos na sua cadeia, o aumento de viscosidade e transparência pode ser devido à neutralização dos grupos ácidos com substâncias orgânicas ou inorgânicas, transformando os grupos ácidos na forma de sal provocando a expansão da cadeia do polímero.

Muitos dos polímeros usados neste projecto contêm grupos carboxílicos na sua estrutura, que são fundamentais pois conferem carga ao polímero e são responsáveis pelo espessamento. No entanto, para conferir estabilidade às soluções é necessária a adição de componentes com carácter anfifílico. Estes grupos influenciam o sistema, porque ao ocorrer uma alteração de pH, os grupos têm a capacidade de originar um aumento da viscosidade dos polímeros e por isso são chamados de agentes espessantes. À medida que o pH aumenta, os grupos carboxílicos são ionizados e começa a ocorrer a hidratação das moléculas do polímero. As cadeias começam a expandir-se em função

da repulsão electrostática gerada pela ionização dos grupos ácido resultando na dissolução e aumento das dimensões da cadeia do polímero, intensificando-se por isso as forças intermoleculares. O aumento da viscosidade que ocorre por este processo pode ser chamado de espessamento hidrodinâmico¹⁸. Técnicas simples, como titulações potenciométricas, podem ser usadas para avaliar a distribuição dos grupos ácidos nas partículas destes agentes espessantes. Para copolímeros de ácido acrílico eram esperados três pontos de equivalência, o primeiro devido às espécies fortemente ácidas adicionadas inicialmente, o segundo devido aos grupos ácidos existentes no polímero e o terceiro pela ionização dos grupos carboxílicos existentes no interior das redes. Neste tipo de polímeros, o resultado de uma alcalinização pode originar microgeis, onde também se verifica um aumento da transparência das soluções.

1.1.2 Propriedades termodinâmicas

Nesta secção, vamos abordar o equilíbrio ácido - base de poliácidos. A dissociação de um protão de um grupo ácido numa macromolécula pode ser representada por:



Partindo desta reacção, pode ser definida uma constante de dissociação K_a :

$$K_a = \frac{[-A^-][H^+]}{[-AH]} \quad (1.3)$$

A concentração analítica (usada na equação interior), refere-se a actividades, então K_a não é uma verdadeira constante de dissociação termodinâmica, mas uma constante aparente K_{aapp} . Então esta equação pode ser reescrita como:

$$pKa = pH - \log \frac{\alpha}{1 - \alpha} \quad (1.4)$$

Esta equação é formalmente idêntica com a conhecida equação de Henderson-Hasselbach.

O α presente na equação (1.4) representa o grau de dissociação da macromolécula pode ser definida da seguinte forma:

$$\alpha = \frac{[-A^-]}{[-A^-] + [-AH]} \quad (1.5)$$

Em geral, para macromoléculas, o pKa é função do pH, contrariamente com o que acontece com ligandos simples. Em alguns estudos tem-se verificado que o ácido poliacrílico possui uma constante de dissociação intrínseca com um valor aproximado de 4.27¹⁹, ligeiramente inferior ao valor da literatura para o ácido acético (considerando o monómero análogo) de 4.78²⁰.

Podem ser usados três modelos distintos na descrição da dependência da constante de protonação ou desprotonação do polieletrólito (grau de dissociação): a modificação da equação de Henderson – Hasselbach e a equação de Högfeltd e a capacidade tamponizante.

Estes modelos, embora empíricos, constituem ferramentas muito úteis para retirar informação termodinâmica de dados experimentais em diferentes condições (pH, força iônica, etc).

i) Equação modificada de Henderson – Hasselbach:

Em 1940, Katchalsky e seus colaboradores descobriram que o comportamento potenciométrico de soluções poliméricas ácidas diluídas pode ser formalmente descrito por duas constantes pK_m e n , provenientes da equação²¹:

$$pH = pK_m + n \log \frac{\alpha}{1 - \alpha} \quad (1.6)$$

Nesta equação n é uma constante empírica relacionada com as alterações na energia livre durante a titulação. A presença de electrólito em solução influencia este parâmetro reduzindo as repulsões electrostáticas²². Contudo ambas as constantes dependem do tipo de poliácido, mas são independentes do seu peso molecular.

Esta equação foi interpretada teoricamente, assumindo que o desvio do comportamento da solução de monoácidos seja devido ao trabalho dispendido ao retirar o ião de hidrogénio do grupo ionizado, bem como do trabalho executado pela molécula do polímero devido a forças electrostáticas.

Combinando as equações (1.4) e (1.6), a relação entre o pK_a e o α ou pH pode ser facilmente obtida por:

$$pK_a = pK_m - (n - 1) \log \frac{\alpha}{1 - \alpha} \quad (1.7)$$

$$pK_a = pK_m + \left(\frac{n - 1}{n} \right) pH \quad (1.8)$$

A equação (1.8) representa a relação linear entre o pK_a e o pH .

ii) Modelo de Högfeldt:

Em 1980, conheceu-se um modelo simples com três parâmetros que consegue resumir os dados termodinâmicos provenientes de titulações de polielectrólitos lineares e solúveis, ou seja existentes num sistema de fase única.

Usando a aproximação a zero de Guggenheim's²³, pode assumir-se que existe uma propriedade termodinâmica – Y, proveniente de uma mistura binária de A com B (neste caso, correspondente à forma de ácido e sal de um qualquer polielectrólito) e pode ser descrita por:

$$Y = Y_a X_a^2 + Y_b X_b^2 + 2Y_m X_a X_b \quad (1.9)$$

Onde Y_a e Y_b correspondem à quantidade de Y na forma pura, Y_m refere-se à mistura e X_i é a fracção molar do componente i.

O modelo de Högfeldt transforma a função anterior numa função do tipo $pK_a = f(\alpha)$ cúbica envolvendo três constantes empíricas, pK_1 , pK_0 e pK_m :

$$pK_a = pK_1 \alpha^2 + pK_0 (1 - \alpha)^2 + 2pK_m \alpha (1 - \alpha) \quad (1.10)$$

Onde pK_1 e pK_0 são os valores limitantes de pK_a para $\alpha=1$ e $\alpha=0$ respectivamente. Em contraste com o modelo de Katchalsky o pK_a não é definido para estes valores de α .

A dependência do peso molecular mostra um ligeiro aumento do pK_a com o N, número médio de monómeros no polielectrólito.²⁴ Em relação ao factor temperatura, estudos revelam que para um intervalo de $15 \leq T/^\circ C \leq 55$ o pK_a aumenta com a temperatura mas de uma forma muito constante²⁵.

Na comparação entre os dois modelos apresentados anteriormente, denota-se uma melhor capacidade de ajuste especialmente para valores muito baixos ou muito altos do

grau de dissociação para o modelo de Högfeldt, onde normalmente a equação de Henderson-Hasselbach diverge.

No entanto surgiu outro método matemático para a obtenção de pKa, a capacidade tamponizante. Esta foi introduzida por Van Slyke em 1922 e pode ser expressa por:

$$\beta = \frac{\Delta C_b}{\Delta pH} = - \frac{\Delta C_a}{\Delta pH} \quad (1.11)$$

Onde C_b e C_a correspondem à quantidade adicionada de base e ácido respectivamente²⁶. Hoje em dia, alguns dos métodos usados para a interpretação de curvas de titulação usam somente alguns pontos da titulação, o que conduz muitas das vezes a modelos demasiado simples para os estudos requeridos, originando resultados com elevadas percentagens de erro. Deste modo surgiram alguns modelos que podem ser aplicados a titulações potenciométricas e que conduzem a resultados mais robustos, conseguindo interpretar toda a gama de dados adquirida. O modelo da capacidade tamponizante tem por base a quantificação e diferenciação de vários modelos individuais, que vão aumentando o grau de complexidade consoante a amostra o necessite. Em termos práticos corresponde a uma titulação ácido – base comum, em que a curva obtida provém de pequenas adições efectuadas de forma contínua e consecutiva medida de potencial após cada adição. Esta curva pode ser depois transformada numa curva de capacidade tamponizante usando um algoritmo apropriado, em que a capacidade tamponizante para cada ponto da titulação é calculada pela derivada da quantidade de base necessária para que o pH da solução aumente uma unidade de pH²⁷. A expressão genérica da capacidade tamponizante é caracterizada pela equação:

$$\beta_T = \ln(10) \times \left[[H^+] + \frac{K'_w}{[H^+]} + \frac{C_a^* \times K_w \times [H^+]}{(K_w + [H^+])^2} \right] \quad (1.12)$$

$$\text{onde } C_a^* = C_a \times \left(\frac{V_0}{V_0 + V_b} \right) \quad (1.13)$$

A equação 1.12 corresponde à capacidade tamponizante teórica e a equação 1.11 corresponde à capacidade tamponizante experimental.

No decorrer desta dissertação vai ser usado o modelo da capacidade tamponizante para encontrar um valor de pKa para os poliacrilatos estudados.

1.1.3 Salting-in e Salting-out

Alguns estudos evidenciam que a adição de iões hidrofóbicos da série de Hofmeister a soluções contendo proteínas ou outros polímeros, origina um aumento da solubilidade destas macromoléculas^{28,29,30}. A série de Hofmeister surgiu depois de se estudar a quantidade de sal que era necessária para fazer precipitar as proteínas. Os sais inorgânicos e em especial os iões da série de Hofmeister são usados em várias aplicações, hoje em dia os estudos são essencialmente efectuados com proteínas³¹.

A série de Hofmeister classifica os iões de alguns sais organizando-os tendo em conta a afinidade dos iões para produzir o fenómeno de salting-in (aumento de solubilidade) ou salting-out (diminuição de solubilidade) de polímeros em solução. Nesta série estão presentes iões hidrofílicos e iões hidrofóbicos, no entanto uma das características estudada nos iões da série de Hofmeister é a sua capacidade em alterar a estrutura da água, alguns destes iões tem a capacidade de modificar as ponte de hidrogénio da água, tendo um efeito similar ao aumento da temperatura ou da pressão³².

Desta forma, como os iões alteram a formação natural das pontes de hidrogénio, as moléculas de água ordenam-se de forma diferente ao redor de cada ião. Assim, podemos classificar os iões como mais ou menos hidratados conforme a sua capacidade de organizar as moléculas de água ao seu redor.

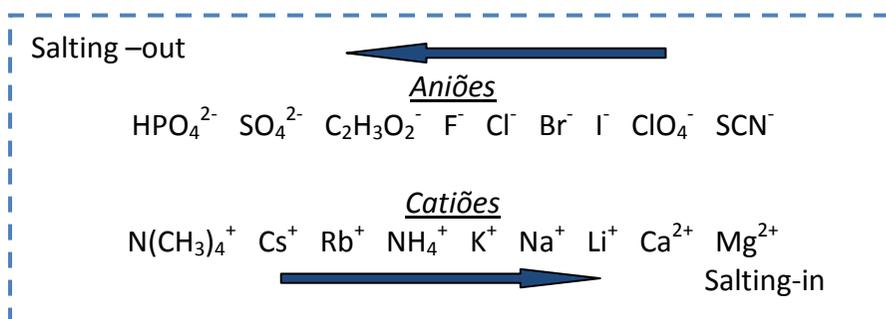


Figura 1.5: Série de Hofmeister

Os iões da série de Hofmeister são classificados quanto à sua actuação na estrutura da água e as suas propriedades em estabilizar proteínas, em dois grupos, como exemplificado na Figura 1.5: os iões cosmotrópicos (sulfato (SO_4^{2-}), fosfato (HPO_4^{2-})) que reforçam a rede de ligações de hidrogénio no solvente e estabilizam as proteínas, enquanto os caotrópicos (tiocianato (SCN^-) e perclorato (ClO_4^-), por exemplo) tem uma interacção mais fraca com as moléculas da água e destabilizam proteínas. Este mecanismo é devido à adsorção do sal hidrofóbico ao longo do polímero e inibindo a repulsão electrostática, compactando e fazendo precipitar as proteínas.

Em relação ao tamanho dos iões sabe-se que os aniões hidratam mais do que catiões para o mesmo raio iónico, pois no estado líquido as pontes de hidrogénio são formadas e rompidas inúmeras vezes³³.

Normalmente, os iões monovalentes com baixa densidade de carga (H_2PO_4^- , HSO_4^- , I^- , K^+ , Cs^+ , etc) apresentam uma interacção mais fraca com a água do que a chamada interacção “água-água”, isto é, a interacção de dipolo entre as moléculas de água. Em contrapartida, iões mais pequenos, com múltiplas cargas e com alta densidade de carga, (SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , Mg^{2+} , etc) exibem uma maior interacção com a água.

Relativamente ao efeito de salting-in, um estudo efectuado em 2002 em polímeros não iónicos mostrou o efeito da adição de sais da série de Hofmeister no “cloud point” de um polímero à base de óxido de etileno, comercialmente chamado de Pluronic L64. Denomina-se “cloud point” à temperatura à qual se começa a observar tubidez na

solução devida à dispersão de luz provocada pelos agregados que são formados em solução antes da separação de fase. Como representado na Figura 1.6, até à concentração aproximada de 0.05 M não ocorre qualquer efeito, no entanto a partir desse momento alguns sais conseguem provocar um aumento do “cloud point” como é o caso do tiociano (SCN^-).³⁴

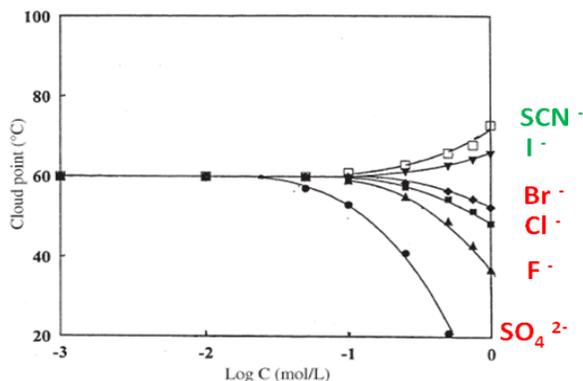


Figura 1.6: Alteração do "cloud point" do Pluronic L64 com adição de sais³⁴

Dessa forma, a adição deste tipo de sal em particular vai aumentar a solubilidade do polímero. Este facto deve-se à adsorção do sal na cadeia polimérica, convertendo-o parcialmente num polielectrólito.

O salting-out, por sua vez, é um fenómeno de precipitação induzida por sal. Neste caso, o efeito da entropia dos contra-íões, que favorece a miscibilidade da macromolécula iónica, é reduzido devido à presença de sal conduzindo a uma diminuição da solubilidade e aumento da tensão superficial. Os íões do sal, com alta solubilidade em água, competem com a macromolécula pelas moléculas de água, deste modo a camada de hidratação da macromolécula começa por reduzir-se e as interações hidrofóbicas da macromolécula tornam-se mais relevantes em solução provocando a precipitação.

1.2 Tensioativos

Tensioativos, também denominados por surfactantes, são moléculas anfífilas cujas estruturas moleculares se caracterizam por apresentar duas regiões distintas, uma parte hidrofílica (polar), que tem afinidade com a água, e uma outra parte hidrofóbica (apolar) solúvel em solventes apolares como representado na Figura 1.7³⁵. Como consequência destas características, algumas destas substâncias actuam como agentes emulsificantes, dispersantes e/ou solubilizantes³⁶. Os tensioativos compreendem uma importante classe dentro da indústria farmacêutica e de cosméticos³⁷. Eles são a base dos detergentes, sendo também fundamentais para a composição de emulsões, microesferas, suspensões e aerossóis³⁸.

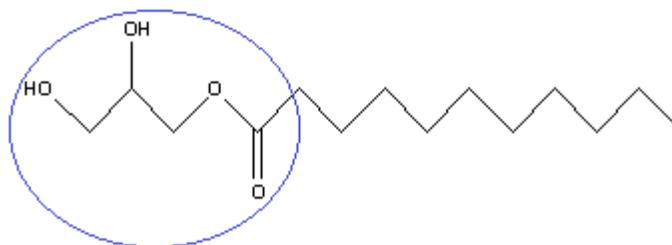


Figura 1.7: Representação esquemática de um tensioativo

Os tensioativos têm a tendência para adsorver às interfaces e às superfícies, estas interfaces podem ser ar-água, óleo-água e em polímeros, produzindo estruturas mais ou menos ordenadas³⁹. Como consequência desta adsorção ocorre uma redução da energia livre entre as duas fases que formam a interface, a tensão superficial. Um tensioativo é uma substância capaz de reduzir a tensão superficial de um líquido.

Estas moléculas quando em solução podem formar agregados, como por exemplo micelas, vesículas e complexos mistos polímero-tensioativo. A concentração a partir da qual ocorre a formação de micelas é denominada de concentração micelar crítica (cmc) ou concentração de associação crítica (CAC), consoante se esteja na ausência ou presença de polímero. A concentração micelar crítica pode ser observada pela variação da tensão superficial em função da concentração de tensioativo como se representa na

Figura 1.8. Quando se atinge a cmc passa a ocorrer um equilíbrio dinâmico entre os unímeros em solução e as micelas. As micelas orientam-se de modo a que as cadeias hidrocarbonadas se encontrem no interior do agregado e os grupos polares em contacto com a água. Existem vários factores que influenciam a cmc, nomeadamente a estrutura do tensoactivo e as condições em que é realizada (força iónica do meio, pH, concentrações, temperatura, etc.)⁴⁰.

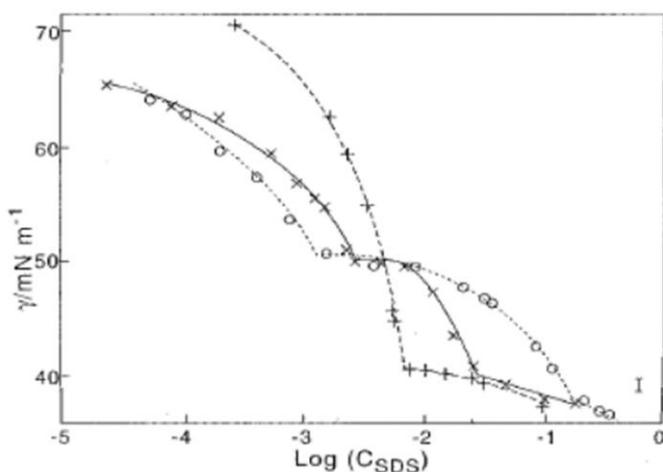


Figura 1.8: Representação gráfica da tensão superficial em função da concentração de SDS. (+) SDS; (x) SDS na presença de 0,5% (p/p) de PVP; (o) SDS na presença de 5,0% (p/p) de PVP⁴¹. O ponto de inflexão das rectas é a cmc.

Podem distinguir-se quatro tipos de tensoactivos usando como critério de classificação a natureza do grupo hidrofílico: não iónicos, aniónicos, catiónicos e anfotéricos ou zwitterionicos.

Os tensoactivos não iónicos são caracterizados por a parte hidrofílica não possuir carga como representado na Figura 1.9. Possuem uma estrutura polar que interage fortemente com a água através de pontes de hidrogénio, particularmente a baixas temperaturas⁴², e caracterizam-se pela ausência de interações electrostáticas entre as moléculas que constituem o agregado micelar. As propriedades destes tensoactivos estão fortemente dependentes da temperatura, quando se eleva a temperatura, e contrariamente à maior

parte das substâncias, ocorre uma diminuição da solubilidade destes em solução. A cmc destes tensoactivos diminui com o aumento da temperatura porque ficam mais hidrofóbicos.

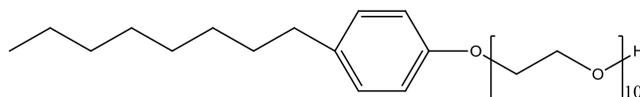


Figura 1.9: Representação de um tensoactivo não-iónico

Os tensoactivos aniónicos possuem como grupo hidrofílico, carregado negativamente. Esta parte dos tensoactivos é composta normalmente por um grupo sulfato, sulfonato ou carboxilato. Dentro desta categoria de tensoactivos encontra-se o Dodecil Sulfato de Sódio (SDS), usado neste trabalho. O SDS, cuja estrutura esta representada na Figura 1.10, apresenta uma longa cadeia alquílica, insolúvel em água, ligada covalentemente a um grupo iónico, o sulfato de sódio e é obtido por sulfonação do dodecanol, com uma etapa final de neutralização com hidróxido de sódio.



Figura 1.10: Representação esquemática de um tensoactivo aniónico - Dodecil Sulfato de Sódio

Os tensoactivos catiónicos apresentam na parte hidrofílica um átomo ou grupo carregado positivamente, neste caso a interacção com as moléculas da água faz-se através desta carga positiva existente no tensoactivo. Os grupos mais comuns neste tipo de tensoactivos são os grupos amina e amónio quaternizado.

Os tensoactivos anfotéricos caracterizam-se por possuírem na parte hidrofílica da molécula, grupos com carga positiva e negativa, como representado na Figura 1.11.

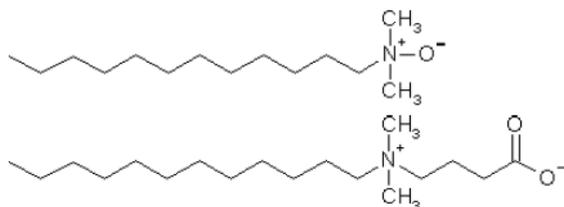


Figura 1.11: Representação esquemática de dois tensoativos anfotéricos ou zwitteriônicos

Devido à sua estrutura, em solução aquosa, os tensoativos anfotéricos apresentam propriedades de tensoativos catiónicos e aniônicos, dependendo do pH da solução. A altos valores de pH tem características de tensoativos aniônicos, enquanto a baixos valores de pH comportam-se como catiónicos.

Os tensoativos zwitteriônicos são tensoativos que apresentam propriedades combinadas de tensoativos iônicos e não iônicos. A parte hidrofílica deste tipo de tensoativo tem carga positiva e carga negativa. Este grupo pode ser por exemplo um grupo amónio que contribui com uma carga positiva enquanto se a carga for negativa pode ser constituído por um grupo carboxilato.

Nas últimas décadas, o uso de tensoativos teve um aumento muito significativo praticamente em todas as áreas da Química, devido à facilidade com que alteram as propriedades das soluções onde são colocados. As aplicações de tensoativos são as mais diversas desde a utilização na área de cosméticos⁴³, detergentes⁴⁴ bem como na extracção de petróleo⁴⁵, entre outras aplicações nas mais variadas áreas⁴⁶.

1.2.1 Interações entre polímeros e tensoativos

A incorporação de tensoativos em soluções poliméricas é muitas vezes usada nos dias de hoje em indústrias de cosméticos, farmacêuticas, entre outras. Os polímeros são usados para controlar as propriedades reológicas das soluções e alterar algumas propriedades das soluções,⁴⁷ enquanto os tensoativos são usados para alterar a

solubilidade e promover a emulsificação⁴⁸. As transições de fase em polímeros ligeiramente reticulados podem ser induzidas pela presença de tensoactivos no meio. Existem dois mecanismos responsáveis pela associação de polímeros e tensoactivos em solução: o primeiro tem em conta a formação de uma superfície de adsorção de tensoactivos na superfície do polímero⁴⁹ e um segundo mecanismo onde ocorre a formação de micelas na vizinhança da cadeia polimérica como se representa na Figura 1.12. Ambos os mecanismos surgem por diferentes interacções tais como interacções hidrofóbicas entre o polímero e tensoactivo, para o caso de polímeros que possuam segmentos hidrofóbicos ocorre a formação de sistemas micelares pela associação da parte hidrofóbica do polímero e tensoactivo e também devido a interacções electrostáticas, quando o polímero e o tensoactivo tem cargas similares ou opostas podem ocorrer fenómenos de atracção ou repulsão das cargas.

Um outro aspecto importante é a redução da formação de agregados micelares de tensoactivos a concentrações inferiores às esperadas na ausência de tensoactivos⁵⁰.

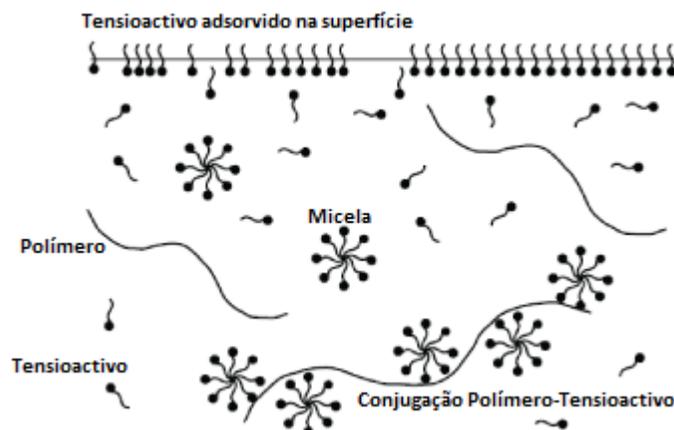


Figura 1.12: Representação esquemática das várias interações do polímero com tensoactivos

No caso de polímero se tratar de um polielectólito, contendo por exemplo grupos ácido carboxilo, a baixo pH, o polímero adopta uma conformação contraída devido ao aumento de hidrofobicidade, enquanto com pH alto a cadeia do polímero expande-se,

como era esperado, devido às repulsões electrostáticas.⁵¹ O polímero numa conformação contraída reflecte o seu carácter menos hidrofílico e, dessa forma, favorece as interacções hidrofóbicas com o tensoactivo. A pH elevado as interacções entre o polianião e os tensoactivos catiónicos são essencialmente electrostáticas. O complexo polímero iónico e tensoactivo opostamente carregado adopta uma conformação específica tornando-se normalmente insolúvel em água, dando origem a uma separação de fases. A solubilização só é restabelecida com adição de sal ou caso o polímero tivesse incorporado cadeias laterais hidrofóbicas^{52,53}.

A adição de tensoactivo a um polímero ou polieletrólito modificado hidrofobicamente pode causar um aumento da viscosidade devido à formação de micelas ao longo da cadeia polimérica. Esta formação de micelas ao longo do polímero tem início a uma concentração denominada de associação crítica (CAC), tipicamente mais baixa que a concentração micelar crítica (cmc)⁹. Através de alguns estudos de fluorescência foi possível verificar-se que a parte hidrofóbica induz uma agregação específica das micelas do tensoactivo junto dela, ocorrendo a CAC para valores mais baixos de concentração quando comparados com polímeros não modificados, como é o caso de poliacrilaminas, poliacrilatos de sódio e hidroxietilcelulose⁵⁴. Alguns estudos revelam que os tensoactivos aniónicos mostram um aumento mais eficiente da viscosidade quando comparados com tensoactivos catiónicos. Este aumento da viscosidade da solução está directamente relacionado com o tamanho do grupo hidrofóbico e com o aumento das interacções hidrofóbicas⁵⁵. A diminuição da viscosidade deve-se, em alguns casos, às altas concentrações de tensoactivo em solução, que originam uma desactivação da parte hidrofóbica do polímero devido ao excesso de micelas de tensoactivo⁵⁶.

Podem ser usadas várias técnicas para estudar as interacções entre polímeros e tensoactivos, entre elas técnicas espectroscópicas e técnicas químico-físicas. O método espectroscópico pode dar informações sobre, por exemplo, a estrutura, local e informação quantitativa do tamanhos de agregado ou coeficientes de difusão, parâmetros de solubilização, ou parâmetros cinéticos. Os métodos de química físicos

clássicos incluem tensão superficial, estudos reológicos, equilíbrio de fase, calorimetria, potenciometria, cromatografia, e outras técnicas de separação.

Capítulo 2

2. Experimental

2.1 Materiais

2.1.1 Polímeros

Nos estudos efectuados durante este projecto foram usados diferentes polímeros, consoante as propriedades que iriam ser testadas.

Nos estudos iniciais, foi usado o ácido poliacrílico (PAA), exemplificado na Figura 2.1, com diferentes pesos moleculares, 250 kDa, 450 kDa e 1000 kDa, todos comprados à empresa Sigma- Aldrich. Posteriormente, foi usado um ácido poliacrílico modificado de nome comercial Carbopol 940 comercializado pela empresa Acros Organics. O Carbopol 940 é um derivado de um poliacrilato com um elevado grau de reticulação e elevado peso molecular, sendo muitas vezes usado como agente capaz de aumentar a viscosidade de soluções aquosas.

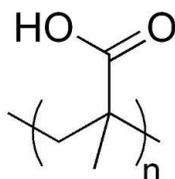


Figura 2.1: Representação esquemática do ácido poliacrílico.

Foi também usado o HM-PAA, um derivado de um poliacrilato modificado hidrofobicamente (cerca de 1,63 % (p/p) de grupos hidrofóbicos C₁₆E₂) e reticulado. O HM-PAA é comercializado pela empresa multinacional que solicitou o nosso estudo, e está disponível em solução aquosa com 30 % (p/p) de polímero. Foram testados mais

três derivados deste polímero: WP: HM-PAA sem modificação hidrofóbica; WCL: HM-PAA sem reticulação e WCLP: sem modificação hidrofóbica nem reticulação.

Para testes de comparação foram usados mais dois polímeros, a carboximetilcelulose (CMC), comprada na forma de sal de sódio, como uma massa molecular de 700 kDa e adquirida à Sigma-Aldrich e e um outro polímero derivado deste, um polianião semiflexível na forma de sal com modificações hidrofóbicas sendo denominada de HM-CMC, gentilmente oferecido pela AkzoNobel Surface Chemistry, Sweden. A CMC é modificada por grupos tetradecil com um grau de substituição hidrofóbica aproximadamente igual a 1.2% e uma densidade de carga (percentagem de grupos carboximetil) de 80% a pH 8. O peso molecular médio é de cerca de 879 kDa e a pH 7 está totalmente ionizada enquanto que a pH 2 tem um comportamento de um polímero não iônico.

2.1.2 Tensioactivos

Foram testados diferentes tensioactivos aniônicos com diferentes cadeias alifáticas: O decil Sulfato de sódio (SDeS) foi adquirido à Acros Organics (grau HPLC), dodecil sulfato de sódio (SDS) da Sigma Aldrich (grau biológico, 99%); o Octil sulfato de sódio (SOS), Texapon 842 comercializada numa solução de aquosa 40% cedido pela Cognis; o lauril sulfato de sódio (SLE₀S) bem como o mesmo tensioactivo com modificações de cadeia diferentes, o SLE₂S, SLE₁₁S e o SL₅₀S novamente cedidos pelas Cognis e comercializados em soluções aquosas 30-33% e com o nome comercial de Disponil FES. Foi testado um tensioactivo catiónico: Brometo de dodecil trimetil amónio (DTAB) adquirido à Sigma Aldrich (99%).

O tensioactivo não-iónico usado neste estudo foi o álcool gordo (C₁₂-C₁₄) etoxilado (com 6 grupos de óxido de etileno, 6 EO) de grau comercial (> 99,7% pureza) fornecido pela Cognis GmbH. Ainda foi testado um tensioactivo anfotérico, cocoamidopropil betaína, disponível em solução aquoso de 30-40%.

2.1.3 Sais

Foram usados diversos sais nas várias técnicas utilizadas neste projecto. Em potenciometria e calorimetria foi usado nitrato de potássio, KNO_3 , de marca Fluka. Para os testes de Salting-in foram usados os seguintes sais: tiocianato de sódio anidro (NaSCN) da BDH Laboratory Reagents; iodeto de potássio (KI) da Panreac grau PA-ISO; tiosulfato de potássio (KSCN) da BDH Laboratory Reagents (> 97% pureza); tiosulfato de amónio (NH_4SCN) da M&B Laboratory Chemicals (>96% pureza); cloreto de sódio (NaCl) da Sigma Aldrich grau Sigma Ultra (>99,5% pureza); cloreto de magnésio anidro (MgCl_2) da Sigma Aldrich; acetato de zinco ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) da BDH Laboratory Reagents (>98,5% pureza).

2.2 Métodos

Nesta secção ir-se-á abordar os métodos de preparação de amostras em cada estudo, bem como uma breve descrição das técnicas usadas.

As técnicas que serviram de base para este estudo vão desde a reometria para perceber o comportamento reológico dos polímeros a diferentes pH e de que modo a ionização afectava a estrutura do polímero, a potenciometria, que permitiu explicar o comportamento de alguns resultados reológicos dos polímeros usados, tendo como objectivo o cálculo do pKa, até o estudo termodinâmico da ligação de um protão a um polieletrólito linear e homogéneo como o PAA.

2.2.1 Estudos de Reologia

Nos testes reológicos a solução de polímero encontra-se a uma concentração de 2.0 % (p/p) de polímero em água destilada, preparada a partir da solução comercial contendo 30% (p/p).

Para alterar o pH do polímero usaram-se duas soluções de NaOH a concentrações diferentes, 2.0% (p/p) e 20% (p/p) em água destilada. O ajuste de pH foi realizado através da adição de pequenos volumes e medindo seguidamente até obter o valor pretendido. Esta solução é posteriormente deixada em repouso durante 12 horas, efectuando-se outra medição para confirmar que o pH se manteve. Antes de qualquer medição a solução é centrifugada a 3500 rpm durante 5 minutos.

Nos estudos com adição de tensoactivos aos polímeros, inicialmente são preparadas soluções de tensoactivos com uma concentração de 25 %(p/p), posteriormente são adicionados pequenos volumes desta solução de tensoactivo a uma solução contendo 2 %(p/p) de polímero. A solução resultante é deixada em repouso durante pelo menos duas horas, com a finalidade de o tensoactivo poder difundir-se em toda a rede polimérica e tornar a solução homogénea. No entanto em estudos realizados mais

recentemente verificou-se que o equilíbrio polímero – tensoactivo é atingido ao fim de cerca de 20 minutos.

A adição de sais a soluções de 2.0% (p/p) polímero realizou-se a diferentes pHs. O procedimento é o mesmo: adição de pequenas quantidades de sal, repouso da solução durante duas horas, centrifugação e seguidamente realizaram-se os estudos reológicos.

2.2.2 Estudos de Potenciometria

Os ensaios foram realizados em dois laboratórios distintos, uma primeira parte realizada nos Laboratórios do Departamento de Química da Universidade de Lleida e numa segunda parte nos Laboratórios de Termodinâmica do Departamento de Química da Universidade de Coimbra. O equipamento usado encontra-se ilustrado na Figura 2.2.



Figura 2.2: Fotografia do equipamento usado nas titulações potenciométricas

Nos estudos realizados na Universidade de Lleida, calibrou-se primeiramente o instrumento e posteriormente realizaram-se os ensaios. A calibração seguiu o seguinte método: preparou-se uma solução de 100 mL KNO_3 com a concentração necessária para obtermos a força iónica pretendida, tendo em conta a adição de 5 mL de ácido nítrico, da solução final eram transferidos 50 mL para uma célula de titulação hermeticamente fechada e com termostatização, este era titulado com base, hidróxido de potássio (KOH) de concentração 0.1 M. Através desta calibração construiu-se a curva de calibração e obteve-se o respectivo valor de E_0 e S.

Seguidamente foram realizados dois ensaios do mesmo polímero com as mesmas condições em que foi realizada a calibração. Em ambos os casos as adições de base, KOH, foram constantes (0.1 mL) e o tempo de estabilização entre cada medida de 60 s. As titulações e calibrações foram realizadas em células termostatizadas a 25.0 ± 0.1 °C, agitação constante e nas quais foi usado azoto para dissolver o O₂ e CO₂. A solução de titulante (KOH) foi adicionada através de uma bureta automática Dosimat 765, o potencial e o pH foi medido com o equipamento Radiometer GK2401C combinado com um eléctrodo de vidro de Ag/AgCl como referência. A aquisição de dados foi realizada no programa MatLab 6.1 (2006).

Nos estudos realizados na Universidade de Coimbra, todas as soluções foram preparadas com água destilada, e realizadas a uma temperatura de 25.0 ± 0.1 °C, num sistema hermeticamente fechado com purga de azoto. Inicialmente realizava-se à aferição da base, de concentração teórica de 0.5 M, usando como padrão primário o hidrogenoftalato de potássio, KHP, eram colocados 20 mL de água destilada na célula, onde era adicionada uma massa conhecida, entre as 0.1 e 0.2 gramas, de KHP. A titulação foi realizada, depois da dissolução completa do padrão primário, com incrementos máximos de 20 µL. Posteriormente, o volume de equivalência era estimado com o auxílio de dois métodos distintos, o primeiro e mais comum, o ajuste à primeira derivada da curva de pH vs Vb; e um segundo método: o ajuste da curva de titulação (2.1) a uma função sigmoidal (2.2).

As equações inerentes aos dois métodos para estimar o volume de equivalência são:

$$b_0 + b_1x + \frac{b_2}{b_3 + (x - b_4)^2} \quad (2.1)$$

$$b_0 + b_1x + b_2 \tanh(b_3(x - b_4)) \quad (2.2)$$

Seguidamente, foi realizado o mesmo procedimento, para a verificação do comportamento do sistema realizando a aferição da concentração do ácido (0.04 M).

O passo seguinte foi a calibração com tampões NBS, resultando desta calibração os valores de E₀ e S. Para isso, usavam-se três tampões NBS: KHP, KH₂PO₄/Na₂HPO₄,

NaHCO₃/Na₂CO₃ com o respectivo pH de 4.005, 6.864 e 10.012, a 25°C. O potencial foi registado ao longo de cinco minutos, com o objectivo de estabilizar o potencial, e a partir do valor final, procedia-se à construção da curva de calibração. Esta calibração foi realizada por ajuste a um polinómio de segundo grau, com dois parâmetros, como é exemplificado na Equação 2.3 a que corresponde a equação de segundo grau representada na Equação 2.4.

$$E = E'_0 + S.pH \quad (2.3)$$

$$P_{012} = b_0 + b_1x + b_2x^2 \quad (2.4)$$

Posteriormente foram realizadas as titulações com os polímeros. As soluções que continham o polímero foram preparadas com o electrólito de suporte corresponde à força iónica em estudo, ou seja 0.04 M, 0.1 M e 0.5 M. A titulação foi realizada com a adição de pequenas quantidades de base, previamente aferida. A concentração dos polímeros varia ao longo das experiências, uma vez que a solubilidade dos polímeros no electrólito de suporte variava em função da concentração dos iões aí existentes. No final, a curva obtida da titulação dos polímeros foi ajustada pelo método dos mínimos quadrados sem ponderação e processada através da capacidade tamponizante, pelo método de optimização de Levenberg-Marquardt. Na capacidade tamponizante foram usados três modelos distintos, caracterizados pela quantidade de constantes de equilíbrio que obtínhamos, como explicado no Capítulo 1 – Propriedades termodinâmicas dos polímeros.

O método de optimização Levenberg-Marquardt é uma ferramenta usada para resolver problemas de sistemas de equações não-lineares. Estes problemas surgem quando não existe uma relação linear entre os parâmetros. O método tem como objectivo encontrar o melhor ajuste para o conjunto de dados, de tal forma que, a soma de quadrados entre cada um dos pontos dos dados e o modelo (curva de ajuste) seja a menor possível. Essas diferenças entre a curva ajustada e cada um dos pontos são denominados resíduos.

O método de Levenberg-Marquardt é actualmente uma combinação de dois métodos de minimização: o método de Gradiente Descendente e o método de Gauss-Newton. No primeiro método, o erro na soma de quadrados é reduzido modificando os parâmetros na direcção de uma maior redução.

No método de Gauss-Newton, o erro da soma de quadrados é reduzido assumindo que a menor função para a soma é localmente quadrática e o ajuste ao mínimo dos quadrados.

O método Levenberg-Marquard actua como o método de Gradiente Descendente quando os parâmetros estão longe do valor óptimo e actua como o método de Gauss-Newton quando os parâmetros se encontram próximos do valor óptimo⁵⁷.

Para a escolha do modelo foi usado o Teste de Mandel. O Teste de Mandel surge para a comparação de dois modelos que se diferenciam no número de parâmetros usados no ajuste. Deste modo, quando temos um polimónio de primeiro grau (P_1) e um polinómio de segundo grau (P_2), podemos estimar as respectivas somas de resíduos quadrados e comparar o aumento da variância do ajuste ao baixar o grau do polimónio, ou seja, a diferença entre temos um parâmetro ou dois parâmetros para ajustar da melhor forma a curva de titulação. O teste consiste em comparar o incremento da variância do ajuste ao excluir um parâmetro (coeficiente do termo de segundo grau) com uma estimativa de erro puramente aleatório (*pure error*) que pode ser estimado com base na variância do modelo que melhor ajusta os valores experimentais (σ_{Fit}^2) como se representa na equação (2.5).

$$TV = \frac{\Delta SS / \Delta v}{\sigma_{fit}^2} = \frac{(SS_1 - SS_2) / (v_1 - v_2)}{\sigma_{fit}^2} \quad (2.5)$$

Onde TV é o valor de teste calculado, SS_1 é a soma de quadrados do modelo 1 e SS_2 é a soma de quadrados do modelo 2, $(v_1 - v_2)$ é a variação do número de graus de liberdade e σ_{fit}^2 é a variância do modelo que melhor ajusta os valores experimentais.

Se o aumento da variância do ajuste devido à eliminação de um parâmetro for equiparável à variância aleatória, o parâmetro excluído não é necessário ao modelo. As hipóteses de trabalho são:

$$\begin{cases} H0: \Delta\sigma_{fit}^2 \leq \sigma_{pe}^2 \\ H1: \Delta\sigma_{fit}^2 > \sigma_{pe}^2 \end{cases} \quad (2.6)$$

Se o TV calculado não exceder o valor crítico $F_{0,01(1,v2)}$ a hipótese nula deve ser aceite o que indica que o polinómio de primeiro grau é o adequado para a curva de ajuste.

Se o TV for superior ao valor crítico passa-se a testar um modelo com mais parâmetros, até se obter um resultado em que o modelo com menos parâmetros seja o aceite.

No caso deste projecto, o modelo da capacidade tamponizante foi modelado até quatro constantes.

Como critério estatístico para a avaliação das hipóteses foram usados dois métodos: comparação directa do TV com o valor tabelado, de acordo com o nível de significância e com o número de graus de liberdade, e o cálculo do valor de prova. O valor de prova é a probabilidade da aceitação da hipótese nula, $p[H0]$, que permite confirmar a decisão tomada anteriormente com o método da comparação directa.

Para o tratamento dos dados adquiridos pelas técnicas potenciométricas foram usadas diversas ferramentas estatísticas, algumas delas já referidas anteriormente, que auxiliaram na verificação e coerência dos resultados.

2.2.3 Estudos de Microcalorimetria

Os ensaios foram realizados num Calorímetro VP-ITC (Figura 2.3) (MicroCal, Northampton, USA) – Parque tecnológico de Barcelona, através de uma titulação isotérmica. A célula da amostra foi preenchida com uma solução de PAA 0,1 M em nitrato de potássio KNO_3 com diversas concentrações (0,1 M e 0,05 M), à qual foi adicionada KOH 0,1 M para obter um pH final da amostra aproximadamente de 9. A

seringa foi preenchida com HNO_3 0,1 M e a célula de referência foi preenchida com KNO_3 com uma concentração igual ao electrólito de suporte usado na célula da amostra. Titulou-se a solução de PAA com HNO_3 através de 40 injeções sucessivas de $4\mu\text{L}$ com um intervalo entre as injeções de 150 segundos. Para cada ensaio foi realizado um teste de controlo para eliminar possíveis influências do solvente no resultado final.

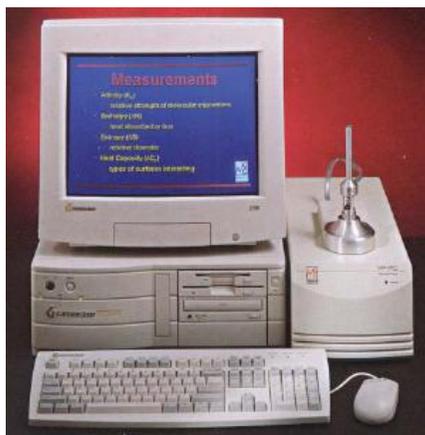


Figura 2.3: Fotografia do equipamento de microcalorimetria- Calorímetro VP-ITC

2.3 Técnicas

2.3.1 Reologia

A Reologia é o ramo da Física que estuda as propriedades de escoamento e deformação da matéria. A designação "reologia" deriva da palavra grega "Rheo" (que significa escoamento) e foi sugerida por M. Reiner e E.C. Bingham, considerados os fundadores desta área de estudo.

É uma ciência que estuda o comportamento deformacional e o fluxo de matéria quando é submetido a tensões, sob determinadas condições termodinâmicas ao longo de um intervalo de tempo. O tipo de deformação originada por uma determinada força depende do estado físico da matéria. O material pode estar tanto no estado líquido, gasoso quanto no estado sólido. A deformação de um sólido pode ser caracterizada por leis que descrevem a alteração do volume, tamanho ou forma, enquanto que o escoamento de um fluido no estado gasoso ou líquido, é caracterizado por leis que descrevem a variação contínua da taxa ou grau de deformação em função da tensão aplicada.

O conhecimento de reologia é essencial nos dias de hoje nos mais variados campos nas indústrias de tintas, detergentes, óleos, plásticos, etc, bem como em outras áreas de interesse, uma vez que o controlo da viscosidade é fulcral nas mais variadas aplicações.

Os estudos reológicos interferem com propriedades como elasticidade, viscosidade e plasticidade.

A viscosidade é uma das medidas da resistência interna ou fricção interna de uma substância ao fluxo quando submetida a uma tensão. Quanto mais viscosa é a massa, mais difícil de escoar e maior o seu coeficiente de viscosidade. Um fluido é uma substância que se deforma continuamente quando sujeito à acção de uma força. Os fluidos reais apresentam uma resistência à deformação ou ao escoamento quando submetidos a uma determinada tensão. Para os gases, a viscosidade está relacionada com a transferência de impulso devido à agitação molecular. A viscosidade dos líquidos relaciona-se mais com as forças de coesão entre as moléculas.

No entanto estes comportamentos estão também relacionados com o tempo em que foram efectuadas as suas medidas, uma vez que as forças aplicadas a um fluido vão ser diferentes consoante a escala temporal das medidas, porque ao longo do tempo vão ocorrendo pequenas mudanças na estrutura resultantes da energia térmica ou mecânica. Para efectuar testes reológicos, no sentido de avaliar as propriedades viscoelásticas, podemos usar dois métodos distintos: testes rotacionais e testes oscilatórios. No decorrer deste projecto somente foram usados testes rotacionais.

Neste tipo de testes podemos considerar um fluido entre duas placas planas e paralelas, de área A , separadas por uma altura y . Quando a força F é aplicada, paralela ao prato superior (prato móvel) a porção de fluido em contacto com esse prato vai adquirir uma velocidade u , enquanto a porção de fluido em contacto com o prato inferior (prato fixo) não se move, existindo portanto um gradiente de velocidades na amostra como representado na Figura 2.4.

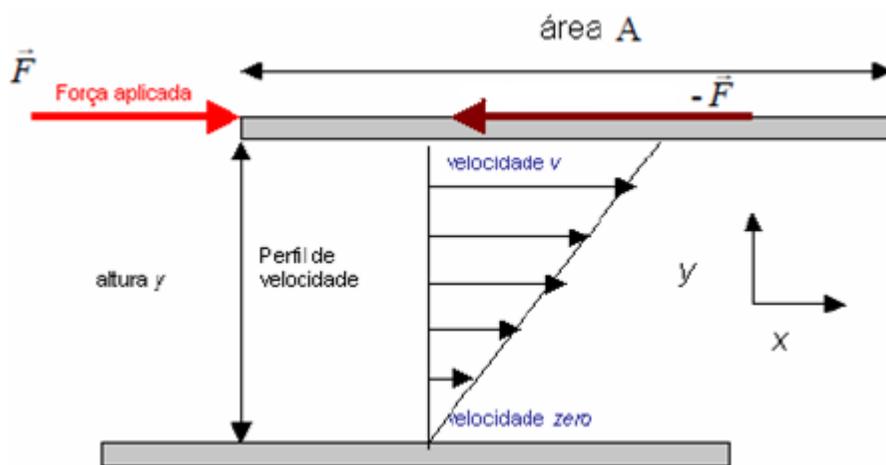


Figura 2.4: Representação da velocidade de corte para pratos paralelos

Esta força F origina uma força com a mesma intensidade, no entanto de sentido contrário, a tensão de corte (τ), que existe devido as forças de coesão do fluido com as paredes da placa e entre as camadas de um fluido, para o caso de regime laminar. Esta força define-se como sendo a força necessária para manter o prato superior em movimento à velocidade u dividida pela área do prato A . A tensão de corte dá origem a

um gradiente de velocidade entre as duas placas que se denomina de velocidade de corte ($\dot{\gamma}$). Se o espaçamento entre os dois pratos for muito pequeno, o perfil de velocidades é linear e deste modo o gradiente é constante.

A Lei de Newton da Viscosidade diz que a relação entre a tensão de corte e o gradiente local de velocidade é definido através de uma relação linear, sendo a constante de proporcionalidade, a viscosidade do fluido (η).

$$\tau_{xy} = \eta \dot{\gamma} \quad (2.7)$$

Assim, todos os fluidos que seguem este comportamento são chamados de fluidos Newtonianos.

Se a viscosidade se mantiver constante com o aumento da velocidade de corte estamos na presença de um fluido Newtoniano. Esta classe abrange todos os gases e líquidos não poliméricos e homogêneos. Como por exemplo: água, leite, soluções de sacarose, óleos vegetais.

No caso de fluidos em que a relação entre a taxa de deformação e a tensão de corte não é constante são chamados de fluidos não Newtonianos. Neste caso, a viscosidade diminui ou aumenta com o aumento da velocidade de corte. Geralmente observa-se uma diminuição da viscosidade com a velocidade de corte, devido à quebra na estrutura.

Do ponto de vista molecular, o estudo reológico das soluções poliméricas permite retirar informações importantes sobre o polímero, como a sua massa molar média, as dimensões da cadeia polimérica em solução e o grau de solvatação do polímero.⁵⁸ Uma característica de soluções poliméricas diluídas é que a viscosidade é consideravelmente maior do que a do solvente puro, ou de soluções diluídas de pequenas moléculas. Isto deve-se a grande diferença em tamanho entre as moléculas de polímero e as de solvente, sendo que a viscosidade aumenta com o aumento das dimensões das moléculas em solução.

Os estudos reológicos foram efectuados num reómetro Stress Tech da Marca Reologica, como representado na Figura 2.5, usando a geometria cone e prato, C25/2

(cone de 25 mm de diâmetro com dois graus de inclinação), com o controlo de temperatura efectuado pelo sistema de banho de água^{59,60}.



Figura 2.5: Imagem do equipamento usado nos estudo reológicos – Reómetro Stress Tech da Marca Reologica.

2.3.2 Titulação Potenciométrica

A potenciometria faz parte dos métodos electroquímicos e tem como base a diferença de potencial entre duas células. Dentro das técnicas potenciométricas podemos ter a potenciometria directa, onde se utiliza uma única medida de potencial para determinar a concentração de uma espécie iónica em solução, e a titulação potenciométrica. Neste caso trata-se de um processo de titulação, no qual é medida a força electromotriz da célula após a adição de um certo volume de titulante. As medidas adquiridas no decorrer da titulação são relativas, uma vez que só informam sobre as mudanças ocorridas no potencial da célula. Esta técnica possui algumas vantagens tais como: elevada sensibilidade, uma vez que pode ser aplicada a soluções muito diluídas; pode ser usada em soluções coloradas ou turvas, porque não necessita da adição de indicadores visuais; facilita a determinação de vários componentes sucessivamente e nos dias de hoje é um processo na maioria automatizado, que torna as medições mais precisas do que comparando com as titulações potenciométricas manuais.

As técnicas potenciométricas permitem uma medida directa da actividade do ião em estudo. Esta informação tem de ser posteriormente combinada com balanços de massa entre o ligando e o protão e a electroneutralidade do meio, com objectivo de determinar a concentração de todas as espécies em solução e assim podem-se calcular as constantes de equilíbrio.

As medidas potenciométricas são baseadas na equação de Nernst, que foi desenvolvida através de relações termodinâmicas e apenas válidas em condições de equilíbrio. A equação de Nernst relaciona o potencial com a concentração das espécies electroactivas, como representada na Equação (2.9).



$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_O}{C_R} \quad (2.9)$$

Onde O corresponde à espécie oxidada e R à espécie reduzida, n ao número de electrões transferido no processo de oxidação - redução, E^0 é o potencial padrão para a reacção de oxidação redução, R é a constante dos gases reais ($8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$), T é a temperatura em Kelvin e F é a constante de Faraday ($96.487 \text{ C mol}^{-1}$).

Detalhes do equipamento

Durante a execução deste projecto foram usados eléctrodos combinados de vidro. Este eléctrodo de vidro combinado é um dispositivo que possui um eléctrodo indicador, no qual é medido o potencial e um eléctrodo de referência de Ag/AgCl, cujo potencial tem de ser aproximadamente constante ao longo da titulação para servir como referência. Este eléctrodo tem uma superfície com uma membrana de vidro muito sensível à

concentração hidrogeniónica A membrana deste eléctrodo, que tem geralmente a forma de uma esfera, é feita a partir de um vidro especial cuja composição é rigorosamente controlada. Esse vidro apresenta uma propriedade singular, que o distingue dos vidros comuns: ao entrar em contacto com uma solução aquosa provoca uma modificação superficial na sua estrutura uma vez que, quando a água da solução entra em contacto com a camada externa do vidro que é inicialmente dura e compacta, transforma-a numa película hidratada do tipo gel. Essa camada extremamente fina, permite a penetração dos iões H^+ e, conseqüentemente, o aparecimento de uma tensão eléctrica que é função linear do pH. Por razões de comodidade, simplicidade e economia, os dois eléctrodos podem ser reunidos num só.

O eléctrodo combinado pode ser visualizado como uma pilha, cuja tensão eléctrica varia de acordo com o pH da solução na qual ele está mergulhado. A Figura 2.6 ilustra o eléctrodo combinado.

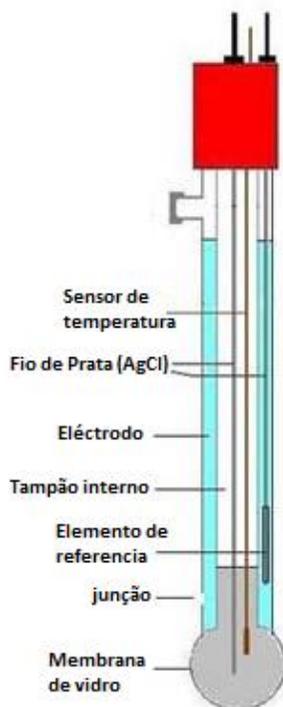


Figura 2.6: Representação esquemática de um eléctrodo de vidro combinado

O eléctrodo combinado é constituído por uma membrana de vidro esférica sensível ao pH da solução, fixa a uma haste de vidro de elevada resistência que não reage ao pH. No interior da membrana, existe um eléctrodo de referencia interno, Ag/AgCl mergulhado numa solução de ácido clorídrico 0.1 mol L⁻¹, saturada em AgCl. Este eléctrodo de referência está apenas dependente da temperatura do meio onde é realizada a medida. Quando se realizam medidas experimentais, o único potencial registado será aquele que se observa pela transferência de carga através da interface solução –camada hidratada (superfície externa de eléctrodo); assim o potencial total do eléctrodo será dado pela concentração hidrogeniónica presente em solução.

Os eléctrodos foram calibrados através da relação entre o potencial e a concentração do protão no sistema. A calibração é efectuada em termos de concentração de protões, em vez de actividades, para evitar erros inerentes ao uso da escala de pH.

Os eléctrodos de referência mais utilizados são: o eléctrodo de prata – cloreto de prata e o eléctrodo de calomelanos, tendo sido usado o eléctrodo de prata – cloreto de prata para todas as titulações potenciométricas presentes nesta dissertação.

Assumindo que o eléctrodo de vidro tem uma resposta de acordo com a equação de Nernst, a relação entre o potencial medido e a concentração de protões é:

$$E = E^0 + s \log[H^+] \quad (2.10)$$

Onde E é o potencial medido, E^0 o potencial formal e s o declive de Nernst, $2.303 RT/zF$ (59.16 e 29.58 mV para iões monovalentes e divalentes, respectivamente, a 298K).

O potencial formal inclui diferentes contribuições, tais como o potencial padrão para o eléctrodo interno de Ag/AgCl, o potencial de junção líquida e a assimetria de potencial na membrana de vidro. Inclui também, o termo $s \cdot \log \gamma_H$, que é constante nas condições em que realizamos as medidas, uma vez que a força iónica do meio é constante ao longo das titulações. O potencial padrão é função da composição do meio, como representado na Figura 2.7. Para medidas potenciométricas correctas, deve proceder-se

a várias réplicas a cada força iónica para permitir verificar a estabilidade e boa performance do eléctrodo.⁶¹

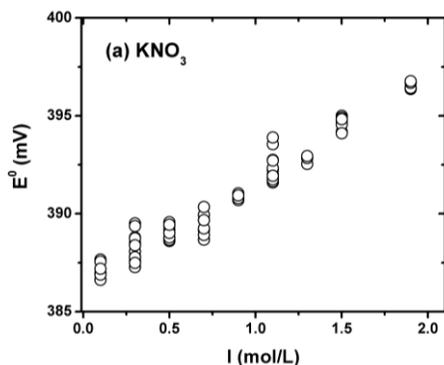


Figura 2.7: Variação do potencial formal do eléctrodo de vidro combinado numa solução aquosa de KNO₃ a 25 °C⁶²

A típica montagem para titulações potenciométricas ácido – base é a representada esquematicamente na Figura 2.8.

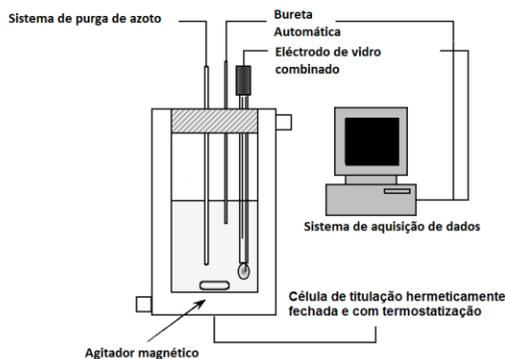


Figura 2.8: Montagem típica para titulações ácido – base

Como representado na Figura, as medidas potenciométricas foram realizadas a uma temperatura constante (25 °C) utilizando um sistema automático para a aquisição de dados composto por: um banho termostático com recirculação (Lauda MGR RMS), uma bureta automática (665 Dosimat – Metrohm – com suporte de agitação

magnética); uma célula de titulação hermeticamente fechada e com termostatização; um potenciómetro micro pH (Crison 2002); um eléctrodo de vidro combinado CGE (Crison); o sistema de purga de azoto e um sistema de aquisição automática de dados (PC-AT486Dx).

2.3.3 Calorimetria de Titulação Isotérmica (ITC)

Calorimetria é a ciência que mede a quantidade de calor. Todas as técnicas calorimétricas são, deste modo, baseadas na medição do calor que pode ser gerado (processo exotérmico), consumido (processo endotérmico) ou simplesmente dissipado por uma amostra. Inicialmente as técnicas eram baseadas em simples medições de temperatura, mais recentemente, devido aos avanços da electrónica, surgiram novos métodos para aquisição de dados. Qualquer processo que resulta no calor que é gerado e trocado com o ambiente é um candidato para um estudo calorimétrico. Desta forma pode verificar-se a vasta gama de aplicações destas técnicas sendo que, hoje em dia, são muitas vezes usadas na indústria farmacêutica, no controle de qualidade em processo industriais e também no estudo de sistemas biológicos⁶³.

Dos diferentes tipos de calorimetria, nesta dissertação apenas é referida a Calorimetria de Titulação Isotérmica (ITC), que é considerado um método muito sensível e eficaz na determinação de quantidades termodinâmicas provenientes de interações inter e intra-moleculares.

A calorimetria isotérmica de titulação é uma técnica analítica que é amplamente usada em áreas de investigação muito diferentes (química e bioquímica⁶⁴, física e biofísica, biotecnologia, biomedicina⁶⁵, farmacologia⁶⁶), assim como nas indústrias de cosméticos, alimentação, processos de controlo, etc⁶⁷.

O experimento típico implica a adição através de pequenas injeções de um titulante a um titulado, numa célula específica, que é monitorizada e comparada com uma célula de referência. Quando acontece esta adição ocorre uma alteração na temperatura da amostra dentro da célula, que permite calcular pela diferença de temperatura entre a célula da amostra e a de referencia a quantidade de energia libertada ou absorvida

durante a reacção. Esta energia é então convertida numa entalpia, baseada no conhecimento do volume da célula e a concentração dos reagentes. O valor obtido inclui, não só os processos de ligação entre as moléculas mas, também, calores associados com reacções com o solvente, reorganização molecular e modificações conformacionais, calores de diluição e quaisquer interferências mecânicas provocadas pela agitação constante da amostra. Assim a preparação da amostra tem de ser realizada de forma muito cuidadosa, para que o contexto da medição reflecta todos os parâmetros termodinâmicos que realmente interessam.

O calor produzido em cada injeção é proporcional à quantidade do complexo formado. Assim, é esperado que ao início da titulação a entalpia seja máxima, ocorrendo uma diminuição da intensidade à medida que a quantidade de macromolécula na célula é consumida pelo titulante, restando menos quantidade para a próxima adição. A alteração do calor durante a titulação dá origem à estequiometria da reacção e à constante de afinidade.

A constante de afinidade, K_a , esta relacionada com a energia de Gibbs (ΔG) e através da entalpia medida, a entropia da reacção pode ser facilmente calculadas usando as aproximações de Van't Hoff.

Se o efeito térmico da interacção for suficientemente grande, a estequiometria, a entalpia de formação e a constante de equilíbrio de formação destes complexos, geralmente denominada de constante de união do complexo, pode ser determinada sem ambiguidade. Deste modo, a energia de Gibbs de formação do complexo pode ser calculada:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{eq} \quad (2.11)$$

e consequentemente também a entropia do processo:

$$\Delta S^0 = \left(\frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T} \right) \quad (2.12)$$

Se este procedimento de titulação calorimétrica for repetido a diferentes temperaturas será possível determinar a variação da capacidade calorífica (ΔC_p). Este parâmetro reveste-se de particular importância pois permite, por exemplo, estimar os efeitos da desidratação de grupos polares e apolares que acompanham a formação do complexo. O êxito desta técnica deve-se principalmente a um conjunto de vários factos relevantes. A maioria das interacções liberta ou absorve energia sob a forma de energia calorífica. Esta energia calorífica é medida directamente a pressão constante, ou seja, pode afirmar-se que a entalpia efectiva da reacção é medida de forma directa. Por outro lado, existe actualmente uma base metodológica e teórica bem estabelecida para analisar dados experimentais, incluindo os de sistemas relativamente complexos, o que proporciona a determinação da estequiometria e dos parâmetros termodinâmicos da reacção em estudo. No entanto, dada a inespecificidade intrínseca na detecção do efeito térmico, e a consequente incapacidade da titulação calorimétrica em detectar a interacção que origina a energia calorífica, é necessário recorrer à ajuda de outras técnicas específicas para interpretar os valores dos parâmetros termodinâmicos em termos moleculares.

Princípios operacionais

A parte instrumental de um ITC funciona segundo o princípio de compensação de poder dinâmico, isto é, mede-se a quantidade de calor ($\mu\text{cal}/\text{sec}$) necessária para manter a diferença de temperatura entre as duas células constante (próxima de zero) num sistema adiabático. Inicialmente o sistema aplica continuamente um determinado fluxo para determinar a linha de base. Cada injeção da seringa provoca uma reacção na célula, estando dependendo da afinidade do ligando e da macromolécula e da concentração em que ambos se encontram. A formação do complexo é acompanhada pela libertação (reacção exotérmica) ou a absorção (reacção endotérmica) de calor que causa uma diferença na temperatura entre as duas células. Então, o sistema eleva ou

diminui o potencial aplicado para compensar essa assimetria de temperatura, depois disto o equilíbrio entre os dois sistemas é restaurado. Um efeito exotérmico ou endotérmico afasta temporariamente a potência de compensação do valor estacionário, produzindo-se um pico característico sobre a linha de base. A integração da área de baixo do pico, assumindo como referência a linha de base, fornece o calor associado a cada injeção. Como o reagente na célula fica saturado, o sinal de calor diminui, até à saturação, onde só se observa o calor devido a fenómenos secundários, como por exemplo o calor de diluição.

Neste tipo de calorímetro observa-se uma configuração diferencial com duas células, em que uma actua como célula de reacção e a outra como referência. Os efeitos térmicos produzidos em cada uma das células são detectados pelos correspondentes sensores ou termopares ligados em oposição. Sendo um calorímetro diferencial, faz um uso passivo da célula de referência. Ambas as células calorimétricas têm a forma de cilindros planos (com elevada relação base/altura do cilindro) sobre cujas faces externas se estendem finas termo-lâminas. A agitação mantém-se durante o processo de injeção, e só ocorre na célula da reacção. Uma das células, a célula de reacção, contém a solução do polímero, enquanto que a outra, célula de referência, contém apenas o tampão, ou simplesmente o mesmo solvente que o utilizado para preparar a amostra. Como a célula de referência não possui sistema de agitação nem injeção simultânea surge a necessidade de se efectuar um ensaio branco para determinar os efeitos térmicos principalmente associados à agitação e as reacções do solvente com a substancia adicionada.

Relativamente ao controlo da temperatura, consegue-se através da circulação de água a partir de um banho termostático interior. Para acentuar o controlo adiabático e eliminar a condensação de vapor de água, tanto mais importante quanto menor a temperatura de trabalho, faz-se vácuo no interior do cilindro.

O sistema de injeção-agitação é uma das partes mais críticas do equipamento. Do seu correcto funcionamento depende a fiabilidade dos volumes de injeção (de 2 a 5 μL num ensaio padrão), da eficácia da homogenização da mistura reaccional e de um baixo nível de ruído compatível com a elevada sensibilidade requerida para detectar os efeitos térmicos, geralmente de apenas algumas dezenas de microjoules. As seringas de

injecção são seringas de precisão em vidro providas com longas agulhas de aço inoxidável que têm no seu extremo uma pequena palheta para agitação.

Detalhes do equipamento

A mistura das soluções é realizada através de titulações de uma determinada solução (seringa) numa célula calorimétrica num sistema semi-adiabático. O volume máximo de 1,4199 ml. A homogeneidade da solução analisada é garantida com a utilização de agitação, numa faixa de 260 a 550 RPM.

As adições de solução na amostra são da ordem de μL , são feitas automaticamente através de uma seringa Hamilton gas-tight (contendo um capilar de aço) conectada a um adicionador (sendo controlado pelo computador, podendo ser alterado durante a experiência).

A temperatura do equipamento pode ser estipulada dentro de uma faixa de 2 °C e os 80 °C, sendo que a temperatura utilizada em todas as experiências foi de 25 °C.

Capítulo 3

3. Resultados e Discussão

O desafio central deste projecto é entender e eliminar a baixa viscosidade e turbidez a baixo pH de HM-PAA em solução aquosa.

Verificou-se que o HM-PAA tem comportamento extremamente dependente do pH; enquanto evidencia características hidrofílicas a pH elevado, mostra fraca interacção com a água a baixo pH. Para entender este fenómeno foram usados diversos polímeros derivados de ácidos poliacrílicos, de modo a esclarecer a influência de modificações da cadeia no comportamento da macromolécula em solução. Particularmente, foram testados polímeros com e sem modificação hidrofóbica, com e sem reticulação. A caracterização reológica destes polímeros em solução tem como objectivo saber de que forma a arquitectura do polímero influencia a sua conformação.

Promoveu-se igualmente um estudo que visava melhorar as características reológicas a baixo pH do HM-PAA, estudo esse que passou por ionizar o polímero através de sais hidrofóbicos e tensioactivos iónicos.

Começou-se por estudar as propriedades do HM-PAA e dos derivados deste polímero (sem reticulação e sem modificação hidrofóbica) em água, fazendo variar o pH. A dependência da conformação destes polímeros com o pH foi depois comparada com outros polímeros: PAA e Carbopol 940. Posteriormente testaram-se sais da série de Hofmeister e tensioactivos iónicos, a pH baixos, no sentido de verificar de que forma estas moléculas têm a capacidade de ionizar o polímero e dessa forma aumentar a transparência e a viscosidade da solução. Por fim, estudou-se o comportamento do HM-PAA com a modificação do solvente, para testar de que forma a turbidez da solução é devida à formação de agregados hidrofóbicos do polímero.

A relação entre o grau de ionização do polímero e a sua viscosidade foi entendida após a realização de estudos potenciométricos que permitiram identificar o pK_a dos polímeros.

Na fase final, decidimos fazer a determinação de parâmetros físico-químicos da ligação de iões a polieletrólitos lineares e homogéneos por calorimetria e potenciometria tendo em conta a contribuição electrostática. O objectivo deste estudo foi avaliar a dependência dos parâmetros termodinâmicos com o grau de ionização. Usamos então duas técnicas, pela potenciometria obtemos a parte a energia livre de Gibbs enquanto que por métodos calorimétricos podemos retirar directamente a entalpia do processo, seguidamente usando equações termodinâmicas podemos calcular a entropia de protonação do processo. Estes estudos foram realizados a diferentes forças iónicas.

3.1. Estudos reológicos de soluções de ácidos poliacrílicos hidrofobicamente modificados

3.1.1 Ionização devido ao pH

Começou-se por estudar o polímero central deste trabalho, o HM-PAA, analisando o seu comportamento reológico e a turbidez das soluções que forma, a diferentes concentrações de protão. Foram efectuados testes às diferentes soluções de polímero em água (2.0 % (p/p)) a diferentes pHs.

O estudo efectuado para o HM-PAA encontra-se representado na Figura 3.1 e Figura 3.2.

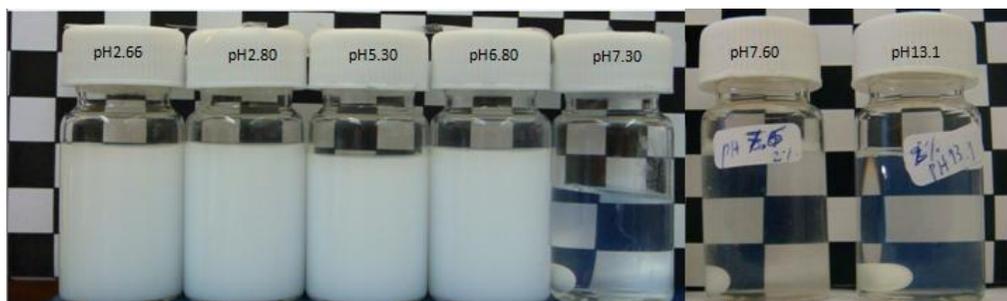


Figura 3.1: Transparência da solução de 2.0% (p/p) de HM-PAA em função do pH a 20 °C

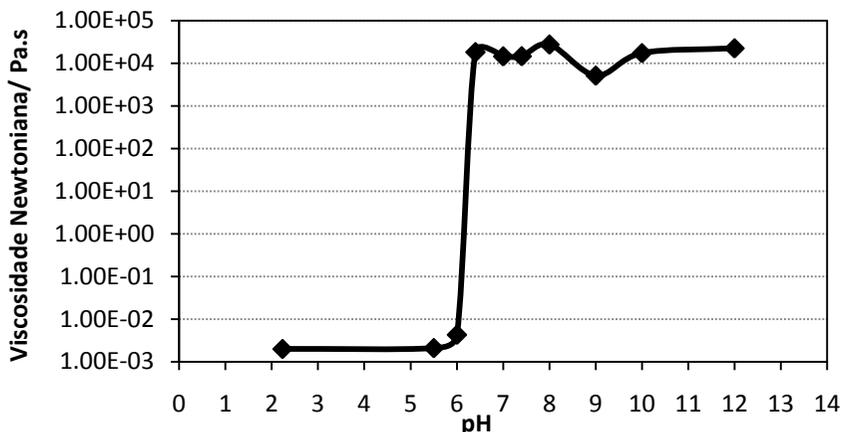


Figura 3.2: Viscosidade de uma solução de 2.0% (p/p) de HM-PAA em função do pH a 20 °C. A linha usada é apenas uma interpolação dos pontos para uma visualização mais fácil.

Pela observação da Figura 3.1 verifica-se que a partir de um certo pH ocorre uma mudança na turbidez da solução. Nota-se que até pH 6.8 a solução é turva e na adição seguinte de base ocorre uma mudança na solução que a torna totalmente transparente a pH 7.3. A viscosidade do polímero é igualmente dependente do pH e mostra esta notável alteração. A pH 6-7 existe um aumento abrupto da viscosidade da solução, mantendo-se esse valor de pH elevado nos restantes valores de pH. A baixo pH a viscosidade mantém-se constante enquanto que para pH superiores as variações de viscosidade são mais evidenciadas.

Para entender melhor a relação entre grau de ionização e viscosidade necessitou-se de elaborar um estudo para identificar o valor de pKa dos derivados do ácido poliacrílico. Todo o estudo encontra-se na secção 3.2. Sabe-se que o número de cargas nos poliácridatos varia fortemente com o pH quando nos encontramos perto do valor de pKa, uma vez que depois de ultrapassar, mesmo em pequenas quantidades, esse valor, em que temos 50 % dos grupos ionizados, passamos a ter praticamente todos os grupos ionizados. O pKa existente na literatura, para um ácido poliacrílico é aproximadamente 4.25⁶⁸, no entanto a alteração mais significativa na viscosidade da solução, acontece por volta de pH 6. Os cálculos do valor de pKa efectuados através de titulações potenciométricas e apresentados na secção 3.2, conferem que o valor de pKa se situa

entre 6 e 7. A este pH o polímero está 50% ionizados. Este pico em termos de viscosidade é reversível e estável devido à forte rede formada entre as cadeias de polímero. A formação da rede é potenciada pelo carácter ligeiramente hidrofóbico do polímero. A pH elevados, o polímero é mais hidrofílico, ocorrendo também a formação de redes, no entanto a componente hidrofóbica a estes pH não é tão elevada.

Esta alteração muito brusca da viscosidade da solução será devida à expansão do polímero motivada pelo efeito das repulsões electrostáticas provocadas pelas cargas que adquiriu por desprotonação dos grupos ácidos, bem como devido ao aumento da pressão osmótica. Esta expansão favorece uma maior proximidade entre as cadeias e possível entrelaçamento, o que conduz à formação de gel. Para além do entrelaçamento, existem associações hidrofóbicas inter-partícula que são reforçadas com a expansão do polímero e favorecem, também elas, a gelificação e aumento da viscosidade. A esta transição está associado um aumento da transparência da solução. Este facto poderá ser entendido se considerarmos que existe pouco contraste óptico entre o interior da micropartículas polimérica expandida e o solvente – água. No caso de o polímero se encontrar compactado, o contraste óptico é muito grande e a solução poderá, caso o polímero tenha tamanho suficientemente grande, tornar-se opaca. Voltaremos a este assunto mais tarde, quando for focado o mecanismo para a turbidez.

Este comportamento extremamente dependente do pH levou-nos a questionar o papel dos grupos hidrofóbicos e de reticulação neste comportamento. O efeito da reticulação e das modificações hidrofóbicas está representado na Figura 3.3 e 3.4.

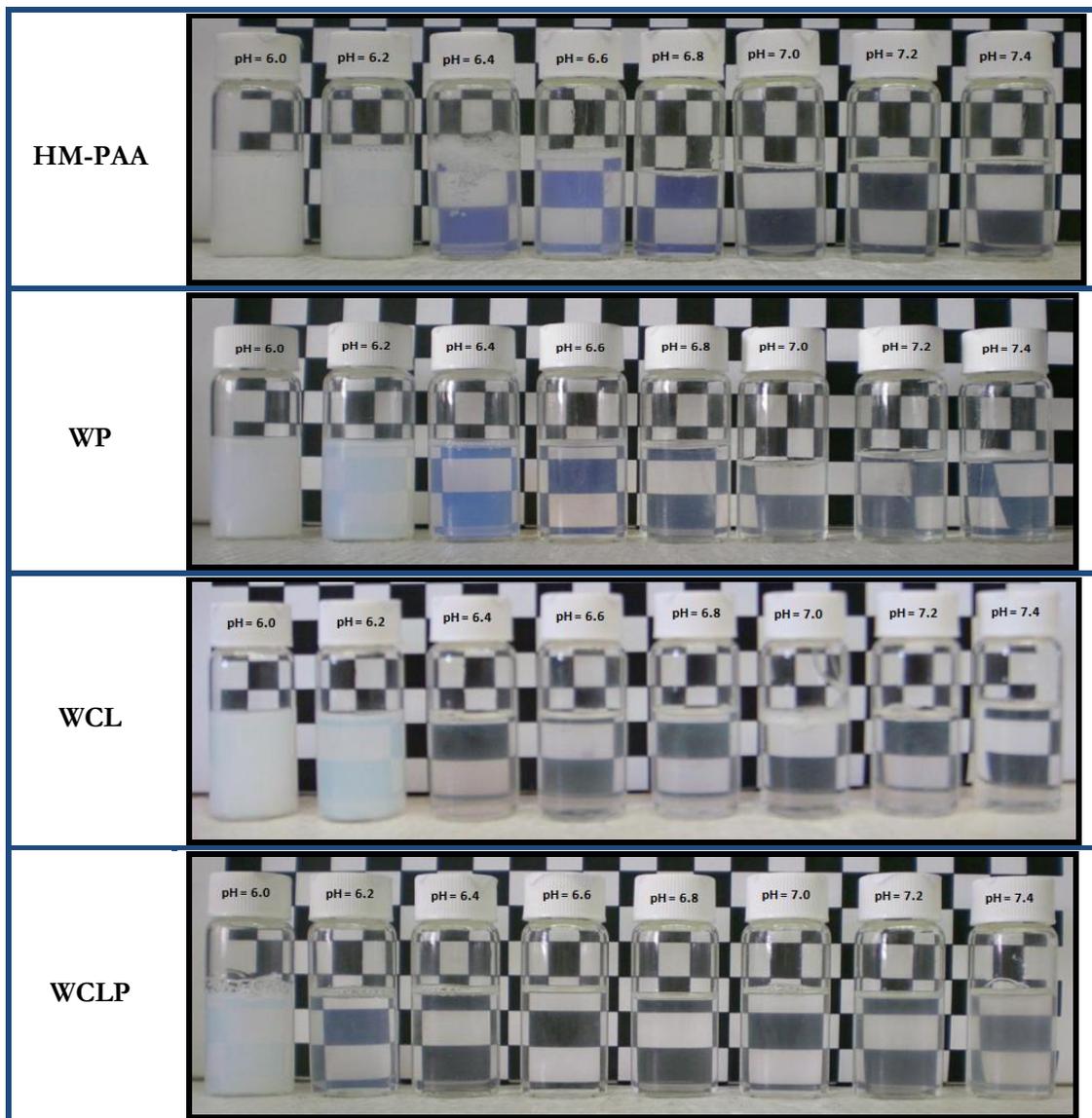


Figura 3.3: Transparência dos diversos polímeros em função do pH. A concentração dos polímeros foi 2.0 %(p/p) e a temperatura de 20°C.

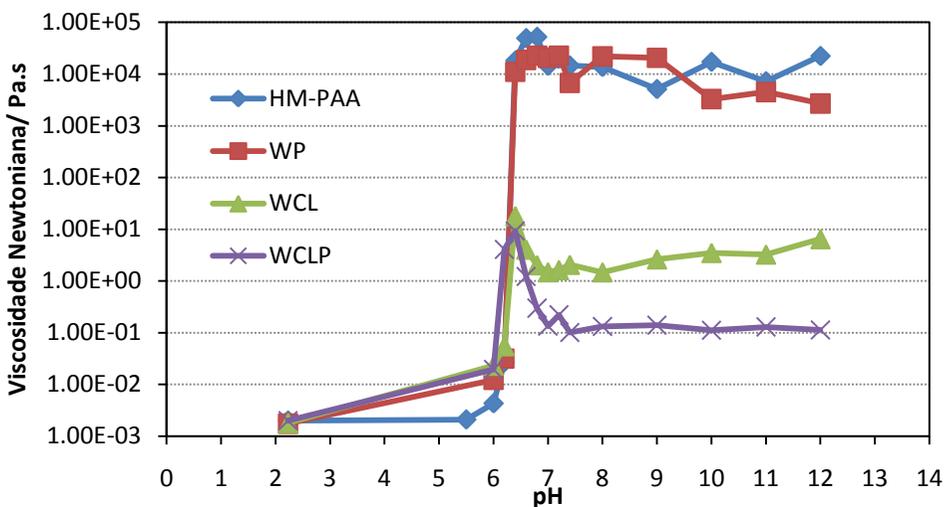


Figura 3.4: Viscosidade dos diversos polímeros em função do pH. A concentração dos polímeros foi 2.0 %(p/p) e a temperatura de 20°C.

Da observação da sequência de imagens apresentada anteriormente pode afirmar-se que a presença de reticulação e modificação hidrofóbica altera a expansão do polímero para pH mais elevados. A solução de HM-PAA adquire transparência numa gama de pH entre 6.4 e 7.0, se compararmos com a solução de WP estes valores passam a ser de 6.4-6.6. No entanto a presença ou ausência de reticulação é onde ocorrem efeitos mais significativos, uma vez que a solução de de polímero linear WCL perde a turbidez no intervalo de pH de 6.2-6.4 e a solução de polímero linear não modificado WCLP no intervalo de pH de 6.0-6.2. Nestes dois casos as soluções perdem a turbidez a pH mais baixo comparativamente com a solução de HM-PAA. Podemos afirmar que a presença de reticulação desempenha um papel mais significativo na expansão do polímero do que a presença de modificação hidrofóbica, contudo os dois factores são responsáveis pela alteração na turbidez das soluções devida à compactação do polímero. A explicação para as observações relatadas pode ser descrita como o facto de a presença de associações hidrofóbicas intrapoliméricas inibir a expansão do polímero, que precisa assim de um reforço de cargas para estabelecer a expansão. Os polímeros lineares resistem muito menos à expansão do que os polímeros reticulados como o HM-PAA, o que resulta numa expansão dos primeiros a pH mais baixo.

As tendências descritas aplicam-se tanto aos resultados de turbidez como também aos resultados reológicos. Os dois conceitos estão irremediavelmente ligados, sendo o mecanismo indissociável. A expansão do polímero promove simultaneamente um aumento de transparência e um aumento de viscosidade.

Analisando agora os efeitos da modificação hidrofóbica e reticulação a pH elevado, comparando por exemplo HM-PAA com WCL, conclui-se que polímeros reticulados dão origem a soluções muito mais viscosas do que as de polímeros lineares com todos os outros parâmetros iguais. Ambos os polímeros WCL e WCLP possuem o salto de pH na mesma região mas a viscosidade adquirida depois é muito inferior, comparada com o HM-PAA (diminuição da viscosidade em 3 ordens de grandeza). Comparando o WP com HM-PAA, embora ambos possuam a mesma ordem de grandeza em termos de viscosidade, o HM-PAA promove fortalecimento da rede em virtude da presença das modificações hidrofóbicas inter-poliméricas. Estes dados levam-nos a concluir que polímeros reticulados conduzem a géis mais viscosos do que polímeros lineares. Existe também um efeito da presença de grupos hidrofóbicos, no sentido de aumentar a viscosidade, contudo em menor grau que o efeito da reticulação. A reticulação funciona como uma oposição à expansão do polímero, no entanto pode conferir uma forte elasticidade às soluções após a expansão, uma vez que o entrelaçamento é mais eficiente. Os polímeros lineares (WP e WCLP) necessitam de uma densidade de carga inferior para expandirem, sendo que a modificação hidrofóbica tem maior relevância nos polímeros lineares, onde estas modificações ficam mais acessíveis para associações intermoleculares.

3.1.2. Estudos reológicos de outros polianiões sensíveis a pH

Os resultados anteriores apontam para uma enorme dependência da viscosidade com o pH. Quão diferente será o comportamento de PAA puros, sem modificações hidrofóbicas? Partindo desta questão decidimos então estudar outros polianiões sensíveis a pH como por exemplo o PAA puro e o Carbopol 940. Começamos por um

ácido poliacrílico puro de peso molecular 450 kDa. A Figura 3.5 representa a variação da viscosidade em função do pH deste polímero.

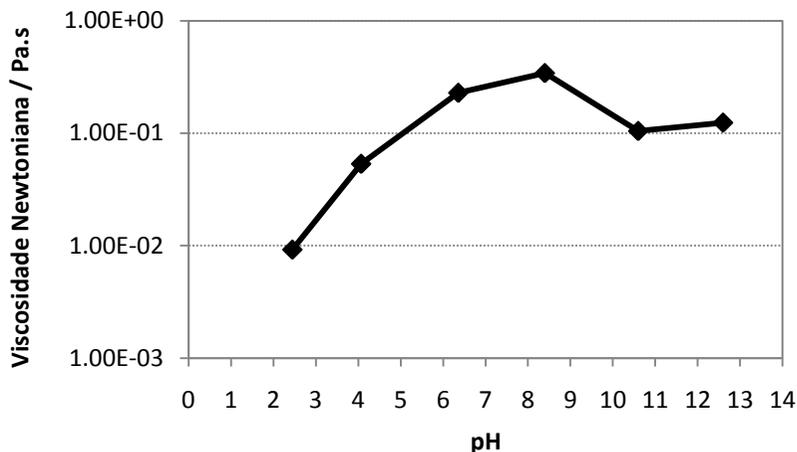


Figura 3.5: Viscosidade de uma solução de 2.0% (p/p) PAA 450 kDa em função do pH, à temperatura de 20°C.

De acordo com o gráfico, o aumento de pH afecta a viscosidade da solução, embora este aumento não seja muito significativo, dado que a solução permanece líquida. Existe um aumento de viscosidade até ao valor de pH=8.5, onde atinge o seu máximo. No entanto, a partir deste valor de pH a viscosidade diminui.

Como se pode verificar, o aumento do pH não provoca um aumento muito acentuado na viscosidade da solução, permanecendo sempre líquida. Existem algumas diferenças entre este PAA e os HM-PAA usados anteriormente, entre as quais o M_w , presença de pequenos grupos hidrofóbicos, presença de longos grupos hidrofóbicos e reticulação. Mas sendo que o M_w está dentro da mesma ordem de grandeza do HM-PAA, uma explicação possível para a inexistência de gelificação é o facto de termos uma cadeia linear não reticulada e sem qualquer grupo hidrofóbico capaz de reforçar uma rede tridimensional. Os valores de viscosidade são semelhantes aos obtidos pelo polímero WCLP, sem reticulação e sem grupos hidrofóbicos.

Neste ponto surgiu-nos outra questão, qual a diferença entre o HM-PAA e o ácido poliacrílico puro e linear? De que forma a diferença estrutural influencia a viscosidade das soluções? Para responder a estas questões fomos comparar o HM-PAA com o

PAA, como exemplificado na Figura 3.6, podemos verificar que apesar do HM-PAA ser um derivado do PAA, o seu comportamento é distinto, uma vez que a alto pH a diferença entre a viscosidade dos dois polímeros é muito notória. Foram apresentados três valores de pH distinto, pH = 1.0 evidencia a total protonação do polímero, pH = 3.0 o pH das soluções-mãe de ambos os polímeros e pH = 12 evidencia total desprotonação do polímero.

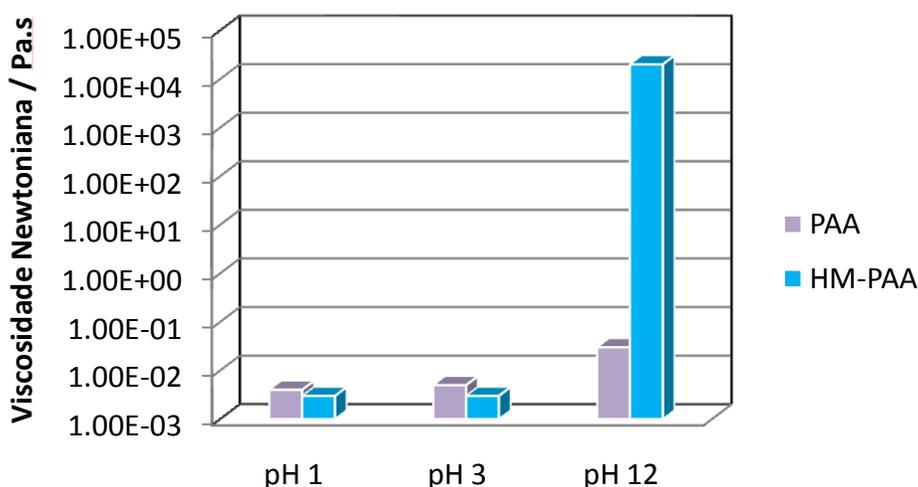


Figura 3.6: Comparação da viscosidade para pH 1,0, 3,0 e 12 de 2.0% (p/p) de PAA e HM-PAA.

Esta diferença é devida às propriedades que o HM-PAA possui e que o diferenciam do PAA. O HM-PAA apresenta reticulação química e associações hidrofóbicas entre as partículas, e são estes dois aspectos que introduzem essencialmente esta variação. As redes que o HM-PAA apresenta são de natureza química, ou seja surgem através de ligações covalentes entre as cadeias do polímero que originam a reticulação, e também de ligações físicas de natureza hidrofóbica, devido à existência de cadeias hidrofóbicas ao longo do polímero.

Depois deste resultado questionámo-nos de que forma o peso molecular do polímero poderia influenciar o seu comportamento reológico. Para responder a essa dúvida decidimos então verificar se o aumento do peso molecular de 450 kDa para 1000 kDa,

alteraria a resposta em termos de viscosidade do polímero. O resultado é ilustrado na Figura 3.7.

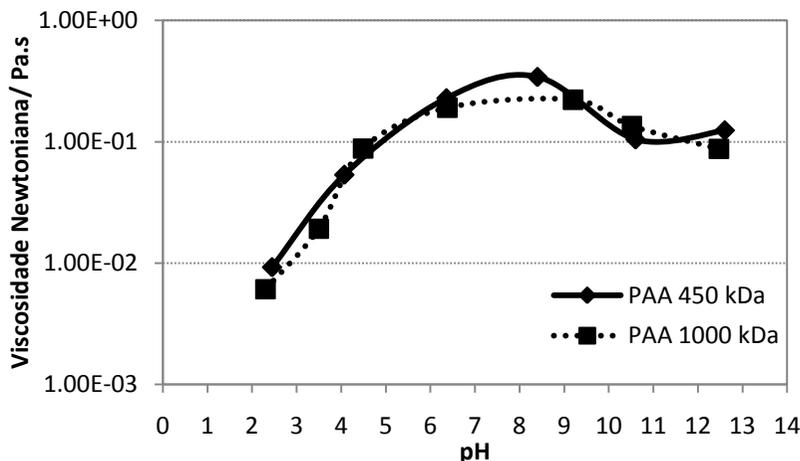


Figura 3.7: Viscosidade de 2.0% (p/p) PAA 1000 kDa e PAA 450 kDa em função do pH à temperatura de 20°C.

Da comparação entre as duas curvas verifica-se que não existe diferenças significativas na viscosidade das soluções com o aumento do peso molecular do polímero.

Depois de efectuados estes estudos verificámos que a existência de reticulação na estrutura do polímero melhora o seu comportamento reológico, porém não foi ainda abordado de que forma o grau de reticulação do polímero influenciava essas mesmas propriedades. Para colmatar esta dúvida decidimos estudar um derivado de um ácido poliacrílico com um grau de reticulação superior ao HM-PAA o Carbopol 940, como se ilustra na Figura seguinte. O Mw de ambos é semelhante e o Carbopol 940 não possui grupos hidrofóbicos.

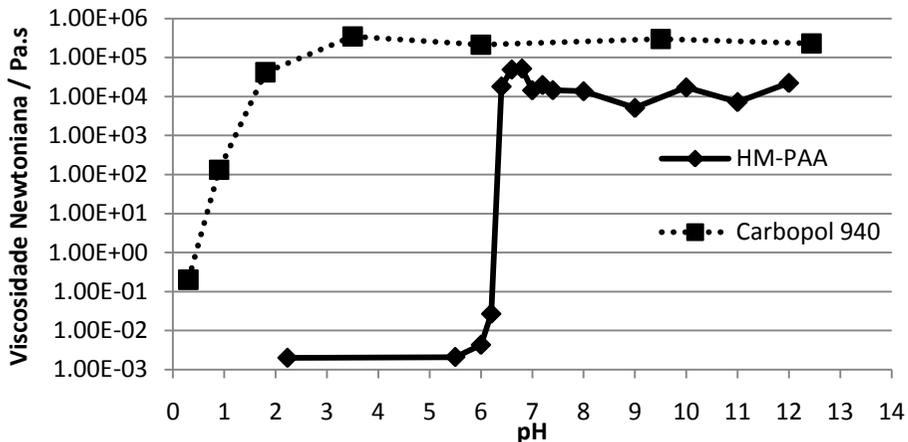


Figura 3.8: Viscosidade de uma solução de 2,0% (p/p) de Carbopol 940 e de uma solução com a mesma concentração de HM-PAA em função do pH, à temperatura de 20°C.

Pela observação do gráfico verificamos que o Carbopol não apresenta uma mudança tão brusca na viscosidade, sendo que a viscosidade aumenta de forma mais constante a cada adição de base. O polímero com maior reticulação, Carbopol, exibe sempre maior viscosidade em solução do que o HM-PAA, fruto de um maior e mais robusto entrelaçamento entre cadeias. O Carbopol adquire também viscosidades mais elevadas a pH inferiores, ou seja, a pH aproximadamente 2.0 a viscosidade do Carbopol é semelhante à adquirida pelo HM-PAA a pH no intervalo 6.0-7.0. Esta diferença poderá ter a ver com diminuição do pKa e consequente ionização a pH mais baixos.

Podemos assim concluir que o grau de reticulação influencia o comportamento reológico de polímero.

3.1.3. Adição de tensoactivos

Sabemos agora que a pH elevado o polímero se encontra na forma expandida, ou seja encontra-se totalmente ionizado. No entanto, a pH baixo o polímero encontra-se compactado e a viscosidade é baixa. Para tentar solucionar este problema – o polímero

não actua como espessante a pH baixo – necessitávamos de ionizar o polímero nesta gama de pH. Foram adicionados à solução polimérica tensoactivos iónicos, descritos na secção 2. Os tensoactivos, devido ao seu carácter anfifílico, associam-se ao polímero e poderão transformá-lo num polieletrólito. Vários estudos apontam para esse mecanismo, como a ionização de polímeros não iónicos derivados da celulose (HPMC, EHEC) com tensoactivos aniónicos^{69,70,71}.

Começámos por adicionar um tensoactivo aniónico, SDS a pH 2.3 e 8.0 a uma solução de 2,0 % (p/p) de HM-PAA como se ilustra no gráfico da Figura 3.9.

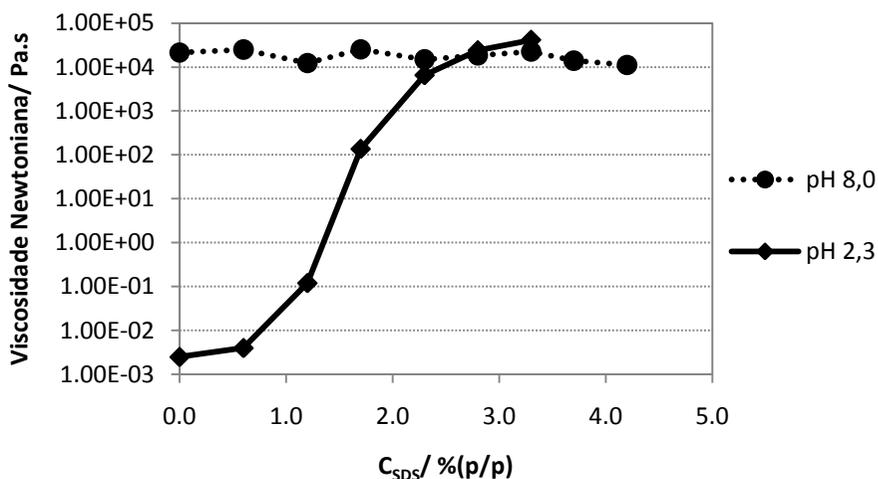


Figura 3.9: Viscosidade de 2.0% HM-PAA a pH 2.3 e pH 8.0 em função da concentração de SDS

Pela análise do gráfico da Figura 3.9, observa-se que o efeito do tensoactivo é enorme quando o polímero não está ionizado (pH 2.3). Ocorre uma mudança brusca na viscosidade da solução a pH 2.3 a partir da concentração de SDS de 0.6%, aumentando cerca de 7 ordens de grandeza a viscosidade. Podemos concluir que a adição de SDS a HM-PAA origina um aumento de viscosidade, passando a ter valores semelhantes aos que a solução adquire a pH elevado. A adição de tensoactivo ao polímero já ionizado e expandido (pH 8.0) não provoca alteração significativa na viscosidade da solução de HM-PAA. A pH baixo o HM-PAA é mais hidrofóbico e associa-se eficientemente ao tensoactivo, que o ioniza e promove a sua expansão. A pH elevado o HM-PAA já é

um polielectrólito e a adição de SDS tem um efeito residual. Neste caso, enquanto que o SDS poderá contribuir para o aumento de viscosidade devido à participação e reforço das associações hidrofóbicas inter-poliméricas, poderá também induzir um efeito de sal, devido aos contraíões presentes, que poderão compactar ligeiramente o HM-PAA e provocar uma diminuição da viscosidade. O resultado é a viscosidade parecer praticamente inalterada com a adição de SDS a pH elevado. Seguidamente testou-se o comportamento dos diversos derivados do HM-PAA com a adição de um tensoactivo iónico (SDS). Os resultados estão expressos na Figura 3.10.

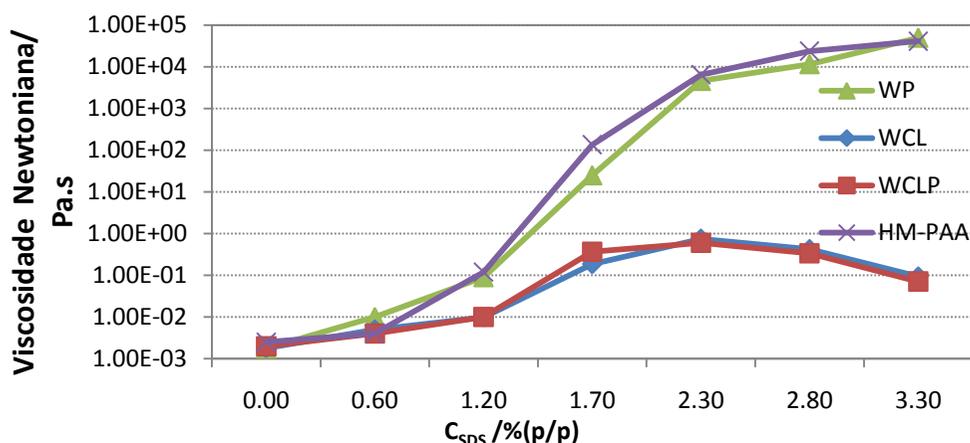


Figura 3.10: Viscosidade de uma solução de 2.0% (p/p) HM-PAA, WCL, WP e WCLP a pH 2.3 em função da concentração de SDS.

A resposta reológica à adição de SDS, por parte do HM-PAA e do WP, é muito semelhante. No entanto, para o caso das restantes modificações, WCL e WCLP, a resposta foi diferente. Neste caso ocorreu um aumento de viscosidade mas o aumento não foi tão acentuado. A adição de tensoactivo dá origem aos mesmos resultados que a ionização por pH, sendo que os polímeros reticulados apresentam viscosidades mais elevadas que os polímeros lineares em ambas as situações. A pH elevado verifica-se uma pequena diminuição da viscosidade das soluções devido ao efeito do sal, últimas adições de tensoactivo actuam como um sal que protege a repulsão electrostática e que leva à compactação do polímero e conseqüente diminuição da viscosidade.

De todos os polímeros, o HM-PAA é aquele em que se obtém uma mudança mais significativa na viscosidade da solução, à concentração de 2.3% prevê-se que o polímero esteja totalmente expandido.

Depois de verificarmos que obtínhamos os mesmos resultados pela ionização por pH e com a adição de um tensoactivo aniónico, SDS, decidiu-se então verificar a influência da carga na eficiência dos tensoactivos como agentes ionizantes do HM-PAA. Para isso adicionamos diferentes tensoactivos. Para além do tensoactivo aniónico já usado, SDS, usou-se um catiónico o DTAB, um tensoactivo anfotérico, a betaina, e um tensoactivo não iónico, o C₁₂E₆.

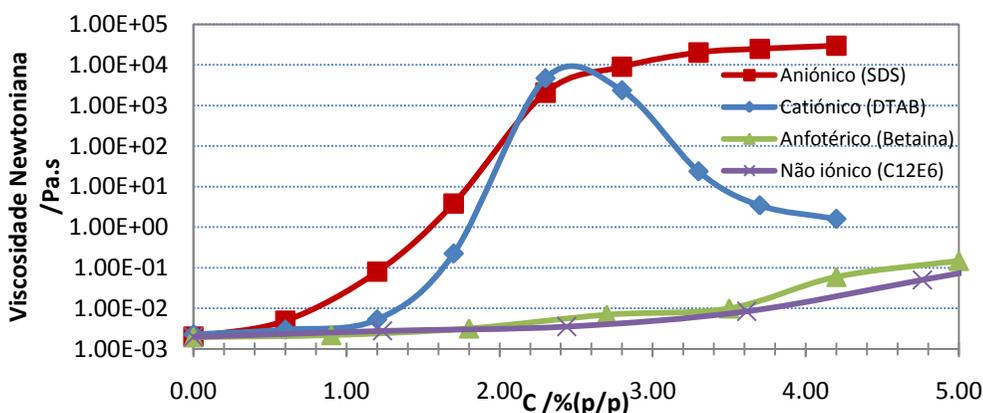


Figura 3.11: Gráfico relativo à viscosidade de uma solução de 2.0% (p/p) HM-PAA a pH 2.3 em função da adição de diferentes tensoactivos.

A carga do tensoactivo é um factor importante na densidade de carga do polímero, pela observação da Figura 3.11, nota-se um aumento mais significativo da viscosidade com adição de tensoactivos aniónicos. Este aumento ocorre uma vez que o HM-PAA é ligeiramente aniónico naquele pH e por isso um tensoactivo aniónico, como o SDS, vai aumentar a densidade de carga. No caso de tensoactivos catiónicos, como o DTAB, no início o aumento de viscosidade não é muito significativo, porque inicialmente o tensoactivo precisa de compactar o excesso de cargas negativas do polímero e só depois iniciar o processo de ionização. É visível um máximo na viscosidade a partir de certos valores de concentração de tensoactivo. Este máximo é compreendido como a

estequiometria do número de micelas por grupo hidrofóbico que mais reforça a rede. Acima desse valor, passa a haver um excesso de micelas até ao limite de 1 micela por grupo hidrofóbico, onde os grupos hidrofóbicos são desactivados pelo revestimento hidrofílico que passam a ter. Este mecanismo é defendido na literatura⁷². Para os tensoactivos anfotérico e não iónico o aumento da viscosidade não é muito significativo, uma vez que não potenciam a ionização do polímero.

Para tensoactivos com a mesma carga, qual será o papel da sua hidrofobicidade na capacidade de induzir cargas no polímero? Fomos investigar vários tensoactivos, alterando o comprimento da cauda e cadeia, de modo a fazer variações no balanço hidrofílico-lipofílico (HLB). Na Figura 3.12, mostra-se a influência da cabeça polar do tensoactivo na expansão do polímero, através da adição de diferentes tensoactivos com grupos hidrofílicos diferentes.

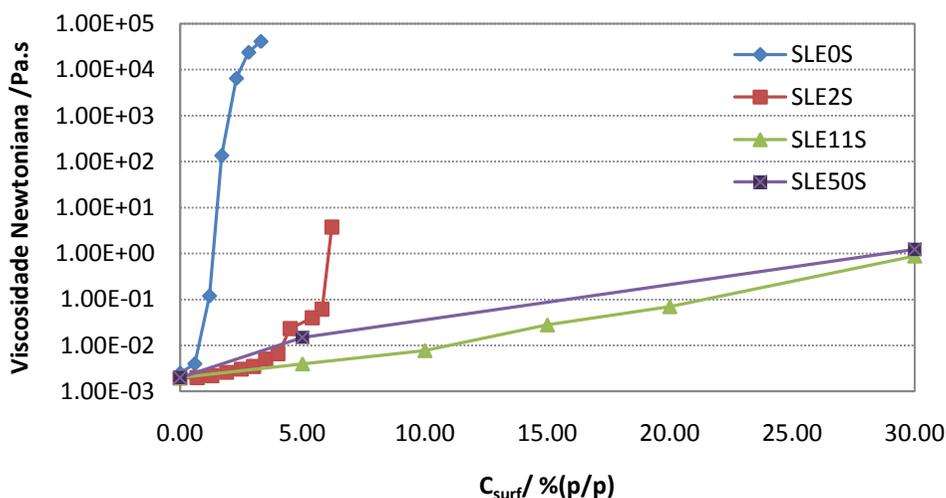


Figura 3.12: Gráfico da viscosidade de uma solução de 2.0% (p/p) de HM-PAA a pH 2.3 em função da concentração de tensoactivos com cabeças hidrofílicas diferentes.

Todos os tensoactivos têm a mesma cauda hidrofóbica (C_{12}), enquanto que a cabeça hidrofílica aniónica varia, desde SLE₀S (sem grupos éter), até SLE₅₀S (com 50 grupos oxietileno). Se compararmos o SLE₂S e SLE₁₁S, (2 e 11 grupos oxietileno, respectivamente), o lauril éter sulfato de sódio com 2 grupos oxietileno potencia viscosidades mais elevadas. Da observação da Figura podemos verificar que o aumento

do tamanho da cabeça do tensoactivo origina uma diminuição da eficácia. Assim, um tensoactivo mais hidrofílico tem menor afinidade para com o polímero e, dessa forma, a ionização é menor e a viscosidade não aumenta substancialmente. A hidrofobicidade do tensoactivo é um factor muito importante para os resultados que se pretendem, o aumento da hidrofobicidade aumenta a afinidade do tensoactivo para com o polímero e origina a adsorção do primeiro ao longo da cadeia do polímero, o que causa a ionização e expansão, o que promove aumento de viscosidade e diminuição da turbidez.

Seguidamente realizámos o mesmo tipo de estudo para saber a influência do tamanho cauda do tensoactivo. Desta forma iremos conseguir saber igualmente o efeito da hidrofobicidade do tensoactivo, embora esse efeito seja agora causado pela variação da cauda hidrofóbica. Para tal usámos três tensoactivos com a mesma cabeça mas com caudas com diferente número de carbonos.

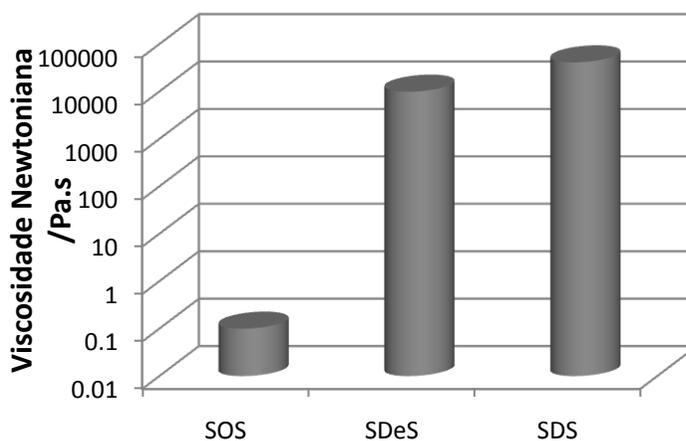


Figura 3.13: Viscosidade de uma solução de 2.0% (p/p) de HM-PAA com adição de 3.3 % (p/p) de tensoactivos com diferentes tamanhos de cauda a pH 2.3.

Da observação da Figura 3.13 podemos afirmar que passando de uma cadeia com 8 carbonos (SOS) para uma com 10 carbonos, ocorre um aumento de viscosidade de 4 ordens de grandeza. Quando passamos de um tensoactivo com 10 carbonos (SDeS)

para um com 12 carbonos (SDS), o efeito é o mesmo, embora não tão acentuado. Pode concluir-se que com o aumento da cadeia carbonada da cauda do tensioactivo ocorre um aumento da viscosidade. Contudo isso deixa de ser válido a partir da cadeia com 14 carbonos, uma vez que é necessário ter em conta o *Krafft point* dos tensioactivos, ou seja, a solubilidade do tensioactivo; por exemplo, STS (insolúvel em água a 20°C) é mais hidrofóbico que SDS mas os resultados (não apresentados) apontam para que SDS seja mais eficiente na ionização do polímero. Com este estudo verificamos que quanto mais hidrofóbicos forem os tensioactivos melhores são os resultados obtidos, no entanto quando mais hidrofóbicos forem também maior é o *Krafft point* e se a temperatura usada for abaixo deste ponto verifica-se a precipitação do tensioactivo e a ionização do polímero é eliminada.

3.1.4. Estudo de outros sistemas de polianiões com adição de tensioactivos

Sabemos que os tensioactivos originam viscosidades semelhantes às adquiridas pelo HM-PAA pela ionização do pH. Porém, será que o mesmo acontece com ácidos poliacrílicos puros? Foi com esta questão que partimos para a realização do estudo da adição de um tensioactivo aniónico (SDS) a polianiões tais como o PAA e o Carbopol. Começámos pela adição de SDS a uma solução de 2.0% (p/p) de PAA 450 kDa, como representado na Figura 3.14.

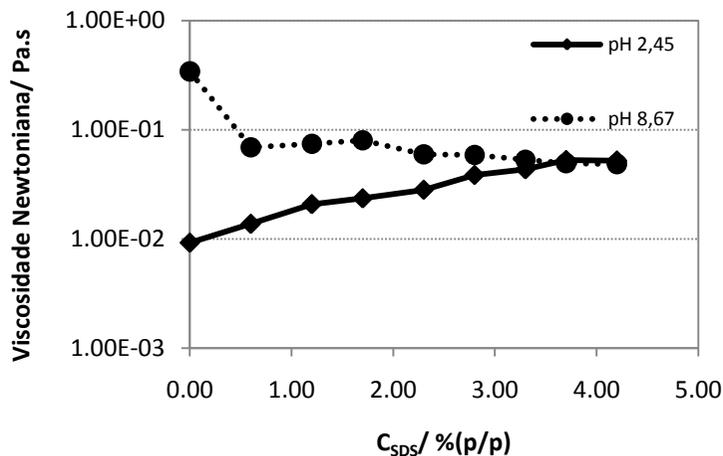


Figura 3.14: Viscosidade de uma solução de 2.0%(p/p) PAA 450 kDa a pH 2,45 e pH 8.67 em função da concentração de SDS.

Como pode observar-se, a pH 2.45 observa-se um aumento da viscosidade com a adição de SDS à solução de PAA 450 kDa resultando num valor de viscosidade na mesma ordem de grandeza obtido a pH elevado. O comportamento é muito semelhante ao observado na ionização por pH. A pH 8.67 nota-se uma pequena diminuição da viscosidade da adição, sendo que, como a este pH a cadeia do polímero se encontra totalmente expandida, o aumento da concentração do tensoactivo em solução provoca um efeito de sal que elimina a repulsão electrostática e compacta o polímero.

Foi efectuado o mesmo estudo para o Carbopol 940, ilustrado na Figura 3.15. A viscosidade adquirida com a adição de SDS é semelhante à que o polímero possui a pH alto, ou seja um incremento de uma ordem de grandeza.. Este resultado deve-se ao facto de os tensoactivos iónicos poderem carregar o polímero, que tem menor densidade de carga a pH baixo.

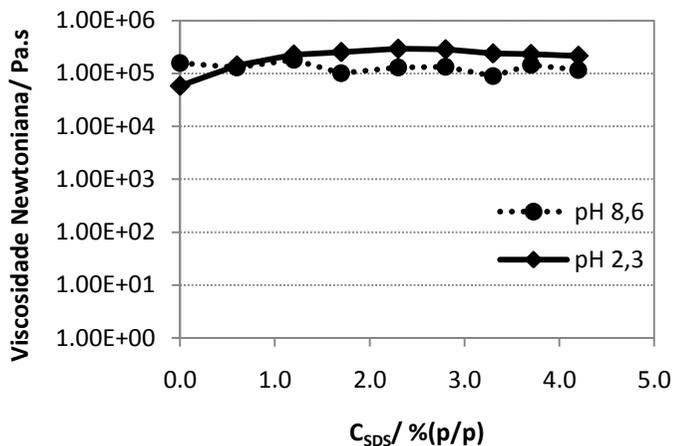


Figura 3.15: Viscosidade de uma solução de 2.0% (p/p) de Carpopol 940 a pH 2.3 e pH 8.6 em função da concentração de SDS

No fim deste estudo concluímos que a ionização do HM-PAA pode ser efectuada por dois mecanismos distintos: adição de tensioactivos e ionização por alteração do pH da solução. Na adição de tensioactivos às soluções poliméricas de HM-PAA a baixo pH, foi provado que os tensioactivos aniónicos são mais eficientes e que quanto maior a hidrofobicidade do tensioactivo maior a interacção com o polímero, maior expansão do polímero e conseqüente maiores valores de viscosidade da solução.

3.1.5. Adição de sais

O comportamento do polímero HM-PAA é fortemente alterado com a presença de sais. A adição de íons monovalentes, como NaCl, ou divalentes, como por exemplo Mg₂Cl, promovem a precipitação do polímero. Este comportamento é semelhante ao originado quando o pH se aproxima de 0. A Figura 3.16 mostra a adição de NaCl.



Figura 3.16: Efeito da adição de NaCl na transparência de uma solução de HM-PAA a pH=2,3. Com a adição de sal ocorre a formação de um precipitado como é evidenciado na Figura.

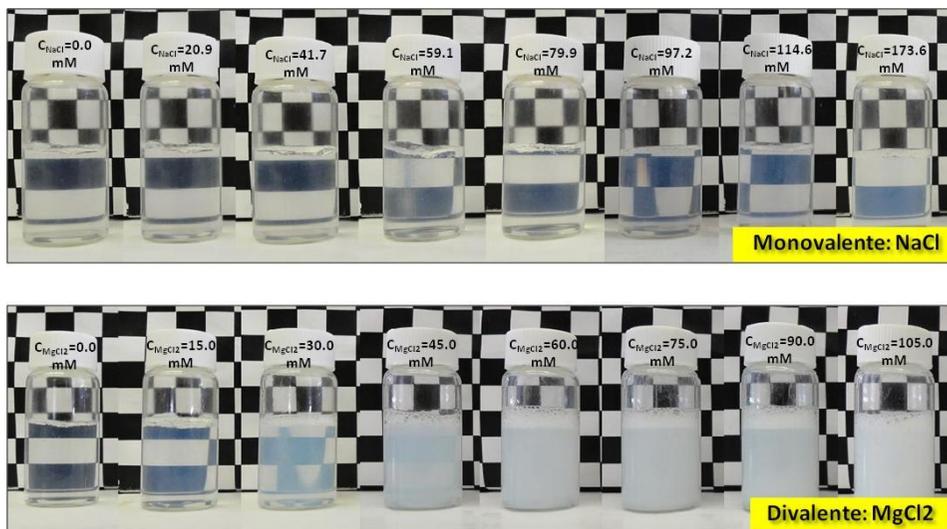


Figura 3.17: Efeito da adição de sal na transparência de uma solução de 2.0 %(p/p) de HM-PAA a pH 2.3. O aumento da concentração sal na solução de polímero origina turbidez de solução.

A pH elevado o efeito é também notório, especialmente com sal divalente. A turbidez aumenta com a adição de sal divalente, levando à precipitação quando a concentrações suficientemente elevadas. Com sal monovalente o aumento da turbidez é mais ligeiro. Podemos concluir que o polímero é intrinsecamente insolúvel em água quando está no seu estado totalmente protonado. O polímero necessita de cargas para se tornar solúvel. Este é um exemplo típico de salting-out, ao adicionarmos uma pequena quantidade de sal à solução ocorre a formação de um precipitado. A pH = 9 o polímero está totalmente carregado ($pK_a \approx 6.4$) e é necessário muito maior quantidade de sal para promover salting-out.

O efeito de sal é também visível na viscosidade da solução polimérica. A pH 2.3 não foi possível verificar este efeito uma vez que existia uma separação de fase. No entanto, a pH = 9.0, pode observar-se uma diminuição da viscosidade que acompanha a diminuição de transparência, como representado na Figura 3.18. A viscosidade diminui com o aumento da concentração de sais, sendo muito mais pronunciada no caso do $MgCl_2$. Pode-se concluir que a viscosidade diminui com adição de sal devido ao espalhamento electrostático promovido pelo sal. O polímero vai-se transformando gradualmente num polímero não iónico. O efeito é muito superior com sais divalentes.

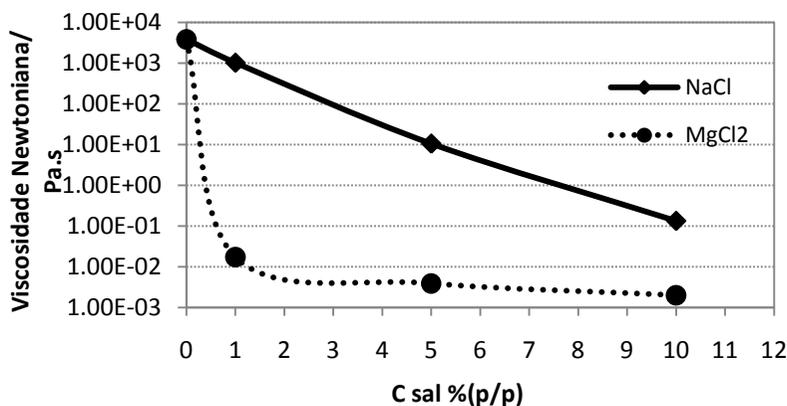


Figura 3.18: Viscosidade do TTA a pH 9.0 em função da adição de NaCl e $MgCl_2$

A adição de sais reduz, assim, a repulsão electrostática entre as cargas existentes no polímero, limitando a expansão da macromolécula e, por isso, a viscosidade e a

transparência diminuem. Contudo, existem sais hidrofóbicos que tendo pouca afinidade para com a água, deverão associar-se ao polímero. Este facto poderá permitir a ionização do HM-PAA a pH baixos através da adição deste tipo de sal. Os sais hidrofóbicos da serie de Hofmeister surgem na literatura como iões que tem a capacidade de aumentar a solubilidade das proteínas e também de polímeros (efeito salting-in). Da serie completa os que se esperam que tenham maior eficácia nas soluções de HM-PAA a pH 2.3 são o SCN^- e I^- .

Os resultados da adição destes sais hidrofóbicos ao HM-PAA encontram-se ilustrados na Figura seguinte.



Figura 3.19: Adições sucessivas de NH_4SCN e KSCN a uma solução de 2.0 % (p/p) de HM-PAA a pH 2.3. A adição dos sais não altera a turbidez das soluções e com o aumento da concentração de sal ocorre a formação de precipitado.



Figura 3.20: Adições sucessivas de NaSCN e Zn(CH₃COO)₂ a uma solução de 2.0% (p/p) de HM-PAA a pH 2.3. A adição dos sais não altera a turbidez das soluções e com o aumento da concentração de sal ocorre a formação de precipitado.

Como é possível observar nas Figuras 3.19 e 3.20, em nenhum dos sais adicionados ocorreu o efeito esperado de salting-in. A solução depois da adição do sal mantém-se turva e com baixa viscosidade. Quando a quantidade de sal é elevada na solução ocorre a formação de um precipitado. Este fenómeno é comum mesmo para sais que promovem salting-in, quando a concentração do sal se torna demasiado elevada.

O salting-in é comprovado pelos estudos reológicos, onde se verifica que a adição de sais hidrofóbicos ao HM-PAA a pH baixo promove um ligeiro aumento na viscosidade (Figura 3.21). Contudo, este aumento não é significativo para os objectivos do produto.

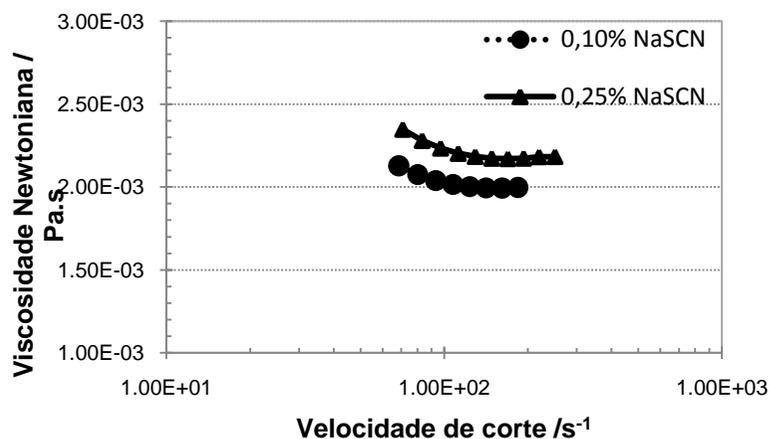


Figura 3.21: Alteração da viscosidade da solução com adição de NaSCN a 2.0% (p/p) de HM-PAA a pH 2.3 e temperatura de 20°C.

3.1.6. Efeito da polaridade do solvente

Apontámos já algumas sugestões para se obterem viscosidades elevadas a pH baixos. No entanto há ainda uma questão que não foi solucionada: a turbidez a baixo pH.

Porque é que o polímero expandido dispersa menos a luz que o polímero compactado? Para entendermos melhor este fenómeno alterámos a polaridade do meio. Desta forma, alterámos o solvente das soluções para verificar se existia ou não algum efeito na viscosidade e transparência do polímero com a adição de solventes com polaridades diferentes, no sentido de averiguar se a turbidez ocorre devido à formação de agregados hidrofóbicos no polímero. Caso a turbidez se trate de agregação polimérica, ela irá desaparecer com a desagregação. Essa desagregação pode ser induzida com um solvente que tenha uma polaridade semelhante ao polímero protonado.

Decidiu-se então preparar as soluções de polímero em diferentes solventes orgânicos, como polaridades distintas. Para verificar-mos a influência da polaridade do solvente em vez de usarmos água na dissolução do polímero usamos solventes orgânicos. O resultado é apresentado nas Figuras 3.22 e 3.23.



Figura 3.22: Turbidez de soluções de 2.0% (p/p) de HM-PAA em diferentes solventes.

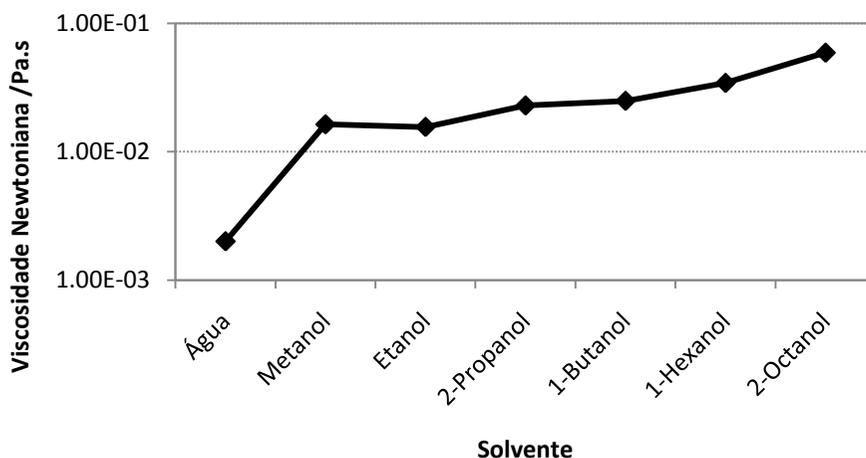


Figura 3.23: Viscosidade das soluções de 2.0 % (p/p) de HM-PAA com diferentes solventes.

Observa-se que com a diminuição da polaridade do solvente, desde a água até ao 2-octanol, ocorre um aumento da transparência das soluções. Este resultado suporta a teoria da agregação polimérica a baixo pH. A agregação polimérica é devido a que as interações polímero-polímero são mais favoráveis que as polímero-água. O polímero é ligeiramente hidrofóbico e dessa forma interage fundamentalmente com ele próprio e com os outros polímeros na solução. A agregação promove entidades de tamanho considerável que dispersam a luz, produzindo um efeito túrbido. Ao aumentar a afinidade do polímero para com o solvente, mudando a água para solventes mais apolares, o polímero vai interagir com o solvente e a agregação deixa de ser favorável,

obtendo-se soluções transparentes. O aumento da viscosidade referido na Figura 3.23 espelha o ligeiro aumento de tamanho (ou descompactação) do polímero, motivado pela maior afinidade deste para com o solvente. O aumento de viscosidade não é, contudo, suficiente para obter um gel. Para isso é necessário haver ionização do HM-PAA.

Pode concluir-se que a o fenómeno da turbidez verificada a pH baixo é devido a agregação polimérica.

3.2 Estudos potenciométricos de polianiões

Para uma melhor compreensão dos resultados obtidos por reologia decidimos verificar a relação entre o grau de ionização e a viscosidade. Nesta altura sabíamos que em termos reológicos existia uma mudança repentina na viscosidade da solução em torno do pH 6-7, no entanto não tínhamos estudos potenciométricos que confirmassem que essa mudança era devida a um aumento de cargas em solução. Para entender este tipo de mudança fomos realizar estudos com o intuito de identificar o valor de pKa de derivados do ácido poliacrílico. Nesta secção encontram-se descritos todos os cálculos usados na construção dos resultados. Para maior compreensão e simplicidade, apresenta-se apenas um exemplo de cada procedimento.

3.2.1 Aferição da base

Para a aferição usou-se como padrão primário o KHP, uma vez que possui características que o adequam ao uso neste tipo de sistemas. Para estimar a concentração da base, usámos dois modelos: o ajuste do máximo da primeira derivada de pH vs Vb e a modelação da curva com uma função sigmoideal. Os gráficos são representados seguidamente:

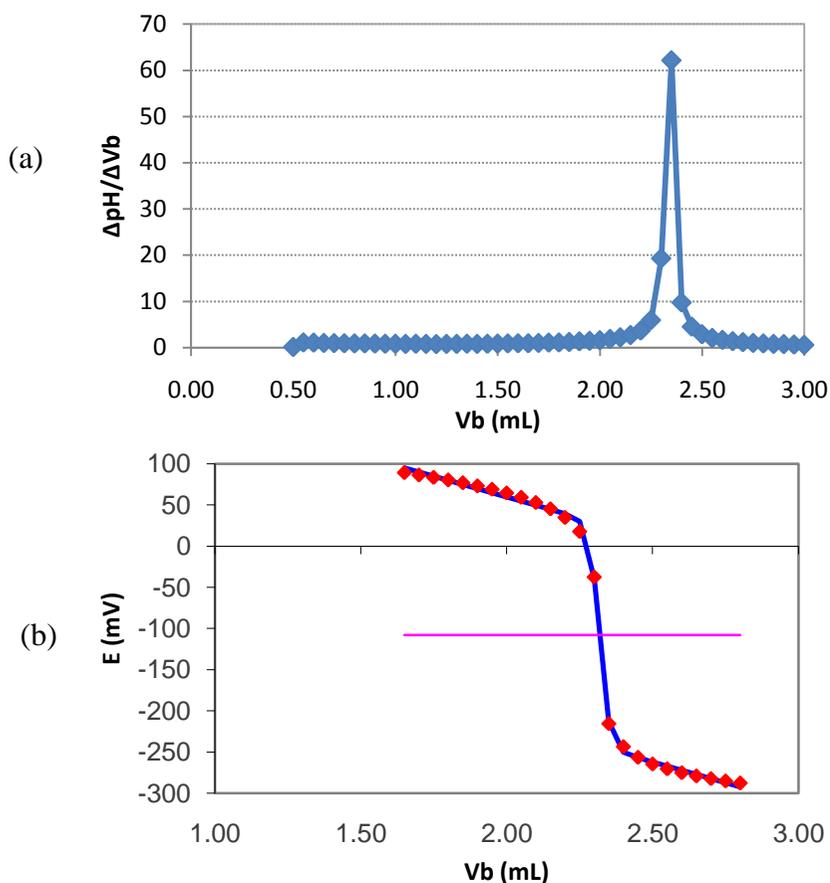


Figura 3.23: Modelos para estimar o volume de equivalência: método da derivada do pH vs V_b (a); modelação da curva com uma função sigmoidal (b).

Comparando os valores obtidos por ambos os modelos temos que, para o caso do método da derivada do pH vs V_b , o volume de equivalência é 2.35 mL enquanto que, para o caso da modelação da curva com uma função sigmoidal, o volume equivalência estimado é de 2.32 mL. Os valores obtidos não são muito discrepantes, no entanto é mais fiável o método da modelação da curva, uma vez que a função se ajusta melhor à curva de titulação. Desta forma, em todos os cálculos efectuados nesta secção do projecto, o cálculo do volume de equivalência foi sempre efectuado por este método. As curvas relativas à aferição da base (NaOH 0.5 M) encontram-se representadas na Figura 3.24.

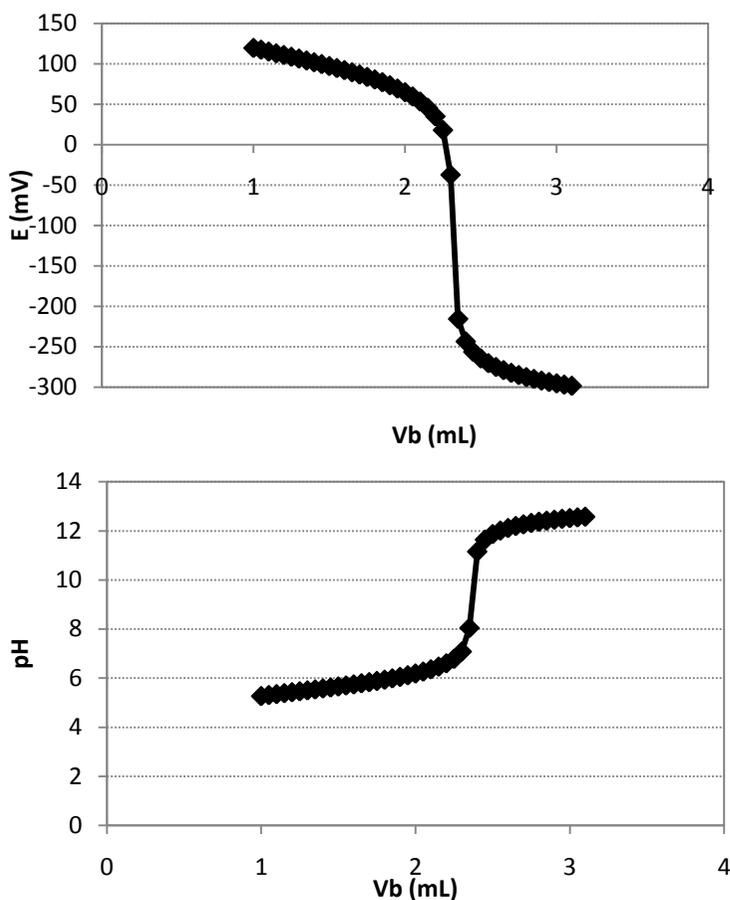


Figura 3.24: Representação do potencial em função do volume de base e pH em função do volume de base.

A primeira curva corresponde à aferição do titulante (NaOH) com o uso de um padrão primário o hidrogenoftalato de potássio (KHP), ou seja, ao registo do potencial em função do volume de base (V_b), enquanto a segunda curva representa o pH em função do volume de titulante gasto. Depois de termos o volume de equivalência e sabendo a massa adicionada do padrão primário, pressupondo que no ponto de equivalência o número de moles de base é igual ao número de moles de KHP, podemos calcular facilmente a concentração do titulante tendo em conta a equação:

$$C_b = \frac{m_{KHP}}{M_{KHP} \times V_{eq}} \quad (3.1)$$

Desta forma a concentração obtida é igual a 0.486 M. Para todas as experiências foi realizada uma aferição de base antes de se iniciarem as medidas, e a concentração usada nos cálculos posteriores é sempre a concentração proveniente dessa aferição, para se evitarem erros nas medidas seguintes.

3.2.2 Calibração do sensor

Para a calibração do sensor, foram usados os seguintes tampões NBS: KHP, $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$, $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$, com os respectivos pH de 4.005, 6.865 e 10.012 a 25°C.

A calibração foi efectuada medindo o potencial das soluções de tampões ao longo do tempo, como representado na Figura 3.25.

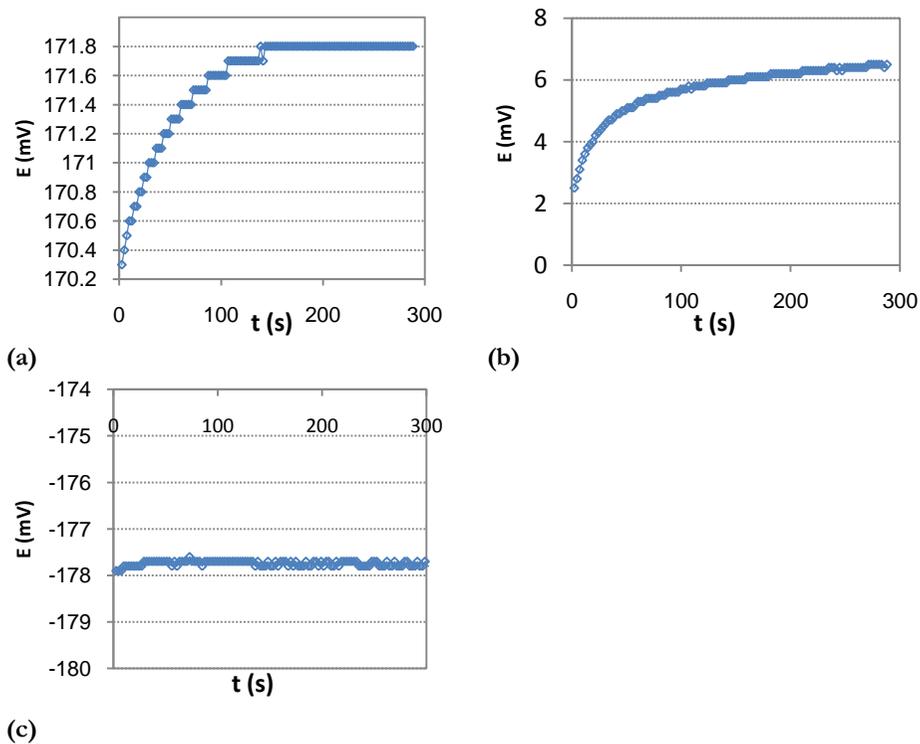


Figura 3.25: Curvas de potencial em função do tempo dos três tampões: (a) KHP, pH 4.005; (b) $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ pH 6.865; (c) $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ pH 10.012

Partindo do princípio que ao fim de 300 s o potencial está constante, substitui-se na equação (2.10 – Capítulo 2) de onde se obtém o valor da força electromotriz padrão (E^0) e do declive de Nernst (S). Estes valores são depois usados nas modelações das curvas de titulação.

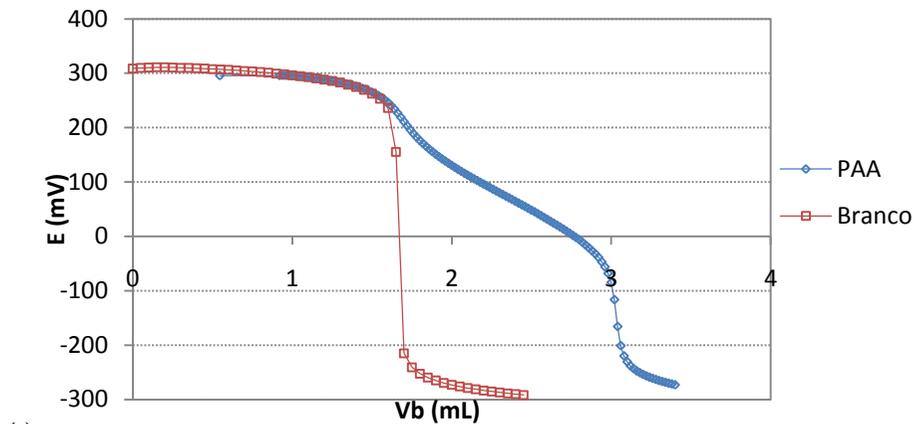
3.2.3 Titulações potenciométricas de polímeros

Nesta secção iremos estudar o comportamento ácido – base de do polímero HM-PAA, bem como alargar o estudo a outros polímeros à base de ácidos carboxílicos, como o Carbopol, CMC, HM-CMC e o próprio PAA. Iremos começar com o polímero de menor complexidade, o ácido poliacrílico, e seguidamente aumentar o grau de complexidade dos polímeros. Este estudo foi efectuado a três forças iónicas de nitrato de potássio (KNO_3), 0.04 M, 0.1 M e 0.5 M.

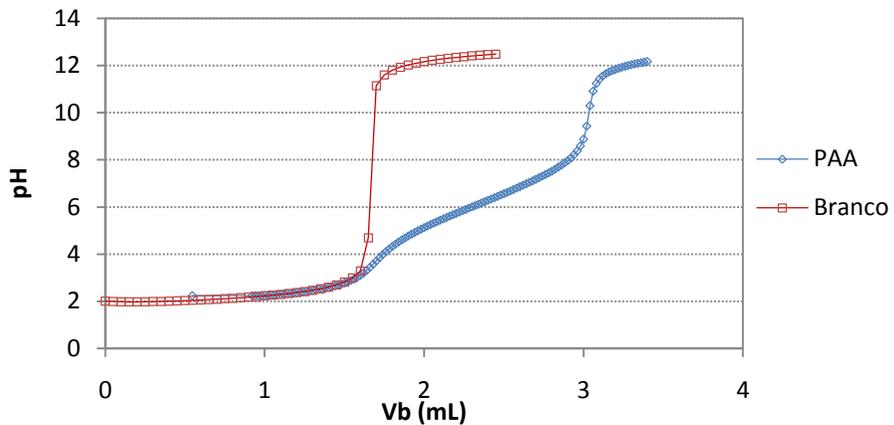
Ácido poliacrílico (1000 KDa)

O comportamento ácido base esperado será semelhante ao ácido acético comercial, que possui um pK_a aproximadamente de 4.75.

Na Figura 3.26 encontram-se representadas as curvas de titulação para o PAA 1000 para força iónica igual a 0.04 M.



(a)



(b)

Figura 3.26: Curvas de titulação de 0.2% (v/v) de PAA 1000; (a) potencial em função do volume de base (NaOH); (b) pH em função do volume de base (NaOH) – $I=0.04$ M.

Para todas as titulações foi realizado um ensaio em branco, uma titulação potenciométrica de um ácido forte (ácido nítrico) base forte (hidróxido de sódio). Este ensaio servia também como um diagnóstico do sistema. Pela observação da Figura 3.26, pode verificar-se a existência de duas zonas onde se verifica capacidade tamponizante por parte do polímero, comportando-se como uma espécie diprótica com dois equilíbrios bem distintos. Espera-se a existência de um comportamento de ácido forte por volta de pH 4, a que corresponde a existência do grupo carboxílico.

Seguidamente, fomos estudar a existência de constantes de ionização com o auxílio do modelo da capacidade tamponizante, como se exemplifica seguidamente na Figura 3.27.

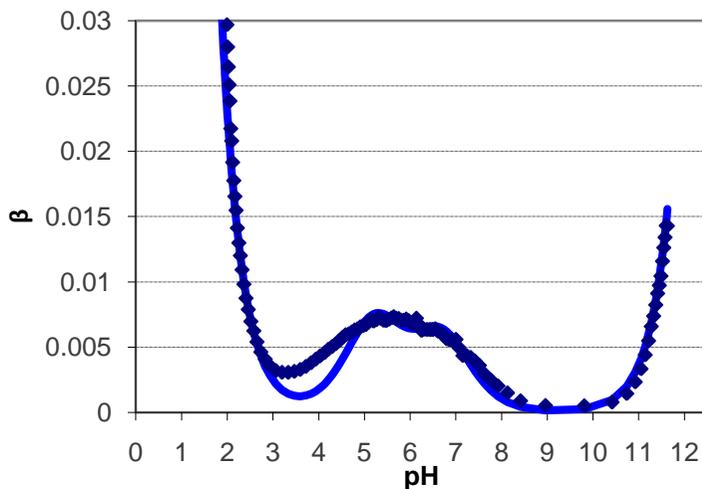


Figura 3.27: Estimativa das constantes de ionização através da curva da capacidade tamponizante para o modelo de duas constantes no caso de 0.2 % (v/v) de PAA 1000. Os pontos correspondem aos dados experimentais e a linha ao modelo teórico.

Pela modelação da curva através da capacidade tamponizante testámos três modelos distintos, nos quais calculados os respectivas constantes de ionização (pK_{a_i}) e as concentrações (pC_{a_i}). Calculámos também os parâmetros derivados da modelação à curva como a soma dos miliequivalentes das respectivas constantes (meq_{tot}), a soma de quadrados dos resíduos (SS), o número de replicas (N) e o número de graus de liberdade (ndf), como se representa na Tabela 3.1. Seguidamente realizámos o teste de Mandel e posterior cálculo do valor de prova (pHO). Podemos afirmar que o modelo que melhor se adequa é o modelo com duas constantes como se demonstra na Tabela 3.2.

Tabela 3.1: Resultados obtidos pelos três modelos da capacidade tamponizante.

	buf1	buf2	buf3
pKa1	5.68	4.96	4.36
pKa2		6.56	5.60
pKa3			6.91
pKa4			
pCa1	1.74	1.88	2.10
pCa2		1.90	1.95
pCa3			2.03
pCa4			
meq_tot	0.0182	0.0257	0.0283
SS	40317	37260	36525
N	104	104	104
ndf	102	100	98

buf 1, buf2 e buf3 correspondem aos três modelos estudados, meq_tot à soma de miliequivalente, SS a soma de quadrados, N o número de réplicas e ndf o número de graus de liberdade.

Tabela 3.2: Resultados do teste de Mandel.

	buf1	buf2	buf3
SS	40317	37260	36525
ndf	102	100	98
d_SS		3056	736
d_ndf		2	2
var_fit		372.60	372.70
TV		4	1.0
p_H0		1.94	37.63

SS: soma de quadrados, ndf: número de graus de liberdade, d_SS: diferença da soma de quadrados entre o modelo com mais graus de liberdade e o inferior, d_ndf: diferença no número de graus de liberdade, var_fit: variância do ajuste, TV: valor do teste, p_H0: probabilidade de aceitação da hipótese nula.

O valor de prova ($p[H_0]$) traduz a probabilidade de aceitação da hipótese nula¹ e fornece uma importante indicação sobre a probabilidade de aceitação do modelo 1. Este modelo ajusta a curva da capacidade tamponizante dos dados experimentais a uma curva teórica.

¹ Neste caso a H0 reporta-se à aceitação do modelo 1.

Pela observação do valor de prova pode verificar-se que existe 2 % de probabilidade de aceitar o modelo 1, o que nos indica que a hipótese nula é dúbia. Por esta razão, o modelo 2 foi testado. O valor de prova indica-nos que existem 38 % de probabilidade de aceitar o modelo 2, o que nos permite afirmar que o modelo mais adequado para ajustar a curva da capacidade tamponizante é o modelo 2.

As constantes de ionização obtidas experimentalmente para o PAA 1000 foram 4.96 e 6.56, correspondendo ao pK_{a1} e pK_{a2} . Em relação à estimativa dos mili-equivalentes presentes nas amostras o resultado foi de 0.0257 mili-equivalentes pelo método da capacidade tamponizante. Tendo em conta o valor teórico, de 0.0312 mili-equivalentes, o erro relativo associado é de 17 %.

Comparando os valores obtidos para o pK_a com a informação retirada da Figura 3.7, onde a partir de pH 5 ocorre um aumento mais acentuado da viscosidade pode dizer-se que com o aumento do grau de ionização a partir do pK_a ocorre em simultâneo o aumento da viscosidade das soluções até valores máximos. O mesmo estudo foi realizado para todos os polímeros. No entanto, por questões práticas nos casos seguintes serão apresentados apenas os resultados mais relevantes.

3.2.3.1 Efeito da força iónica

Este estudo foi efectuado para mais duas forças iónicas (correspondentes a $I=0.04$ M, $I=0.1$ M e $I=0.5$ M). Os resultados foram tratados pelo mesmo método descrito anteriormente. Na Tabela 3.3 encontram-se resumidos os resultados obtidos. Os mesmos resultados encontram-se também representados graficamente na Figura 3.28.

Tabela 3.3: Valores de pKa obtidos para as diferentes forças iónicas (I= 0.04 M; I=0.1 M e I=0.5 M)

Força iónica (KNO ₃)	pKa ₁	pKa ₂
0.04 M	4.96	6.56
0.1 M	4.70	6.38
0.5 M	4.46	5.91

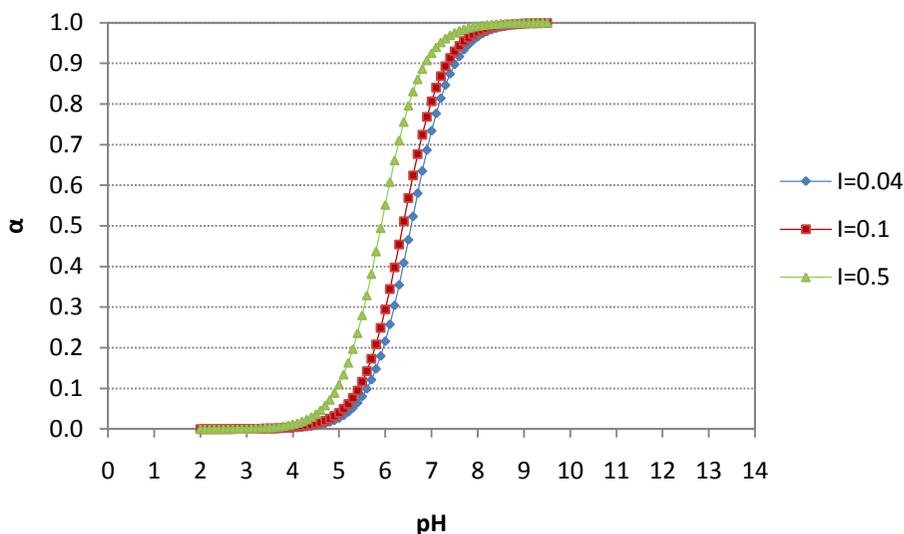


Figura 3.28: Grau de ionização (α) em função do pH correspondentes às três forças iónicas (KNO₃): 0.04 M, 0.1 M e 0.5 M.

Pela análise do gráfico da Figura 3.28 é possível observar uma evolução do grau de ionização em função do aumento da força iónica. Para o mesmo valor de pH, o grau de ionização do polímero aumenta com o aumento de força iónica. Uma explicação possível para o resultado obtido é o facto da ligação COO-H⁺ ter algum carácter iónico, uma vez que a diferença de electronegatividade entre o oxigénio e o hidrogénio é de 1.3 e acima de 2.0 é considerado iónico, e dessa forma o uso de força iónica pode alterar o carácter iónico da ligação. A atracção entre o COO-H⁺ é eliminada com a adição do sal, libertando-se assim o protão.

HM-PAA

O HM-PAA foi posteriormente estudado e, como derivado de um poliácritoato, esperava-se que o comportamento potenciométrico fosse semelhante ao PAA.

Nas Figuras 3.29 e 3.30 encontram-se representadas as curvas de titulação para o HM-PAA.

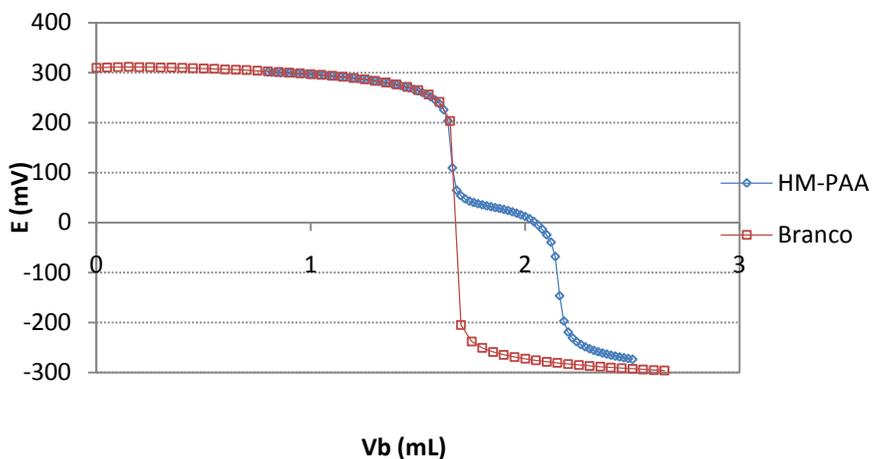


Figura 3.29: Curva do registro de potencial de 0.3 % (v/v) de HM-PAA em função do volume de base – $I=0.04$ M.

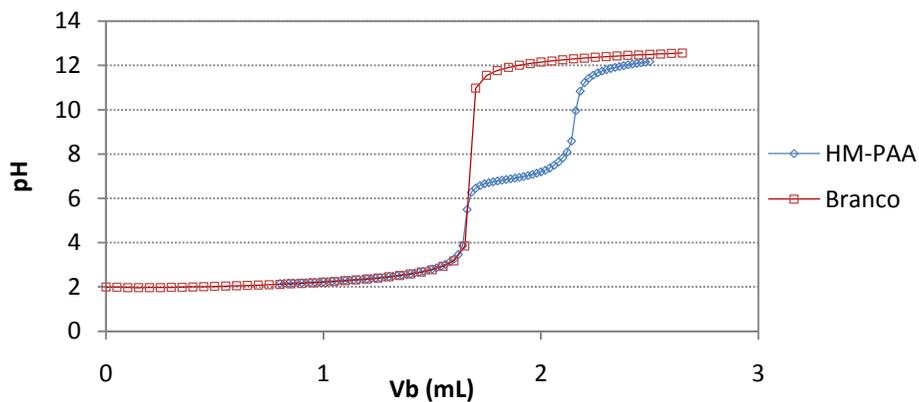


Figura 3.30: Curva de titulação de 0.3 % (v/v) de HM-PAA, pH em função do volume de base (NaOH) – $I=0.04$ M.

Pela observação das Figuras, pode verificar-se a existência de uma zona onde se verifica a capacidade tamponizante por parte do polímero. Este comportamento a $\text{pH}=6$ deveria corresponder à existência do grupo carboxílico na estrutura do polímero.

Depois do uso da capacidade tamponizante como modelo para a aquisição de constantes de ionização, obtivemos como pK_a o valor de 6.46. Este valor suporta inteiramente os resultados obtidos na Figura 3.1. O modelo escolhido para o caso do HM-PAA foi o modelo com uma constante. A escolha do modelo foi efectuada tendo em conta o mesmo método usado no caso anterior. No entanto, este polímero tem um comportamento potenciométrico muito especial, e quando realizamos a curva experimental da capacidade tamponizante, esta adquire uma forma, que dificilmente consegue ser modelada com o modelo da capacidade tamponizante.

Relativamente às modificações na arquitectura do polímero o comportamento potenciométrico foi muito semelhante ao do HM-PAA como pode ser verificado na Figura 3.31.

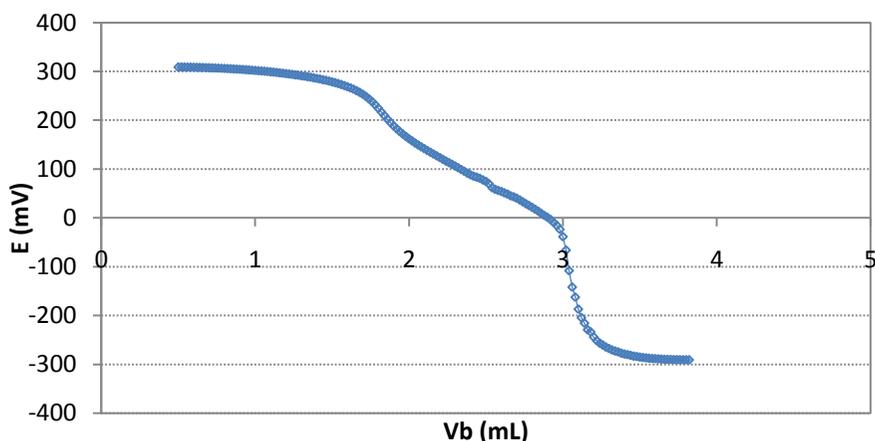


Figura 3.31: Curva de titulação de 0,3 % (v/v) de WP em função do volume de base adicionado (NaOH) – $I=0,04$ M.

O modelo escolhido para estes polímeros foi o modelo com uma constante, o método para a escolha do modelo foi o referido anteriormente, sendo que este modelo ajusta a curva experimental a um modelo teórico de capacidade tamponizante. No caso de WCLP obtivemos um pK_a aproximadamente igual a 6.38, enquanto que para o WCL e

WP o pKa experimental obtido foi de 6.40. Podemos concluir que as modificações na arquitectura do polímero não influenciam a constante de ionização do polímero.

Carbopol 940

O estudo potenciométrico de derivados de ácidos poliacrílicos foi alargado também ao Carbopol 940, um espessante usado em grande escala em vários produtos de higiene pessoal. Na Figura 3.32 encontram-se representadas as curvas de titulação para o este polímero.

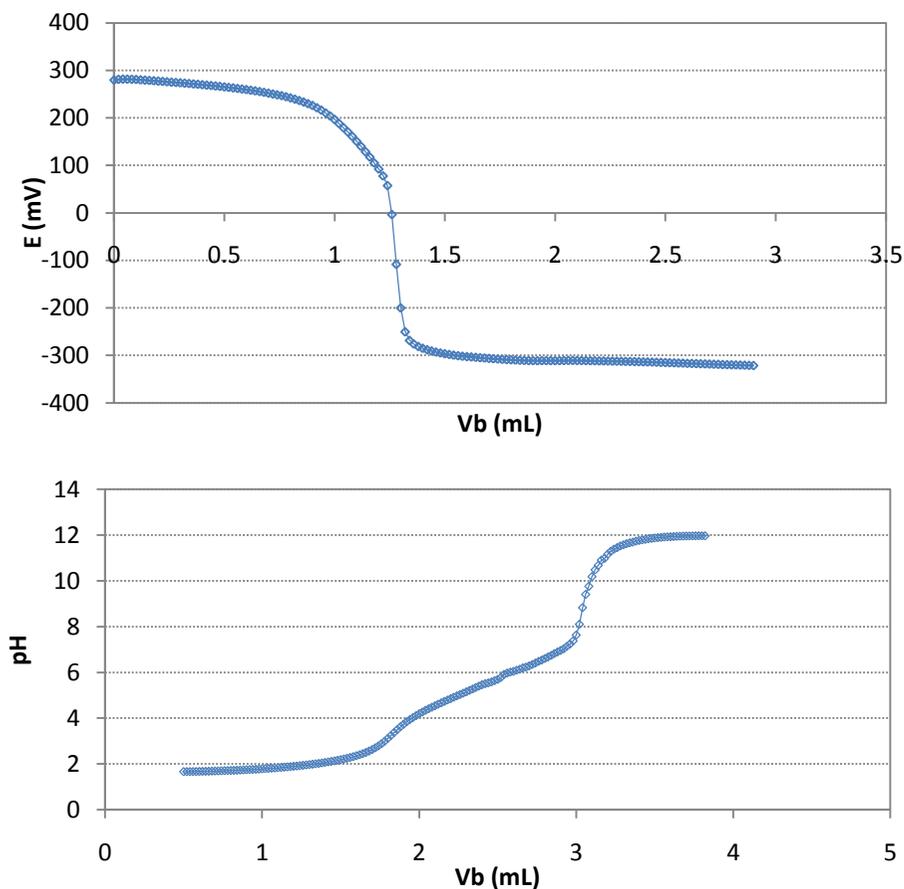


Figura 3.32: Curvas de titulação de 0.2 % (v/v) de Carbopol – $I=0.04$ M; a primeira curva corresponde ao potencial em função do volume de base (NaOH) e a segunda representa pH em função do volume de base (NaOH)

Pela observação da Figura 3.32, pode verificar-se a existência de duas zonas onde se verifica capacidade tamponizante por parte do polímero, comportando-se como uma espécie diprótica com dois equilíbrios bem distintos. Espera-se a existência de um ramo ácido por volta de pH 4, a que corresponde a existência do grupo carboxilo.

Este estudo foi efectuado para mais duas forças iónicas ($I=0.1$ M e $I=0.5$ M). Os resultados foram tratados pelo mesmo método descrito anteriormente na secção 3.2.1 e os resultados obtidos encontram-se descritos na Tabela 3.4. As curvas correspondentes encontram-se representadas na Figura 3.33.

Tabela 3.4: Valores de pK_{a1} de 0.3%(v/v) de Carbopol para as diferentes forças iónicas ($I= 0.04$ M; $I=0.1$ M e $I=0.5$ M)

Força iónica (KNO ₃)	pK_{a1}	pK_{a2}
0.1 M	4.71	6.41
0.5 M	4.42	5.92

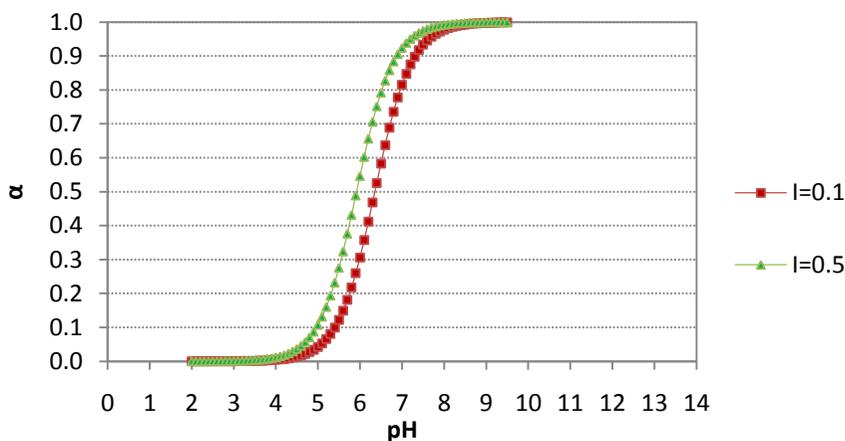


Figura 3.33: Grau de ionização de 0.3%(v/v) de Carbopol em função do pH correspondente às três forças iónicas (KNO₃): 0.1 M e 0.5 M.

Obtivemos um valor de pK_a próximo de um ácido carboxílico. Neste caso com o aumento da força iónica de 0.1 M para 0.5 M a gama de pK_a diminui conduzindo a um pK_a médio próximo do obtido para a força iónica mais baixa.

Podemos comparar este resultado com a Figura 3.6, que estabelece a relação entre a viscosidade de uma solução de Carbopol e o pH. A figura aponta que o salto de viscosidade ocorra para pH mais baixos no caso do Carbopol, comparado com o salto de viscosidade em soluções de HM-PAA. Os valores de pK_a encontrados agora justificam essa tendência, o Carbopol possui pK_a mais baixo do que o HM-PAA, a baixa força iónica. O facto de o salto de viscosidade não ocorrer exactamente no valor do pK_a pode ser devido a estarmos a comparar soluções de concentrações diferentes. Enquanto que a Figura 3.6 mostra um resultado com 2% de Carbopol, este estudo potenciométrico foi feito com uma concentração de 0.2%.

CMC e HM-CMC

A CMC e HM-CMC surgem neste projecto como elementos para podermos verificar se a modificação hidrofóbica influencia da mesma forma dois polímeros distintos. Vimos atrás que o PAA 1000 tem uma gama de pK_a mais baixa que o HM-PAA, ou seja, que a presença de grupos hidrofóbicos podem induzir a redução do valor do pK_a . Como se observa na Figura 3.34, a diferença entre a CMC e a HM-CMC não é muito elevada.

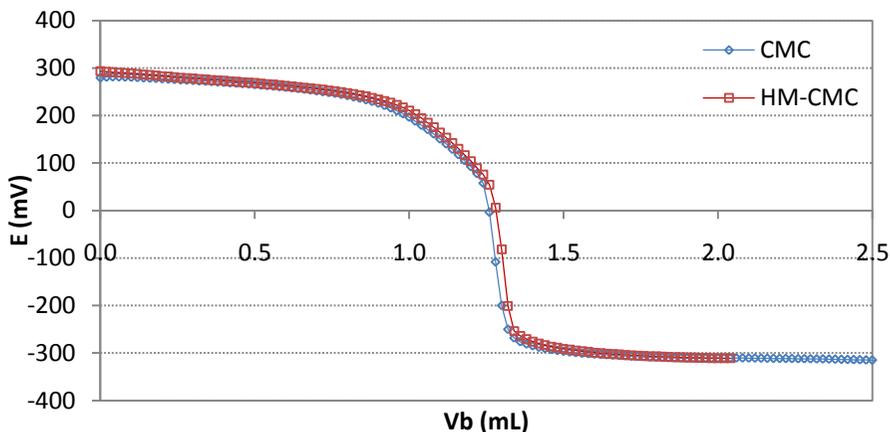


Figura 3.34: Potencial em função do volume de base (NaOH) de soluções de 0.3%(v/v) de CMC e HM-CMC

O mesmo se passa com os valores de pK_a relativos as três forças iónicas. Ocorre um pequeno aumento dos pK_a 's com o aumento da força iónica da solução para o caso da CMC. O mesmo não se verifica para o HM-CMC, ou seja, o efeito é inverso.

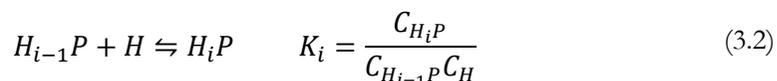
Tabela 3.5: Valores de pK_a correspondentes às soluções de 0.3%(v/v) CMC e HM-CMC ($I=0.04$;))

Força iónica (KNO_3)	pK_{a1} CMC	pK_{a1} HM-CMC
0.04	2.21	3.88

Conclui-se que a presença de modificação hidrofóbica leva a uma diminuição dos valores de pK_a , constatado pelas comparações efectuadas entre HM-PAA e PAA, bem como entre CMC e HM-CMC. O facto de a diferença ser menor no caso CMC/HM-CMC, poderá dever-se a que a modificação hidrofóbica no HM-CMC é percentualmente muito baixa (cerca de 1%), muito abaixo da modificação do HM-PAA.

3.3 Determinação de constantes termodinâmicas em ácidos poliacrílicos

Este projecto permitiu, até aqui, um entendimento claro sobre o comportamento reológico do HM-PAA e alguns dos seus derivados em solução, bem como sugestão de medidas para garantir um poder espessante efectivo deste polímero a pH baixo. A variação drástica de viscosidade e de turbidez com o pH foi explicada com o grau de ionização dos polímeros estudados, grau esse que é afectado pela presença de grupos hidrofóbicos. O processo de desprotonação está na base do aumento de viscosidade e transparência. Um tema final que ainda pretendemos abordar é o do calor envolvido nas reacções de protonação/desprotonação. Foi efectuado um estudo sobre o comportamento termodinâmico da desprotonação do PAA, a diferentes forças iónicas. Hoje em dia existem inúmeros estudos publicados sobre as propriedades potenciométricas de ácidos poliacrílicos no entanto pouco ainda foi dito a cerca da variação entálpica e entropica destes processos⁷³. Decidimos conjugar duas técnicas simples, potenciometria e a calorimetria, para a aquisição de dados que nos permitam calcular as constantes termodinâmicas envolvidas nos processos de protonação/desprotonação. Começámos pelo ácido poliacrílico de peso molecular 250 kDa. A complexação de protões (H) numa macromolécula (P) pode ser esquematizada por:



Onde K_i é uma constante estequiométrica. Tendo em conta o número de possibilidades de protonação ao longo da cadeia do polímero para o mecanismo representado anteriormente, K_i pode ser expressa por:

$$\lim_{s \rightarrow \infty} \log K_i = -[\log C_H]_{v=1} \quad (3.3)$$

Onde s é o número máximo de grupos existentes na macromolécula e $[C_H]_{v=i}$ é a concentração do protão correspondente a esse grupo, tendo em conta um número médio de ligações do protão para $v=i$.

Através da titulação potenciométrica apresentada anteriormente, numa simples conversão do gráfico de pH vs grau de ionização para pH vs nº grupos protonados, tendo em conta que o número máximo de sítios existentes da molécula é 3469 para o PAA 250 kDa, e usando a expressão para converter grau de ionização em número de grupos

$$i = 3469(1 - \alpha) \quad (3.4)$$

Onde α representa o grau de ionização, é possível visualizar a variação da constante de ligação do protão ao polímero em função do número de grupos carboxílo existentes no polímero, como se representa na Figura 3.35.

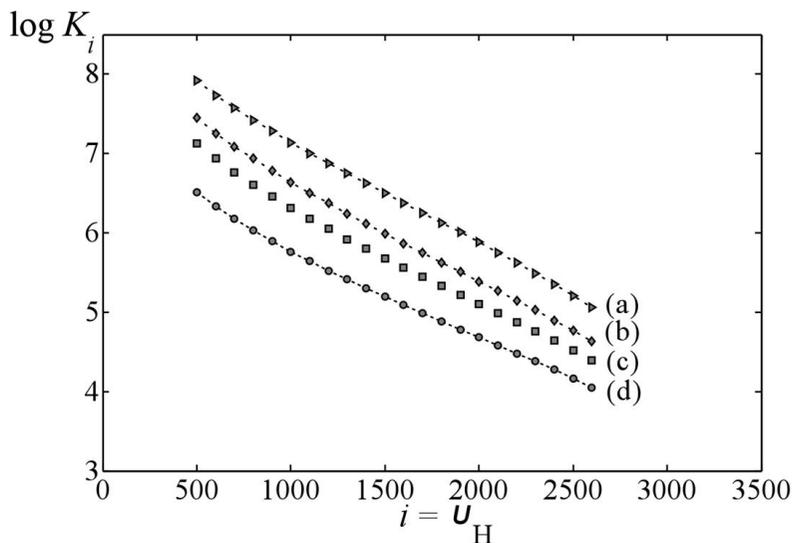


Figura 3.35: Representação gráfica da constante de ionização em função do número de grupos carboxílo existentes no polímero PAA (0.1M). As linhas (a), (b), (c) e (d) representam as quatro forças iónicas em KNO_3 , 0.01 M, 0.05 M, 0.1 M e 0.5 M respectivamente.

Da observação da Figura podemos concluir que com o aumento da força iónica a constante de ionização diminui, ou seja o efeito do sal em solução contribui para que a

desprotonação seja mais fácil, uma vez que a constante K_i estabelece a relação entre a espécie protonada (no numerador) e a desprotonada. Este resultado reforça a ideia já encontrada nos estudos da secção 3.2.3.1, onde se verificou que o aumento de força iónica leva a um aumento da constante de ionização. Em relação ao peso molecular, se tivermos um PAA de maior peso molecular vamos ter mais dificuldade na desprotonação, como se pode verificar na Figura 3.7 deste capítulo, onde de facto o PAA de menos peso molecular exhibe uma maior viscosidade a pH baixo comparativamente com o PAA de alto peso molecular.

A constante de ionização representada anteriormente não tem em conta a contribuição entrópica, devida as diferentes formas de distribuição dos protões no polímero, e a contribuição electrostática devida à presença de sal em solução então podemos realizar um melhoramento da mesma calculando uma constante de estabilidade intrínseca, $K_{i,int}$, através da seguinte equação:

$$K_i = \frac{s - i + 1}{i} K_{i,int} \quad (3.5)$$

O primeiro factor representa a contribuição entrópica decorrente das diferentes formas de distribuição dos protões pelos diferentes grupos (s). Porém a constante intrínseca pode ser dividida numa parte química ($K_{i,int}^*$) e num termo electrostático (associada ao potencial da superfície electrostática Ψ_s):

$$K_{i,int} = K_{i,int}^* e^{\frac{F\Psi_s}{RT}} \quad (3.6)$$

Para o cálculo do potencial electrostático foi usada a equação de Poisson-Boltzmann:

$$\nabla^2 \Psi(r) = -\frac{\rho(r)}{\epsilon} \quad \rho(r) = \sum_i c_i(r) z_i \exp \left\{ -\frac{z_i e \Psi(r)}{k_B T} \right\} \quad (3.7)$$

Os parâmetros usados nas equações anteriores foram otimizados em trabalhos anteriores para o mesmo sistema.⁷⁴ Os resultados obtidos encontram-se descritos na Figura 3.40.

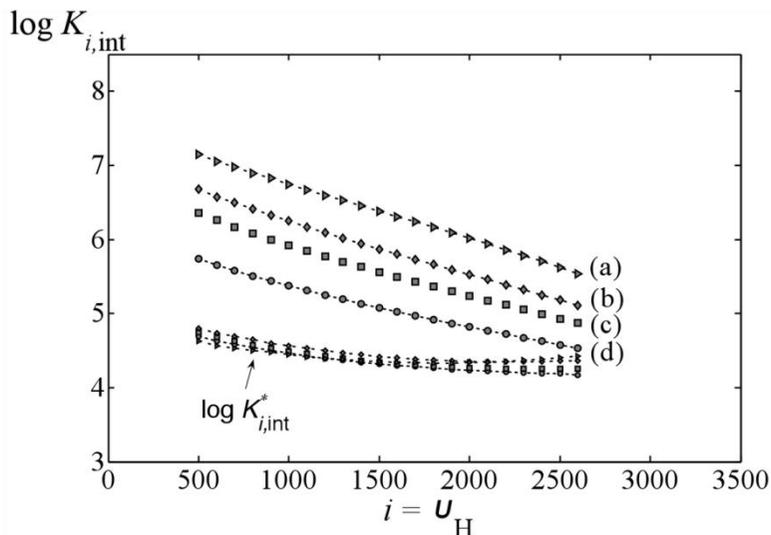


Figura 3.36: Representação gráfica da constante de ionização intrínseca corrigida tendo em conta a contribuição electrostática e entrópica em função do número de grupos existentes no polímero PAA (0.1 M). As linhas (a), (b), (c) e (d) representam as quatro forças iónicas em KNO_3 , 0.01 M, 0.05 M, 0.1 M e 0.5 M respectivamente. Ao retirar-se a contribuição electrostática e entrópica a constante de ionização converge para os mesmos valores, observando-se uma sobreposição acentuada das curvas.

Como pode verificar-se por comparação de resultados da Figura 3.34, a constante K_i^* é independente da estequiometria da reacção e está de acordo com o modelo homogéneo e independente de protonação do PAA, uma vez que quando se retira a contribuição electrostática os valores tendem a sobrepor-se, ou seja, deixam de existir diferenças causadas pelas diferentes forças iónicas. O valor médio para a constante intrínseca do PAA é 4.4 ± 0.1 .

Para o cálculo da variação entálpica da reacção de protonação realizámos uma calorimetria de titulação isotérmica, adicionando progressivamente ácido a uma solução de polímero com pH muito baixo. Esta técnica permite-nos observar o calor libertado

ou absorvido durante o processo de protonação. O resultado é mostrado na Figura 3.37.

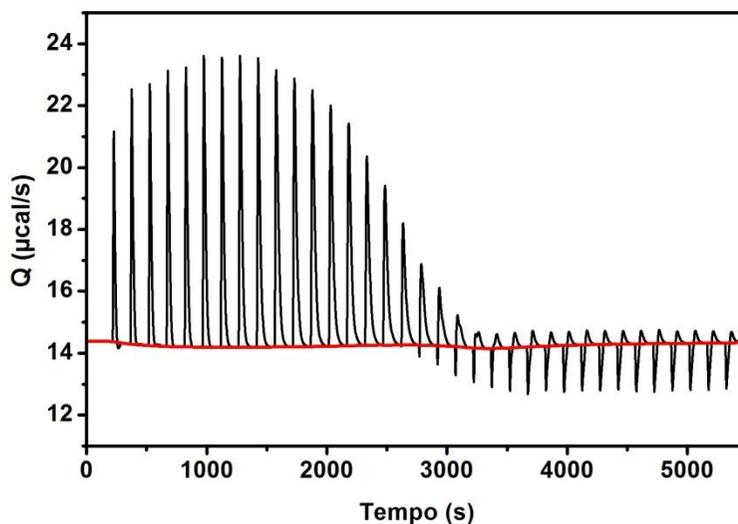


Figura 3.37: Calor da reacção em função do tempo, resultado da adição de injeções de 4µL de HNO₃ (0.1 M) a 1.419 mL de PAA (0.1M) à temperatura de 25°C.

Na Figura cada injeção efectuada dá origem a um pico, que corresponde à energia necessária para manter a temperatura constante depois da adição de n moles de ácido nítrico. Antes da titulação é adicionada à amostra uma quantidade em excesso de base para garantir a total desprotonação do polímero e por essa razão aparecem os picos abaixo do máximo correspondentes à neutralização da base. Como era de esperar o calor devido à protonação do polímero vai diminuindo à medida que os grupos livres vão desaparecendo. Estes picos vão diminuindo até termos somente o calor devido ao solvente. Integrando cada pico obtemos o gráfico da entalpia de protonação do PAA em função da razão molar entre os grupos protonados e os grupos desprotonados existentes no polímero como se representa na Figura 3.38.

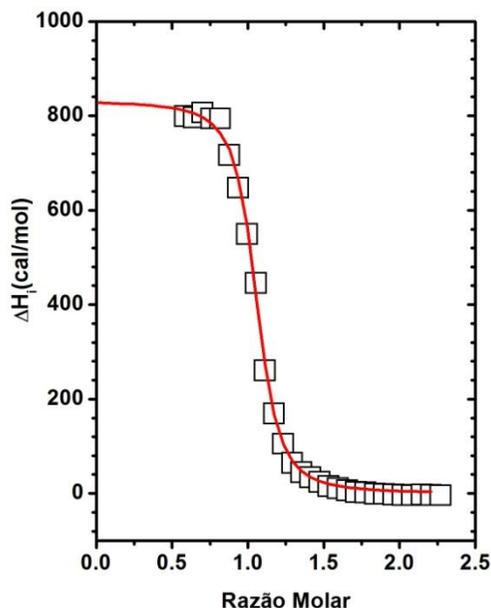


Figura 3.38: Entalpia da reacção de protonação de 0.1 M de PAA com adição de injeções de 4μL de HNO₃ 0.1 M em função da razão molar entre o protão e o número de grupos carboxílico. A temperatura usada nos experimentos foi de 25 °C. Aos pontos experimentais foi retirada o calor de diluição respectivo ao electrólito de suporte. A curva a vermelho representa o ajuste da curva obtida a um modelo de protonação sequencial quando só existe um só tipo de grupo protonável.

Pela observação da Figura verificamos que à medida que os grupos vão sendo protonados o calor necessário para efectuar essa transformação vai diminuindo. A protonação é desfavorável quando a razão molar é baixa (quando o pH é elevado), enquanto que se torna mais favorável quando a razão é alta (pH baixo). Se a este resultado aplicarmos a equação de Van't Hoff, obtemos uma expressão para o ΔH_i:

$$\Delta H_i = -R \frac{\partial K_{i,int}}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} = \Delta H_{int}^* \quad (3.8)$$

$$\Delta H_{i,elec} = \Delta H_i^* + \left(1 + \frac{T}{\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right) \Delta G_{i,elec}$$

Onde ΔH_i^* corresponde à entalpia de protonação do grupo carboxílico. Esta equação não tem em conta outros tipos de contribuições na entalpia da reacção, como por exemplo hidratação ou alterações na conformação do polímero, embora este modelo seja capaz de descrever, em parte, o efeito relativo da força iónica, como veremos a seguir na Figura 3.39, onde se mostra o efeito de duas forças iónicas. Os resultados apontam, uma vez mais, para uma protonação mais favorável entalpicamente quando o pH é baixo e menos favorável quando o pH é elevado, sendo que a presença de sal pode atenuar esse efeito. Ou seja, a presença de sal torna ligeiramente mais favorável a desprotonação a pH baixo (razões molares elevadas) devido à eliminação parcial da ligação COO-H^+ que possui algum carácter iónico e, por isso, é facilmente eliminada com sal. A presença de sal torna igualmente mais favorável a protonação a pH elevado (razões molares baixas).

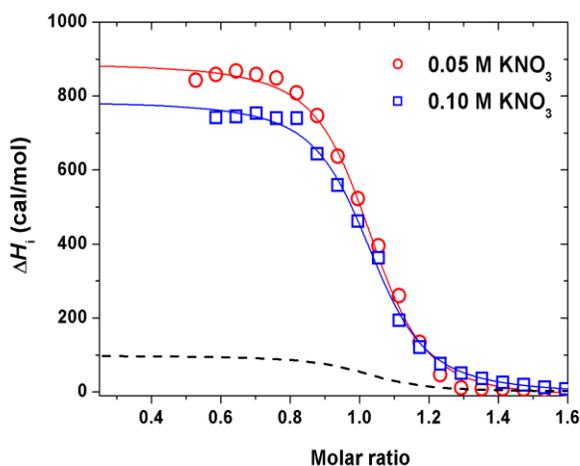


Figura 3.39: Entalpia da reacção de protonação de 0.1 M de PAA com adição de injeções de $4\mu\text{L}$ de HNO_3 0.1 M em função da razão molar entre o protão e o número de grupos carboxílico. A temperatura usada nos experimentos foi de $25\text{ }^\circ\text{C}$. Os pontos a vermelho representam os resultados obtidos com a força iónica 0.05 M (KNO_3) e os pontos a azul relativa a 0.10 M (KNO_3), ambos com o respectivo ajuste ao modelo sequencial. A curva a tracejado representa a variação da entalpia de protonação do grupo acetato⁷⁵.

Se calculada a diferença de entalpia prevista pela equação (3.8) para as duas forças iónicas, esta é de 110 cal/mol para um grau de dissociação de 0,5, que é coerente com o valor experimental de 101 cal/mol.

Se combinarmos os resultados obtidos por potenciometria e por microcalorimetria podemos retirar a entropia de protonação:

$$\Delta S_i = \frac{\Delta H_i - \Delta G_i}{T} = R \ln \frac{s-i+1}{i} + \Delta S_{int}^* + \left(\frac{1}{\epsilon} \frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right) \Delta G_{i,elec}^2 \quad (3.9)$$

Onde os três termos do lado direito da equação correspondem a três diferentes contribuições entrópicas, que podem dever-se a modificações no número de espécies que sofrem protonação, à entropia intrínseca de protonação de grupos carboxilatos independentes e à contribuição electrostática.

A comparação dos valores obtidos pela equação anterior e obtidos experimentalmente encontram-se representados na Figura 3.40.

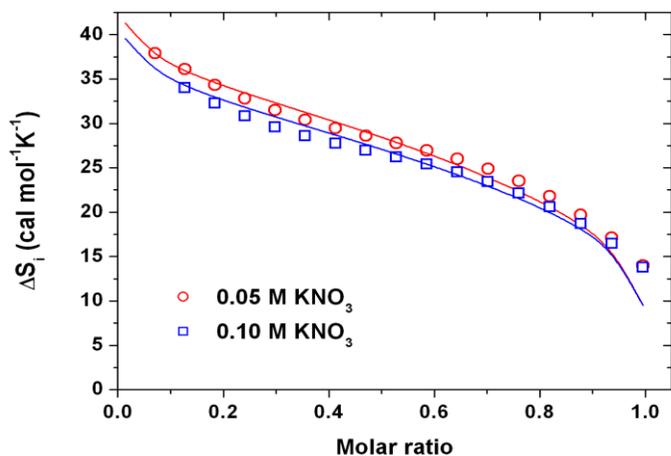


Figura 3.40: Entropia da protonação do PAA (0.1 M) em função da razão molar protão/grupos carboxílo à temperatura de 25°C. Os pontos a vermelho representam os resultados experimentais obtidos com a força iónica 0.05 M (KNO₃) e os pontos a azul relativa a 0.05 M

² $\left(\frac{1}{\epsilon} \frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right) = -4.59 \times 10^{-3} K^{-1}$ (V. Crescenzi et al., J. Phys. Chem. 1973, 77, 539)

(KNO₃). As linhas respectivas provem da aplicação da equação (3.9), os parâmetros do modelo foram $s = 3469$, $\Delta S_i^* = 20.15 \text{ cal.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ (calculado a partir de $K_{\text{int}}^* = 4.4$ e ΔH_{int}^* do acetato).

A Figura aponta para uma variação da entropia de protonação muito positiva, ou seja, a desprotonação do PAA não é favorável entropicamente. Este resultado é compatível com resultados na bibliografia que aferem que a variação entrópica associada à dissociação de um ácido é negativa⁷⁶). A explicação para este fenómeno é suportada na literatura pelo facto de os iões libertados tenderem a criar ordem na vizinhança das moléculas de água (que estão praticamente todas no seu estado não ionizado), o que conduz a maior ordem da solução e à diminuição da entropia. O factor entrópico $-T\Delta S$ relacionado com a protonação é, dessa forma, muito negativo. O factor entálpico ΔH relacionado com a protonação é positivo.

Capítulo 4

Conclusões

Este projecto abordou o estudo de derivados do ácido poliacrílico, sob diferentes perspectivas. Uma perspectiva reológica, potenciando um entendimento e melhoramento das propriedades espessantes destes polímeros e uma perspectiva termodinâmica.

O projecto foi pedido e acompanhado por uma empresa alemã, que desenvolve o HM-PAA para ser usado como espessante e estabilizador de formulações. As características anfífilas do polímero, associadas à sua reticulação e elevado M_w , constituem condições importantes para uma eficiente estabilização. Contudo, os polímeros apenas podem operar como espessantes a pH elevado, criando um problema para as formulações ácidas.

Verificou-se neste trabalho que o HM-PAA tem características interessantes, possui uma capacidade de expansão em solução aquosa notável quando se aumenta o pH acima do seu pK_a , e que grande parte da sua capacidade espessante a pH elevado é devido à sua reticulação. A expansão pode ser induzida através do aumento do pH, como vimos, e cujo mecanismo está associado ao fenómeno de desprotonação e consequente ionização dos grupos carboxilo. A expansão pode ser induzida também por adição de tensoactivos iónicos. Os resultados apontam para um aumento evidente da viscosidade e da transparência do HM-PAA, a baixo pH, quando são adicionados tensoactivos iónicos. Este efeito é causado pela ligação efectiva entre o tensoactivo e o polímero, gerando um complexo carregado que tem tendência a expandir devido à repulsão entre as cargas, entropia dos contraíões e pressão osmótica. Tensoactivos aniónicos mais hidrofóbicos, com maior cauda e menor cabeça, favorecem a ligação ao polímero, desde que se situem acima do limite de solubilidade.

A gelação a pH elevado, causada pela expansão do polímero, reflecte a formação de uma rede tridimensional. A gelação é, contudo, apenas verificada bem acima do valor

da concentração de entrelaçamento, c^* . A estrutura de gel pode quebrar na presença de sais monovalentes e, mais extensivamente, de sais divalentes. A turbidez observada a pH baixo é resultado da agregação do polímero. Ao existirem segmentos hidrofóbicos na cadeia, as interações entre os polímeros são mais favorecidas comparando com as interações polímero-solvente. Este facto provoca dispersão da luz e conseqüente turbidez da solução. Quando o polímero se encontra na forma expandida não há contraste óptico, obtendo-se soluções totalmente transparentes.

Sabemos também agora que a presença de reticulação e modificação hidrofóbica no HM-PAA faz com que o aumento da transparência ocorra a pH mais elevados. Comparando polímeros lineares com polímeros reticulados, os primeiros necessitam de uma densidade de carga superior para que ocorra a expansão, contudo a modificação hidrofóbica tem mais relevância nos polímeros lineares, uma vez que as modificações ficam mais acessíveis ao longo da cadeia para interações intermoleculares.

As conclusões obtidas para o HM-PAA são essencialmente aplicáveis também aos vários derivados do HM-PAA aqui. O comportamento relativamente distinto entre HM-PAA e outros derivados de PAA, na relação entre a viscosidade e o pH, tem origem em vários factores: o pK_a , o M_w , o grau de reticulação, entre outros.

Foram, por fim, extraídos os valores entálpicos e entrópicos para a protonação do PAA. Os objectivos propostos pela empresa que formam o objecto desta tese foram atingidos. A equipa de investigação da empresa ficou particularmente satisfeita com a possibilidade de usar o HM-PAA em qualquer gama de pH.

No futuro tentaremos redesenhar polímeros HM-PAA, colocando os grupos hidrofóbicos em zonas estratégicas que permitam uma maior eficiência, desenvolver novos polímeros super-espessantes optimizando as condições para aplicações semelhantes e alargar o estudo potenciométrico a outros polímeros, bem como voltar a realizar algumas das titulações potenciométricas noutras condições.

Bibliografia

- 1 Jenkins, A. D., Kratochvíl, P., Stepto, R. F. T. and Suter, U. W. , Glossary of basic terms in polymer science (IUPAC Recommendations 1996). Pure Appl. Chem. 1996, 68, 12, 2287-2311.
- 2 Teraoka, I., Polymer Solutions: An Introduction to Physical Properties. John Wiley & Sons, Inc.: Brooklyn, New York, 2002.
- 3 Daniels, C. A., Polymers – Structure and Properties. Technomic Pub Co., 1989
- 4 Bajaj, P.; Goyal, M.; Chavan, R. B., Synthesis and rheology of methacrylic acid-ethyl acrylate crosslinked polymers. Polymer Gels and Networks 1995, 3, 2, 221-239.
- 5 Tuminello, W.; Determining molecular weight distributions from the rheological properties of polymer melts; Society of Rheology Meeting, 1999
- 6 Abuin, E. B. and Scaiano, J. C., J.Am.Chem.Soc., 1984, 106, 6274
- 7 Olea, A. F. and Thomas, J. K., Macromolecules, 1989, 22, 1165-1169
- 8 Carrillo, J.M. and A.V. Dobrynin, Detailed molecular dynamics simulations of a model NaPSS in water. J Phys Chem B, 2010. 114, 29, p. 9391-9.
- 9 Bu, H., Kjonisken, A., Knudsen, K., Nystrom, B., Characterization of interactions in aqueous mixtures of hydrophobically modified alginate and different types of surfactant, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2007, 293, 105-113.
- 10 Zhu, Z., Jian, O., Paillet, S., Desbrières, J., Grassl, B., Hydrophobically modified associating polyacrylamine (HAPAM) synthesized by micellar copolymerization at high monomer concentration, European Polymer Journal 2007, 43, 824-834.
- 11 Mylonas, Y., Boikas, G., Iliopoulos, I., Staikos, G., Interpolymer association between hydrophobically modified poly(sodium acrylate) and poly(N-isopropylamide) in water: The role of hydrophobic interactions and polymer structure, European Polymer Journal 2006, 42, 849-857.

-
- 12 Lindman, B. and Thalberg, K., Polymer-surfactant interactions - Recent developments, Interactions of surfactants with polymers and proteins, CRC Press, Boca Raton 1993
 - 13 Glass, J. E., Polymers in Aqueous Media: Performance Through Association, American Chemical Society, Washington, DC.1989
 - 14 Seng, W. P.; Tam, K. C.; Jenkins, R. D., Rheological properties of model alkali-soluble associative (HASE) polymer in ionic and non-ionic surfactant solutions. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 1999, 154, 3, 365-382.
 - 15 Tan, H.; Tam, K. C.; Jenkins, R. D., Relaxation Spectra and Viscoelastic Behavior of a Model Hydrophobically Modified Alkali-Soluble Emulsion (HASE) Polymer in Salt/SDS Solutions. Journal of Colloid and Interface Science 2000, 231, 1, 52-58.
 - 16 Tan, H.; Tam, K. C.; Tirtaatmadja, V.; Jenkins, R. D.; Bassett, D. R., Extensional properties of model hydrophobically modified alkali-soluble associative (HASE) polymer solutions. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics 2000, 92, 2-3, 167-185.
 - 17 Kaffashi, B.; Barmar, M.; Eyvani, J., The steady state and dynamic rheological properties of telechelic associative polymer solutions. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 2005, 254, 1-3, 125-130.
 - 18 Shay, D. G.; Alkali-swellable and alkali-soluble thickener technology, - a review; Polymers in Aqueous Media; American Chemical Society, 1989, 25.
 - 19 Companys, E., Speciation of heavy metals in macromolecular systems by electroanalytical techniques Departament de Química, Universidate de LLeida 2003
 - 20 Barriada, J.L., Brandariz, I. and Sastre de Vicente, M.E.. Acid-base equilibria of monocarboxylic acids in various saline media: analysis of data using Pitzer equations. J. Chem. Eng. Data, 2000, 45, 1173-1178.
 - 21 Katchalsky, A., Spitnik, P., Potentiometric titrations of polymethacrylic acid. J. Polym. Sci., 1947, 2, 432-446.

-
- 22 Q.Z. Wang et al., Protonation constants of chitosan with different molecular weight and degree of deacetylation, *Carbohydrate Polymers*, 2006, 65,194–201.
 - 23 Guggenheim E. A.; Turgeon J. C.; Specific interaction of ions, *Transactions of the Faraday Society*, 1955, 51, 747-761.
 - 24 De Stefano, C., Gianguzza, A., Piazzese, D. and Sammartano, S. Polyacrylates in aqueous solution. The dependence of protonation on molecular weight, ionic medium and ionic strength. *React Funct Polym*, 2003, 55, 9-20.
 - 25 De Stefano, C., Gianguzza, A., Piazzese, D. and Sammartano, S., Polyacrylate protonation in various aqueous ionic media at different temperatures and ionic strengths. *J. Chem. Eng. Data*, 2000, 45, 876-881.
 - 26 Silva, C. R.; Simoni, J. A.; Avaliação da capacidade tamponante – um experimento participativo; *Química Nova*; 2000, 23, 3.
 - 27 Van De Steene, M., et al., Automatic buffer capacity model building for advanced interpretation of titration curves. *Environ Sci Technol*, 2002, 36, 4, 715-23.
 - 28 Mráček, A.; Varhaníková, J.; Lehocký, M.; Gřundělová, L.; Pokopcová, A.; Velebný, V., The Influence of Hofmeister Series Ions on Hyaluronan Swelling and Viscosity. *Molecules* 2008, 13, 5, 1025-1034.
 - 29 Banka, P. A.; Selser, J. C.; Wang, B.; Shenoy, D. K.; Martin, R., Nonionic Polymer–Salt Interactions in Dilute Solution: The Poly(ethylene oxide)/LiClO₄/Methanol System. *Macromolecules* 1996, 29, 11, 3956-3959.
 - 30 Zhang, Y.; Cremer, P. S., Interactions between macromolecules and ions: the Hofmeister series. *Current Opinion in Chemical Biology* 2006, 10, 6, 658-663.
 - 31 Ru, M. T., Hirokane, S. Y., A. S. Lo, Dordick J. S., J. A. Reimer & D. S. Clark, J. *Am. Chem Soc.*, 2000, 122, 1565.
 - 32 C-X. Li, B. Park, J-S. Kim & H. Lee, A new generalized model for predicting the density of single- and mixed-electrolyte solutions, *Fluid Phase Equil.*, 1998,145, 1-14.

-
- 33 Kropman, M. F.; Bakker H. J.; Vibrational relaxation of liquid water in ionic solvation shells; *Chemical Physics Letters*, 2003, 370, 5-6,741-746.
- 34 Sharma, R., Bahadur, P.; Effect of Different Additives on the Cloud Point of a Polyethylene Oxide-Polypropylene Oxide-Polyethylene Oxide Block Copolymer in Aqueous Solution; *Journal of Surfactants and Detergents*, 2002 Vol. 5, No. 3
- 35 Holmerberg, K., Jönsson, B., Kronberg, B., Lindman, B., *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*, 2nd edition, Editora Wiley, 2002.
- 36 Shaw, D. J. *Introduction to colloid and surface chemistry*; 4. ed.- Oxford: Butterworth Heinemann, 1992.
- 37 Patel, T., Ghosh, G., Aswal, V., Bahadur, P. Structural characteristics of the aqueous mixed nonionic-cationic surfactants: Effect of chain length, head group and temperature. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009, 333, 145-149.
- 38 Maniasso, N.; *Ambientes Micelares em Química Analítica. Química Nova*.24, 87-93, 2001.
- 39 Fendler, J. H.; *Membrane Mimetic Chemistry*; Wiley-Interscience: New York, 1982.
- 40 Kim, H.-U.; Lim, K.-H., A model on the temperature dependence of critical micelle concentration. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2004, 235, 1-3, 121-128.
- 41 Purcell, I. P.; Lu, J. R.; Thomas, R. K.; Howe, A. M.; Penfold, J., Adsorption of Sodium Dodecyl Sulfate at the Surface of Aqueous Solutions of Poly(vinylpyrrolidone) Studied by Neutron Reflection. *Langmuir* 1998, 14, 7, 1637-1645.
- 42 Chen, L.-J.; Lin, S.-Y.; Huang, C.-C.; Chen, E.-M., Temperature dependence of critical micelle concentration of polyoxyethylenated non-ionic surfactants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 1998, 135, 1-3, 175-181.

-
- 43 Floyd, D., Applications of Amphoteric-Based Formulations. In Handbook of Detergents, Part E, CRC Press: 2008.
- 44 Kennedy, S.; Ambundo, E.; Gambogi, J., Dishwashing with Detergents. In Handbook of Detergents, Part E, CRC Press: 2008;
- 45 Schramm L. L., in Emulsions, Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry, ed. L. L. Schramm, American Chemical Society, Washington, DC, 1992.
- 46 Schramm L. L., Stasiuk, E. N., Marangoni D. G., Surfactants and their applications, Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C, 2003, 99, 3–48.
- 47 Toneli et al., Estudo da reologia de polissacarídeos utilizados na indústria de alimentos, Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais, Campina Grande, Especial, 2005, 7, 2, 181-204
- 48 Jain, A.; Ran, Y.; Yalkowsky S.; Effect of pH-Sodium Lauryl Sulfate Combination on Solubilization of PG- 300995 (an Anti-HIV Agent): A Technical Note; AAPS PharmSciTech 2004, 5, 3, 45.
- 49 Penfold, J., Thomas, K.T., Taylor, D.J.F., Polyelectrolyte/surfactant mixture at the air-solution interface, Current Opinion in Colloid and Interface Science 2006, 11, 337-344.
- 50 Purcell, I. P.; Lu, J. R.; Thomas, R. K.; Howe, A. M.; Penfold, J., Adsorption of Sodium Dodecyl Sulfate at the Surface of Aqueous Solutions of Poly(vinylpyrrolidone) Studied by Neutron Reflection. Langmuir 1998, 14, 7, 1637-1645.
- 51 Iglesias, R. B.; Lorenzo, C. A.; Concheiro, A., Poly(acrylic acid) microgels (carbopol® 934)/ surfactant interactions in aqueous media Part II: Ionic surfactants, International Journal of Pharmaceutics 2003, 258, 179–191.
- 52 Note, Carina; Koetz, Joachim; Kosmella, Sabine, Influence of hydrophobically modified polyelectrolytes on CTAB-based w/o microemulsions; Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 2006, 288, 158–164.
- 53 Antunes, F.E.; Lindman, B; and Miguel, M.G., Mixed systems of hydrophobically modified polyelectrolytes: controlling rheology by charge and

-
- hydrophobe stoichiometry and interaction strength, *Langmuir*, 2005, 21, 10188-10196.
- 54 Panmai, S., Prud'homme, R. K., Peiffer, D.G., Rheology of hydrophobically modified polymers with spherical and rod-like surfactant micelles, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering* 1999, 147, 3-15.
- 55 Li, Yan; Kwak, Jan C.T.; Rheology and binding studies in aqueous systems of hydrophobically modified acrylamide and acrylic acid copolymers and surfactants; *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2003, 225 169/180
- 56 A.C. Sau, L.M. Landoll, in: J.E. Glass (Ed.), *Polymers in Aqueous Media: Performance Through Association*; *Advances in Chemistry Series 223*, American Chemical Society, Washington, 1989, 343.
- 57 Levenberg K.; A Method for the Solution of Certain Non-Linear Problems in Least Squares. *The Quarterly of Applied Mathematics*, 1944, 2, 164–168
- 58 Teraoka, I.; *Polymer Solutions: An Introduction to Physical Properties*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2002.
- 59 Walters, Kenneth, *An Introduction to Rheology*, with H A Barnes and J F Hutton, 1989.
- 60 Antunes, Filipe, *Mixed solutions of polymers and surfactants*, PhD Thesis, Universidade de Coimbra, 2006.
- 61 Barriada, J.L., *Equilibrio ácido-base de ácidos carboxílicos en medios salinos concentrados*. PhD Thesis Universidade da Coruña, 2000.
- 62 Rey Castro, C, *Contributions to the study of acid/base and complexation properties of natural organic matter and model substances in aqueous saline media*, PhD Thesis, Universidade da Coruña, 2004.
- 63 Ladburg, J. E.; Doyle, M.; *Biocalorimetry 2*; Wiley & Sons, 2004.
- 64 Harding, S. E.; Chowdhry, B.; *Protein-Ligand Interactions: Hydrodynamics and Calorimetry*, Oxford University Press, 2001.

-
- 65 Braun C.S.; Vetro J.A.; Tomalia D.A.; Koe G.S.; Koe J.G.; Russell M. C.; Structure/function relationships of polyamidoamine/DNA dendrimers as gene delivery vehicles, 2005 *J. Pharm. Sci.* 94, 423–436.
- 66 Chaires, J. B.; Calorimetry and thermodynamics in drug Design, *Annu. Rev. Biophys.*, 2008, 37, 135-151.
- 67 Bjelic, S.; Jelesarov, I.; A survey of year 2007 literature on applications of isothermal titration calorimetry, *J. Mol. Recognit.* 2008, 21, 289-311.
- 68 Staples, C. A.; Murphy, S. R.; McLaughlin, J. E.; Leung, H. W.; Cascieri, T. C.; Farr, C. H., Determination of selected fate and aquatic toxicity characteristics of acrylic acid and a series of acrylic esters. *Chemosphere* 2000, 40, 1, 29-38.
- 69 Pais, A.A.C.C., et al., New insights on the interaction between hydroxypropylmethyl cellulose and sodium dodecyl sulfate. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 86,1, 35-44.
- 70 Antunes, F. E., Marques, E. F., Miguel, M. G., Lindman, B., Polymer-vesicle association. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2009, 147–148, 18-35.
- 71 Barreiro-Iglesias, R., Alvarez-Lorenzo, C., & Concheiro, A., Poly(acrylic acid) microgels (carbopol(R) 934)/surfactant interactions in aqueous media: Part II:Ionic surfactants. *International Journal of Pharmaceutics*, 2003, 258, 1-2, 179-191.
- 72 Nilsson, S; Thuresson, K.; Hansson, P.; Lindman, B.; Mixed solution of surfactant and hydrophobically modified polymer. Effects of micellar size on viscosity, *J. Phys. Chem. B* 1998, 102, 7099.
- 73 Sinn, C. G., Dimova, R., Antonietti, M., Isothermal Titration Calorimetry of the Polyelectrolyte/Water interaction and binding of Ca^{2+} : Effects determining the quality of polymeric scale inhibitors, *Macromolecules*, 2004, 37, 3444-3450.
- 74 David, C. et al., Competitive Ion Complexation to Polyelectrolytes: Determination of the Stepwise Stability Constants. The $\text{Ca}^{2+}/\text{H}^+$ /Polyacrylate System, *J. Phys. Chem. B* 2007, 111, 10421.

-
- 75 Goldberg, R.N. et al., Thermodynamic Quantities for the Ionization Reactions of Buffers J. Phys. Chem. Ref. Data 2002, 31, 231.
- 76 Goldberg, R.; Kishore, N.; Lennen, R., Thermodynamic Quantities for the Ionization Reactions of Buffers. J. Phys. Chem. Ref. Data, 2002, 31, 2, 231–370.