

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
“JULIO DE MESQUITA FILHO”  
INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA**

**ADSORÇÃO DE COPOLÍMEROS TRIBLOCO DE ÓXIDO DE  
ETILENO E ÓXIDO DE PROPILENO NA INTERFACE LÍQUIDO-  
AR**

**Denise Abatti Kasper Silva**

Tese apresentada ao Instituto de  
Química de Araraquara-UNESP,  
para obtenção do título de  
Doutor em Química, Área de  
Concentração: Físico-Química

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> M<sup>a</sup> Elisabete D. Zaniquelli  
orientadora

ARARAQUARA

2000

### **Comissão Examinadora:**

- Profª Drª Mª Elisabete D. Zaniquelli (orientadora) - Instituto de Química -  
UNESP/Araraquara

Prof. Dr. Miguel Jafelicci Junior - Instituto de Química - UNESP/Araraquara

Profª Drª Galina Borissevitch - Faculdades COC/Ribeirão Preto

Prof. Dr. João Barros Valim - Depto. de Química - FFCLRP/USP/  
Ribeirão Preto

Prof. Dr. Roberto Torresi - IQ/USP/São Carlos

## **DADOS CURRICULARES**

**Denise Abatti Kasper Silva**

### **1. DADOS PESSOAIS**

- 1.1. Nascimento: 12/02/1970
- 1.2. Nacionalidade: Brasileira
- 1.3. Naturalidade: Curitibanos - SC
- 1.4. Estado civil: Casada
- 1.5. Filiação : Pai: Luiz Magalhães Abatti  
Mãe: Maria Célia Mozena Abatti
- 1.6. Profissão : Professora
- 1.7. Documento de Identidade: 8/R 2264788 SSP-SC
- 1.8. Cadastro de Pessoa Física (CIC): 631.065.749-68
- 1.9. Endereço: R. Dr João Colin, 1865, ap. 303, B. América, Joinville-SC
- 1.10. Endereço Profissional: Universidade da Região de Joinville - UNIVILLE-  
Campus Universitário s/n, Bom Retiro, Joinville-SC

### **2. FORMAÇÃO ACADÊMICA**

- 2.1. Bacharel/Licenciatura em Química  
Curso de Graduação, concluído em 28 /02/1992,  
na Universidade Federal do Paraná - UFPr
- 2.2. Mestre em Ciências  
Curso de Pós-Graduação em Química  
Área de Concentração Físico-química, concluído em 18/11/1994  
na Universidade de São Paulo - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de  
Ribeirão Preto (USP - FFCLRP)
- 2.3. Doutorado em Química  
Curso de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração: Físico-química.  
Data da Defesa: 14/06/2000 - Instituto de Química de Araraquara - UNESP.

### **3. TRABALHO CIENTÍFICO PUBLICADO**

Denise Abatti, M. Elisabete D. Zaniquelli, Yassuko Iamamoto, Ynara Idemori;  
"Porphyrin LB film as a catalyst for alkene epoxidation" *Thin Solid Films*, 310  
(1997) 296-302.

## AGRADECIMENTOS

Ponderei muitas vezes como incluiria esta página nesta tese. Afinal foram cinco longos anos, muitas idas e vindas para Ribeirão de Ribeirão...O fato é que a distância permitiu discutir este trabalho com muitas pessoas e envolver muitas outras.

A palavra agradecer está relacionada a grato, agradável, a reconhecer; é isto que fazemos no momento que nos permite estas linhas, reconhecer as pessoas que atuaram conosco e que em algum momento nos auxiliaram.

Ao Prof. Dr. Watson Loh pelo apoio no início do trabalho.

Ao Josias Lopes por ter disponibilizado seu tempo em avaliar a polidispersidade das amostras de copolímeros.

À Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Maria Elisabete D. Zaniquelli pela orientação, confiança e principalmente paciência.

Aos colegas do laboratório de Físico-química de Superfície e Colóides pela amizade e companheirismo, mesmo à distância.

Aos colegas Luciano e a Thatyane pelas discussões e reavaliações de alguns dados.

À Claudia, amiga ontem e sempre.

À CAPES pelo apoio financeiro.

À UNESP - pelo apoio institucional.

À Izolina pelos esclarecimentos e instruções durante todo o período.

A Deus! Por estar defendendo este trabalho.

Obrigado a todos!!

# SUMÁRIO

Lista de Tabelas .....	v
Lista de Gráficos e Figuras .....	vi
Lista de Abreviaturas .....	viii
Abstracts .....	x
Resumo .....	xi
CAPÍTULO 1 – Introdução	
1.1 Aspectos gerais .....	1
1.2 Justificativa .....	2
1.3 Objetivo .....	2
1.4 Organização da Tese .....	3
CAPÍTULO 2 – Sistemas contendo polímeros e tensoativos	
2.1 Ocorrência e relevância .....	4
2.2 Interação polímero – Tensoativo em solução .....	4
2.3 Interações polímero – Tensoativo em interfaces .....	8
2.3.1 Monocamadas líquidas .....	8
2.3.2 Filmes LB .....	13
2.4 Polímeros com caráter tensoativo: copolímeros tribloco de óxido de Etileno e óxido de propileno .....	15
CAPÍTULO 3 – Material e equipamento, propriedades e características dos copolímeros	
3.1 Compostos utilizados .....	17
3.2 Instrumentos e auxiliares .....	17
3.3 Características dos copolímeros utilizados neste estudo .....	18
CAPÍTULO 4 – Técnicas utilizadas neste trabalho	
4.1 Tensão superficial ( $\gamma$ ) .....	20
4.2 Balança de superfície .....	20
4.3 Métodos para registrar o potencial superficial .....	21
4.4 Microbalança a cristal de quartzo – QCM .....	24
4.4.1 Preparo do substrato .....	25

CAPÍTULO 5 – Estudo da adsorção dos copolímeros tribloco na interface Água-ar	
5.1 Monocamada de Gibbs, eficiência e efetividade .....	27
5.2 Tensão superficial .....	30
5.3 Excesso superficial ( $\Gamma$ ) e área por molécula na interface líquida .....	33
5.4 Cinética de adsorção .....	36
5.5 Coeficiente de difusão .....	41
5.6 Conclusões .....	43
CAPÍTULO 6 – Monocamadas mistas: copolímeros tribloco e ácido dihexadecilfosfórico	
6.1 Descrição do sistema .....	45
6.2 Isotermas de pressão superficial ( $n$ ) versus Área ( $A$ ) para DHP .....	45
6.3 Resultados de potencial superficial para monocamadas de DHP .....	47
6.3.1 Cálculo de $pK_a$ a partir da curva de $\Delta V$ vs. PH .....	48
6.4 Monocamadas mistas DHP – copolímeros tribloco de poli(oxietileno) e poli(oxipropileno) .....	49
6.4.1 Soluções dos copolímeros como subfase para as monocamadas .....	50
6.4.1.1 Pressão superficial .....	50
6.4.1.2 Elasticidade de Gibbs e compressibilidade .....	55
6.4.1.3 Potencial superficial .....	58
6.4.2 Técnica de injeção .....	64
6.4.2.1 Pressão superficial vs. Área por molécula .....	64
6.4.2.2 Cinética e adsorção dos copolímeros em monocamadas de DHP .....	67
6.5 Conclusões .....	71
CAPÍTULO 7 – Filmes LB de ácido dihexadecilfosfórico e copolímeros tribloco	
7.1 Deposição das monocamadas .....	75
7.2 Efeito da pressão superficial sobre a massa transferida .....	76
7.3 Influência do tipo de polímero na massa depositada .....	80
7.4 Conclusões .....	82
CONCLUSÕES GERAIS .....	83
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	84
ANEXO 1 – Molécula de DHP e balança de superfície .....	91
ANEXO 2 – Filme LB tipo Y .....	92

## LISTA DE TABELAS

3.1 Relação dos copolímeros estudados, suas propriedades e características .....	18
3.2 Valores de HLB, massa molar média e polidispersidade para os copolímeros .....	19
5.1 Concentração dos copolímeros onde ocorre a primeira mudança no comportamento da tensão superficial .....	31
5.2 Excesso superficial. Área mínima para o primeiro regime de <i>y versus</i> $\log C$ , eficiência e $M_{EO}/M_{PO}$ para os copolímeros .....	34
5.3 Valores de $\Gamma$ e $A$ para os copolímeros obtidos no regime central das curvas de <i>y versus</i> $\log C$ .....	34
5.4 Valores obtidos para a tensão superficial de equilíbrio a partir do gráfico de $y \times t^{-1/2}$ .....	40
5.5 Relação dos copolímeros com suas concentrações no interior das soluções e seus coeficientes de difusão calculados .....	41
6.1 Valores de $\Delta V_{\text{máx}}$ para monocamadas de DHP em água e na presença dos copolímeros .....	60
6.2 Variação da pressão superficial registrada durante as injeções dos copolímeros .....	66
6.3 Dados de velocidade de (difusão + adsorção) e tempo para atingir o equilíbrio .....	70
6.4 Estimativa dos valores de pressão superficial esperados para as monocamadas mistas .....	70
7.1 Variação de frequência por camada depositada nas diferentes pressões superficiais para os diferentes polímeros .....	78

## LISTA DE GRÁFICOS E FIGURAS

3 Esquema da proporção de PO e EO no copolímeros .....	18
4 Métodos para medidas de potencial superficial: E – eletrômetro e A – um amplificador a.c .....	23
5.1 Curvas genéricas de $y$ versus $\log C$ para os copolímeros e tensoativos simples, respectivamente .....	27
5.2 Curvas de tensão superficial vs. $\log C$ para copolímeros tribloco (EO:PO:EO) e reverso a $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ .....	30
5.3 Cinética da adsorção dos copolímeros tribloco através de medidas da tensão superficial a $25^\circ\text{C}$ .....	39
5.4 Gráficos de tensão superficial em função de $t^{1/2}$ a $25^\circ\text{C}$ , para o F68, P105 e F108, para estimar $y_{\text{eq}}$ .....	40
6.1 Curva de $n$ vs. $A$ para monocamada de DHP .....	46
6.2 Curvas de $n$ vs. $A$ para monocamadas de DHP formadas sobre soluções em função dos pHs: 1,3; 4,6; e 5,5 .....	47
6.3 Curva de $\Delta V_{\text{máx}}$ para monocamadas de DHP vs. pH da subfase e valor de $\Delta V$ quando $\text{pH} \rightarrow 0$ .....	48
6.4 Ciclos de compressão – expansão tendo os copolímeros como subfase. As concentrações são em $\text{mol l}^{-1}$ : F108 $6,8 \times 10^{-8}$ ; 25R2 $1,3 \times 10^{-7}$ ; P105 $9,8 \times 10^{-8}$ ; F68 $1,5 \times 10^{-7}$ ; L62 $1,4 \times 10^{-7}$ e L31 $1,1 \times 10^{-6}$ .....	51
6.5 Curvas da segunda compressão tendo os copolímeros como subfase	52
6.6 $C_s^{-1}$ vs. $A$ para monocamada de DHP tendo água e os copolímeros como subfase, durante a segunda compressão .....	57
6.7 $\Delta V$ vs. Área para os copolímeros na subfase e DHP sobre água pura	59
6.8 Variação do potencial superficial de monocamadas de DHP formadas sobre soluções dos copolímeros usando ECS como referência .....	62
6.9 Curvas de $n$ vs. $A$ indicando a injeção de copolímero na subfase quando a pressão superficial é de $5\text{mN/m}$ .....	65



## LISTA DE ABREVIATURAS

Å	Angstrom
A	Área por molécula
CD	Coeficiente de difusão
CE	Ciclo de compressão – expansão
CMC	Concentração micelar crítica
Cs <sup>-1</sup>	Módulo compressional
CTAC	Cloreto de hexadeciltrimetilamônio
D	Coeficiente de difusão
DEFUMAC	Cloreto de dietanol heptadecanofluoro-2-undecanol metilamônio
DHP	Ácido dihexadecilfosfórico
DODABr	Brometo de dodecilamônio
DSC	Calorimetria por varredura diferencial
EO	Óxido de etileno
HLB	Balanço hidrofílico-lipofílico
LB	Filmes Langmuir – Blodgett
LC	Fase líquido-condensado
LE	Fase líquido-expandido
log C	Logarítmo da concentração
MM	Massa molar
OTS	Octadeciltriclorosilano
PAA	Poli(ácido acrílico)
PAMPS	Poli(12-acriloamido)-2-metilpropanosulfônico
p <sup>C20</sup>	Eficiência em reduzir a tensão superficial em 20mNm
PE	Polieletrólito
PEG	Poli(etileno glicol)
PEO	Poli(óxido etileno)
PL	Fosfatidilcolina
PMA	Poli(ácido metacrílico)
PPO	Poli(óxido propileno)

PO	Óxido de propileno
PSSK	Poli(estireno sulfonato de potássio)
PSSNa	Poli(4-estirenosulfonato de sódio)
QCM	Microbalança à cristal de quartzo
RMN	Ressonância magnética nuclear
ST	Estearilamina
T	Tempo
TPT	Temperatura do ponto de turvamento
TTAB	Brometo de tetradeciltrimetilamônio
VS	Viscosidade da solução
XPS	Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X
$\Delta F$	Variação de frequência
$\Delta V$	Variação do potencial superficial
$\Gamma$	Quantidade de excesso superficial
$\gamma$	Tensão superficial
$\gamma_{eq}$	Tensão superficial de equilíbrio
$\gamma_o$	Tensão superficial inicial
n	Pressão superficial

## ABSTRACT

The interactions between several triblock copolymers of polyoxyethylene-polyoxypropylene,  $(EO)_x(PO)_y(EO)_x$  and the synthetic phospholipid, dihexadecylphosphoric acid, (DHP) were studied using a surface pressure and surface potential measurements in a Langmuir trough. Langmuir-Blodgett (LB) films from the mixed monolayers were prepared and quantified by the quartz crystal microbalance technique. Diffusion coefficients of the copolymers were estimated from dynamic surface tension using the Wilhelmy plate technique, with 1s time interval between successive measurements. The following copolymers were studied: F68, F108, L31, L62, P105 and the reverse, 25R2 (trade names from ICI). The concentration range was  $10^{-8}$  -  $10^{-6}$  mol l<sup>-1</sup>.

Simultaneous adsorption of the copolymers and phospholipid was evidenced through modifications in the surface pressure and surface potential isotherms. The former ones allow us to suppose the occurrence of conformational changes and the expulsion mechanism of the copolymers from the air-liquid interface. Copolymers with higher EO content are more susceptible to conformational changes at the interface.

Surface pressure changes for the DHP monolayers measured after copolymer injection into the subphase show that the phospholipid acts as a barrier for the copolymer adsorption.

Quantification of the deposited mass from mixed monolayers using the LB technique shows that the films have a layered structure. The deposited mass in function of the surface pressure a maximum is exhibited.

## RESUMO

As interações entre copolímeros tribloco de poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno),  $(EO)_x(PO)_y(EO)_x$ , e o ácido diexadecilfosfórico (DHP) na interface água-ar foram estudados através de isotermas de pressão e potencial superficial e a deposição de filmes tipo Langmuir-Blodgett (LB) utilizando microbalança a cristal de quartzo(QCM). Os copolímeros L31, L62, F68, P105, F108 e o reverso 25R2, solúveis em água, mas com propriedades tensoativas, foram inseridos na subfase de monocamadas de DHP, um fosfolipídio sintético e totalmente insolúvel em água. As concentrações de copolímeros usadas foram na faixa de  $10^{-8}$  a  $10^{-6}$  mol l<sup>-1</sup>.

A adsorção conjunta dos copolímeros com o fosfolipídio foi evidenciada através de variações na pressão e potencial superficiais. Mudanças conformacionais e mecanismo de expulsão dos copolímeros da interface líquido-ar puderam ser inferidos através das isotermas de potencial superficial. Copolímeros que apresentam maior porcentagem de EO são mais suscetíveis a variações conformacionais na interface. Medidas de variação de pressão superficial de monocamadas de DHP, após a injeção dos copolímeros na subfase, mostraram que o fosfolipídio serve como uma barreira à adsorção dos copolímeros. Quantificação da massa de monocamadas mistas, copolímero-fosfolipídio, transferida para substrato sólido, mostrou que o filme tem uma estrutura de camadas: a massa transferida por camada é constante e depende da pressão superficial em que a monocamada se encontra.

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

### 1.1. Aspectos Gerais

Considerando-se os recentes avanços observados na produção de novos materiais e o estabelecimento de novas técnicas, constatamos que o desenvolvimento tecnológico tem exigido uma interação efetiva entre os diversos ramos da ciência. A prova dessa afirmação está na utilização de termos como: *biologia molecular*, *engenharia genética*, *química supra-molecular*, *filmes auto-montados*, os quais trazem consigo conceitos que envolvem um alto grau de interdisciplinaridade. A Biologia tradicional tratava os seres vivos como constituídos de órgãos. A Química, até bem recentemente, usava como unidade básica apenas moléculas[1,2]. A Engenharia, por sua vez, considerava uma máquina projetada com a finalidade de integrar ou engatar elementos simples. Em cada um dos termos apresentados acima encontramos as idéias fundamentais de interagir ou ligar unidades estruturais com o objetivo de conseguir sistemas funcionais mais complexos.

O estudo da interação de diferentes moléculas em filmes organizados pode, por um lado, conduzir a diferentes materiais, e por outro, ajudar no entendimento de como ocorre a interação, por exemplo, de membranas biológicas com substâncias de interesse farmacológico, a interação de fosfolipídios com proteínas nas mesmas, ou ainda, de tensoativos e polímeros empregados como agentes emulsificantes ou dispersantes.

Com essas idéias gerais fica compreensível a ênfase que vem sendo dada no estudo de sistemas químicos, preparados a partir da técnica introduzida por Irving Langmuir e Katharine Blodgett, que possibilitou a organização de moléculas na interface líquido-ar e o seu “engate” com outras moléculas presentes na subfase líquida suporte, permitindo a fabricação de estruturas supra-moleculares[3,4,5].

Reconhecida a importância dessas últimas para a fabricação de novos materiais, outras técnicas alternativas têm sido propostas, como é o caso da auto-montagem[6].

## 1.2. Justificativa

Os copolímeros tribloco de óxido de etileno e óxido de propileno apresentam a fórmula geral:  $(EO)_x(PO)_y(EO)_x$ . O método de síntese destes copolímeros permite variar a extensão dos blocos constituintes, alterando a massa molar e a razão entre os segmentos EO, hidrofílico e PO, hidrofóbico. São polímeros flexíveis, hidrossolúveis, não iônicos e tensoativos, sendo empregados em diversos tipos de formulações, podendo agir como anti-espumantes, dispersantes, emulsificantes ou umectantes. Tem sido também proposta a sua utilização na preparação de vesículas para a liberação controlada de drogas. Seja em vesículas, seja em emulsões, esses copolímeros são utilizados conjuntamente com fosfolipídios ou outros tensoativos. A interação entre copolímero-fosfolipídio e as propriedades interfaciais do sistema podem ajudar a entender melhor a sua atuação na interface e a estabilidade do sistema disperso. Neste trabalho utilizamos, em conjunto com os copolímeros tribloco, um fosfolipídio sintético, o ácido dihexadecilfosfórico (DHP), formador de monocamadas líquidas e vesículas.

## 1.3. Objetivo

Os objetivos dessa tese podem ser assim resumidos:

- determinar e correlacionar as propriedades de interfaces líquidas contendo alguns dos copolímeros tribloco de óxido de etileno e óxido de propileno com a estrutura e/ou massa molar dos mesmos;
- investigar a interação desses copolímeros com o fosfolipídio sintético DHP em monocamadas líquidas, que constituem sistemas modelos para filmes de emulsão ou camada lipídica que forma vesícula;

- complementar esse estudo com a formação de filmes organizados do tipo Langmuir-Blodgett contendo DHP e copolímero.

Para atingir tais objetivos avaliou-se a tensoatividade relativa de um conjunto de seis copolímeros. L31, L62, F68, P105, F108 e 25R2 este último apresenta constituição reversa, ou seja,  $(PO)_x(EO)_y(PO)_x$  estimou-se a cinética de adsorção na interface líquido-ar; obteve-se curvas de pressão superficial e potencial superficial *versus* área por molécula para o DHP na ausência e presença dos copolímeros e verificou-se a transferência de monocamadas de DHP-copolímero para substrato sólido.

#### **1.4. Organização da Tese**

A presente Tese pode ser dividida em duas partes: uma revisão da literatura, relacionada à adsorção conjunta de tensoativos e polímeros, apresentada no capítulo 2 e os demais capítulos, 3 a 7, que focam o trabalho propriamente dito desenvolvido nesta tese. As propriedades dos copolímeros são descritas no capítulo 3; as técnicas utilizadas no capítulo 4. Os capítulos 5 a 7 apresentam os resultados e discussão alcançados, precedidos por uma breve introdução contendo conceitos básicos considerados relevantes e situação do problema. A discussão das propriedades superficiais dos copolímeros estudados está no capítulo 5; a adsorção conjunta dos copolímeros e do fosfolipídio, capítulo 6 e, finalmente, no capítulo 7, os filmes tipo Langmuir-Blodgett preparados a partir de monocamadas mistas contendo copolímeros e fosfolipídio. As conclusões são colocadas ao final de cada capítulo e a conclusão geral no final do trabalho.

## CAPÍTULO 2

### SISTEMAS CONTENDO POLÍMEROS E TENSOATIVOS

#### 2.1. Ocorrência e Relevância

Polímeros e tensoativos são duas classes de compostos que exibem propriedades físicas e químicas peculiares. Uma pelo seu tamanho, que lhe confere uma variada gama de possíveis conformações e a outra, pela sua natureza anfifílica, responsável pela origem de estruturas auto-organizadas em solução. Os estudos de sistemas contendo polímeros e tensoativos têm importância pela existência de um grande número de sistemas naturais, industriais e comerciais (como tintas, cosméticos, formulações farmacêuticas, alimentos) que envolvem estes dois tipos de compostos em solução ou em suspensão.

As interações que ocorrem entre polímeros e tensoativos em uma formulação podem ser benéficas ou, às vezes indesejáveis. Daí o interesse em explorar e entender as causas dessas interações e os fatores que as afetam.

De forma ampla, as interações polímero-tensoativo, podem ser classificadas em três grandes categorias[7]: polímero-tensoativo não carregados; polímero-tensoativo carregados com cargas opostas e tensoativo-polímero(modificados para torná-los hidrofóbicos).

#### 2.2. Interação Polímero - Tensoativo em Solução

As interações entre polímeros e tensoativos de cargas opostas foram registradas por Almgren et al[8] para soluções aquosas de poli(estirenosulfonato) e tensoativos derivados do trimetilamônio (C12 e C16). Neste trabalho os autores avaliam o número de agregação decorrente da interação dos tensoativos catiônicos com o poliestireno em solução. Para isto utilizam a técnica de supressão de fluorescência do pireno. Os resultados mostram que o número de agregação na presença do polímero é menor do que



para o tensoativo puro, entretanto, o número de tensoativos por cluster é determinado pela presença do polímero o qual aumenta o empacotamento, que segundo os autores, são mais densos que as micelas. Observou-se também que em concentrações elevadas do tensoativo (C16) o supressor, dimetilbenzofenona, migra entre os agregados.

Kiefer, Somasundaran e Ananthapadmanabhan[9], investigaram o efeito da densidade de carga de polímeros na interação do brometo de tetradeciltrimetilamônio (TTAB) com o poli(ácido acrílico)-PAA e também com o poli(ácido metacrílico)-PMA, usando um eletrodo de membrana em estado sólido, sensível a tensoativos. A densidade de carga do polímero foi variada com as mudanças de pH. Contrariando as expectativas, as interações tensoativo-polímero têm início na mesma concentração de equilíbrio do tensoativo para graus de ionização(i) do polímero compreendidas entre 0,5 e 1; entretanto, para  $(i) \leq 0,4$  as interações do (TTAB) com PAA e PMA mudaram para concentrações mais baixas de TTAB livre. Os resultados sugerem que o sistema de interação é significativamente influenciado pelas mudanças conformacionais do polímero e possivelmente pela hidrofobicidade de suas ramificações quando em baixos graus de ionização.

Utilizando um polímero gelificado Okuzaki e Osada[10] fizeram um estudo cinético e termodinâmico das interações entre as moléculas de um tensoativo catiônico: cloreto de N-alkilpiridínio- $C_nPyCl$  ( $n=4,8,10,12,14,16,18$ ) e o polímero aniônico poli-(12-acrilamido)-2-metilpropanosulfônico:PAMPS, numa larga faixa de concentração e força iônica. Foram calculados também a constante de estabilidade (K) do gel e o parâmetro de cooperatividade “u”, que expressa uma constante de equilíbrio entre as moléculas do tensoativo com o polímero-gel no equilíbrio. Observou-se que estes parâmetros aumentam com o incremento da cadeia carbônica, indicando que a interação depende da extensão da parte hidrofóbica do tensoativo.

As interações do poli(4-estirenosulfonato de sódio) (PSS) com os tensoativos catiônicos cloreto de hexadeciltrimetilamônio (CTAC) e o cloreto de

dietanol heptadecanofluoro-2-undecanol metilamônio (DEFUMAC), foram estudadas através das medidas de tensão superficial, viscosidade, fluorescência e solubilização, por Esumi e colaboradores[11]. A razão da complexação polímero-tensoativo é menor para o sistema PSS-DEFUMAC do que para PSS-CTAC e este último é menos favorável que o primeiro.

Além dessas, são estudadas combinações, para as quais as interações são mais fracas, como no caso de polímero-tensoativo com cargas de mesmo sinal ou situações em que apenas um deles é carregado.

Goddard e Leung[12] observaram as interações ocorridas entre tensoativos catiônicos, os brometos de R-trimetilamônio(R-TAB) onde R = C<sub>16</sub>, C<sub>14</sub>, C<sub>12</sub>, C<sub>10</sub> com um polímero catiônico de celulose hidrofobicamente modificado. Em soluções do polímero a 1% foram adicionadas quantidades diferentes de tensoativo. Para as misturas de polímero com C<sub>16</sub>TAB e C<sub>14</sub>TAB nenhuma mudança visível da solução foi observada, por outro lado em uma faixa pequena de concentração de C<sub>12</sub>TAB a solução mista mostrou-se translúcida, o mesmo foi observado para a mistura C<sub>10</sub>TAB-polímero em uma escala maior de concentração do tensoativo; entretanto em concentrações elevadas deste tensoativo (0,1M) foi registrada uma região onde ocorre uma "re-sobilização". Este fato segundo os autores está relacionado com a formação de micelas que aumenta a "solubilidade" do polímero. Medidas de tensão superficial dessas misturas, apesar da atividade superficial do polímero, indicaram para o C<sub>10</sub> e C<sub>12</sub>-TAB a ocorrência de um cruzamento das curvas correspondentes ao tensoativo puro e à mistura polímero-tensoativo, abaixo da cmc, significando uma perda do monômero do tensoativo na interação. O mesmo não ocorreu para C<sub>14</sub> C<sub>16</sub>-TAB.

Maloney e Huber[13] estudaram os tipos de interação ocorrida entre o poli(ácido acrílico), polímero iônico, e o éter de monododecil octaetilenoglicol, tensoativo não-iônico, em solução aquosa através de medidas de tensão superficial e elipsometria. Eles observaram que em valores de pHs  $\geq 8$ , nenhuma interação ocorria e que o filme adsorvido na interface água-ar era essencialmente do tensoativo, contudo em pH = 3 e acima da CMC da mistura

polímero-tensoativo a tensão superficial era mais alta e a camada adsorvida mais fina que no caso da solução do tensoativo puro; ou seja, o filme do tensoativo é modificado pela presença do poli(ácido acrílico). Esta afirmativa pôde ser confirmada pela adsorção do polímero na camada do tensoativo presente na interface, devido as ligações de hidrogênio entre o poli(ácido acrílico) e as unidades de etilenoglicol que constituem a parte hidrofílica do tensoativo. Já Tam[14] discute as propriedades reológicas das soluções de poli(oxietileno) com tensoativos aniônicos. Ele mostra que a viscosidade da solução é uma função do comprimento da cadeia carbônica e da concentração do tensoativo, onde os tensoativos mais longos são mais eficientes em alterar as propriedades reológicas das soluções de poli(oxietileno).

Misturas ternárias entre água, o tensoativo não iônico ( $C_{12}E_8$ ) e poli(oxietileno) modificados com grupos terminais parafínicos ( $C_{12}$ ), tipo  $C_{12}EO_xC_{12}$ , com massas molares variadas, foram estudadas quando em solução através dos métodos de fluorescência e espalhamento de luz. Alami et al[15] acompanharam o efeito da variação da concentração do tensoativo na formação de redes entre este e os polímeros presentes, bem como seu efeito na temperatura do ponto de turvamento(TPT), no coeficiente de difusão(CD) e na viscosidade das soluções(VS). Em concentração relativamente baixa do tensoativo ocorre um decréscimo da TPT e do CD mas um aumento da VS. Quando a concentração do tensoativo é relativamente alta as redes são dissolvidas e a TPT sobe. Misturando-se dois polímeros de associação a TPT permanece entre os valores dos dois polímeros puros. Foi possível observar também o aumento no número de agregação com o aumento da temperatura no sistema ternário.

Para perceber melhor a extensão e o interesse no estudo das propriedades e interações entre polímero-tensoativo (sendo ambos carregados ou não), uma boa referência é o artigo de Goddard[16]. Através deste é possível esclarecer e dimensionar a importância e a utilidade da compreensão destes mecanismos.

Como pode ser observado, as faixas de concentração influenciam as interações envolvendo polímero e tensoativo. A maioria dos estudos utiliza

soluções diluídas e, focaliza as isotermas de interação, representadas pela concentração do tensoativo ligado ao polímero em função da concentração do tensoativo em solução, em uma dada temperatura; aliada a outra técnica espectroscópica ou calorimétrica. Também é possível constatar que, mesmo para sistemas carregados eletricamente a interação hidrofóbica é importante.

## 2.3. Interação Polímero-Tensoativo em Interfaces

### 2.3.1. Monocamadas Líquidas

Uma outra forma de estudar a interação polímero-tensoativo é através das chamadas monocamadas líquidas de Langmuir. Monocamadas líquidas são normalmente formadas pelo espalhamento de substâncias insolúveis com características anfifílicas, que são conhecidas também como *tensoativos*, sobre uma solução aquosa, denominada *subfase*. Os tensoativos[17] são moléculas que apresentam em sua estrutura uma parte hidrofílica, que, quando na interface está preferencialmente imersa na água e outra parte hidrofóbica voltada para o ar (ou solvente de menor polaridade). A pureza dessas moléculas orgânicas é de grande importância, visto que qualquer contaminante poderá ser incorporado na monocamada, sendo ou não solúvel em água. As monocamadas líquidas são úteis como sistemas modelo de membranas biológicas, filmes de emulsão e espumas. Além disso, cresce o interesse nesses sistemas pelo seu uso na preparação de filmes finos e auto-organizados[18]

A interação entre tensoativos e polímeros em monocamadas pode ser estudada por duas estratégias diferentes: **i)** preparando-se uma monocamada mista tensoativo-polímero, desde que, o polímero apresente um coeficiente de espalhamento favorável[19] ou **ii)** colocando-se o polímero(solúvel) na solução aquosa usada como subfase suporte da monocamada.

Chi, Johnston e Ringsdorf[20] utilizaram a microscopia de fluorescência para investigar a formação de domínios na monocamada de ácidos graxos, induzidos pelos contra-íons poliméricos contidos na subfase. A influência do polímero no comportamento da isoterma  $\pi$ -A é distinta. As monocamadas

usualmente condensadas dos ácidos graxos foram alteradas para filmes expandidos mais compressíveis devido a interação com os polímeros. A sua estabilidade também aumentou como foi indicado pela elevação da pressão de colapso. A textura da superfície mostrou ser uma função da concentração das soluções poliméricas na subfase, da temperatura e do comprimento da cadeia carbônica do ácido graxo. Foi concluído que houve uma melhoria na estabilidade, derivada da complexação da monocamada de ácido com o polímero dissolvido. A monocamada pôde ser transferida, já em estado relativamente expandido, para substrato sólido sem perder a morfologia original, ou seja, o filme mantém os domínios observados na monocamada.

Em outro trabalho Chi e colaboradores[21]registraram as variações morfológicas dos domínios nas monocamadas quando um polieletrólito é pré-adsorvido. Monocamadas de dois derivados do L-glutamato sobre matrizes de polieletrólito, dentre estes o alginato de sódio, foram investigadas por microscopia de fluorescência tanto na interface líquido-ar quanto na sólido-ar. A interação eletrostática dos lipídios de carga positiva e do polímero na subfase provocou uma variação na fluidez da monocamada na interface líquido-ar. As monocamadas foram transferidas através da técnica de Langmuir-Blodgett em diferentes estados de agregação sobre vários substratos. Os substratos foram preparados com sucessivas pré-adsorção do polímero. Devido à mobilidade lateral do polímero e seu entumescimento em água, a monocamada de tensoativo foi capaz de mudar seus domínios estruturais. As alterações morfológicas na interface sólido-ar foram intensivamente examinadas como uma função das camadas adjacentes do polímero, da água contida e da temperatura. Além, disso, foi observada uma variação, com a temperatura, de domínios de forma reversível quando a monocamada estava sobre o substrato sólido.

Ainda avaliando o efeito de polieletrólitos positivamente carregados em monocamadas aniônicas neste caso de ácido 1,2-dipalmitoilfosfatídico, Meijere e colaboradores[22], utilizaram além da balança de superfície, técnicas como microscopia de fluorescência e difração de raios-X. Segundo as observações, o

polímero dirige a organização das moléculas do fosfolipídio na monocamada sem no entanto estar presente nela a pressões superficiais acima de 20mN/m. O empacotamento do filme exhibe uma estrutura retangular onde as cadeias estão inclinadas uniformemente. O ângulo desta inclinação diminui lentamente com o aumento da pressão. Quando a monocamada é obtida na ausência do polímero, a seqüência para a estrutura encontrada é: oblíqua - retangular - hexagonal, já a presença deste, impede denso empacotamento, pois a estrutura hexagonal não é encontrada. A utilidade prática desta observação é que a monocamada apresenta, na presença do polímero, uma estrutura menos condensada que facilita a incorporação de uma terceira substância.

A cinética de adsorção de polímeros solúveis em água sob a monocamada líquida empregando a técnica de ATR foi descrita por Miyano, Asano e Shimomura[23]. Para este estudo foram utilizados um polímero aniônico poliestirenosulfonato de potássio (PSSK) e um tensoativo catiônico, brometo de dodecilamônio (DODABr). A adsorção *in situ* ocorreu em duas etapas, sendo que inicialmente foi monomolecular e aumentou sua espessura com o tempo de adsorção até atingir o equilíbrio. Este tempo aumentou com a massa molar do polímero, o que indica que uma porção significativa do polímero esta sob a forma enovelada.

A adsorção de corantes poliméricos hidrossolúveis sob a monocamada é citada por Asano et al[24]. Eles estudaram a adsorção *in situ* de corantes poliméricos aniônicos, com massas moleculares da ordem de 80.000, sob as monocamadas através da espectroscopia de reflexão. Foi observado que a adsorção é governada pela neutralidade de cargas; a razão entre a unidade de polímero adsorvido na monocamada do tensoativo catiônico (DODABr) foi de aproximadamente 1:1, para uma densidade superficial na região de 50 a 77Å<sup>2</sup>/molécula na monocamada. Por outro lado, nenhuma adsorção ocorreu sob a monocamada aniônica(DHP). Foi investigada também a cinética de adsorção do polímero, através de espalhamento dinâmico de luz que permitiu além de calcular o coeficiente de difusão, cujo valor é  $1,3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , reproduzir com sucesso a velocidade de adsorção através de um modelo de difusão simples.

Com o intuito de observar o efeito de polieletrólitos (PEs) na interface líquido-ar Michel e Nitsch[25] usaram dois métodos de preparação de monocamadas: **1)** o contra-íon(tensoativo pequeno de carga oposta ao PE) é espalhado sobre a solução contendo o PE; e **2)** o PE é espalhado sobre uma solução aquosa contendo o contra-íon. Os métodos conduzem a diferentes características das monocamadas: no primeiro a forma enovelada é predominante, enquanto que, na segunda os PEs apresentam uma conformação mais aberta(esticada). Mostraram também que a formação do complexo PE-tensoativo não é governada somente por simples interação eletrostática mas provavelmente através de um sistema complexo, também afetado pela cinética e equilíbrio de adsorção específica do composto e na interface.

Soluções contendo proteínas têm sido extensivamente utilizadas como suporte para a fabricação de monocamadas na interface líquido-ar e filmes tipo LB e auto-organizados. A análise destes filmes podem ocorrer através de técnicas como microscopia e espectroscopia de fluorescência[26], difração de raios-X [27], espectroscopia no ultravioleta [28] entre outras. Este grande interesse no estudo com proteínas advém de suas diversas propriedades e funções no organismo. Uma rápida revisão das condições que são encontradas diversas proteínas nos seres vivos mostra que estas se encontram em sistemas organizados, formando membranas, glóbulos ou fibras. Esta organização, se monitorada e controlada, auxilia a compreender o funcionamento das membranas e permite usá-las na construção de biosensores.

Medidas de pressão superficial e potencial superficial foram obtidas para monocamadas mistas de fosfatidilcolina e estearilamina (PL-ST) na presença e ausência do copolímero tribloco de óxido de etileno e óxido de propileno F68 na subfase aquosa. Para a PL pura, Korner et al[29] mostraram que as isotermas  $\pi$ -A são dependentes da maneira pela qual esta é obtida, seja por compressão contínua ou pela adição de alíquotas. Contrastando com estes resultados, as moléculas de ST orientaram-se verticalmente quando comprimidas sob condições dinâmicas e apresentaram uma configuração inclinada quando comprimidas à área constante. A monocamada mista PL-ST exibiu um

comportamento não ideal o qual resulta em um aumento significativo do potencial superficial em relação aos compostos puros. Este desvio da idealidade segundo os autores deve-se principalmente às interações fortes entre o grupo hidrofílico da ST positivamente carregada e o grupo polar do fosfolipídio, mesmo quando este último encontra-se em fração molar da ordem de 0,26, alterando consideravelmente a estrutura da dupla camada elétrica. Conforme revelaram as medidas de pressão superficial, as moléculas do polímero parecem não serem capazes de penetrar na monocamada mista tanto no estado de pré colapso, onde a pressão,  $\pi$ , registrada é 42mN/m, quanto na monocamada condensada ( $\pi \sim 27\text{mN/m}$ ), mesmo quando a razão ST para PL é de 0,74. Os dados de potencial superficial não concordaram com os dados de pressão obtidos. Um aumento importante nos valores do potencial superficial para essas monocamadas foi observado com a injeção do copolímero na subfase que pôde ser atribuída às interações ocorridas entre os grupos hidrofílicos da monocamada espalhada.

Herron e colaboradores[30] descreveram a investigação de tricamadas auto-organizadas compostas pelo lipídio de biotina/ estreptavidina/ Fab (derivado da imunoglobina G) através de microscopia de fluorescência e elipsometria. A tricamada foi preparada espalhando o lipídio de biotina na interface líquido-ar com injeções de estreptavidina e em seguida do anticorpo, na subfase. Entre as injeções foi adicionado tampão puro. Este método foi utilizado para promover a formação de monocamadas densamente empacotadas de domínios de estreptavidina (cristalina), a qual serve como um molde para a ligação lipídio-anticorpo. As medidas elipsométricas indicaram um denso empacotamento da biotina com o anticorpo tendo a estreptavidina como molde, através de uma interação específica dos sítios ligantes desta última.

A atividade de um peptídeo que ocorre no vírus HIV, indicado como responsável pela sua fusão com células de defesa do organismo, foi avaliada através do registro de isotermas de pressão superficial em várias condições. Segundo Schwarz e Taylor[31] os resultados indicam que sob pressão superficial em torno de 15mN/m ocorre transição de fase envolvendo uma



aparente mudança na orientação de paralela a perpendicular. Esta alteração, segundo os autores, pode ser um estágio importante no mecanismo de fusão do vírus.

Liggieri, Ravena e Passerone [32] demonstraram que a cinética de adsorção pode ser descrita como um problema de difusão. Utilizando modelos de adsorção conhecidos, como os de Langmuir, Freundlich, comentaram suas aplicações. Observaram também que o efeito da barreira de adsorção pode ser introduzido como um coeficiente de difusão aparente definido com base no transporte microscópico de matéria entre o meio e a interface.

Armstrong, Chari e Penner[33] fizeram uma bem estruturada análise dos efeitos de polímeros tensoativos não-iônicos e solúveis em água sob monocamadas de tensoativos insolúveis, neste caso, o ácido pentadecanóico, e afirmaram que o polímero, poli(vinilpirrolidona), serve apenas como mediador na interação entre as moléculas do ácido. A baixas pressões o polímero altera consideravelmente a isoterma  $\pi \times A$  do ácido e à medida que a densidade superficial aumenta o polímero é removido da superfície. Segundo os autores, devido às forças de coesão existentes entre as moléculas do tensoativo formador de monocamada. Ainda tratando de polímeros tensoativos e não-iônicos, Myrvold e colaboradores[34] investigaram as propriedades de monocamadas obtidas com copolímeros tribloco tipo ABA onde A é um poliéster e B o poli(óxido de etileno). Os resultados foram interpretados utilizando a equação bidimensional para gases. Observou-se que a extensão da porção poliéster influencia a área por molécula bem como as forças de coesão; indicou-se também que à medida que a interface reduz sua dimensão, apenas os blocos de poliéster permanecem na superfície da água ocorrendo uma dobra e um empacotamento que é mantido até o final da compressão.

### 2.3.2. Filmes LB

Como dito anteriormente uma forma de avaliar a interação entre tensoativos e polímeros é formar monocamadas mistas destas duas classes. Esta técnica foi utilizada por Takahara e colaboradores[35] para estudar a estrutura superficial de filmes tipo LB de tensoativos com duas cadeias alquilfluoradas e

um filme fino composto pelo tensoativo fluorado e o poli(álcool vinílico), este último sobre uma superfície sólida. Concluiu-se que o mesmo era completamente coberto por uma bicamada orientada do tensoativo. Comparando a dependência angular da intensidade observada por espectroscopia fotoeletrônica de raios-X, XPS, com a intensidade calculada para o filme, esta revelou que o espaçamento entre as camadas no filme é de 4nm.

Utilizando polímeros hidrossolúveis como subfase Nishiyama, Kurihara e Fujihira [36] observaram o fotocromismo de um derivado anfifílico do azobenzeno, o 4-octil-4'-(3-carboxitrimetilenoxi) azobenzeno na forma de filme LB complexado com polímeros iônicos hidrossolúveis como: poli(cloreto de vinilamônio), poli(cloreto de dimetilamônio), polialilamina, poli(cloreto de vinilbenziltrimetilamônio) e poli(iodeto de 4-vinil-N-metilpiridina). Estes complexos tensoativo-polímero exibiram fotoisomerização *cis-trans* enquanto que, a *trans-cis* foi inibida para os filmes do derivado do azobenzeno de cadeia longa na ausência dos polímeros. A competição dos poliíons promoveu o aumento na área da seção transversal da molécula tornando o meio mais favorável à fotoisomerização reversível *cis-trans*. Isto indica que a área molecular pode ser controlada pelo tamanho da unidade monomérica do polímero iônico.

O comportamento térmico de multicamadas poliméricas foi descrito por Erdelen, et al [37]. Para este estudo foram preparadas multicamadas de polímeros tipo hidrocarboneto e fluorocarboneto com espaçadores hidrofílicos, complexos lipídio-polieletrólito e polímeros mesogênicos. As estabilidades térmicas desses filmes foram registradas por espalhamento de raios-X de baixo ângulo e espectroscopias nas regiões do infravermelho e UV-vis. Uma boa estabilidade térmica foi encontrada para várias classes de polímeros. Além disso, tanto para os filmes de polímeros mesogênicos como para os complexos lipídio-polieletrólitos foram observados processos de reorientação após variações de temperatura.

A incorporação de enzimas em monocamadas de ácidos graxos utilizando espectroscopia IV foi descrita por Ancelin, et al [38]. Este trabalho teve como

objetivo caracterizar a estrutura molecular, a ordem e as interações do filme, como uma função da pressão mantida durante o processo de deposição da monocamada sobre substrato sólido. Os dados mostraram que a incorporação da glucose oxidase(GOD) é governada principalmente pelas forças coulômbicas, tanto quanto pelas ligações de hidrogênio; sendo que a enzima não penetra na extremidade polar do tensoativo na monocamada.

Este levantamento bibliográfico mostra que, em sistemas formados por polímeros e tensoativos carregados suas interações são de natureza eletrostática, enquanto que, nos sistemas onde um ou ambos não são carregados, também há interações significativas e alterações na morfologia das monocamadas dos tensoativos, principalmente quando estão no estado expandido.

## **2.4. Polímeros com Caráter Tensoativo: Copolímeros Tribloco de Óxido de Etileno e Óxido de Propileno**

Desde 1950 copolímeros bloco de PEO-PPO tipo  $(EO)_x(PO)_y(EO)_x$ , tem sido estudados através da aplicação de várias técnicas[39-41], mas só 30 anos depois foi que ocorreram investigações mais detalhadas sobre o processo de agregação destes compostos[42,43]. Sabe-se, por exemplo, que a propriedade tensoativa destes compostos está diretamente relacionada com a temperatura[44]. A termodinâmica de formação de micelas mereceu atenção. Hecht e Hoffmann[45] através de medidas em DSC e salto de temperatura (T-jump) investigaram a influência de tensoativos iônicos, como o dodecilsulfato de sódio e o Brometo de N-dodecil-N,N,N-trimetilamônio, na formação de micelas de copolímeros tribloco de óxido de etileno e óxido de propileno (F127, F88 e P123). Eles observaram que a temperatura Kraft de micelização decresce linearmente com o aumento do peso do bloco de EO sendo que este decréscimo independe do tamanho do cátion em solução ( $Li^+$ ,  $Na^+$  ou  $K^+$ ). Quando a concentração do copolímero permanece constante o tempo de relaxação diminui com o aumento da temperatura e o aumento da concentração de tensoativo. As constantes de velocidade de associação foram avaliadas entre

$0,2 \times 10^7$  e  $2 \times 10^7 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . O pico de DSC que corresponde à formação de micela do copolímero, desaparece com a adição de tensoativo. A adsorção do tensoativo aniônico inicia em concentrações mais baixas do que a do catiônico, enquanto que o último adsorve em maior quantidade. Já Nivaggioli e colaboradores[46], relataram a microviscosidade micelar dos plurônicos EO-PO-EO (P65, P85, P104, P105, P108 e 123) e um tetrônico T704, analisados por espectroscopias de fluorescência e RMN. Entretanto a interação desses copolímeros com tensoativos em monocamadas não foram evidenciadas. Espera-se que a interação destes copolímeros com os tensoativos aniônicos insolúveis formadores de monocamada líquida, possa ocorrer através de ligações de hidrogênio entre a extremidade polar do tensoativo e segmentos hidrofílicos do copolímero ou por interpenetração dos grupos apolares deste último na monocamada.

Em 1996 foi publicado um livro que fala sobre a interação de polímeros hidrofílicos com outras espécies como, partículas de látex, Fab, fibrinogênio humano, entre outros[47]. Dentre os polímeros avaliados estão o F68, P105 e F108, embora não com o mesma massa molecular dos avaliados neste trabalho. No estudo com látex foi possível observar que o comprimento dos blocos de EO não afetam a concentração superficial desses polímeros, entretanto, quando o substrato é uma proteína, a extensão dos segmentos EO aumentam a repulsão desta. Jeon e Andrade[48-49] comentam os tipos de forças envolvidas e o papel da entropia na repulsão.

A organização molecular na interface líquido-ar, também tem sido observada usando espectroscopia FTIR[50,51], espectro de desorção térmica e microbalança a cristal de quartzo-QCM. A técnica QCM é uma das mais usadas para detectar a adsorção molecular sobre um substrato, medindo a variação de frequência que permite calcular a variação de massa na fase gasosa[52-54], bem como em soluções aquosas[55-57].

## CAPÍTULO 3

### MATERIAL E EQUIPAMENTOS, PROPRIEDADES E CARACTERÍSTICAS DOS COPOLÍMEROS

#### 3.1. Compostos Utilizados

- Clorofórmio 99,9% para H.P.L.C. - Sigma Aldrich;
- Dihexadecil fosfato DHP- Sigma;
- HCl P.A. e Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> - Vetec;
- NaCl e NaOH - Sardi;
- CH<sub>3</sub>COOH e CH<sub>3</sub>COONa 99,5% - Merck;
- NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> - Synth.
- Copolímeros tribloco PEO-PPO: L31, L62, F68, P105, F108 e 25R2 Zeneca.
- Octadeciltrimetilsilano OTS - Aldrich

#### 3.2. Instrumentos e Auxiliares

- Bomba peristáltica LKB 2132 - Bromma;
- Conjunto de pipetas volumétricas (1µl a 1000µl);
- Cristais de Quartzo 10MHz
- Cronômetro Technos.
- Cuba de Langmuir- Laboratório;
- Eletrodo radioativo, fonte de Am<sup>241</sup> - Amersham;
- Eletrômetro programável modelo 617 - Keithely Instruments;
- Frequencímetro - Minipa
- Gaiola de Faraday;
- Tensiômetro com anel de DeNöuy modelo 70535 - Thomas
- Tensiômetro eletrônico - Sigma 70;
- Tubo de borracha de silicone 2030-973 LKB Protukter AB -  
Bromma;

### 3.3. Características dos copolímeros utilizados neste estudo

Utilizamos copolímeros tribloco tipo ABA onde A refere-se a segmentos de óxido etileno(EO) e B a segmentos de óxido propileno(PO). As notações para os copolímeros tribloco iniciam com L, para líquido, P para pasta e F para floco. Quanto aos números o primeiro dígito, ou, os dois primeiros como é o caso do P105, indicam as massas molares do bloco PO, enquanto o último número indica a fração em peso dos blocos EO. Na tabela 3.1, abaixo, estão relacionados os copolímeros, juntamente com algumas de suas propriedades e características:

**Tabela 3.1.** Relação dos copolímeros estudados, suas propriedades e características

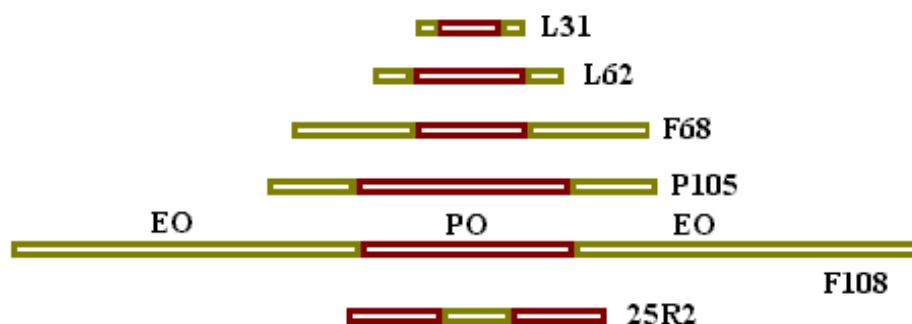
Copolímero	Mw	M(PO)	M(EO)	CP*	TS**
L31	1100	950	150	29	44,2
L62	2400	1750	650	24	39,2
F68	8350	1750	6600	> 100	43,8
P105	6500	3250	3250	90	34,0
F108	14000	3250	10750	> 100	38,0
25R2 <sup>#</sup>	3100	2480	620	26(sol. 1%)	37,7

Mw - massa molar média indicado pelo fornecedor,

\* (cloud point) ponto de turvamento a 10% em água.

\*\* tensão superficial de uma sol 0,1% (W/v) a 20°C; # este polímero tem os segmentos invertidos.

O copolímero identificado por 25R2 possui os segmentos invertidos BAB. A proporção de EO e PO estão indicadas esquematicamente na figura 3.



**Figura 3 - Esquema das proporções de PO e EO nos copolímeros**

A tabela 3.2 trás mais informações sobre as relações de EO e PO, os valores de \*HLB calculados, os valores de massa molar média (Mw), obtidos experimentalmente, bem como a polidispersidade (Mw/Mn).

**Tabela 3.2.** Valores de HLB, massa molar média e polidispersidade para os copolímeros

<b>Copolímero</b>	<b>EO/PO/EO</b>	<b>HLB</b>	<b>Mw</b>	<b>Mw/Mn</b>
L31	2/16/2	5,9	-	-
L62	7/30/7	7,1	-	-
F68	75/30/75	> 24	10662	1,15
P105	37/56/35	23	8407	1,22
F108	122/56/122	> 23	16191	1,28
25R2	21/14/21	5,3	5703	1,41

1

<sup>1</sup> \* HLB =  $\Sigma(\text{grupos hidrofílicos}) - m(\text{grupos hidrofóbicos}) + 7$

## CAPÍTULO 4

### TÉCNICAS UTILIZADAS NESTE TRABALHO

Reservamos para este capítulo uma descrição das técnicas e os procedimentos que usamos para a execução do trabalho.

#### 4.1. Tensão Superficial ( $\gamma$ )

Medimos a tensão superficial em função da concentração do tensoativo e também em função do tempo, como veremos no capítulo a seguir. Para registrarmos a tensão superficial em função da concentração adotamos como rotina a preparação das soluções estoque na véspera da realização das medidas. Um tempo constante de aproximadamente 2 minutos foi usado entre a adição da alíquota e a execução das medidas. Estas foram realizadas usando o método do anel de De Nöuy. A temperatura foi mantida constante em  $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ . Já as medidas de tensão superficial em função do tempo foram registradas em tensiômetro Sigma-70 usando placa de Wilhelmy de platina. As alíquotas das soluções em estudo foram adicionadas com o auxílio de micropipetas. No instante da injeção foi acionado o processo de leitura .

#### 4.2. Balança de Superfície

A preparação de monocamadas líquidas (Anexo 1) e a transferência das mesmas para substratos sólidos (Anexo 2) são normalmente feitas usando-se uma montagem conhecida pelo nome de Cuba de Langmuir ou Balança de Filme ou ainda Balança de Superfície. O processo básico de formação de monocamadas nesta cuba, bem como as considerações termodinâmicas de superfícies líquidas são descritas por Gaines [58] e resumidas na dissertação de mestrado [17].

A balança de superfície usada neste trabalho foi montada no Campus da USP de Ribeirão Preto [59]. A cuba (210 x 170 x 20) mm é confeccionada em



teflon, montada em alumínio fundido para estabilidade mecânica. A barreira móvel é deslocada por um motor de passo ligado a um sistema de rosca sem-fim. O sensor para medir tensão superficial é do tipo placa de Wilhelmy (papel filtro: 12 x 5 x 1 mm) . Todo o sistema é interfaciado a um microcomputador. A água utilizada no preparo das soluções é bidestilada e purificada em um sistema da Millipore, que fornece água com resistividade da ordem de 18,2 MΩ.cm, sendo removidas partículas maiores de 0.2 μm.

As medidas de pressão superficial do sistema polímero-tensoativo foram registradas de duas formas distintas. Na primeira, as soluções de copolímeros atuam como subfase; na segunda o tensoativo insolúvel é espalhado sobre água e após compressão os copolímeros são injetados.

Para a formação das monocamadas, sobre água ou sobre solução dos copolímeros, um volume de solução de DHP  $1 \times 10^{-3}$  mol/L em clorofórmio, suficiente para fornecer uma área por molécula inicial em torno de  $100 \text{Å}^2$  é espalhado. A compressão da monocamada é feita após 15 minutos a uma velocidade de  $0,13 \text{Å}^2 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ .

A injeção dos copolímeros na subfase foi realizada utilizando-se uma microbomba peristáltica de dois canais, de tal forma que à medida que a solução do copolímero é injetada, água é retirada na mesma velocidade a fim de manter o nível da subfase constante. A velocidade de injeção é de  $0,03 \text{mls}^{-1}$ . Para este estudo utilizamos as mesmas condições de concentração para o tensoativo insolúvel (DHP) e também para os copolímeros.

### **4.3. Métodos para Registrar o Potencial Superficial**

Uma monocamada presente na interface líquida pode adquirir uma carga elétrica por vários mecanismos: i) ionização dos grupos polares, ii) orientação dos dipolos e organização das moléculas do solvente e íons presente na subfase. Esta carga superficial influencia a distribuição dos íons próximos a ela no meio polar.

Pode-se quantificar a influência da monocamada insolúvel na interface líquida utilizando medidas de potencial superficial. Este potencial corresponde à variação da diferença de potencial existente entre a subfase e a monocamada. Uma vez medida a variação de potencial ( $\Delta V$ ) pode-se obter o momento dipolar na direção normal à interface,  $\mu_{\perp}$ , como indica a equação de Helmholtz a seguir:

$$\mu_{\perp} = \Delta V \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot A \quad (1)$$

Esta equação considera a interface como um capacitor de placas paralelas: onde  $\mu_{\perp}$  é a componente vertical do momento dipolar,  $A$  é a área por molécula,  $\epsilon_r$  a constante dielétrica do meio ou permitividade relativa e  $\epsilon_0$  a permitividade do vácuo. O termo  $\mu_{\perp}$ , expresso em unidades eletrostáticas, pode ser interpretado conforme a equação:

$$\mu_{\perp} = \mu \cos \theta \quad (2)$$

Onde  $\mu$  é o momento dipolar intrínseco da molécula e  $\theta$  é o ângulo entre  $\mu$  e a normal à interface com a vertical. Assim  $\mu$  pode ser desmembrado em três contribuições[60,61]:

$$\mu = \mu_1 + \mu_2 + \mu_3 \quad (3)$$

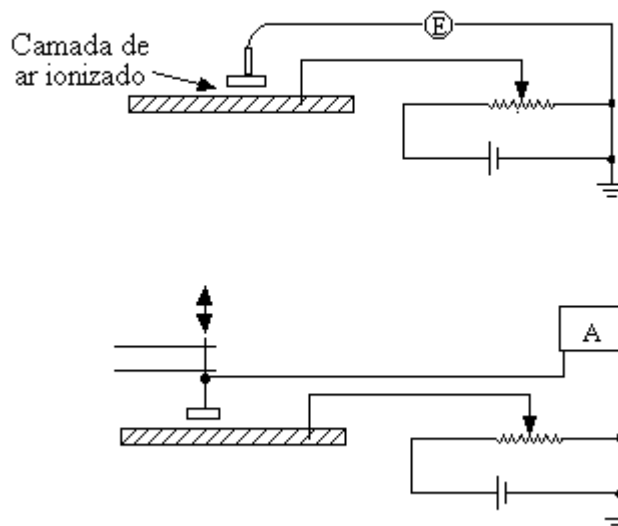
Admite-se que  $\mu_1$  é a contribuição do dipolo devido ao momento dipolar específico do grupo polar hidrofílico,  $\mu_2$  é a contribuição da parte hidrofóbica da monocamada e  $\mu_3$  é o momento dipolar relacionado à estruturação das moléculas de água presentes nas vizinhanças.

Desta forma, medidas de potencial superficial fornecem-nos informações importantes sobre a orientação das moléculas presentes na interface.

Na interface líquido-gás, a medida de potencial superficial pode ser realizada através de dois métodos diferentes. O primeiro, envolve a ionização do ar acima do filme (poucos centímetros), de maneira que este se torne condutor. A ionização do ar geralmente é produzida por uma pequena quantidade de material radioativo depositado em um dos eletrodos, (a fonte radioativa pode ser de  $\text{Am}^{241}$ ,  $\text{Ra}^{226}$ , etc.). A diferença de potencial entre os dois eletrodos, um acima do filme (radioativo) e o outro imerso na subfase aquosa, pode então ser

medida diretamente com um aparelho com alta impedância interna. Este método é denominado "método do eletrodo ionizante".

O segundo método é também conhecido como "método da placa vibratória"; aqui, o eletrodo acima da superfície vibra rapidamente com relação a esta, resultando em uma mudança de capacitância no conjunto placa-ar-monocamada, permitindo um fluxo de corrente no circuito externo. Atualmente, em ambos os métodos, estas medidas são realizadas utilizando um potenciômetro no circuito, de modo a se opor ao potencial Volta e então as voltagens necessárias para evitar o fluxo de corrente são medidas. A diferença nesses valores, com e sem a monocamada, fornecem  $\Delta V$  diretamente. A fig. 4 mostra o princípio dos dois métodos.



**Fig. 4 - Métodos para medidas de potencial superficial: E- eletrômetro e A- um amplificador a.c.**

Nesta tese utilizou-se o método do eletrodo radiativo (de amerício) tendo como eletrodo de referência um eletrodo de platina. As medidas foram realizadas com um eletrômetro Kethley, com todo o sistema confinado em uma gaiola de Faraday aterrada.

#### 4.4. Microbalança à Cristal de Quartzo - QCM

A aplicação do efeito piezelétrico reverso em microbalanças comerciais foi utilizada somente a partir da década de 40 [57]. Uma microbalança a cristal

de quartzo (QCM) é composta de: i) um oscilador; ii) cristais de quartzo com a frequência ajustada pela deposição de filmes de ouro que, depositados nos dois lados do cristal, servem também como eletrodos, através dos quais aplica-se uma diferença de potencial e iii) um freqüencímetro, para registrar as variações de frequência decorrentes de massas depositadas ou adsorvidas sobre o cristal.

Devido à sua sensibilidade este sensor tem sido utilizado para estudar filmes tipo LB. A reprodutibilidade e sensibilidade da técnica tem sido aplicada a diversos tipos de filmes. Como exemplo pode ser citado o trabalho de Roser e Lovel [62], onde é feita uma análise da reprodutibilidade das medidas de QCM para filmes LB de ácido docosanóico transferidos a partir de subfase contendo íons cádmio. Evidenciaram a possibilidade da determinação do número de íons cádmio por molécula de ácido, bem como a inclusão de água no filme. Utilizando filmes auto-montados de alcanotióis depositados sobre cristais de quartzo Matsuura, Ebara e Okahata [63] avaliaram a adsorção de algumas moléculas orgânicas gasosas (aminas, álcoois, alcanos, etc) através do decréscimo da frequência dos cristais. Com este método foi possível obter as constantes de associação e velocidades de adsorção e dessorção.

Existe hoje um número razoável de trabalhos utilizando QCM associada a filmes tipo LB em sensores e biosensores[64,65]

O cálculo da variação de massa na QCM é baseado na equação de Sauerbrey[66]:

$$\Delta F = 2,26 \times 10^6 \cdot F^2 \cdot \Delta m / A \quad (3)$$

onde  $\Delta F$  = variação de frequência ( $F_i - F$ ) em Hz;

$F$  = frequência inicial (sem cobertura) em 10MHz;

$\Delta m$  = massa depositada em g;

$A$  = área do sensor em  $\text{cm}^2$ ; neste caso  $1,0027 \text{ cm}^2$ ;

rearranjando:

$$\Delta m = (4.44 \times 10^{-7}) \cdot (\Delta F / F^2) \quad (4)$$

Esta equação assume que o material adsorvido seja rígido e de espessura desprezível comparada à espessura do cristal.

#### 4.4.1. Preparo do Substrato

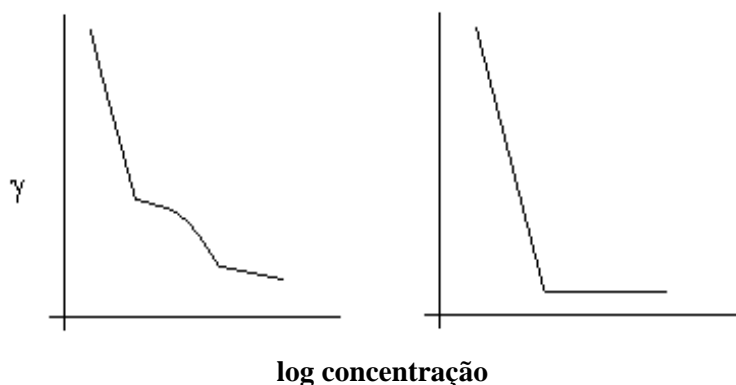
A parte ativa do sensor piezelétrico é aquela através da qual a tensão é aplicada e, portanto, na região onde os filmes de ouro são depositados. O ouro é parcialmente hidrofílico. Para o sucesso da deposição de filmes LB é necessário que a superfície seja, ou completamente hidrofóbica, ou completamente hidrofílica. Desta forma, a superfície dos cristais foi modificada mergulhando-os em solução de OTS, (0,1%v/v) em tolueno, com posterior secagem, tornando-a hidrofóbica.

## CAPÍTULO 5

### ESTUDO DA ADSORÇÃO DOS COPOLÍMEROS TRIBLOCO NA INTERFACE ÁGUA-AR

Copolímeros tribloco de poli(óxido etileno) - poli(óxido propileno) - poli(óxido etileno) são comercialmente conhecidos como plurônicos(BASF) ou poloxâmeros(ICI). A possibilidade de variar o massa molar e a extensão dos blocos hidrofílico (EO) e hidrofóbico (PO) confere a estes copolímeros vasta aplicação como: detergentes, anti-espumantes, umectantes [67], emulsificantes [68], solubilizante de compostos orgânicos em solução aquosa [69], protetor de microorganismos nos bioprocessos [70] solubilizante de drogas [71] e sistemas de distribuição controlada [72].

Para tensoativos não poliméricos a tensão superficial decresce com o aumento da concentração até atingir um valor que praticamente não é mais alterado, mesmo que esta varie em grande escala, diz-se então que, o sistema atingiu a concentração micelar crítica (CMC), ou seja, as moléculas agregam-se no interior da solução e não influenciam mais a interface. No caso dos copolímeros estudados a situação não é tão simples. Embora os copolímeros tribloco sejam tensoativos e formem micelas em solução aquosa, sabe-se que seu processo de micelização ocorre lentamente com a passagem do que é conhecido como micela unimolecular para uma micela propriamente dita. Hatton e colaboradores distingiram esta região de transição [73] através de espalhamento de nêutrons em baixo ângulo. O fato desta transição ocorrer caracteriza o perfil diferenciado das curvas de tensão superficial ( $\gamma$ ) *versus* logaritmo da concentração em relação às curvas para tensoativos comuns, como mostra a figura 5.1.



**Figura 5.1.** Curvas genéricas de  $\gamma$  versus  $\log C$  para os copolímeros e tensoativos simples, respectivamente.

### 5.1. Monocamadas de Gibbs, eficiência e efetividade

Quando, de posse de um copo de água e de uma agulha fina procura-se perfurar a superfície de um líquido lentamente, é possível constatar que a agulha encontra resistência ao penetrá-lo. Por outro lado, quando se coloca a mesma agulha delicadamente sobre a água pode-se observar que esta permanece sobre ela. Esta “resistência à penetração” é considerada uma das manifestações da **tensão superficial**. A existência desta tensão é atribuída à diferença de energia entre as moléculas na interface e aquelas que estão no interior da fase líquida. Sabe-se que quando uma molécula migra da solução para a interface sua energia potencial aumenta, ou seja, na linguagem termodinâmica, deve-se realizar trabalho para criar (ou aumentar) a superfície [74]. O trabalho,  $\delta w$ , necessário é proporcional ao número de moléculas trazidas da solução para a superfície, e portanto, à área criada  $\delta A$ , de modo que:

$$\delta w = \gamma \delta A \quad (1)$$

onde  $\gamma$ , a constante de proporcionalidade, é definida como a energia superficial ou ainda energia livre superficial. É importante notar que  $\gamma$  possui dimensão de força por unidade de comprimento ou energia por unidade de área e para líquidos puros é numericamente igual à tensão superficial. Esta energia superficial pode ser aplicada para estudar a adsorção de solutos, pois, ela só ocorrerá se estes conduzirem a uma queda na energia superficial [75].

A região entre duas fases, a e b, depende da natureza das mesmas, podendo ser caracterizada através da tensão superficial. Reservamos o termo “interfacial” para o caso da interface entre fases líquidas e “superficial” para caso da interface ser formada entre o líquido e o vapor. Esta região intermediária simbolizada por sigma,  $\sigma$ , é denominada interface, e apresenta conseqüentemente, uma variação de composição e densidade.

Utilizando a primeira e segunda leis da termodinâmica, a energia de todo o sistema pode ser escrita como:

$$dU = TdS - pdV + \sigma dA + \sum \mu_i dn_i \quad (2)$$

onde U, S, V, A e  $n_i$  são variáveis extensivas e T, p e  $\sigma$  e  $\mu_i$  são variáveis intensivas. Os dois termos de trabalho,  $pdV$  e  $\sigma dA$  têm sinais opostos porque a tendência (espontânea) de um gás é a expansão ( $dV > 0$ ) e na superfície líquida ocorre o contrário ( $dA < 0$ ). Integrando e fazendo o diferencial total, considerando T e p constantes, encontramos a equação de Gibbs-Duhem:

$$Ad\sigma + \sum n_i d\mu_i = 0 \quad (3)$$

usando as condições de equilíbrio onde  $d\mu_i = d\mu_i^\alpha = d\mu_i^\beta$ . A convenção feita por Gibbs exige que as concentrações no interior das fases sejam constantes [76]. Isto faz com que todo o material que estiver na região interfacial seja tratado como excesso superficial e considerado como adsorvido.

Definindo as quantidades de excesso superficial à temperatura e pressão constantes:

$$d\sigma = \sum (n_i^\sigma / A) d\mu_i = -\sum \Gamma_i d\mu_i \quad (4)$$

Esta é a equação da *isoterma de Gibbs*, podendo ser montada para sistemas de dois e três componentes, sendo a concentração superficial dada por  $\Gamma_i$ , concentração de excesso superficial:

$$\Gamma_i = n_i^\sigma / A \quad (\text{mols/m}^2) \quad (5)$$

Esta equação é derivada de um argumento puramente matemático. Ela não permite calcular a quantidade adsorvida, mas estimá-la quando é possível medir a tensão superficial e sua dependência com a concentração do soluto.



Como indica a equação 5 a unidade de  $\Gamma$  apresenta dimensões de uma concentração de superfície (mols por unidade de área) e pode ser escrita admitindo uma solução ideal diluída, como:

$$\Gamma = -1/RT (\partial\gamma/\partial\ln C)_{T,p} \quad (6)$$

Logo se a tensão superficial da solução diminuir com o aumento da concentração do soluto, o termo  $(\partial\gamma/\partial\ln C)$  será negativo e  $\Delta G$  positivo, indicando que há um excesso de soluto na interface com relação ao meio. Deve-se lembrar que qualquer “quantidade de excesso superficial” só pode ser definida em termos de modelos particulares para a interface, que neste caso, foi o de Gibbs.

A aplicação de um tensoativo em processos interfaciais como espumantes, detergentes ou emulsificantes, depende de sua concentração na interface; se esta se tornará hidrofóbica ou hidrofílica e das alterações na energia,  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  e  $\Delta S$ , resultantes de sua adsorção na interface. Segundo Rosen[77] é útil definir dois parâmetros que permitem avaliar o desempenho do tensoativo: a *eficiência* e a *efetividade*. A eficiência representa a concentração do tensoativo necessária para produzir uma variação específica na tensão superficial, normalmente o parâmetro é a variação de 20mN/m, pois esta variação normalmente não implica na região de CMC e pode ser expressa como:

$$-\log C_{(-\Delta\gamma=20)} \equiv pC_{20} \quad (7)$$

A eficiência é determinada pela razão entre a concentração do tensoativo na interface e no interior da solução e está relacionada com a variação da energia livre envolvida na transferência da molécula do tensoativo do interior para a superfície. De forma geral, a eficiência aumenta com o caráter hidrofóbico do tensoativo.

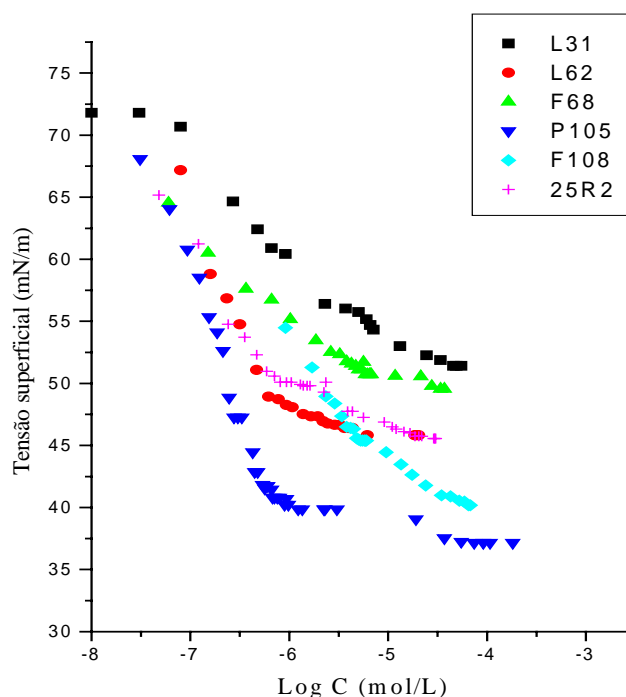
Já a efetividade é descrita como sendo a concentração máxima que o tensoativo pode apresentar na interface ou, por outro lado, a tensão superficial mínima que o sistema pode atingir, normalmente identificado como a própria CMC. A efetividade da adsorção está relacionada à área superficial ocupada pelas moléculas do tensoativo na interface. Para não iônicos,  $C_{12}H_{25}(EO)_xOH$  de massa molar baixa, a efetividade diminui com o tamanho da cadeia de

poli(oxietileno), onde  $x = 3,4,5,6$  e  $7$ . Este mesmo autor [78] avalia a efetividade utilizando a equação de excesso superficial descrita acima.

## 5.2. Tensão Superficial

É possível encontrar na literatura dados de tensão superficial em função da concentração para os poloxâmeros [73,79], os dados não são completos por não abranger todos os tipos e, além disso, não estão bem definidas as concentrações em que ocorrem as mudanças no comportamento das curvas de  $\gamma$  versus  $\log C$ .

Na primeira etapa determinamos as curvas de tensão superficial de equilíbrio. Os resultados são apresentados na Figura 5.2.



**Figura 5.2.** Curvas de Tensão Superficial vs.  $\log C$  para copolímeros tribloco (EO:PO:EO) e reverso a  $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$

Podemos observar que todos são de fato ativos na superfície. Embora, não ocorra uma relação linear entre o massa molar e as frações de EO/PO presentes, o copolímero de menor massa molar é o menos efetivo como redutor da tensão superficial.

Notamos também que todas as curvas apresentam regimes de comportamento. A tabela 5.1. fornece os valores de concentração e a tensão superficial correspondente ao final do primeiro regime. Estes regimes estão bem representados para o copolímero P105. Inicialmente há uma queda brusca da tensão superficial seguida de uma região em que a tensão permanece praticamente constante. Após este intervalo a tensão volta a cair atingindo um valor constante já em concentrações bastante elevadas. No caso dos outros copolímeros as transições entre os diferentes regimes são menos evidentes.

Este efeito já foi registrado para outros componentes da família dos poloxâmeros [78,80]. Ainda há muita discussão sobre os fenômenos que governam o aparecimento do primeiro regime; quanto ao último todos admitem estar relacionado à CMC.

Tabela 5.1 Concentração dos copolímeros onde ocorre a primeira mudança no comportamento da tensão superficial

	$\gamma$ ( $\pm 1\text{mN}$ ) (mN/m)	C (mol L <sup>-1</sup> )	CMC (mol L <sup>-1</sup> )
<b>L31</b>	53,5	$5,0 \times 10^{-6}$	$4,2 \times 10^{-5}$
<b>L62</b>	48,3	$6,3 \times 10^{-7}$	$6,3 \times 10^{-6}$
<b>F68</b>	50,9	$5,0 \times 10^{-6}$	$3,6 \times 10^{-5}$
<b>P105</b>	40,0	$6,3 \times 10^{-7}$	$7,2 \times 10^{-5}$
<b>F108</b>	45,0	$6,3 \times 10^{-6}$	$6,4 \times 10^{-5}$
<b>25R2</b>	50,0	$7,9 \times 10^{-7}$	$2,9 \times 10^{-5}$

Segundo Prasad e colaboradores[42] a faixa de concentração onde ocorre a primeira inflexão não pode ser atribuída a um valor de CMC, porque através de estudos por espalhamento de luz e ultracentrifugação, para espécies semelhantes, foi demonstrada a ausência de micelas em baixas concentrações. Estes autores atribuem esta primeira quebra a um fenômeno que denominam “micela monomolecular”. Já van der Schee [81] admite que estes “arredondamentos” nas curvas podem ser atribuídos à polidispersidade da

amostra, cálculos termodinâmicos estatísticos considerando o polímero tipo Flory[81] também mostram as inclinações das curvas de tensão superficial *versus*  $\log \phi$  (fração de volume) para polímeros heterodispersos mais acentuadas que para amostras homodispersas. Mesmo considerando possíveis impurezas, Alexandridis e colaboradores [79] formularam uma hipótese que relaciona a queda brusca da tensão em baixas concentrações com a conformação estendida dos copolímeros tribloco sobre a superfície líquida. À medida que a concentração aumenta o polímero muda a sua conformação na interface, formando um U invertido pois os blocos hidrofílicos de EO estão nas extremidades e o bloco PO no meio destes, (ver esquema no capítulo 3 figura 3). Este processo faz com que parte da superfície seja liberada para novas frações de copolímero ocorrendo assim uma queda da tensão superficial agora mais lenta até a completa compactação. Segundo estes autores a hipótese está de acordo com os resultados registrados por Phipps [82], que indicam que a tensão superficial continua caindo com o aumento da concentração até a CMC ser alcançada. Acima da CMC a atividade do copolímero na solução permanece praticamente constante e a tensão superficial atinge um valor que não muda com o aumento da concentração do copolímero. Admitindo esta última hipótese teríamos no caso do copolímero 25R2 a conformação em U, mas não invertido, pois neste caso os blocos de EO estão entre os blocos de PO.

Cálculos usando modelo de campo médio reticular [83] mostram que a existência do primeiro regime está na realidade vinculada à depleção de polímero na solução, em situações de razão volume/área finitas. Para concentrações baixas do polímero anfifílico em solução, a tensão superficial diminui mais acentuadamente do que seria esperado na ausência deste efeito V/A. Para tornar mais claro, consideremos um volume fixo de solução. Quando a área é pequena, o equilíbrio entre a superfície e o interior da solução não é afetado. À medida que temos uma área maior, o polímero é praticamente todo adsorvido na interface, causando o efeito de "depleção do polímero" em solução. Esta conclusão é importante porque: i) coloca em dúvida o uso da inclinação

inicial da curva para estimar a concentração de excesso superficial e ii) derruba a hipótese do primeiro regime ser devido ao rearranjo das macromoléculas.

Como consequência das diferentes interpretações das curvas de tensão superficial versus concentração, e também devido à procedência do copolímero e métodos utilizados, os valores de CMC relatados na literatura diferem entre si [42,79].

Alexandridis e Hatton [84], em artigo de revisão sobre as propriedades físico-química destes copolímeros bloco em solução e interfaces, sólido-água e ar-água, afirmam que em baixas concentrações os copolímeros apresentam-se na forma individual, que a micelização é um processo endotérmico dependente do decréscimo de polaridade dos blocos, temperatura e ganho entrópico. Observam também que o modelo de campo médio reticular pode ser usado para descrever qualitativamente a formação de micelas. Entre outras informações admitem que os blocos PO permanecem na interface enquanto os blocos EO estão dirigidos para a fase aquosa.

### 5.3. Excesso Superficial ( $\Gamma$ ) e Área por Molécula na Interface

#### Líquida

Utilizando os dados fornecidos pelo gráfico de  $\gamma$  versus  $\log C$  mostrado na figura 5.1 e com o auxílio da equação de isoterma de Gibbs calculamos a concentração de excesso superficial,  $\Gamma$ , tanto relativo à porção inicial da curva quanto referente ao segundo regime. Como a concentração de excesso superficial tem relação com a área superficial pôde-se estimar a área por molécula ocupada pelo tensoativo na interface. Através das curvas também podemos obter a eficiência ( $pC_{20}$ ) destes copolímeros. Os valores obtidos para o primeiro regime estão contidos na tabela 5.2.

Os dados para os cálculos de  $\Gamma$  foram baseados nas faixas de concentração entre  $10^{-8}$  e  $10^{-6}$  mol  $l^{-1}$ , no primeiro regime, onde ocorre a queda mais acentuada de tensão, e  $10^{-6}$  e  $10^{-4}$  mol  $l^{-1}$  para o regime central.

Tabela 5.2 -  $\Gamma$ ,  $A_{\min}$ , para o primeiro regime de  $\gamma \times \log C$ , eficiência e  $M_{eo}/M_{po}$  para os copolímeros

	$\Gamma$ ( $\mu\text{moles}/\text{m}^2$ )	$A_{\min}$ ( $\text{\AA}^2$ )	$pC_{20}$	$M(\text{EO})/$ $M(\text{PO})$
<b>L31</b>	1,86	89	6,30	0,11
<b>L62</b>	3,60	46	6,89	0,25
<b>F68</b>	1,49	111	7,00	4,00
<b>P105</b>	2,78	60	7,11	1,00
<b>F108</b>	2,23	75	6,11	4,00
<b>25R2</b>	2,63	63	7,00	0,25

Os valores de  $\Gamma$  para estes copolímeros, em concentrações mais baixas, são independentes da massa molar.

No caso do regime central foram estabelecidos os valores registrados na tabela 5.3, abaixo:

Tabela 5.3 Valores de  $\Gamma$  e  $A$  para os copolímeros obtidos no regime central das curvas de  $\gamma \times \log C$ 

	$\Gamma$ ( $\text{mols}/\text{m}^2$ )	$A_{\min}$ ( $\text{\AA}^2$ )
L31	$3,32 \cdot 10^{-7}$	500
L62	$7,53 \cdot 10^{-7}$	220
F68	$5,66 \cdot 10^{-8}$	2936
P105	$1,52 \cdot 10^{-7}$	1093
F108	$9,18 \cdot 10^{-7}$	181
25R2	$4,52 \cdot 10^{-7}$	367

Quando comparamos os dados destas tabelas observamos que os valores de excesso superficial são maiores no primeiro regime que no central, portanto, a área disponível por moléculas é menor. Mas, no primeiro regime o número de moléculas do copolímero no sistema é menor, logo, esperaríamos que o copolímero ocupasse áreas maiores. Este fato controverso pode ser explicado através dos cálculos mecânico-estatísticos, citados anteriormente, que apontam

uma queda da tensão superficial, mais acentuada, a baixas concentrações e razão volume/área finitas, devido ao efeito de depleção do copolímero em solução.

Tendo como base a taxa de diminuição da tensão superficial da água, pela adição crescente dos copolímeros e o menor valor de tensão superficial obtido na curva de  $\gamma$  versus.  $\log C$ , encontrou-se a efetividade destes copolímeros obedece a seguinte ordem:

$$P105 > F108 > 25R2 \approx L62 > F68 > L31.$$

A eficiência na adsorção para estes copolímeros se encontra na faixa de 6 a 7,2. Dados semelhantes já foram registrados para tensoativos não iônicos tipo poli(oxietileno) [78]. Observamos também que para os copolímeros com mesma fração EO e mesma estrutura o aumento dos blocos aumentam sua efetividade, como era esperado.

Há um questionamento sobre a aplicação da Isoterma de Adsorção de Gibbs para equilíbrio de adsorção de polímeros, quando estes são polidispersos. Segundo Scheutjens e Fleer [85], quando a mesma é aplicada nestes casos, os valores obtidos para a concentração de excesso superficial excedem os valores reais. Segundo estes autores deve-se acrescentar um fator de correção na equação de Gibbs, assim:

$$1/RT (-d\gamma/d\ln C) = \Gamma [1 + rC + 2r\chi(C^2 - C)] \quad (8)$$

onde:  $r$  = número de segmentos por cadeia do polímero,

$\chi$  = parâmetro de interação polímero solvente, se solvente teta,  $\chi = 0,5$ .

O termo entre colchetes pode permanecer próximo à unidade quando a concentração da solução for baixa, mas pode ser considerável quando a concentração e o comprimento dos segmentos forem altos, pois nos cálculos da concentração “ $C$ ” leva-se em conta a MM média. De fato, quando o equilíbrio é atingido, ocorre uma distribuição do polímero: as frações de massa molar maiores são preferencialmente adsorvidas na interface, enquanto que as de massa molar inferiores ficam no interior da solução. Desta forma, existe uma incerteza com relação ao valor da concentração. Isto significa que o termo  $d\gamma/d\ln C$  deveria ser substituído por uma somatória. Aplicando a equação (8) para correção dos valores de  $\Gamma$ , obtidos via isoterma de Gibbs, verificamos que

mesmo considerando valores para  $\chi$  acima e abaixo de 0,5 não houve alteração significativa no excesso superficial. Isto mostra que mesmo utilizando amostras polidispersas a faixa de concentração de trabalho e a extensão dos segmentos permitem-nos aplicar modelos simples.

#### 5.4. Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção de tensoativos na interface líquido-ar está diretamente relacionada com a estabilidade de filmes de emulsão e espuma, daí a importância em se estudar a dependência da tensão superficial com o tempo.

Quando trabalhamos com tensoativos solúveis, dissolvidos ou injetados no solvente (habitualmente água), podemos relacionar o que ocorre por meio de dois processos distintos: a difusão através do solvente até próximo da interface e a adsorção do tensoativo na mesma.

A sugestão que a alteração na tensão superficial com o tempo é causada pela difusão de um soluto até a superfície foi primeiramente descrita por Milner [86], que não apresentou um tratamento quantitativo. Equações para descrever o fenômeno em termos de difusão foram deduzidas por Bond e Puls[87], Doss[88] e Langmuir e Schaefer[89]. Entretanto estes tratamentos envolveram várias aproximações e suposições simplificantes.

A pergunta que fazemos é: como relacionar fisicamente o que ocorre em uma solução contendo tensoativos e os processos de difusão e adsorção na interface? A resposta fica clara quando se tem um modelo para pensar nos processos. Idealmente a solução de um soluto qualquer apresenta moléculas deste soluto em qualquer ponto desta solução inclusive na interface. Quando o soluto apresenta atividade tensoativa sabe-se que a energia potencial de suas moléculas será menor quando estiverem na interface. Isto só poderá ocorrer se estas moléculas se deslocarem até ali. Esse processo é conhecido como difusão. É importante imaginarmos o que ocorre com as moléculas durante este processo. As moléculas no interior da solução dirigem-se até próximo da superfície e, se esta estiver livre, adsorvem. O processo assim descrito é válido no início, mas à



medida que a superfície é saturada pelas moléculas do tensoativo, outras que tentam atingir a superfície encontram dificuldades e aumentam em número próximo à interface. Isto gera uma diferença de concentração entre o meio da solução e esta região, podendo então ocorrer um retorno das moléculas dessa região para o meio da solução até atingirem um equilíbrio. Em determinados tempos, durante o processo, seria importante conhecer a concentração na região logo abaixo da interface. O que se admite a existência de um equilíbrio entre a superfície e a região logo abaixo da mesma, que por sua vez, está em equilíbrio com o interior da solução. Esta última age como um reservatório de moléculas que serão adsorvidas. Na ausência de uma barreira para a adsorção, o processo será principalmente governado pela difusão. A quantidade de moléculas adsorvidas que sofrem retro-difusão está relacionada ao coeficiente de difusão através da equação de Fick e também à concentração superficial ou excesso superficial que pode ser obtida pela equação de Gibbs. Este é o tratamento teórico apresentado por Ward e Tordai [90] para tensoativos não iônicos e analisados posteriormente por Miller et al [91], para os casos limites de tempos curtos, início da adsorção e tempos longos, quando o equilíbrio é atingido, fornecendo as seguintes equações:

$$\text{para tempos curtos} \quad \gamma_{t \rightarrow 0} = \gamma_0 - 2RTc(Dt/\pi)^{1/2} \quad (9)$$

$$\text{para tempos longos} \quad \gamma_{t \rightarrow \infty} = \gamma_{eq} + RT\Gamma^2/2c(\pi/Dt)^{1/2} \quad (10)$$

sendo:  $\gamma_0$  = tensão superficial do solvente puro (N/m),  $R$  constante universal dos gases ( $J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ),  $T$  temperatura absoluta do sistema,  $c$  concentração da solução ( $\text{mol}/\text{m}^3$ ),  $\Gamma$  excesso superficial ( $\text{mol}/\text{m}^2$ ) e  $D$  é o coeficiente de difusão em  $\text{m}^2/\text{s}$ .

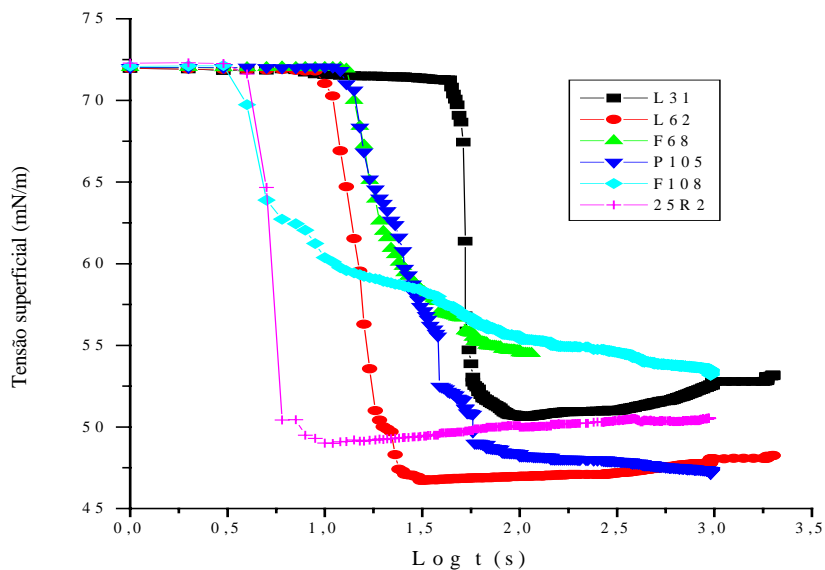
A tensão superficial de equilíbrio,  $\gamma_{eq}$ , pode ser obtida experimentalmente, como o valor que se mantém constante a partir de um certo tempo e o excesso superficial. Numa primeira aproximação, pode ser calculado através da equação de Gibbs. Existem dois regimes: tempos curtos e tempos longos; de acordo com

as equações apresentadas, (9) e (10). Para o primeiro caso existe uma dependência linear de  $\gamma$  com  $t^{1/2}$  e para o segundo com  $t^{-1/2}$ , de forma que  $\gamma_{eq}$  pode ser obtido a partir do coeficiente linear de  $\gamma \times t^{1/2}$  e o coeficiente de difusão, D, a partir do coeficiente angular.

A cinética de adsorção dos copolímeros tribloco L31, L62, F68, P105, 108 e 25R2 foi estudada usando-se um tensiômetro automático Sigma-70, da KSV. Inicialmente mediu-se a tensão superficial da água pura obtida de um sistema de purificação da Millipore (Milli-Q Plus), usando-se um volume de 20ml e o método de Wilhelmy, empregando-se uma lâmina de platina com 20 mm de largura. Com o auxílio de uma micropipeta adicionou-se uma alíquota da solução do copolímero suficiente para fornecer uma concentração entre  $10^{-8}$   $\text{mol l}^{-1}$  a  $10^{-6}$   $\text{mol l}^{-1}$ . O tempo corresponde à injeção da solução do copolímero no fundo do recipiente de medida. Desta forma, ao contrário do que se tem em medidas de tensão superficial dinâmica, onde a concentração da solução é homogênea, aqui tem-se também o processo de difusão do soluto no meio líquido, ou seja, do ponto de injeção (fundo do recipiente) até à interface.

Os dados da figura 5.3 mostram o perfil do comportamento dos copolímeros durante seu deslocamento do interior para a interface.

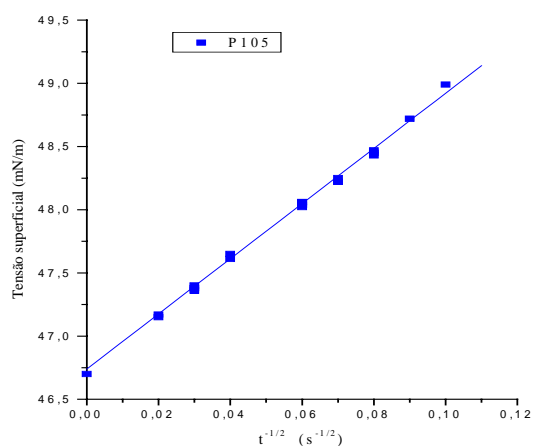
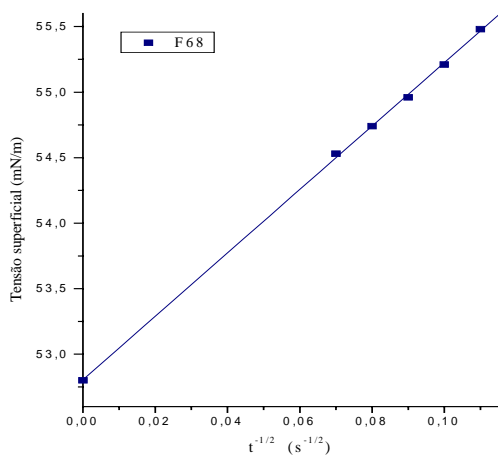
Inicialmente observa-se que a tensão superficial não é afetada pela presença dos copolímeros. Esta região deve estar relacionada à demicelização das moléculas dos copolímeros uma vez que, as concentrações das alíquotas das soluções injetadas eram superiores à CMC. Esta relação é feita comparando-se os resultados obtidos no laboratório[92], quando as soluções de injeção apresentam concentrações menores, nos quais a tensão superficial de injeção começa a variar quase que instantaneamente.

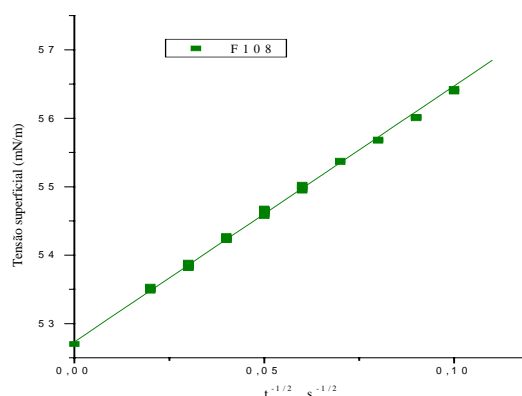


**Figura 5.3 - Cinética da adsorção dos copolímeros tribloco através de medidas da tensão superficial a 25°C.**

Segue-se uma queda brusca da tensão superficial indicando a adsorção gradativa dos copolímeros até um momento que,  $dy/d(\log t) = 0$ , ou seja, o interior da solução e a interface entram em equilíbrio, situação esta assumida por Ward e Tordai[90] quando  $t \rightarrow \infty$ . Entretanto observamos uma região adicional onde a tensão superficial volta a sofrer pequenas alterações em função do tempo. A esta região pode ser associada a mudanças de conformação dos copolímeros na interface.

A equação 10 mostra que: i) é possível estimar o valor de  $\gamma_{eq}$  através do gráfico que relacione tensão com 1/raiz do tempo, ii) indica uma relação linear da tensão superficial com  $t^{-1/2}$  e iii) permite a determinação do coeficiente de difusão através do coeficiente angular da reta obtida.





**Figura 5.4. - Gráficos de tensão superficial em função de  $t^{-1/2}$  a 25°C, para o F68, P105 e F108, para estimar  $\gamma_{eq}$ .**

A figura 5.4, mostra esta relação para alguns copolímeros, donde foi possível obter graficamente as tensões superficiais de equilíbrio,  $\gamma_{eq}$ , neste caso os coeficientes lineares das porções iniciais das curvas, registrados na tabela 5.4.

**Tabela 5.4 - Valores obtidos para a tensão superficial de equilíbrio a partir do gráfico de  $\gamma$  x  $t^{-1/2}$**

$\gamma_{eq}(\pm 0,5\text{mN/m})$	
L31	49,9
L62	44,3
F68	52,8
P105	46,7
F108	52,7
25R2	48,7

Como a limitação nas medidas de tempo é de um segundo, qualquer tratamento para a região a tempos curtos fica prejudicada e não há como aplicar a equação (9), apresentada anteriormente.

## 5.5. Coeficiente de Difusão

Através da teoria de Ward e Tordai[90] e aproximações de Liggieri [93], apresentadas na página seguinte, indicados na tabela 5.4, bem como os valores correspondentes às concentrações de excesso superficial obtidas através das isotermas de Gibbs (fig. 5.2), para os dois regimes foi possível estimar os valores dos coeficientes de difusão referentes a cada copolímero. O método utilizado nesta tese não é de fato um método dinâmico, que permite que medidas sejam feitas em uma escala de tempo igual ou inferior a milisegundos. Entretanto, a Figura 5.4 atesta a linearidade de  $\gamma(t)$  em função de  $t^{1/2}$  esperada para tempos longos, ou próximos do equilíbrio de adsorção, assim, a equação (10) foi utilizada para avaliarmos o coeficiente de difusão para cada um dos copolímeros. A concentração no interior das soluções e os valores obtidos para D estão na tabela 5.5.

Tabela 5.5 - Relação dos copolímeros com suas concentrações no interior das soluções e seus coeficientes de difusão calculados.

Polímero	c (mol <sup>l</sup> -1)	D (m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	D (m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
		1° regime	Reg.central
L31	1,07x10 <sup>-6</sup>	<b>4,3x10<sup>-9</sup></b>	4,4x10 <sup>-12</sup>
L62	1,38x10 <sup>-7</sup>	<b>3,8x10<sup>-6</sup></b>	7,2x10 <sup>-9</sup>
F68	1,5x10 <sup>-7</sup>	<b>3,4x10<sup>-5</sup></b>	7,1x10 <sup>-11</sup>
P105	9,8x10 <sup>-8</sup>	<b>9,8x10<sup>-4</sup></b>	8,8x10 <sup>-9</sup>
F108	6,8x10 <sup>-8</sup>	<b>1,1x10<sup>-6</sup></b>	2,9x10 <sup>-8</sup>
25R2	1,3x10 <sup>-7</sup>	<b>4,4x10<sup>-7</sup></b>	3,8x10 <sup>-10</sup>

Os valores obtidos para o coeficiente de difusão, utilizando os dados de excesso superficial referente ao primeiro regime (Tabela 5.2), são irrealis. Quando utilizamos os valores de excesso superficial calculados no regime central os valores apresentam-se próximos dos esperados, 10<sup>-10</sup>m<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>. Entretanto, qualquer tentativa de correlacionar os coeficientes de difusão com os massas molares, fração de EO ou PO dos copolímeros foi infrutífera. Valores de

coeficiente de difusão menores que o esperado podem estar relacionados à existência de uma barreira de ativação para adsorção [93].

Liggieri et al [93] fazem uma aproximação na qual o coeficiente de difusão efetivo ( $D_{ef}$ ) no sistema é menor que o coeficiente de difusão teórico, considerando a energia de ativação necessária para ocorrer a adsorção na interface. Esta barreira de energia poderia ser calculada através da expressão:

$$D_{ef} = D \exp(-E_a/RT) \quad (11)$$

Estes autores encontraram valores entre 2 e  $5RT$  para uma série de tensoativos do tipo polióxido de etileno ( $C_mE_n$ ) e glucamidas.

Eastoe e colaboradores [94,95] registraram para o sistema “cataniônico” (sulfato de *n*-dodecil *n*-hexilamônio) que o coeficiente efetivo chegou a ser de 8 a 20 vezes menor que o esperado.

Medidas de tensão superficial dinâmica acompanhadas por elipsometria resolvida no tempo, realizadas por Langevin e colaboradores[96], para copolímeros bloco, mostram que a adsorção é governada pela difusão e esta é menor que o esperado, quando as concentrações das soluções dos copolímeros são baixas. Mencionam também a existência de uma competição entre os mecanismos de difusão no volume e reorientação molecular quando a concentração superficial é alta e o regime de conformação escova é identificado. Estes dois passos na cinética de adsorção são caracterizados por uma porção linear em que  $d\gamma(t)/dt = 0$  o que, segundo os autores, evidencia a coexistência de fases quando o estado de equilíbrio é seguramente atingido.

Seria difícil justificar a barreira de energia apenas para o L31 e o F68. Entretanto, estes copolímeros são os que apresentam menor efetividade, ou seja, são os que reduzem menos a tensão superficial à medida que suas concentrações aumentam. Os copolímeros P105, L62 e 25R2 estão em ordem decrescente de coeficiente de difusão e também de eficiência tensoativa (seção 5.1). Desta forma, os coeficientes de difusão estão relacionados com as propriedades tensoativas dos copolímeros além das massas molares.

## 5.6. Conclusões

- Os perfis das curvas de tensão superficial *versus*  $\log C$  apresentam-se como o esperado para os copolímeros tribloco.
- Não há uma relação direta entre os valores de excesso superficial e as massas moleculares, ou, frações de EO, PO.
- É possível estimar o valor de concentração de excesso superficial para copolímeros polidispersos desde que a concentração da solução seja baixa e a extensão dos segmentos seja pequena.
- O copolímero mais eficiente é aquele que apresenta razão em massa de EO/PO unitária.
- É possível estimar o coeficiente de difusão usando a região central das curvas de  $\gamma \times \log c$ , para copolímeros de massas moleculares abaixo de 10.000.

## CAPÍTULO 6

### MONOCAMADAS MISTAS: COPOLÍMEROS TRIBLOCO E ÁCIDO DIHEXADECILFOSFÓRICO

Sabe-se que a interação tensoativo-polímero depende da natureza de cada um deles. Como foi descrito no capítulo 2 seção 2.3, no caso de monocamadas contendo polímeros e tensoativos com cargas opostas obtêm-se filmes mais compressíveis e estáveis, que podem ser transferidos para substratos sólidos. Porém, se as cargas do tensoativo e do polímero forem semelhantes estas interações não ocorrem de forma apreciável. Tratando-se de polímeros não iônicos as forças de interação são menos intensas, sendo os tensoativos carregados ou não. De um modo geral observa-se a influência de polímeros sobre monocamadas líquidas através da perturbação, que estes provocam na coesão das moléculas no filme, indicada pela alteração na área por molécula registrada nas curvas de pressão superficial ( $\pi$ ) vs. área ( $A$ ) e na própria alteração da compressibilidade do filme. É certo que o método usado para avaliar esta perturbação pode conduzir a diferentes resultados, como indicam os dados obtidos quando o copolímero faz parte da subfase ou quando é injetado posteriormente à compressão da monocamada [29].

O sistema em estudo nesta tese é composto de copolímeros hidrossolúveis não iônicos e tensoativo insolúvel aniônico, DHP. Para verificarmos a influência dos copolímeros sobre a monocamada de DHP, utilizamos medidas de pressão e potencial superficial em duas situações: i) monocamadas formadas sobre soluções dos copolímeros e ii) injeção de soluções dos copolímeros após a compressão parcial das monocamadas.

#### 6.1. Descrição do Sistema

Fosfolipídios fazem parte da membrana celular e são, juntamente com as proteínas, responsáveis por sua seletividade. O ácido dihexadecilfosfórico (DHP) é um fosfolipídio sintético, que apresenta duas cadeias hidrocarbônicas



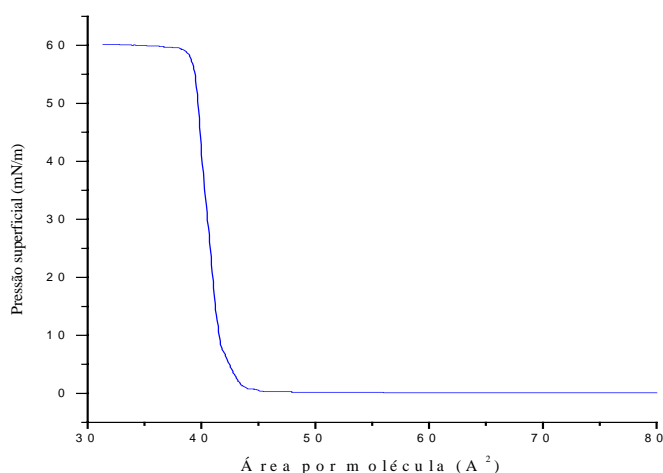
C16 como parte hidrofóbica e um grupo fosfato como parte hidrofílica, podendo este estar ou não ionizado, dependendo do pH. Os copolímeros tribloco aqui descritos, por outro lado, são utilizados, entre outras aplicações, em sistemas de liberação controlada de drogas. Esta ação dependerá da interação entre os copolímeros e a membrana celular. Assim, a importância em se avaliar esta interação entre estas classes de substâncias na interface líquido-ar é justificada.

## 6.2. Isotermas de Pressão Superficial ( $\pi$ ) *versus* Área (A) para DHP

A curva  $\pi$  vs. área (A) para este tensoativo é muito semelhante às obtidas para os ácidos graxos. É possível verificar (figura 6.1) que a transição entre as fases líquido expandido (LE) e líquido condensado (LC) é abrupta, isto é, ocorre em uma estreita faixa de área por molécula. A região de colapso da monocamada é bem definida e a área estimada por molécula deste tensoativo é de  $42\text{\AA}^2$ , quando o pH da subfase é 5,5.

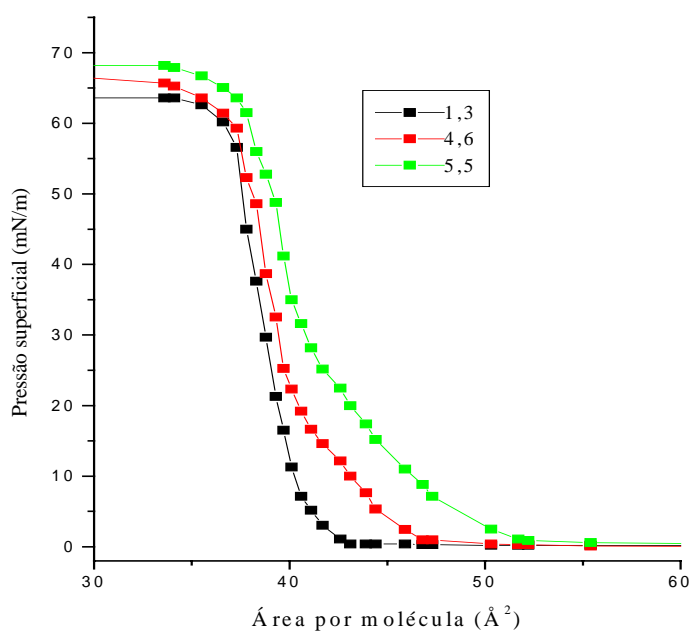
Por se tratar de um tensoativo iônico é importante avaliarmos o efeito do pH da subfase na formação da monocamada.

Os pHs foram ajustados em;  $(1,3 \pm 0,1)$ ;  $(3,1 \pm 0,1)$ ;  $(4,6 \pm 0,2)$  e  $(5,5 \pm 0,1)$ , sendo que para o pH 4,6 usou-se tampão acetato e para pH 5,5 tampão fosfato. Os experimentos foram realizados a  $(22 \pm 1)^\circ\text{C}$ . A força iônica da subfase foi mantida constante em 0,1 molal, pela adição de cloreto de sódio.



**Figura 6.1. Curva de  $\pi$  vs. A para monocamada de DHP**

A figura 6.2 mostra curvas de DHP obtidas em diferentes pHs. A expansão observada nas curvas  $\pi \times A$  com o aumento do pH já eram esperadas, pois este comportamento indica um aumento no grau de dissociação dos grupos fosfatos na interface, com o conseqüente aumento da repulsão eletrostática. Segundo Claesson [97] este aumento na área por molécula de DHP, com o aumento do pH, deve-se a presença do sal (NaCl). Este, a medida que o pH aumenta, oferece ao íon fosfato um contra-íon ( $\text{Na}^+$ ) hidratado o que diminui as forças de interação intermoleculares na monocamada. Assim quanto maior o pH mais significativa é a influência do contra-íon sódio. As forças repulsivas excedem as atrativas das moléculas formadoras da monocamada. Esta observação esta de acordo com os outros registros. [98,99].

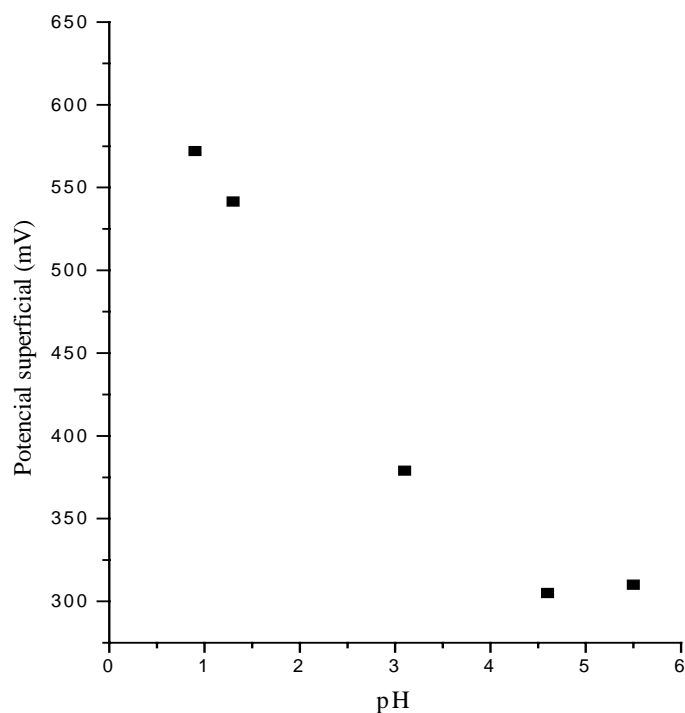


**Figura 6.2.** Curvas de  $\pi$  vs.  $A$  para as monocamadas de DHP formadas sobre soluções em função dos pHs: 1,3; 4,6 e 5,5.

### 6.3. Resultados de Potencial Superficial para Monocamadas de DHP

O registro da variação do potencial superficial em função da área por molécula foi feito para diferentes valores de pH da subfase, paralelamente às curvas  $\pi \times A$ . A figura 6.3 apresenta os valores de  $\Delta V$  em função do pH. Os valores são os máximos obtidos em cada isoterma e estes, quando extrapolados para  $\text{pH} \rightarrow 0$ , permitem obter o valor do potencial superficial para a monocamada completamente não dissociada.

A variação do potencial superficial de uma monocamada, de ácido ou base fracos, com o pH da subfase pode ser usada para calcular a constante de dissociação superficial das moléculas formadoras do filme [100]. Parreira [101] avaliou a influência do pH da subfase em monocamadas dos ácidos mono e dioctilfosfórico. Este método de cálculo de  $\text{pK}_a$  é válido para monocamadas condensadas e regiões de pH que correspondam a um baixo grau de dissociação, onde a relação de  $\Delta V \times \text{pH}$  é semelhante a uma curva de titulação. Assim, se fizermos uma extrapolação quando  $\text{pH} \rightarrow 0$  obtêm-se o valor de 590 mV.



**Figura 6.3 - Curva de  $\Delta V_{\text{máx}}$  para monocamadas de DHP vs. pH da subfase e valor de  $\Delta V$  quando  $\text{pH} \rightarrow 0$ .**

### 6.3.1. Cálculo de $\text{pK}_a$ a partir da curva de $\Delta V$ vs. pH

Obtivemos o valor de  $\text{pK}_a$  do DHP, o qual apresenta apenas um hidrogênio ionizável, através do método apresentado inicialmente por Pethica e Betts [100] e simplificado por Taylor e colaboradores [102], que considera a diferença entre os momentos de dipolo das espécies ionizadas e não ionizadas. O método baseia-se na equação de Gouy Chapman [102] para a dupla camada:

$$\Psi_o = (2kT/q) \sinh^{-1}[\alpha q / (5 \times 10^{-7} c \epsilon_r T)^{1/2} A] \quad (1)$$

onde:  $\Psi_o$  = potencial máximo registrado para a monocamada (fase condensada)

$k$  = constante de Boltzmann ( $1,38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ )

$q$  = carga do elétron ( $1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$ )

$\epsilon_r$  = permissividade relativa da subfase (80)

$T$  = temperatura (295K)

$c$  = concentração de íons na subfase (0,1 mol/L)

$A$  = área por molécula no estado condensado ( $36 \times 10^{-20} \text{m}^2$ ), e

$\alpha$  = grau de dissociação.

Esta equação permite-nos estimar o grau de dissociação e com este valor em mãos é possível calcular o  $\text{pK}_a$  de superfície, combinando as equações de Henderson-Hasselbach e Boltzmann, assim:

$$\log_{10}[\alpha/1-\alpha] = \text{pH}_{\text{subfase}} - \text{pK}_a + q\psi_o/2,3kT \quad (2)$$

O valor obtido de  $\text{pK}_a$  para o DHP na superfície foi de 2,2. Este valor é coincidente com o obtido para a primeira dissociação do ácido fosfórico a 25°C (2,23) [103], e maior que o  $\text{pK}_a$  registrado por Parreira [101], para o ácido dioctadecilfosfórico de 1,7. Este autor faz, entretanto, correções no momento de dipolo considerando um valor em que o  $\text{pK}_a$  de superfície praticamente não varie com  $\alpha$ , obtendo para o ácido dioctadecil fosfórico o valor de 2,1. Parreira admite que é difícil interpretar esta mudança no valor de  $\text{pK}_a$  com o grau de dissociação, mas confirma que o  $\text{pK}_a$  de um ácido na superfície é sempre menor que o esperado quando o ácido apresenta cadeia longa. O valor obtido para o  $\text{pK}_a$  do DHP na superfície confirma que o ácido está completamente ionizado na interface para o pH correspondente ao da água pura, 5,5, neste caso.

#### **6.4. Monocamadas mistas DHP - copolímeros tribloco de poli(oxietileno) e poli(oxipropileno)**

Conhecido o comportamento de DHP puro na interface líquido-ar, passamos a estudar a influência dos copolímeros tribloco sob monocamadas formadas pelo tensoativo insolúvel DHP. Como os copolímeros também apresentam caráter tensoativo, a análise comparativa foi feita variando-se a concentração dos diferentes copolímeros, de forma a obter um mesmo valor de tensão superficial.

A compressão da monocamada foi acompanhada por medidas de pressão e potencial superficial.

### 6.4.1. Solução dos Copolímeros como Subfase para as Monocamadas

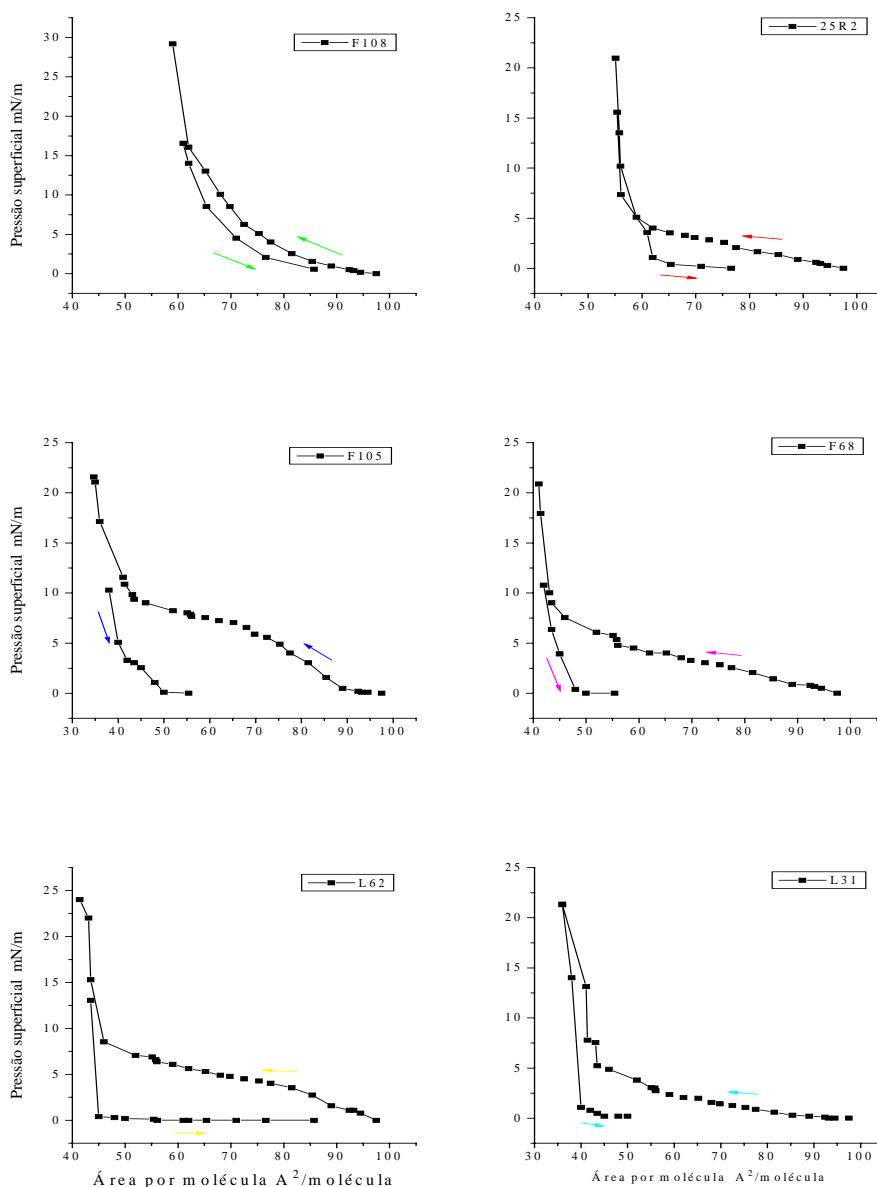
As concentrações das soluções poliméricas utilizadas correspondem, de acordo com a curva de  $\gamma$  versus  $\log C$  (figura 5.1), à região entre  $10^{-8}$  e  $10^{-6}$  molL<sup>-1</sup>. Esta condição foi adotada a fim de termos os copolímeros abaixo da CMC e em concentrações que tivessem o mesmo efeito sobre a tensão superficial. A temperatura foi mantida constante em  $(22 \pm 1^\circ\text{C})$ . Os valores de pressão superficial são tomados, como é o caso geral de trabalhos com monocamadas líquidas, em relação à subfase. Assim  $\pi = 0$ , no caso das monocamadas formadas sobre as soluções dos copolímeros, corresponde sempre a uma tensão superficial inferior àquela obtida para a água pura.

Os copolímeros tribloco são flexíveis, polidispersos, variam em tensoatividade, massa molar e extensão dos blocos EO e PO, e no caso do 25R2 a seqüência dos blocos é invertida. Estes fatores sem dúvida atuam em conjunto e são interrelacionados. Entretanto, a forma de atuação dos copolímeros em interfaces pode, em determinadas situações, ser relacionada com uma ou outra propriedade em detrimento das demais.

#### 6.4.1.1. Pressão Superficial

Primeiramente as monocamadas de DHP formadas sobre as soluções poliméricas foram submetidas a ciclos de compressão - expansão (CE) e então comprimidas até que a área da cuba fosse reduzida ao máximo, ou até o colapso da monocamada. As figuras 6.4 e 6.5 mostram os ciclos CE e a segunda compressão, respectivamente.

Pode-se observar através dos gráficos que todos os copolímeros exercem influência na parte inicial da isoterma de DHP, ou seja, em áreas elevadas. Durante o ciclo, a compressibilidade da monocamada sobre os copolímeros aumenta relativamente à monocamada de DHP sobre água. É registrada a presença de histerese na interface durante o processo de compressão e expansão das monocamadas.



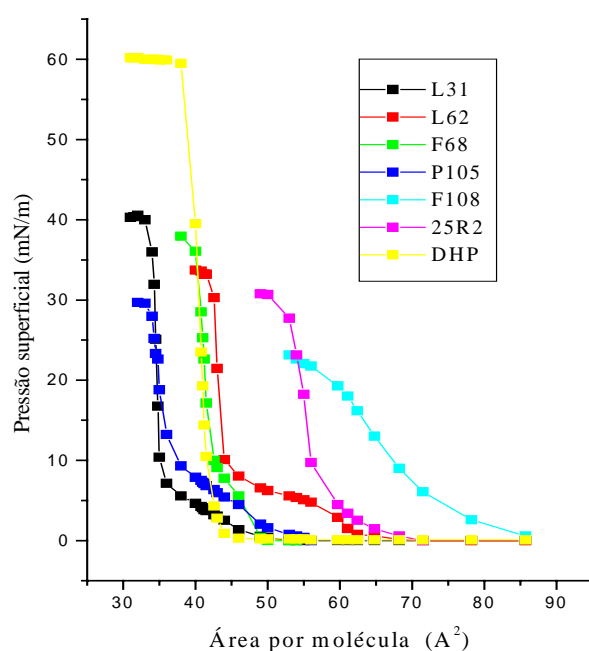
**Figura 6.4. Ciclos de compressão - expansão tendo os copolímeros como subfase.**  
 As concentrações em mol<sup>-1</sup> são: F108  $6,8 \times 10^{-8}$ ; 25R2  $1,3 \times 10^{-7}$ ; P105  $9,8 \times 10^{-8}$ ; F68  $1,5 \times 10^{-7}$ ;  
 L62  $1,4 \times 10^{-7}$  e L31  $1,1 \times 10^{-6}$ .

A presença dos copolímeros na subfase altera significativamente tanto a pressão de colapso, registrada na figura 6.5, quanto o perfil da isoterma, como pode ser visto nas duas figuras. Estes efeitos apontam uma maior capacidade do sistema a forças de compressão, uma vez que está associado à natureza flexível destes copolímeros permitindo-lhes alterar a conformação à medida que a superfície é comprimida lateralmente.

A segunda compressão foi realizada imediatamente após a expansão da monocamada, não havendo portanto tempo hábil para que os copolímeros retornassem exatamente às conformações iniciais. Esta afirmação é também confirmada pela menor compressibilidade (seção 6.4.1.2) da monocamada na segunda compressão (figura 6.5). As conformações de polímeros flexíveis são denominadas tendo em vista a analogia com a forma que o polímero adquire na interface [104]. Assim, são distinguidos basicamente três tipos de conformação para os quais adotam-se a nomenclatura: panqueca (pancake); cogumelo (mushroom) [105,106] e escova (brush). Em regimes de baixa densidade superficial as conformações mais prováveis estão de acordo com os dois primeiros modelos já em regimes de alto grau de cobertura o modelo escova é o mais apropriado.

Pode-se dizer ainda que o fato da forma das isotermas estarem alteradas, a baixas pressões, é associado às mudanças conformacionais dos copolímeros.

As isotermas apresentadas na figura 6.5 podem ser agrupadas da seguinte forma:



**Figura 6.5.** Curvas da segunda compressão tendo os copolímeros como subfase.



L62 e F68 - Estes copolímeros apresentam o mesmo tamanho de segmento PO, indicado pelo primeiro dígito, 6, de uma escala arbitrária de 3 a 12. As monocamadas na presença destes copolímeros apresentam o estado expandido, este sendo mais pronunciado, ou persistindo num intervalo de área maior, para o L62. Ambas as curvas porém, exibem um estado condensado com compressibilidades e áreas mínimas próximas dos valores observados para a monocamada de DHP sobre água. Podemos interpretar esses resultados como a adsorção do copolímero conjuntamente com o DHP em baixas pressões superficiais e sua expulsão a áreas menores, ou pressões mais elevadas.

25R2 - O estado expandido para a monocamada de DHP sobre este copolímero não é pronunciado e a área mínima obtida de  $58\text{\AA}^2$  é superior àquela obtida para o DHP sobre água. Como este copolímero é reverso e apresenta apenas 20% de EO, ele é semelhante à estrutura de um fosfolipídio, no sentido de apresentar dupla cadeia hidrofóbica ligada por uma extensão hidrofílica. A proporção entre a parte hidrofílica e hidrofóbica é relativamente baixa, em relação aos estudados, e estes fatores podem patrocinar um efeito entrópico favorável no sentido da interface. Neste caso o copolímero permanece na interface formando uma monocamada mista, mesmo a elevadas pressões superficiais.

F108 - A elevada compressibilidade da monocamada de DHP sobre a solução de F108, curva mais deslocada em áreas por moléculas maiores, certamente é devida à elevada massa molar deste copolímero, visto que o mesmo não ocorre quando a monocamada é formada sobre soluções de F68, que apresenta mesma proporção de EO, mas massa molar inferior. Este copolímero também permanece na interface quando a pressão superficial é relativamente alta. Esta afirmação está associada ao aumento da área de DHP em  $\sim 30\text{\AA}^2$  registrado neste caso.

L31 - Este copolímero é o de menor massa molar, menor porcentagem de EO e o mais hidrofóbico, com um número médio de segmentos PO em 16. Devido à flexibilidade inerente a estes copolímeros podemos associar esse comportamento ao de um álcool de cadeia intermediária. De fato, sua curva de CMC demonstra que ele não altera significativamente a tensão superficial comparando-o com os outros copolímeros aqui estudados. A área mínima ocupada pela molécula de DHP nas monocamadas formadas sobre este copolímero é menor que aquela registrada para o DHP sobre água pura na segunda compressão. Isto pode significar perda de moléculas de DHP ou, por outro lado, uma diminuição na repulsão entre os grupos fosfatos dissociados do DHP, blindados pelas moléculas do L31 adsorvidas nas vizinhanças da superfície. O estado expandido ocorre na menor pressão superficial, comparada aos demais, indicando que o mesmo oferece a menor resistência à aproximação das moléculas do DHP durante a compressão.

O quadro para este copolímero, L31, é análogo ao efeito de um álcool de cadeia intermediária, em baixas concentrações, sobre monocamadas ionizadas. Este copolímero não está presente na interface em pressões superiores a 7mN/m.

Importante lembrar que as isotermas são registradas em termos da área molecular do DHP. O início da compressão se dá com, no mínimo, o dobro da área mínima obtida da isoterma para DHP sobre água. Assim a principal contribuição à pressão superficial no início da compressão vem dos copolímeros, seguida pela interação dos mesmos com as moléculas de DHP. Admitindo que, nesta fase, as moléculas dos copolímeros assumam a conformação panqueca, uma vez que sua concentração está muito abaixo da CMC e que a densidade superficial de DHP é baixa, à medida que ocorre a compressão da interface, essas moléculas mudam sua conformação para manter-se na superfície. Entre pressões de 3 e 8mN/m as isotermas mostram um contorno bem diferenciado daquele observado para isoterma de DHP sobre água. Baekmarck [107] e colaboradores registraram estas transições de fase para tensoativos lipopoliméricos, onde o polímero era o PEO com  $n = 45$  e  $n = 100$ , e atribuíram as transições ocorridas à pressão de 8mN/m de panqueca  $\Rightarrow$

cogumelo e à 20mN/m de cogumelo  $\Rightarrow$  escova, baseando-se nas teorias de de Gennes [104,108] e Alexander [109]. Embora para o sistema descrito nesta Tese tenhamos um equilíbrio entre as moléculas de polímero adsorvidas na interface e aquelas no interior da solução, a elevada tensoatividade dos polímeros 25R2 e F108 os mantém na interface, mesmo em pressões superficiais relativamente elevadas e devemos estar na presença dos mesmos tipos de transições descritas acima. Para comprovar essa hipótese medidas de variação da espessura da camada adsorvida com a pressão superficial seriam necessárias (elipsometria a partir de interfaces líquidas).

#### 6.4.1.2. Elasticidade de Gibbs e Compressibilidade

A viscosidade dilatacional de um material na interface pode ser definida como a resistência ao fluxo quando uma tensão é aplicada.

Para a superfície limpa de um líquido puro, o excesso de resistência é muito pequeno, mas na presença de um contaminante como um tensoativo dissolvido ou na forma de monocamada insolúvel, este pode ser considerável. A viscosidade de uma monocamada está intimamente relacionada com o empacotamento das moléculas no filme e sua estrutura.

A viscosidade dilatacional relaciona-se com a elasticidade do filme quando a tensão superficial varia com a área da superfície. Para um filme líquido fino a elasticidade é dada por:

$$E = 2A \, d\gamma/dA \quad (3)$$

com a tensão exercida nos dois lados do filme justificado pelo fator 2 que aparece na equação. Para uma monocamada insolúvel cada variação de tensão superficial pode ocorrer em condições de equilíbrio. Neste caso a elasticidade de equilíbrio é relacionada à compressibilidade da monocamada, comumente definida como:

$$C_s = -1/s \, (\partial s/\partial \pi) = -1/A \, (\partial A/\partial \pi)_T \quad (4)$$

onde A é a área por molécula do filme. O recíproco da compressibilidade, denominado “módulo compressional” ( $C_s^{-1}$ ), é usado normalmente para

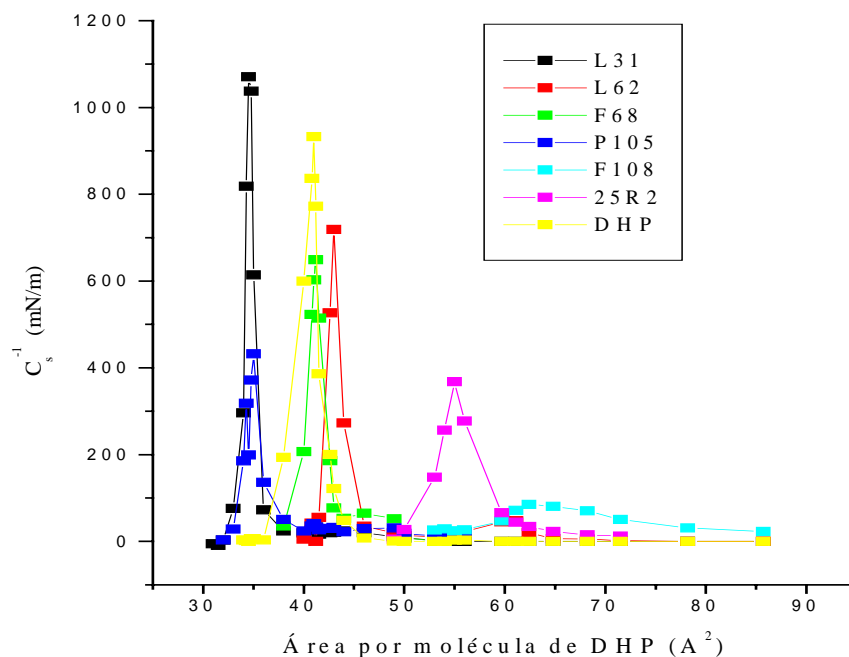
descrever as propriedades das monocamadas. Esta grandeza pode então ser calculada diretamente da inclinação das curvas  $\pi$  vs.  $A$ :

$$C_s^{-1} = -A (d\pi/dA) \quad (5)$$

A compressibilidade da superfície de um líquido puro, é infinita, ou seja, não há variação da tensão superficial de equilíbrio com a área, em outras palavras a elasticidade é zero. Na presença de um segundo componente, por exemplo um tensoativo, a elasticidade também será zero desde que a tensão superficial não varie com a área da superfície. Entretanto pode haver um componente da elasticidade que seja dependente do tempo, ou seja, quando a área superficial é alterada em uma razão finita, a camada superficial pode não se ajustar rápido o suficiente para manter a tensão superficial de equilíbrio. Esta diferença entre a tensão estática (ou de equilíbrio) e a dinâmica, pode ser considerável para sistemas com tensoativos solúveis[110]. O desvio da tensão registrada para estes componentes é grandemente governada pela velocidade de difusão no meio líquido [58]. No caso de tensoativos poliméricos as mudanças de conformação na interface também contribuem para a tensão superficial dinâmica.

A figura 6.6 mostra os valores obtidos para o módulo compressional das monocamadas de DHP sobre água (em amarelo) e sobre as soluções poliméricas.

Os máximos obtidos para os módulos compressoriais relacionam-se às regiões nas curvas  $\pi \times A$ , onde ocorrem alteração no formato das mesmas (região de colapso). O módulo compressional é muito baixo para áreas relacionadas à pressões superficiais entre 1 e 7 mN/m, fase inicial das curvas onde a presença dos copolímeros é significativa.



**Figura 6.6.**  $C_s^{-1}$  vs  $A$  para monocamada de DHP tendo a água e os copolímeros como subfase, durante a segunda compressão.

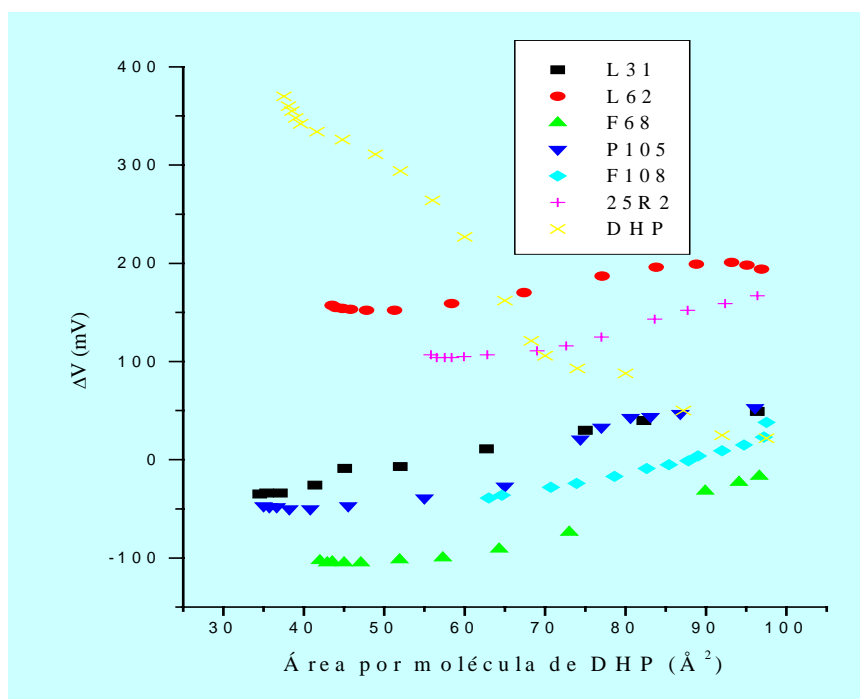
Já para pressões superiores o módulo aumenta rapidamente, a superfície torna-se menos compressível, ou seja, ocorrem grandes variações de pressão superficial quando a interface sofre pequenos decréscimos na área superficial disponível. Observamos que os copolímeros 25R2 e F108 alteram drasticamente o módulo compressional, mas de maneira distinta. Ambos permanecem na interface, porém suas conformações são completamente diferentes. Para o F108 a elevada massa molar e porcentagem de grupos hidrofílicos flexíveis (80%) devem permitir as maiores variações de conformação e o maior volume (ou área) excluído dentre os polímeros estudados, ratificando o que já havíamos observado anteriormente. Para 25R2, a dupla cauda hidrofóbica é dirigida para fora da interface, interagindo com as caudas hidrofóbicas do DHP. A compressão da monocamada oferece também, neste caso, uma maior possibilidade de variação de conformações, em relação aos polímeros que apresentam as duas caudas externas hidrofílicas e, portanto em contacto com a solução.

Resumindo, a compressibilidade da monocamada será tão mais afetada quanto maiores forem as possibilidades de alteração de conformação dos polímeros na interface.

Já com os copolímeros L62 e F68 a variação na compressibilidade é mínima. A elevada compressibilidade da interface na presença do L31 confirma a maior compactação da monocamada de DHP.

#### 6.4.1.3. Potencial Superficial

Este estudo foi realizado em paralelo com as medidas de pressão superficial. As curvas de  $\Delta V$ , mostradas na figura 6.7, correspondem às curvas  $\pi$  vs.  $A$ , primeira compressão, apresentadas na figura 6.4. Registrou-se toda a variação do potencial superficial desde o estado gasoso, pressão superficial zero, até a pressão superficial  $\sim 20\text{mN/m}$ , durante a primeira compressão. A segunda compressão foi realizada, após expansão da monocamada, a partir da área por molécula relativa ao DHP de  $55$  a  $85\text{\AA}^2$ , dependendo do copolímero. Os valores do potencial registrados durante esta segunda compressão variaram em apenas duas dezenas de milivolts, indicando que as conformações do início da primeira compressão e da segunda não são equivalentes, o que também foi observado através das curvas de pressão superficial registradas nas figuras 6.4 e 6.5. Observamos na figura abaixo que o potencial superficial registrado para monocamada de DHP sobre água pura, aumenta progressivamente. A equação (1), descrita no capítulo quatro, indica que o potencial é proporcional ao momento de dipolo perpendicular à interface.



**Figura 6.7.  $\Delta V$  vs Área para os copolímeros estudados na subfase e DHP sobre água pura.**

Assim o aumento do potencial superficial deve-se principalmente à contribuição para o momento dipolar médio da parte hidrofóbica do DHP à medida que, as moléculas se aproximam e as caudas vão se orientando verticalmente à interface.

Analisando as curvas na presença dos copolímeros temos que, primeiramente, o potencial superficial inicial registrado é afetado pela presença dos copolímeros na subfase e por estes adsorverem na interface; segundo, há uma queda dos valores de  $\Delta V$ , durante a compressão, na presença de todos os copolímeros. Estas alterações são relacionadas às mudanças conformacionais dos copolímeros na interface e à expulsão dos mesmos a elevadas compressões. Por serem tensoativos, flexíveis e hidrossolúveis, suas porções hidrofóbicas podem sair da interface em direção ao interior da solução, sendo enoveladas pelas porções hidrofílicas, quando a pressão superficial é elevada. Também deve-se levar em consideração possíveis alterações na dupla camada elétrica devido à presença dos copolímeros nesta região. Medidas de potencial

superficial em função do pH, na presença dos copolímeros, indicam que o grau de dissociação do DHP não é afetado pela presença dos mesmos.

Dados mais recentes obtidos pelo nosso grupo, usando como eletrodo de referência o calomelano saturado (ECS) [111] (figura 6.8) fornecem o mesmo comportamento para as curvas de potencial superficial por área da molécula de DHP na presença dos copolímeros:  $\Delta V$  aumenta com a compressão para monocamada de DHP sobre água pura e diminui, quando a monocamada é formada sobre solução aquosa do copolímero. Em ambos os casos usou-se o potencial da interface água-ar como referência para o cálculo dos potenciais superficiais. Os dados obtidos usando-se calomelano como referência evitam problemas com relação à polarização, devido à reversibilidade do eletrodo e validam o comportamento qualitativo observado nas curvas da figura 6.7. Apesar do perfil das curvas serem equivalentes, quantitativamente os valores de potencial são diferentes. Um fato importante é que, neste último estudo, os valores de  $\Delta V$  atingidos, na presença dos copolímeros, a altas pressões são muito próximos aos obtidos para a monocamada de DHP sobre água pura como mostra a tabela 6.1. Isto indica que, no máximo de compressão das monocamadas, a maior contribuição para o momento de dipolo provém das moléculas de DHP. As diferenças observadas devem ser atribuídas à presença do copolímero na solução, que pode alterar também a vizinhança imediata das extremidades polares das moléculas de DHP.

Tabela 6.1 - Valores de  $\Delta V_{\text{máx}}$  para a monocamda de DHP em água e na presença dos copolímeros

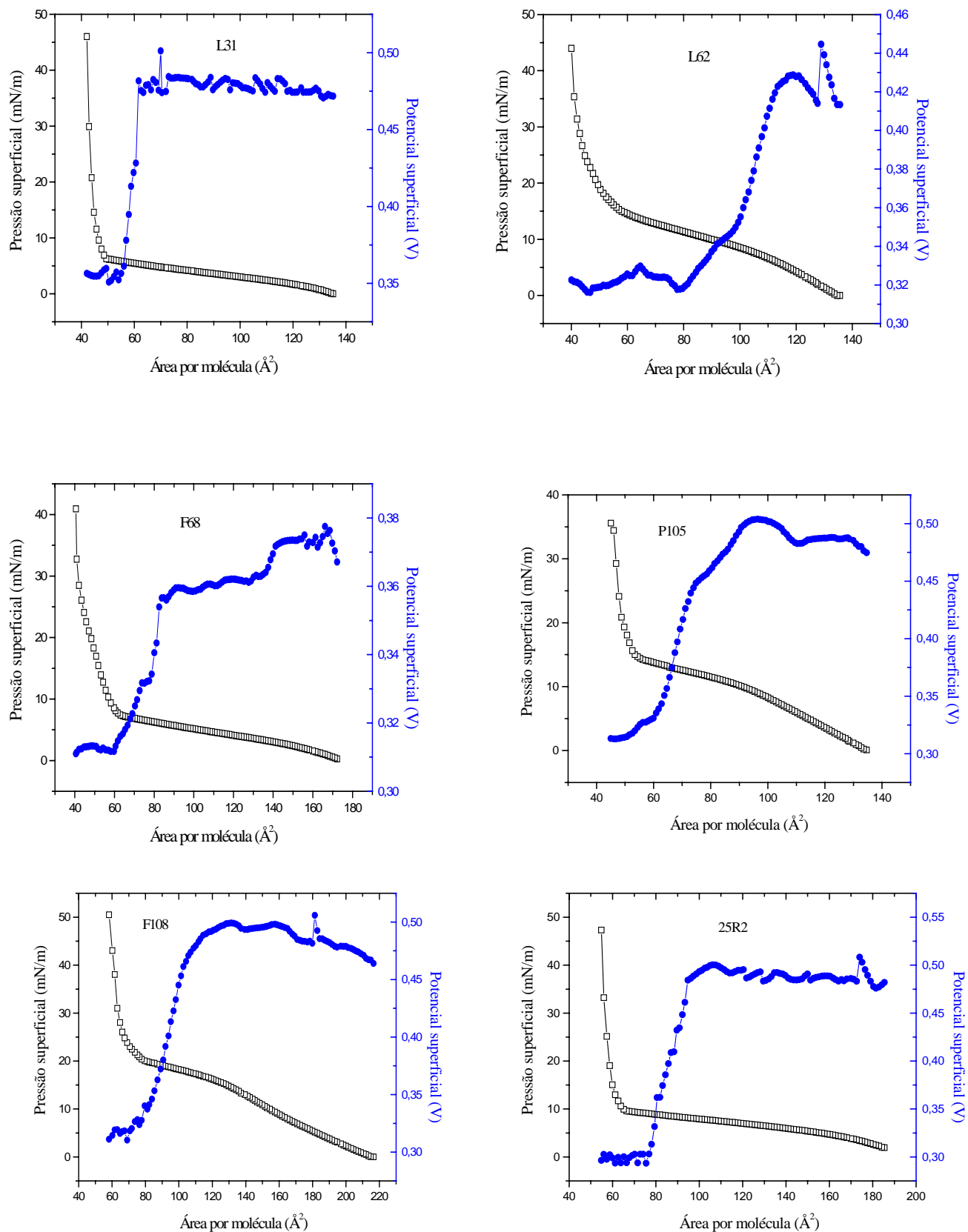
	Água	L31	L62	F68	P105	F108	25R2
$\Delta V(\text{mV})$	339	355	322	312	311	310	299

As curvas de  $\Delta V$  para monocamadas de DHP sobre soluções dos copolímeros, usando calomelano como referência são apresentadas na figura 6.8, indicam que não ocorre a inversão de potencial, observado anteriormente devido à referência ser diferente.



Pode-se notar que para os copolímeros **L31** e **F108** e **25R2** o potencial mantém-se aproximadamente constante em grande faixa de área por molécula, para cair abruptamente em uma determinada área:  $60 \text{ \AA}^2$ , 18 mN/m para L31,  $90 \text{ \AA}^2$ , 20 mN/m para F108 e  $85 \text{ \AA}^2$ , 10 mN/m para 25R2. O comportamento dos demais copolímeros difere destes, no sentido de apresentar quedas intermediárias de  $\Delta V$  à medida que a compressão é realizada. **F68**: apresenta primeiramente uma queda por volta de  $140 \text{ \AA}^2$ , 5 mN/m, caindo suavemente até  $80 \text{ \AA}^2$ , 8 mN/m, para então cair mais abruptamente, estabilizando apenas em  $60 \text{ \AA}^2$ , com uma pressão ligeiramente acima de 10 mN/m; **L62**: desde o início da compressão, área por molécula de DHP  $> 100 \text{ \AA}^2$ , o potencial superficial já diminui significativamente até por volta de  $97 \text{ \AA}^2$ , 10 mN/m; quando continua a caindo de maneira menos pronunciada para estabilizar no seu valor máximo final a  $80 \text{ \AA}^2$ , praticamente o dobro da área mínima ocupada pela molécula de DHP na monocamada formada sobre água pura. **P105**: apesar de não manifestar uma região intermediária de potencial aproximadamente constante, podem ser detectadas duas diferentes inclinações na curva – a primeira começando com uma queda no potencial em  $85 \text{ \AA}^2$ , 12 mN/m e indo até  $70 \text{ \AA}^2$ , para finalmente estabilizar por volta de  $47 \text{ \AA}^2$ . De fato, para P105 poderia ser identificado ainda uma terceira inclinação que antecede o patamar para a monocamada altamente comprimida.

Propõe-se identificar a queda brusca com a expulsão do copolímero da interface e as variações menos abruptas às mudanças de conformação do copolímero. Neste sentido, tem-se um maior detalhe de informações sobre o mecanismo de expulsão do copolímero da interface líquida a partir das medidas de potencial superficial, quando comparado aos resultados de pressão superficial.



**Figura 6.8 - Variação do potencial superficial de monocamada de DHP formadas sobre soluções dos copolímeros usando ECS como referência**

Analisando os dados apresentados, verificamos que:

L31 - com menor massa molar, cadeia hidrofóbica de 14 segmentos PO e cadeia dupla com aproximadamente 2 unidades EO, comporta-se como um álcool de cadeia intermediária, permanece na interface mesmo em áreas tão baixas quanto  $57 \text{ \AA}^2$  por molécula de DHP, sem sofrer qualquer mudança de conformação.

F108 - polímero de maior massa molar, dentre os estudados, deve ser retido na interface em função, justamente, de seu tamanho; é parcialmente expulso em área maior e a uma taxa de compressão também maior que o mais hidrofóbico L31.

25R2 - deve ser retido na interface em função dos segmentos hidrofóbicos serem externos.

F68 - parece comportar a maior possibilidade de variação de conformação sob compressão, dentre os copolímeros estudados; possui, da mesma forma que o F108, 80% em massa de EO, mas com uma massa molar 70% inferior.

L62 - copolímero com a mesma proporção relativa de PO que o F68, não suporta variações de conformação à compressão mínima, sendo parcialmente expulso em áreas relativas à molécula de DHP da ordem de  $100 \text{ \AA}^2$ , aparentemente sofre transição conformacional a compressões mais elevadas.

A comparação do comportamento do L62 e F68, indica que, a baixas compressões da monocamada insolúvel, o copolímero que apresenta maior porcentagem de EO é o que sofre maior mudança conformacional na interface, fornece filmes mais compressíveis e, devido a isso, pode ser retidos na interface líquido-ar.

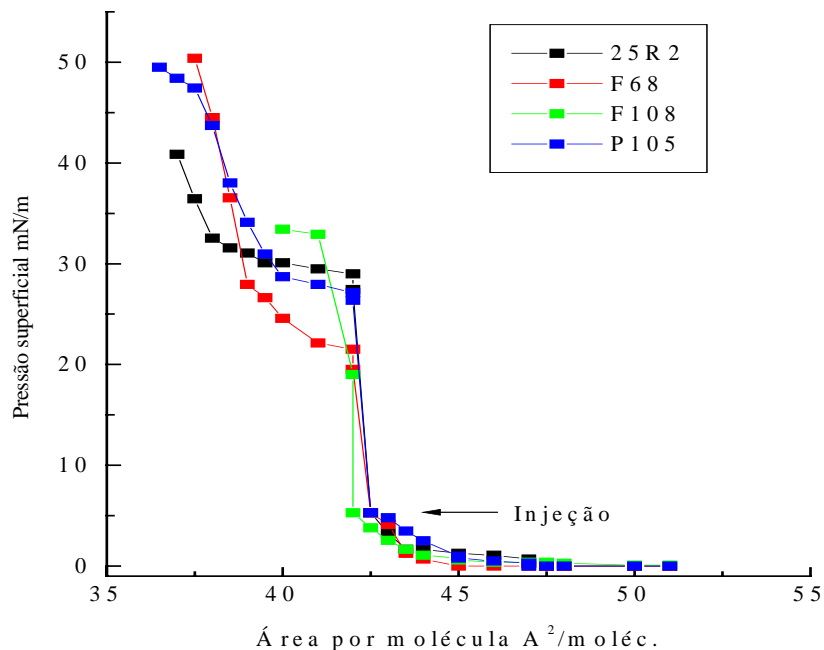
De uma forma geral, podemos concluir que o comportamento desses copolímeros na interface não segue uma tendência simples. Para polímeros com massa molar elevada ( $>10^4$ ), a massa é que rege o comportamento. Para polímeros de massa molar intermediária, aquele que apresenta maior porcentagem de EO suporta maiores variações de área. Polímeros com massa molar baixa ( $\sim 10^3$ ) comportam-se como substâncias tensoativas ordinárias.

## 6.4.2. Técnica de Injeção

Os dados que passaremos a apresentar referem-se à injeção de soluções dos copolímeros sob monocamadas de DHP. As injeções das soluções poliméricas foram efetuadas sob duas pressões superficiais distintas, de modo que a monocamada apresentasse as fases líquido expandida e líquido condensada correspondente a pressões superficiais de 5 e 15mN/m, respectivamente. O objetivo foi obter um perfil de comportamento para este sistema. Assim, optamos por avaliar somente quatro, dos seis copolímeros usados: o reverso - 25R2 - dois com a mesma massa de PO - P105 e F108 e um com extensão diferente - F68, que por sua vez apresenta a mesma porcentagem de EO que um dos anteriores, o F108.

### 6.4.2.1. Pressão Superficial vs. Área por Molécula

Conforme já foi apresentado na seção 6.2 a isoterma superficial para DHP sobre água pura mantém-se praticamente em zero de pressão até aproximadamente  $45 \text{ \AA}^2$ . Assim, mesmo para atingir uma pressão relativamente baixa como 5 mN/m, a área disponível por molécula já é inferior a  $45 \text{ \AA}^2$ , como pode ser constatado nas curvas da Figura 6.9. Esta figura deve ser analisada da seguinte forma: até 5 mN/m tem-se isotermas para DHP sobre água pura. As diferenças registradas entre as curvas neste intervalo deve-se, portanto, a desvios experimentais. À pressão de 5 mN/m, conforme indicado pela seta, é feita a injeção da solução do copolímero. Observa-se então um salto na pressão, conforme mostram os dados da Tabela 6.2. Este salto indica que os copolímeros conseguem penetrar na monocamada mantida a 5 mN/m e a 15mN/m, figura 6.10. As diferentes pressões superficiais atingidas são atribuídas não apenas ao grau de penetração mas à própria tensoatividade do copolímero.



**Figura 6.9. Curvas de  $\pi$  vs  $A$  indicando a injeção de copolímero na subfase quando a pressão superficial é de 5mN/m**

Após um intervalo de tempo de 20 minutos dá-se continuidade à compressão da monocamada, com o registro das curvas  $\pi \times A$  correspondentes. Esta parte da curva refere-se agora ao sistema DHP:copolímero. Pelos formatos das curvas, ocorre a coexistência dos estados expandido e condensado pela compressão das monocamadas de DHP após a injeção dos copolímeros.

A tabela indica que o F108, de maior massa molar, afeta a monocamada de forma similar, estando ela no estado expandido ou condensado. Para o copolímero com mesma fração PO e de menor massa molar, P105, observa-se que este consegue penetrar mais na monocamada expandida, porém, ambos agem na interface da mesma forma, quando a monocamada está condensada.

Para os copolímeros com mesma porcentagem de fração EO, F68 e F108, a extensão com que a monocamada é modificada no estado expandido é praticamente a mesma. Este efeito diminui para o de menor massa molar, F68, quando a monocamada está no estado condensado.

Observa-se ainda que o copolímero 25R2 é o que mais afeta a interface quando a pressão superficial da monocamada é baixa. A variação de pressão superficial quando a monocamada está condensada é menor devido ao fato que, as moléculas de 25R2 podem assumir a conformação em "U", empacotando juntamente com as moléculas de DHP sem dificuldades.

Tabela 6.2 - Variação da pressão superficial registrada durante as injeções dos copolímeros.

Copolímero	$\Delta\pi$ (mN/m)	
	Injeção a 5 mN/m	Injeção a 15 mN/m
25R2	22,0	7,2
F68	14,2	7,5
F108	13,7	12,6
P105	21,1	13,7

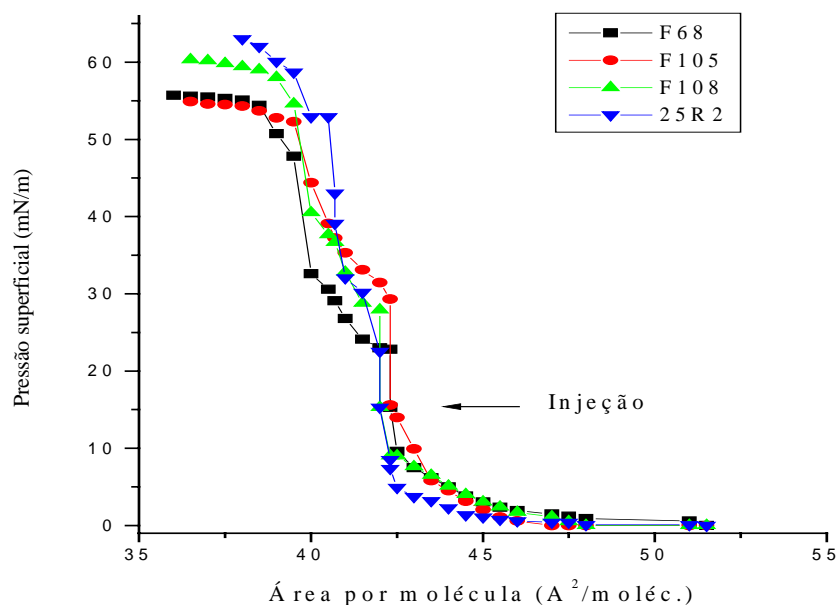
Considerando a compressão após a injeção, estimamos as áreas moleculares para o DHP (através do cruzamento de duas tangentes). Para a injeção em 5mN/m a área estimadas giram em torno de  $40 \pm 1\text{\AA}^2$ . Já para injeção em 15mN/m a área estimada para as quatro curvas são também de  $40 \pm 1\text{\AA}^2$  o que confirma que o efeito dos copolímeros é minimizado durante a compressão adicional e, neste caso, a tensoatividade tem uma influência menor sobre a monocamada insolúvel e o grau de penetração é evidentemente menor, confirmado pelos dados da tabela 6.2.

Nos experimentos anteriores, seção 6.4, observou-se que a presença dos copolímeros 25R2 e F108 alteram significativamente as isotermas mesmo a pressões elevadas. Registra-se aqui, que ambos adsorvem também de forma diferenciada quando a monocamada está parcialmente comprimida.

Conclui-se pelo salto de pressão registrada, que os copolímeros conseguem penetrar na monocamada, apesar da mesma estar a 15mN/m.

É importante lembrar que os processos descritos na seção 6.4.1.1, não são evidenciados quando os copolímeros são injetados sob a monocamada de DHP já formada.

No caso da monocamada ser formada sobre a solução dos copolímeros, a compressão da interface mista, induz mudanças na conformação do copolímero o que não ocorre aqui. A monocamada de DHP aqui, serve como uma barreira de energia para uma adsorção adicional.



**Figura 6.10 - Curvas de  $\pi$  vs A indicando a injeção de copolímero na subfase quando a pressão superficial é de 15mN/m**

As isotermas indicam que a coesão das moléculas de DHP na monocamada a pressões elevadas é superiores à interação DHP-copolímero nestas condições, uma vez que a pressão de colapso é praticamente coincide com a registrada para o DHP sobre água pura.

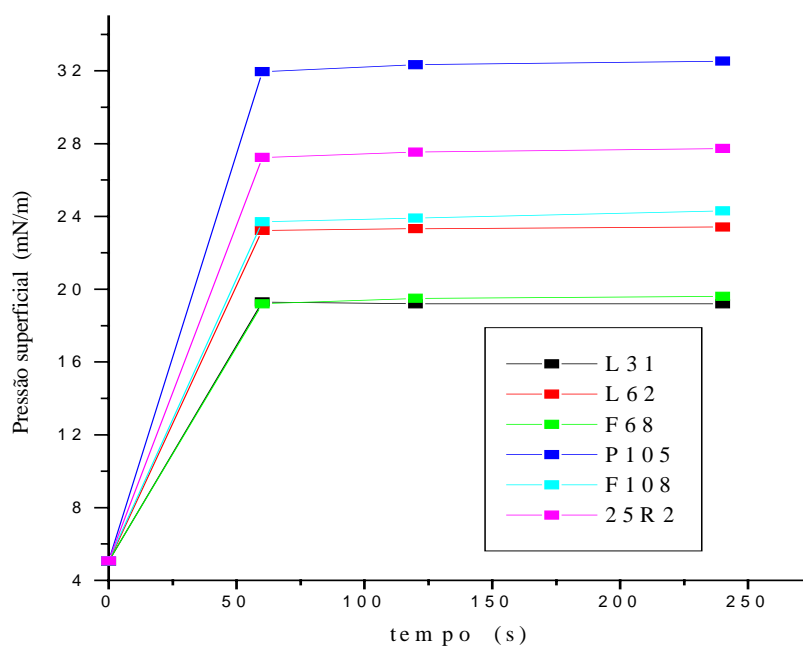
#### 6.4.2.2. Cinética e Adsorção dos Copolímeros em Monocamadas de DHP

Analisando-se a variação da pressão superficial em função do tempo ( $\pi \times t$ ), para a injeção do copolímero quando a monocamada está comprimida a uma pressão de 5mN/m, podemos discutir dois parâmetros que podem ser obtidos a partir das curvas mostradas na figura 6.11, a velocidade de variação da pressão superficial, dada pela inclinação da porção inicial das curvas  $\pi \times t$  e o valor máximo de pressão superficial. O primeiro é de natureza cinética e está relacionado com a difusão do polímero até a interface líquido-ar e à penetração

do copolímero na monocamada de DHP. O segundo é uma propriedade de equilíbrio e portanto de natureza termodinâmica e indica, por um lado, a eficiência tensoativa do polímero e, por outro, a interação das porções hidrofóbicas da substância formadora da monocamada e o composto adicionado à subfase.

Com base nestes valores, o caráter tensoativo dos polímeros manifesta-se na seguinte seqüência :

$$P105 > 25R2 > F108 \geq L62 > F68 \geq L31.$$

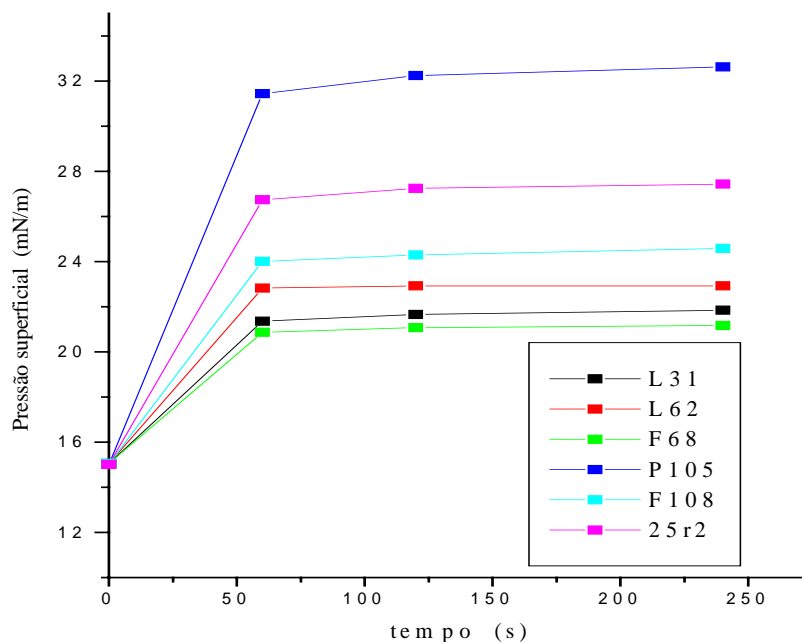


**Figura 6.11. Curva de  $\pi$  vs. t para a injeção dos copolímeros sob monocamadas de DHP comprimidas a 5mN/m**

Comparando-se os valores de eficiência obtidos a partir das curvas de  $\gamma$  versus  $\log C$  para os copolímeros (seção 5.2), com a tendência observada nas curvas das figuras 6.11 e 6.12, vemos que a seqüência relativa discorda para o F108. Apresenta maior efetividade que o 25R2, nos resultados acima, entretanto mostra-se com um caráter menos tensoativo, frente à adsorção conjunta com DHP. Desta forma deve haver uma interação efetiva entre as moléculas de DHP e as do copolímero F108 para pressões superficiais de 5 e 15mN/m.



A figura 6.12 apresenta as curvas referentes à injeção dos copolímeros sob monocamada de DHP mantida a uma pressão superficial da monocamada de 15mN/m.



**Figura 6.12.** Curva de  $\pi$  vs.  $t$  para a injeção dos polímeros sob monocamadas de DHP mantidas a 15mN/m.

Observa-se através dos valores de pressão superficial que a compactação da monocamada inicialmente dificulta a penetração do polímero na interface no primeiro instante, como era esperado.

A tabela 6.3, a seguir, resume os valores de variação de pressão superficial em função do tempo para o início da adsorção e a pressão máxima alcançada após o equilíbrio ter sido atingido. Se somarmos os valores de pressão superficial devido a presença da monocamada, 5mN/m e 15mN/m, respectivamente, os valores de  $(\gamma_o - \gamma_{eq})$  apresentados no capítulo 5 para as soluções dos copolímeros (tabela 5.4) verifica-se que a pressão superficial alcançada no sistema misto é maior que o esperado no caso da injeção em 5mN/m e menor quando a injeção é realizada a 15mN/m.

No primeiro caso há um efeito sinérgico, isto é, a soma das pressões superficiais para o DHP e copolímero é menor que a obtida no sistema misto.

Tabela 6.3 - Dados de velocidade de (difusão + adsorção) e tempo para atingir o equilíbrio

Polímero	Injeção: 5mN/m		Injeção:15mN/m	
	d $\pi$ /dt	$\pi_{\text{máx}}$ (mN/m)	d $\pi$ /dt	$\pi_{\text{máx}}$ (mN/m)
L31	2,4	18,6	1,5	22,5
L62	6	23,1	2	22,6
F68	2,3	19,9	1,1	21,4
P105	4,6	33,0	3,4	33,2
F108	3,1	26,2	0,9	25,6
25R2	5,4	27,4	3,8	28,2

Este efeito denota interação entre as duas substâncias na interface. O aumento adicional da pressão pode significar uma mudança de conformação de copolímero quando adsorvido conjuntamente com o fosfolipídio, relativo ao mesmo adsorvido na interface água-ar. Por outro lado, esses resultados revelam que a monocamada serve como um regulador da penetração do polímero, sendo que esta depende da pressão superficial em que a monocamada se encontra.

Tabela 6.4 - Estimativa dos valores de pressão superficial esperados para as monocamadas mistas

Polímero	( $\gamma_0 - \gamma_{\text{eq}}$ ) /mN/m	$\pi_{\text{esp}}$ (mN/m) a 5mN/m	$\pi_{\text{obs}}$ (mN/m) a 5mN/m	$\pi_{\text{esp}}$ (mN/m) a 15mN/m	$\pi_{\text{obs}}$ (mN/m) a 15mN/m
L31	18,6	23,6	18,6	33,6	22,5
L62	22,2	27,2	23,1	37,2	22,6
F68	18,6	23,6	19,9	33,6	21,4
P105	24,7	29,7	33,0	39,7	33,2
F108	19	24,0	26,2	34	25,6
25R2	20,6	25,6	27,4	35,6	28,2

$\gamma_0 = 71,3$  mN/m (tensão superficial da água pura a 22°C.)

O mesmo tipo de estudo com medidas de potencial superficial mostrou que o mesmo permanece invariável qualquer que seja o copolímero e para as duas pressões de injeção. A falta de sensibilidade deste método no caso dos experimentos de injeção devem-se ao fato que o  $\Delta V_{\text{máx}}$  mesmo para  $\pi$  a 5mN/m, já foi atingido.

## 6.5 Conclusões

- A monocamada de DHP a pH 5,5, está completamente ionizada.
- A extensão e proporção entre os segmentos de EO e PO alteram o comportamento tensoativo dos copolímeros de maneira diferente quando na presença e ausência do tensoativo insolúvel DHP adsorvido na interface líquido-ar.
- Os registros de potencial superficial podem ser usados como ferramenta para discutir as mudanças de conformação dos copolímeros quando estão na subfase.
- A presença da monocamada parcialmente comprimida funciona como um regulador de adsorção para os copolímeros.

## CAPÍTULO 7

### FILMES LB DE ÁCIDO DIHEXADECILFOSFÓRICO E COPOLÍMEROS TRIBLOCO

Muitos sistemas importantes sob o ponto de vista biológico ou tecnológico contêm polímeros e tensoativos. Enquanto o caráter anfifílico das moléculas tensoativas dirige a formação da estrutura, os polímeros servem para modificar as propriedades reológicas. Uma vez conhecida as propriedades destes sistemas e as interações que ocorrem entre os componentes é possível otimizá-los, chegando a uma formulação viável sob o ponto de vista comercial. Exemplos são os anti-sépticos bucais, cremes contendo siliconas e outros polímeros.

Saber se ocorre ou não interação entre as moléculas que compõem o sistema polímero-tensoativo e a forma como ela se manifesta é importante, pois existe uma influência direta na estabilidade e forma de ação do mesmo. Uma forma indireta de avaliar esta possível interação é transferir os filmes líquidos formados por estes dois componentes da interface líquido-ar para um substrato sólido. Além disso, é desejável que essa transferência possa ser monitorada através de alguma medida física adequada. Seriam elegíveis as técnicas de elipsometria, FTIR ou simplesmente uma determinação da massa do filme depositada ou transferida para o sólido. A primeira exige o conhecimento de alguns parâmetros a respeito do filme, tal como o índice de refração e uma modelagem adequada; a segunda pode esbarrar na dificuldade de uma análise quantitativa e na existência de bandas características para o caso particular do sistema escolhido nesta tese. A determinação da massa através da microbalança a cristal de quartzo (QCM) é contudo uma técnica direta, que não necessita considerações posteriores a não ser a obediência da equação de Sauerbrey; além disso, é simples e economicamente acessível.

A aplicação da técnica de QCM na caracterização de filmes LB, tanto *in situ* ou durante a transferência [62], quanto após a remoção da interface líquido-

ar e secagem [112], é conhecida. Hanley e colaboradores [113] usaram-na para estimar a área molecular de alguns ácidos graxos bem como o grau de dissociação dos mesmos. As superfícies dos cristais utilizados foram tratadas com octadecil-mercaptana e octadeciltriclorosilano (OTS), a fim de torná-las hidrofóbicas..

Nesta tese, a técnica de QCM foi utilizada, juntamente com os dados das isotermas superficiais, para avaliar a estrutura de camadas dos filmes resultantes da transferência das monocamadas de DHP, formadas sobre soluções dos copolímeros. Estudou-se também a influência da pressão superficial na quantidade de copolímero transferida.

Monocamadas constituídas apenas por moléculas de DHP são estáveis e transferem-se muito bem para substrato sólido, desde que a subfase apresente contra-íons [114] capazes de promover a ligação entre as camadas sucessivas.

As isotermas superficiais mostraram que, na presença de todos os copolímeros na subfase, a compressibilidade é alterada. Os dados de potencial superficial apresentados no capítulo anterior permitiram constatar que, à elevada compressão ( $>30$  mN/m), os copolímeros são expulsos. O mecanismo de expulsão difere, entretanto, de um polímero para outro. L31, 25R2 e F108 são os polímeros que permanecem na interface sem alteração na pressão durante maior faixa de área por molécula relativa ao DHP. O F108 é o polímero que suporta maior compressão. F68 é o que aparentemente sofre maiores variações na conformação, sendo mais retido na interface comparativamente ao L62. Portanto, a interação entre as moléculas do tensoativo insolúvel e segmentos dos copolímeros varia. A extensão com que ocorre essa interação pode também ser estimada através da detecção da massa do copolímero transferida, conjuntamente com o tensoativo insolúvel, usando a técnica de QCM. Como monocamadas de DHP formadas sobre água não fornecem multicamadas estáveis, pode-se também investigar se a presença dos copolímeros estabiliza o filme de DHP. Nesse caso, por analogia à presença de contra-íons, o copolímero agiria como ponte entre as camadas sucessivas.

Como indicado no capítulo 4, a fórmula desenvolvida por Sauerbrey [64] pode ser escrita de forma resumida como:

$$\Delta m = (4.44 \times 10^{-7}) \cdot (\Delta F/F^2)$$

Pode-se facilmente perceber que uma variação de frequência de 1Hz, facilmente medida com um frequencímetro, fornece a detecção de uma variação de massa de 4,4 ng/cm<sup>2</sup>. Como a área por molécula de ácidos graxos e fosfolipídios, normalmente utilizados na deposição de filmes LB, varia entre 20 a 40 Å<sup>2</sup>/molécula e a massa molar média dessas substâncias entre 270 - 600 g/Mol, a massa por camada, por cm<sup>2</sup> deve ser da ordem de 200 ng. Justifica-se, então, a utilização desse tipo sensor no estudo de filmes tipo LB.

Um dos primeiros trabalhos a aplicar QCM a filmes LB, confrontando os resultados com medidas de reflexão de raios X, é o de Roser e Lovel [62]. Neste trabalho eles fazem uma análise da reprodutibilidade no processo de deposição do filme sobre o cristal em termos do número de íons cádmio por molécula de ácido docosanóico, em função do pH da subfase. Utilizando monocamadas auto-organizadas de alcanotóis montadas sobre cristais de quartzo Matsuura, Ebara e Okahata [63] avaliaram a adsorção de algumas moléculas orgânicas gasosas (aminas, álcoois, alcanos, etc) através do decréscimo da frequência dos cristais. Com este método foi possível obter as constantes de associação e de velocidades de adsorção e dessorção. Dependendo do formador de monocamada a interação molécula gasosa-tensoativo pôde ser explicada, ou por ligações de hidrogênio, ou por interação ácido-base.

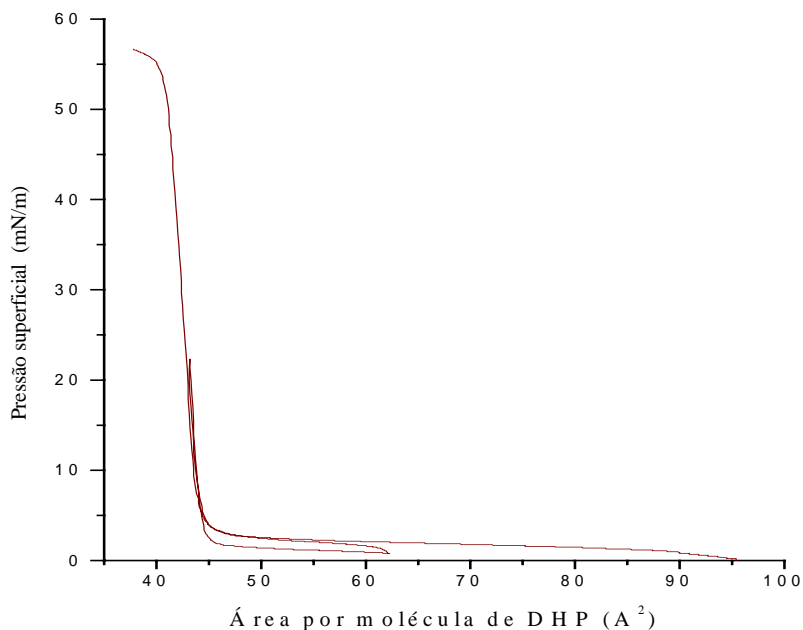
Podem ser encontradas também na literatura [115-117] a utilização de QCM aplicada a filmes LB contendo proteínas, com vistas à aplicação em biosensores.

Com este breve relato não tivemos a intenção de fornecer uma revisão completa da literatura no que concerne a aplicação da técnica de QCM a filmes LB, mas sim validar o uso da técnica ao sistema proposto nesta Tese.

## 7.1. Deposição das Monocamadas

As monocamadas de DHP formadas sobre soluções dos copolímeros foram submetidas a ciclos de compressão - expansão - compressão antes de efetuar a deposição. Na primeira etapa de compressão - expansão, a pressão atingida foi escolhida de forma a não ultrapassar a pressão para a completa expulsão do copolímero da interface líquida. A pressão foi mantida constante durante a transferência para o substrato sólido. A deposição foi do tipo “Y” (Anexo 2). A cada seqüência de deposição (imersão e suspensão) o cristal piezelétrico era seco até registrar uma frequência constante. Este procedimento foi repetido para até 8 camadas e para diversos valores de pressão superficial: 7, 12, 16, 20 e 24 mN/m. Para estimar a massa depositada foi utilizada a equação de Sauerbrey descrita. Os valores de pressão foram assim selecionados com base nos resultados da seção 6.4.1. As duas primeiras pressões correspondem à situação em que o copolímero deve estar presente na interface, entre as cadeias hidrocarbônicas do DHP. Para os três últimos valores o copolímero já pode ter sido expulso da interface ou mudado consideravelmente de conformação.

Neste estudo os copolímeros utilizados foram P105 e F108 porque possuem segmentos PO de mesma extensão, variando a extensão do grupo EO. As proporções em unidades EO/PO/EO, já indicadas na tabela 3.1, destes polímeros são: P105 - 37/56/37 e F108 - 122/56/122.



**Figura 7.1. Curva  $\pi \times A$  para DHP sobre solução  $1 \times 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$  de PEG-3400**

Experimentos com PEG-3400 foram realizados em paralelo com o intuito de comparar o comportamento dos copolímeros polidispersos anfifílicos e não iônicos com um hidrofílico não iônico e com massa molar próxima das massas das frações de EO dos copolímeros. A isoterma referente ao sistema DHP-PEG é mostrada na figura 7.1.

Esta curva indica que a solução de PEG não altera a área mínima estimada para as moléculas de DHP,  $\sim 42 \text{ \AA}^2$ , entretanto nota-se um estado expandido a baixas pressões superficiais e em grande faixa de área por molécula, relativa ao DHP, além de uma pequena histerese é observada durante o ciclo compressão-expansão.

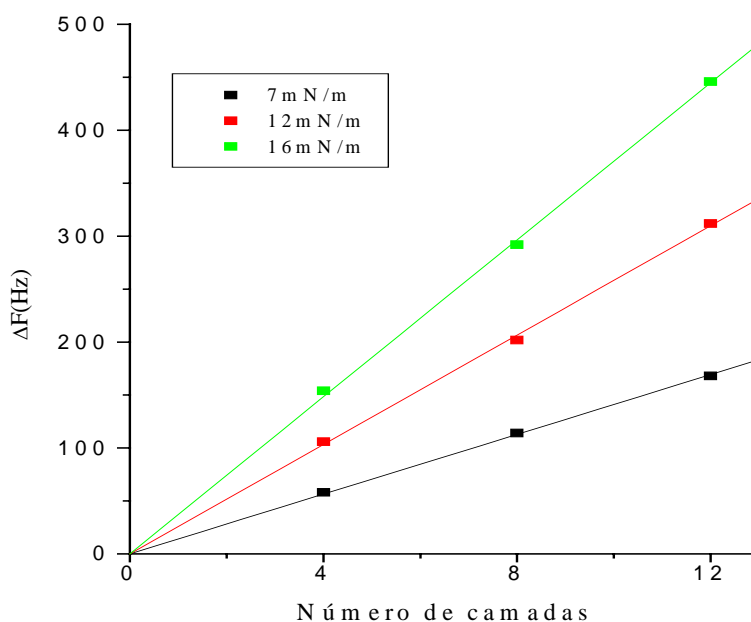
## 7.2. Efeito da Pressão Superficial sobre a massa Transferida

Como já dissemos anteriormente, a variação de massa depositada sobre um sensor piezelétrico está relacionada com a variação de frequência medida para este cristal. A figura 7.2. nos mostra a variação de frequência ( $-\Delta F$ ) em função do número de camadas depositadas para o sistema DHP-P105 sob diferentes pressões superficiais; onde se observa uma relação linear. A relação



linear indica que quantidades constantes do sistema estão sendo transferidas para o cristal. Esta mesma relação é obtida para os sistemas DHP-F108 e DHP-PEG.

Considerando que apenas moléculas de DHP estivessem sendo transferidas a massa depositada por camada deveria depender apenas da pressão superficial, que altera a área ocupada por molécula. Entretanto, avaliando a taxa de variação de frequência, portanto variação de massa, com o número de camadas para os três sistemas, indicado na tabela 7.1, notamos que esta difere de polímero a polímero. O fato dos coeficientes angulares das curvas indicadas na figura 7.2 serem diferentes para cada polímero, à pressão superficial constante, mostra que a massa transferida por camada depende do tipo de polímero. Isto indica que parte da massa depositada corresponde à massa de polímero transferida conjuntamente com as moléculas de DHP.



**Fig. 7.2. Relação entre a variação de frequência e o número de camadas depositadas para o sistema DHP-P105**

A cada ciclo de imersão-suspensão do cristal de quartzo deposita-se um total de quatro camadas, duas de cada lado do sensor. Quando faz-se a relação entre a massa total, por camada depositada, numa dada pressão de deposição observa-se em todos os casos que esta relação é crescente (figura 7.3). Usando-se a área geométrica ativa do cristal, a massa molar do DHP e a densidade superficial na pressão superficial de deposição, pode-se estimar a massa do polímero depositada conjuntamente com o fosfolipídio. O aumento da massa depositada em função da pressão superficial está ligado em parte ao aumento da densidade superficial de DHP com o aumento de  $\pi$ , ou diminuição da área disponível por molécula. Entretanto, este aumento também comprova que o polímero permanece ligado ao fosfolipídio à medida que a monocamada é comprimida.

Tabela 7.1 - A variação de frequência é por camada depositada nas diferentes pressões superficiais para os diferentes polímeros.

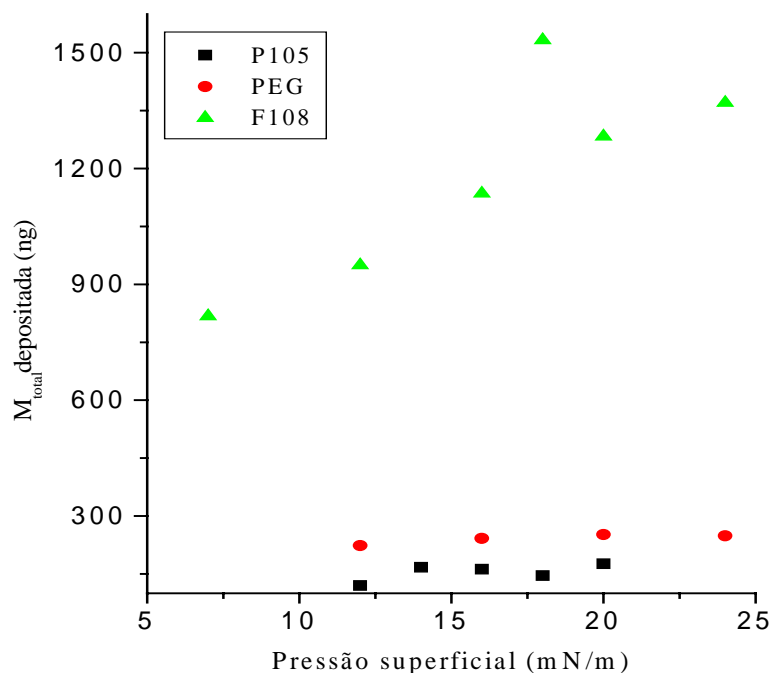
$(-\Delta F / \text{Hz})$			
$\pi$ (mN/m)	P105	F108	PEG
7	14	30	28
12	26	35	49
16	36	42	55
18	32	56	-

O fato de polímero e fosfolipídio estarem sendo depositados conjuntamente e a massa ser constante por camada (Fig.7.2) indica a existência de uma interação específica entre estes dois componentes no filme.

Para monocamadas de DHP formadas sobre soluções do copolímero F108 observa-se um máximo de massa depositada à pressão de 18mN/m. Neste caso a monocamada é mista e o copolímero deve permanecer na interface, como indicam os dados de pressão e potencial superficial apresentados previamente. O máximo observado pode estar associado a uma mudança de conformação do copolímero, que leve à diminuição na densidade superficial deste, justificando assim a queda no valor de massa registrada na pressão superficial de 20mN/m.

Outra possibilidade é a expulsão parcial do copolímero do filme em pressões acima de 18 mN/m. Acima deste valor as interações intermoleculares do próprio fosfolipídio superam as interações fosfolipídio-copolímero.

Como mostra a figura 7.3, a massa total depositada apresenta contribuição dos polímeros que são responsáveis pela variação na pressão superficial, a grandes áreas, estando em excesso na superfície.



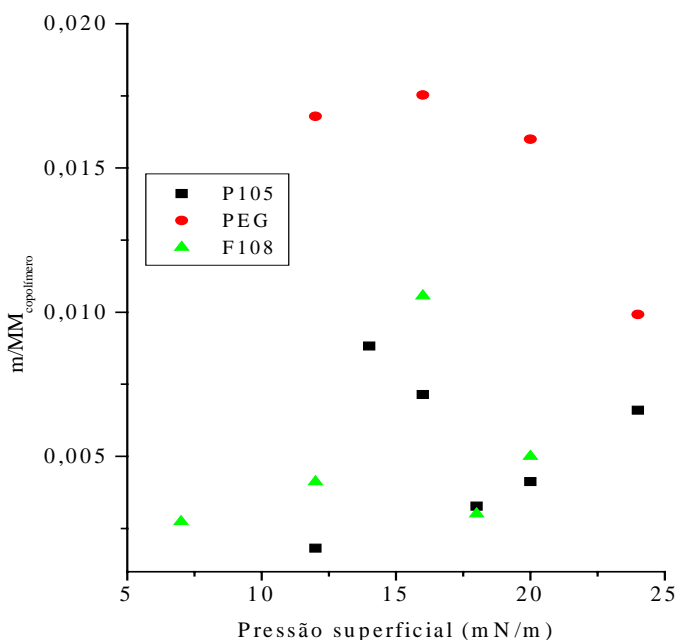
**Figura 7.3 - Relação entre a massa total depositada por camada e a pressão de deposição.**

O fato da superfície do sensor ser hidrofobizada pode ser o responsável pela boa resposta dos sistemas. Esta afirmação está de acordo com o trabalho de Matsuura e colaboradores [118]. Estes avaliaram o efeito do comportamento da adsorção de polímeros tipo glicoconjugados em superfícies de ouro quimicamente modificadas e constataram que estes polímeros adsorviam fortemente quando o substrato encontrava-se hidrofóbico. A superfície de ouro foi revestida com poli(estireno) e paralelamente avaliaram o substrato revestido com octanotiol e comparadas com um substrato revestido com cistamina, hidrofílica.

### 7.3. Influência do Tipo de Polímero na Massa Depositada

Através das curvas de  $\pi$  versus  $A$  para as monocamadas de DHP formadas sobre as soluções de polímero estimamos a massa de DHP depositada, assumindo que, antes da expulsão ambos situam-se na interface e que cada molécula de DHP ocupe uma área correspondente àquela obtida através da isoterma deste sobre água pura. A partir destes dados calculamos o número de moléculas de DHP transferido para a área ativa do eletrodo. Assim, por exemplo, para  $\pi = 7\text{mN/m}$ , no caso com P105 (figura 6.5), temos uma área de  $41\text{\AA}^2$  por molécula, ou para a área total transferida e  $0,6\text{cm}^2$ , um total de  $1,46 \times 10^{14}$  moléculas de DHP, correspondente a uma massa de  $133\text{ng}$ . Por diferença em relação à massa total depositada, e a massa de DHP estimada, determinamos a massa do copolímero.

Com estes valores em mãos obtivemos o número médio de mols dos polímeros transferidos na deposição, como mostra a figura 7.4.



**Figura 7.4 - Número médio de mols de polímero depositados em função da pressão de deposição.**

O fato da massa de PEG ser maior, pode ser atribuída à estrutura deste polímero que possibilita a formação de ligações de hidrogênio com o grupo fosfato do DHP. Esta interação não é constatada por Ariga e colaboradores [119], quando avaliam a interação deste polímero bem como a polivinilpirrolidona com monocamadas de ácido octadecanóico e concluem que a interação entre este e os polímeros não-iônicos não é específica e efetiva. Para o sistema monocamada-polivinil pirrolidona (PVP), os autores mostram através da análise por QCM e espectroscopia de raios-X, que o polímero não é transferido para substrato sólido.

Obsevando o sistema com P105 é possível constatar um máximo de adsorção em 14mN/m. Este valor, cai até uma pressão de 18mN/m, voltando a elevar-se até 24mN/m. Analisando estes fatos conjuntamente com os dados de potencial superficial registrados na figura 6.8, verificamos que: i) à região entre 14 e 18mN/m corresponde um potencial superficial muito próximo daquele registrado para DHP em água, 0,33V; ii) após 18mN/m o potencial superficial permanece constante. Logo a queda, em massa, registrada na figura 7.4 indica realmente a expulsão do copolímero da interface, enquanto que a elevação gradual após 18mN/m está vinculada às mudanças conformacionais do copolímero nas vizinhanças da interface.

A curva de pressão por área registrada na figura 6.5 mostrou que a área superficial atingida por este sistema (DHP-P105), é muito próxima da registrada para o L31, entretanto, o copolímero P105 apresenta maior efetividade enquanto o L31 é o menos efetivo. Somente após os registros deste capítulo, e relacionando-os com os dados de potencial superficial, é que podemos confirmar que o perfil da curva de  $\pi \times A$  é devido a expulsão do copolímero, e que este, assim como o L31, reduz a repulsão entre as partes hidrofílicas do DHP, permitindo maior compactação.

Já para o F108 o decréscimo de massa depositada está entre 16 e 18mN/m, região da curva de potencial superficial em  $(0,48 \pm 0,01)V$ . Potencial bem diferente do registrado para DHP em água pura, confirmando a presença deste copolímero na interface.

O estudo sistemático de deposição dos demais copolímeros deve ser realizado, comparando inclusive com a possibilidade de formação de filmes automontados. Ressalta-se que o número de técnicas que fornece informações sobre adsorção de quantidade tão diminutas é pequeno e acesso a informações sobre variação de conformação de macromoléculas em interfaces normalmente é conseguida com técnicas somente disponíveis em laboratório de grandes facilidades, como é o caso de espalhamento de nêutrons.

#### **7.4. Conclusões**

- O polímero não iônico PEG 3400, e os copolímeros P105 e F108 podem ser transferidos juntamente com uma monocamada aniônica, para substrato de ouro hidrofobizado.
- A massa total depositada é função da massa molar do polímero.
- Os copolímeros são transferidos mesmo a pressões elevadas, comprovando que eles permanecem ligados à monocamada insolúvel ainda sob estas condições.
- É possível avaliar as mudanças de conformação dos copolímeros adsorvidos conjuntamente com monocamadas de tensoativo aniônico insolúvel na interface sólida, utilizando a técnica da QCM e balança de Langmuir e medidas de potencial superficial.

## CONCLUSÕES GERAIS

Medidas dinâmicas de tensão superficial puderam ser registradas para os copolímeros estudados usando o método da lâmina de Wilhelmy, usualmente aplicado para medidas estáticas.

A solução da equação de Ward e Tordai para tempos longos (equilíbrio de adsorção na interface líquido-ar) permitiu o cálculo de coeficientes de difusão para os copolímeros. As variações nos valores dos coeficientes de difusão não obedecem as diferenças nas massas molares, porém podem ser associadas à seqüência de eficiência para os copolímeros P105, L62 e 25R2.

A monocamada do lipídio, DHP age como uma barreira que regula a adsorção dos copolímeros. A cinética de penetração dos copolímeros está de acordo com o caráter tensoativo dos mesmos, à exceção de F108, que apresenta maior massa molar dentre os copolímeros estudados.

Ocorre interação entre as moléculas do lipídio DHP com todos os copolímeros estudados, a baixas pressões, e a elevada pressão somente com o 25R2 e F108. O primeiro apresenta configuração reversa e o segundo a maior massa molar.

Existe uma pressão superficial crítica associada à compactação da monocamada acima da qual os copolímeros são expulsos. A forma como o copolímero interage com as moléculas de DHP influencia na massa que pode ser transferida do filme misto DHP-copolímero para substrato sólido. A presença do copolímero na subfase permite por sua vez a formação de filmes com estrutura de multicamadas definidas, que não são possíveis quando se tenta transferir monocamadas de DHP formadas sobre água pura.

As medidas de potencial superficial permitiram inferir sobre o mecanismo de expulsão dos copolímeros da interface.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] KUHN, H. *Thin Solid Films*, v.179, p.1-16, 1989.
- [2] GAO, M. et al. *Thin Solid Films*, v. 284-285, p. 242-245, 1996.
- [3] YANG-MING Zhu, YU Wei. *J. Chem. Phys.*, v. 101, n. 11, p.10023-10027, 1994 apud GARNAES, J. et al. *Science*, v. 264, p.1301- 1304, 1994.
- [4] GARNAES, J. et al. *Science*, v. 264, p.1301- 1304, 1994.
- [5] VANDERVYER, M. *J. Chimie Physique*, v. 85, p. 1033-1037, 1988.
- [6] MÖBIUS, D. *Thin Solid Films*, v.159, n.1-2, 1988; v. 160, n.1-2 apud KUHN, H. *Thin Solid Films*, v.179, p.1-16, 1989.
- [7] LINDMAN, B., THALBER, K. apud ANANTHAPADMANABHAN, K.P., GODDARD, E. D. (Eds.). *Interactions of surfactants with polymer and proteins*. 1993. p.203.
- [8] ALMGREN, M. et al. *Langmuir*, v.8, p.2405-2412, 1992.
- [9] KIEFER, J.J. *Langmuir* v.9, p.1187-1192, 1993.
- [10] OKUSAKI, H., OSADA, Y. *Macromolecules*, v.27, p.502-506, 1994.
- [11] ESUMI, K. *Colloids and Surfaces*, v.64, p.15-19, 1992.
- [12] GODDARD, E.D., LEUNG, P.S. *Langmuir*, v.8, p. 1499-1500, 1992.
- [13] MALONEY, C., HUBER, K. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 164, p. 463-470, 1994 apud TAM, K. C. *Hidrofílic Polymers - Advances in Chemistry*, série 248. Washington: Edward Glass, Am. Chem. Soc., 1996. p.205-217.
- [14] TAM, K. C. *Hidrofílic Polymers - Advances in Chemistry*, série 248. Washington: Edward Glass, Am. Chem. Soc., 1996. p.205-217.
- [15] ALAMI, E. *Macromolecules*, v.29, p.5026-5035, 1996.
- [16] GODDARD, E.D. *Colloids and Surfaces*, v. 19, 255-301, 1986.
- [17] ABATTI, D. *Comportamento de porfirinas 2-N-Piridil alquiladas na interface líquido-ar: aplicação em catálise usando filmes Langmuir-Blodgett*. Ribeirão Preto: FFCLRP-USP, 1994. 83 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Departamento de Química, Universidade de São Paulo, 1994.



- [18] DECHER, G., HONG, D., SCHIMITT, J. *Thin Solid Films*, v. 210-211, p.813, 1992 apud GODDARD, E.D., LEUNG, P.S. *Langmuir*, v.8, p. 1499-1500, 1992.
- [19] MacRITCHIE, F. *Chemistry at Interfaces*. Boston: Academic Press, 1990, p.13.
- [20] CHI, L. F. et al. *Langmuir*, v.7, p.2323-2329, 1991 apud CHI, L.F. et al. *Langmuir*, v. 8, p. 1360-1365, 1992.
- [21] CHI, L.F. et al. *Langmuir*, v. 8, p. 1360-1365, 1992.
- [22] MEIJERE, K. de, BREZESINSKI, G., MÖHWALD, H. *Macromolecules*, v. 30, p. 2337-2342, 1997.
- [23] MIYANO, K., ASANO, K., SHIMOMURA, M. *Langmuir*, v. 7, p. 444-445, 1991.
- [24] ASANO, K. et al. *Langmuir*, v. 9, p. 587-593, 1993.
- [25] MICHEL, T., NITSCH, W. *Thin Solid Films*, v. 242, p. 234-238, 1994.
- [26] HECKL, M. N. et al. *Biochim. Biophys. Acta*, v. 810, p. 73-83, 1985.
- [27] MACNAUGHTAN, W. et al. *Biochim. Biophys. Acta*, v. 818, p. 132-148, 1985.
- [28] CORNELL, D. G., PATTERSON, D. L., HOBAN, N. *J. Colloid Interface Sci.*, v.140, p. 429-435, 1990.
- [29] KORNER, D. et al. *Colloids and Surfaces*, v. 3, p. 101-109, 1994.
- [30] HERRON, J. N. et al. *Langmuir*, v. 8, p. 1413-1416, 1992 apud KORNER, D. et al. *Colloids and Surfaces*, v. 3, p. 101-109, 1994.
- [31] SCHWARZ, Z. G., TAYLOR, S. E. *Langmuir*, v.11, p.4341- 4346, 1995.
- [32] LIGGIERI, L., RAVENA, F., PASSERONE, A. *Colloid and Surfaces A*, v.114, p.351-357, 1996.
- [33] ARMSTRONG, N., CHARI, K., PENNER, T. L. *J. Colloid Interface Sci*, v.183, p.617-618, 1996.
- [34] MYRVOLD, R., HANSEN, F.K., BALINOUR, B. *Colloids and Surfaces*, v.117, p.27-36, 1996.
- [35] TAKAHARA, A. et al. *Macromolecules*, v.22, p.617-622, 1989.

- [36] NISHOYAMA, K., KURIHARA, M-A., FUJIHIRA, M. *Thin Solid Films*, v.179, p.477-483, 1989.
- [37] ERDELEN, C. et al. *Thin Solid Films*, v.180, p.153-166, 1989.
- [38] ANCELIN, H., et al. *Langmuir*, v. 6, p.1068, 1990
- [39] SCHMOLKA, I.R. *Am. Perfum. Cosmet.*, v.82, p.25, 1967 apud: HECHT, E., HOFFMANN, H. *Colloids and Surfaces*, v.96, p.181-197, 1995.
- [40] SCHMOLKA, I.R. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v.54, p.110, 1977 apud: HECHT, E., HOFFMANN, H. *Colloids and Surfaces*, v.96, p.181-197, 1995.
- [41] CERESA, R. *Block e graft copolymerization*. London: Wiley, 1976. v. 2 apud HECHT, E., HOFFMANN, H. *Colloids and Surfaces*, v.96, p.181-197, 1995.
- [42] PRASAD, K.N. et al. *J. Colloid Interface Sci.*, v.69, p.225-232, 1979.
- [43] CHEN-CHOW, P., FRANK, S. *Int. Pharm.*, v.8, p.89, 1981 apud HECHT, E., HOFFMANN, H. *Colloids and Surfaces*, v.96, p.181-197, 1995.
- [44] WANKA, G., HOFFMANN, H.E, ULBRICHT, W. v.27, p.41-45, 1994 apud HECHT, E., HOFFMANN, H. *Colloids and Surfaces*, v.96, p.181-197, 1995.
- [45] HECHT, E., HOFFMANN, H. *Colloids and Surfaces*, v.96, p.181-197, 1995.
- [46] NIVAGGIOLI, T. et al. *Langmuir*, v.11, p.119, 1995.
- [47] HYDROFILIC Polymers: Advances in Chemistry, série 248. Washington: Edward Glass, Am. Chem. Soc., 1996. cap.4, p.61-77.
- [48] JEON, S.I., Lee, J.H., Andrade, J.D., DeGENNES, P.G. *J. Colloid Interf. Sci.*, v.142, p.149-158, 1991.
- [49] JEON, S.I., ANDRADE, J. D. *J. Colloid Interf. Sci.*, v.142, p.159-166, 1991.
- [50] NAKAO, A., NAGAOKA, S., MORI, Y. *J. Biomater. Appl.*, v.2, p.219, 1987 apud JEON, S.I., LEE, J.H., ANDRADE, J.D., DeGENNES, P.G. *J. Colloid Interf. Sci.*, v.142, p.149-158, 1991.
- [51] KEPLEY, L.J., et al. *Anal. Chem*, v. 65, p. 2102-2107, 1993.

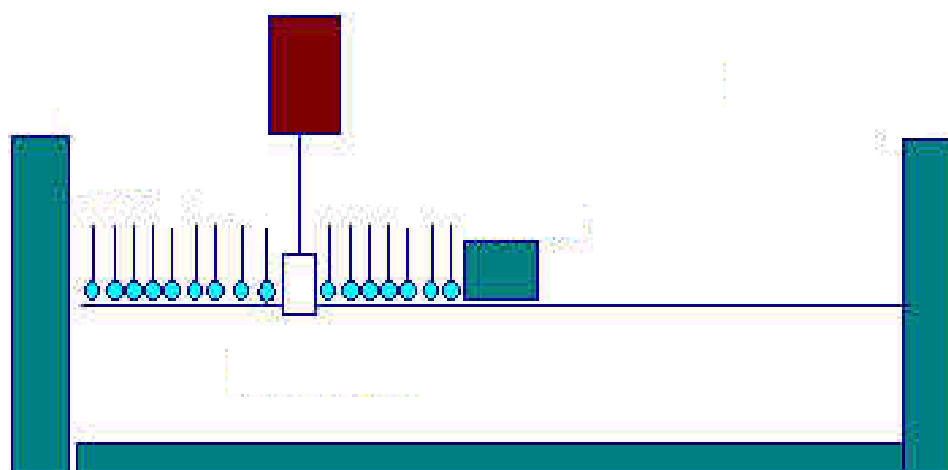
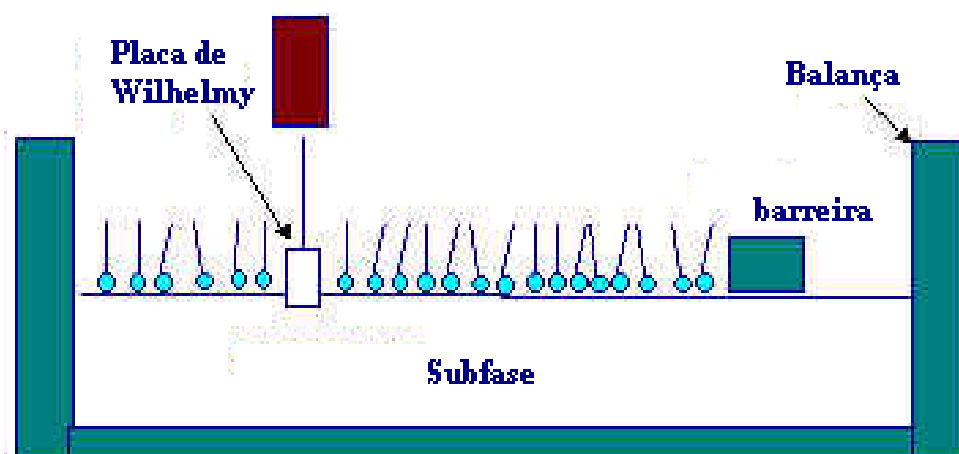
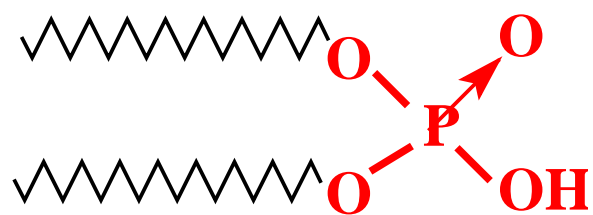
- [52] SCHIERBAUM, K.D. *Science*, v.256, p. 1413, 1994 apud THE SCIENTIFIC Papers of J. Willard Gibbs. New York: Oxford Press, 1993. 323 p.
- [53] OKAHATA, Y., SHIMIZU, O. *Langmuir*, v.3, p.1171, 1987 apud OKAHATA, Y et al. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 116, n. 25, p.11209-11212, 1994.
- [54] GUILBAUT, G.G. *Anal. Chem.*, v.55, p.1682, 1983 apud OKAHATA, Y et al. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 116, n. 25, p.11209-11212, 1994.
- [55] WARD, M.D. et al. *Science*, v.249, p.1000, 1990.
- [56] REDEPENNING, J. et al. *Anal. Chem.*, v. 65, p. 3378-3381, 1993.
- [57] OKAHATA, Y et al. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 116, n. 25, p.11209-11212, 1994.
- [58] GAINES JR., G.L. *Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces*. New York: Interscience, 1966. 140p.
- [59] ZANIQUELLI, M.E.D. et al. *Química Nova*, v. 16, p. 229-233, 1993.
- [60] DEMCHAK, R. T., FORT, T. *J. Colloid Interface Sci*, v. 46, p. 191, 1997.
- [61] VOGEL, V., MÖBIUS, D. *J. Colloid Interface Sci*, v. 126, p. 408, 1988.
- [62] ROSER, S. J., LOVELL, M. R. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* p.1783-1786, 1995.
- [63] MATSUURA, K., EBARA, Y., OKAHATA, Y. *Thin Solid Films*, v.273, p.61-65, 1996.
- [64] ARIGA, K., OKAHATA, Y. *Langmuir*, v.10, p.2272-2276, 1994.
- [65] ZHANG, S. et al. *Talanta*, v.45, p.723-733, 1998.
- [66] SAUERBREY, G. *Z. Phys.*, v.155, p.206-222, 1959.
- [67] Catálogo da Zêneca para os “Synperionics”. 1994[?]
- [68] BAHADUR, P. et al. *Tenside, Surfactants Deterg.*, v.28, p.173,1991 apud GOLDMINTS, I. et al. *Langmuir*, v.13, p.3659-3664, 1997.
- [69] NAGARAJAN, R. et al. *Langmuir*, v.2, 210, 1986 apud: GOLDMINTS, I. et al. *Langmuir*, v.13, p.3659-3664, 1997.
- [70] HURTER, P.N., HATTON, T. A., *Langmuir*, v.8, p. 1291, 1992 apud GOLDMINTS, I. et al. *Langmuir*, v.13, p.3659-3664, 1997.

- [71] MURHAMMER, D.W., GOOCHEE, C.F. *Biotechnol. Prog.*, v.6, p.391, 1990 apud: GOLDMINTS, I. et al. *Langmuir*, v.13, p.3659-3664, 1997.
- [72] KABANOV, V. A. et al. *J. Controlled Release*, v.22, p.141, 1992 apud GOLDMINTS, I. et al. *Langmuir*, v.13, p.3659-3664, 1997.
- [73] GOLDMINTS, I. et al. *Langmuir*, v.13, p.3659-3664, 1997.
- [74] ADAMSON, A. W. *Physical Chemistry of Surfaces*. 3ed. New York: Interscience, 1969. 856p.
- [75] THE SCIENTIFIC Papers of J. Willard Gibbs. New York: Oxford Press, 1993. 323 p.
- [76] HUNTER, R.J. *Introduction to Modern Colloid Science*. New York: Oxford Press, 1993. 323p.
- [77] ROSEN, M.J. *Surfactants and Interfacial Phenomena*. New York: John Wiley & Sons, 1989. cap. 12, p.394-397.
- [78] ROSEN, M.J., et al. *J. Phys.Chem.*, v.86, p.541-545, 1982.
- [79] ALEXANDRIDIS, P. et al. *Langmuir*, v.10, p.2604- 2612, 1994.
- [80] WANKA, G., HOFFMANN, H., ULBRICHT, W. *Colloid Polym. Sci.* v.268, p.101-117, 1990 apud ALEXANDRIDIS, P. et al. *Langmuir*, v.10, p.2604- 2612, 1994.
- [81] VAN DER SCHEE, H. A. An experimental and theoretical study of oligo and polyelectrolyte adsorption. Wageningen: Universidade de Wageningen, 1984. Tese.
- [82] PHIPPS, J.S. et al. *Langmuir*, v. 9, p. 3530, 1993 apud LINSE, P., HATTON, T. A. *Langmuir*, v. 13, p. 4066-4078, 1997.
- [83] LINSE, P., HATTON, T. A. *Langmuir*, v. 13, p. 4066-4078, 1997.
- [84] ALEXANDRIDIS, P., HATTON, T. A. *Colloids and Surfaces*, v. 96, p. 1-46, 1995.
- [85] SCHEUTJENS, J.M.H.M., FLEER, G.J. *J. Phys. Chem.*, v. 84, p. 178, 1980 apud ALEXANDRIDIS, P., HATTON, T. A. *Colloids and Surfaces*, v. 96, p. 1-46, 1995.

- [86] MILNER, S.R. *Phil. Mag.*, v. 13, p.96, 1907 apud WARD, A. F. H.,  
TORDAI, L. *J. Chem. Phys.*, v.14, p.453-461, 1946.
- [87] PULS, O., BOND, W. N. *Phil. Mag.*, v.24, p.864, 1937 apud WARD, A.  
F. H., TORDAI, L. *J. Chem. Phys.*, v.14, p.453-461, 1946.
- [88] DOSS, K. S. G. *Kolloid Zeits.*, v. 86, p.205, 1939 apud WARD, A. F. H.,  
TORDAI, L. *J. Chem. Phys.*, v.14, p.453-461, 1946.
- [89] LANGMUIR, I., SCHAEFER, V. J. *J. Am. Chem. Soc.*, v.59, p.2400, 1937  
apud WARD, A. F. H., TORDAI, L. *J. Chem. Phys.*, v.14, p.453-461,  
1946.
- [90] WARD, A. F. H., TORDAI, L. *J. Chem. Phys.*, v.14, p.453-461, 1946.
- [91] FAINERMAN, V.D., MAKIEVSKI, A. V., MILLER, R. *Colloids Surf.*,  
v.87, p.61, 1994 apud EASTOE, J. et al. *Langmuir*, v.12, p.2706-2711,  
1996.
- [92] NOBRE, T.M. et al. ENCONTRO REGIONAL DE QUÍMICA, 12., 1999,  
Ribeirão Preto-SP.
- [93] LIGGIERI, L. et al. *J. Colloid Interface Sci.*, v.156, p.109-116, 1993.
- [94] EASTOE, J. et al. *Langmuir*, v.12, p.2706-2711, 1996.
- [95] EASTOE, J. et al. *J. Colloid Interface Sci.*, v.188, p.423-430, 1997.
- [96] MUNOZ, M.G. et al. *Langmuir*, v.16, p.1083-1093, 2000.
- [97] CLAESSION, P. et al. *J. Phys. Chem.*, v.83, p.917-922, 1989.
- [98] NINHAM, B.W. et al. *J. Phys. Chem.*, v.87, p.5020, 1983 apud  
CLAESSION, P. et al. *J. Phys. Chem.*, v.83, p.917-922, 1989.
- [99] KACHAR, B., EVANS, D.F., NINHAM, B.W. *J. Colloid Interface Sci.*,  
v.100, p.287, 1984 apud CLAESSION, P. et al. *J. Phys. Chem.*, v.83,  
p.917-922, 1989.
- [100] BETTS, J. J., PETHICA, B. A. *Trans. Faraday Soc.*, v.12, p.1581-1589,  
1956.
- [101] PARREIRA, H. C. *J. of Colloid Sci.*, v.29, p.742-753, 1965.
- [102] TAYLOR, D. M. et al. *Chem. Phys. Letters*, v.161, p.147-150, 1989.

- [103] BOCKRIS J. O. M., *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*. New York: Plenum Press, 1980. v.1, 560 p.
- [104] DE GENNES, P.G. *Advances in Colloid and Interface Science*, v.27, p.189-209, 1987.
- [105] ARTECA, G. A. *Anales de Química Int.*, v.93, p.237-245, 1997.
- [106] LIPOWSKY, R. *Colloids and Surfaces:A*, v.128, p.225-264, 1997.
- [107] BAEKMARK, T. et al. *Langmuir*, v.11, p.3975-3987, 1995.
- [108] DE GENNES, P.G. *Macromolecules*, v.13, p.1069-1075, 1980 apud BAEKMARK, T. et al. *Langmuir*, v.11, p.3975-3987, 1995.
- [109] ALEXANDER, S. J. *J. Phys. Fr.*, v.38, p.983-987, 1977 apud BAEKMARK, T. et al. *Langmuir*, v.11, p.3975-3987, 1995.
- [110] BUCKTON, G., MACHISTE, E.O. *J. Pharmaceutical Sci.*, v.86, p.163-166, 1997.
- [111] NOBRE, T.M. et al. SIMPÓSIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA USP, 7., 08-10/11/1999, São Paulo-SP.
- [112] EBARA, Y. et al. *Langmuir*, v.10, p.2267-2271, 1994.
- [113] HANLEY, C. M., QUINN, J. A., VANDERLICK, T.K. *Langmuir*, v.10, p.1524-1527, 1994.
- [114] MEDEIROS, C.L., SERRA, O.A., ZANIQUELLI, M.E.D. *Thin Solid Films*, v. 248, p.115-117, 1994.
- [115] EBARA, Y., OKAHATA, Y. *J Am. Chem. Soc.*, v.116, p.11209-11212, 1994 apud MATSUURA, K. et al. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, v.71, p.2973-2977, 1998.
- [116] OKAHATA, Y. KIMURA, K. E ARIGA, K. *J. Am. Chem. Soc.*, v.111, p.9190-9194, 1989.
- [117] RICKERT, J., BRECHT, A., GÖPEL, W. *Biosensors & Bioelectronics*, v.12, p.567-575, 1997.
- [118] MATSUURA, K. et al. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, v.71, p.2973-2977, 1998.
- [119] ARIGA, K., SHIN, J. S., KUNITAKE, T. *J. Colloid Interface Sci.*, v.170, p.440-448, 1995.

## ANEXO 1 - Molécula de DHP e Balança de superfície



## ANEXO 2 - Filme LB tipo Y

