

Estudo da interação PEG-SDS em solução aquosa através da construção de diagramas de fases. Efeito da temperatura e força iônica

Paulo de Tarso Durigan (IBILCE/UNESP/Física Biológica); Eloi Feitosa
(IBILCE/UNESP/Departamento de Física)

Resumo

A interação do polímero neutro poli(etileno glicol) com massa molar 35.000 g/mol (PEG) com o surfactante aniônico dodecilsulfato de sódio (SDS) foi investigada através da construção dos diagramas de fases ternários parciais (de 99-100% p/p de água) do sistema PEG-SDS-água, nas temperaturas de 5 e 25°C e concentrações de NaBr entre 0 e 1 mol/L. Os resultados mostram que a 25°C o sistema é totalmente isotrópico e homogêneo, mas a 5°C o sistema apresenta um grande região de duas fases consistindo de cristais hidratados em equilíbrio com a fase homogênea. Na presença de NaBr a região de cristais hidratados tende a aumentar com o aumento da concentração do sal, de modo que a 1 mol/L, a 5°C, o diagrama consiste em sua quase totalidade de cristais hidratados + solução homogênea. A solução homogênea consiste de complexos de PEG-SDS solubilizados na solução aquosa.

Introdução

Misturas contendo colóides intrínsecos e colóides de associação são de grande importância tecnológica e possuem inúmeras aplicações.¹⁻³ Uma das maneiras de investigar esses sistemas consiste na construção de diagramas ternários de fases do tipo surfactante/polímero/água. Foram construídos, a 5 e 25°C, diagramas de fases ternários parciais de PEG/SDS/NaBr/água, sendo PEG = poli(etileno glicol) com massa molar 35.000 g/mol e SDS = dodecil sulfato de sódio, respectivamente, um polímero neutro e surfactante aniônico dos mais investigados. Os resultados foram interpretados com base na interação entre os componentes e a conseqüente formação de complexos de PEG-SDS. Até 99 % p/p de água, a 25°C, todo o diagrama de fase consiste de uma região homogênea característica de complexos PEG-SDS em solução. A 5°C existe uma relativamente grande região de cristais hidratados em equilíbrio com uma fase homogênea na região acima da cmc (concentração micelar crítica) de SDS e na mistura com PEG, porém na região rica em SDS. Os pontos correspondentes à fronteira entre essas duas fases devem estar relacionados à concentração de saturação de SDS. Possivelmente esses cristais ocorrem, devido às moléculas de SDS não complexadas com PEG que precipitam na forma de cristal hidratado, pois estão abaixo do ponto de Krafft de SDS em água, $T_k \approx 18^\circ\text{C}$. Na presença de uma quantidade crescente de NaBr, para uma dada temperatura, a região de cristais hidratados tende a aumentar devido à competição entre os ânions dodecil sulfato e Br^- por sítios de PEG. Em 1 mol/L de NaBr, a 25°C, o diagrama contém apenas uma pequena região homogênea e o restante é de cristais hidratados em equilíbrio com a solução homogênea; a temperatura na qual o diagrama consiste quase inteiramente de uma fase homogênea é de aproximadamente 35°C. Diagramas de fases estão sendo construídos para esse sistema, em diferentes concentrações de NaBr e temperaturas. Resultados preliminares confirmam que a região bifásica, contendo cristais hidratados, aumentam com a concentração de NaBr.

Materiais e métodos

PEG (Fluka) e SDS (DHB) foram usados conforme adquiridos pelos fabricantes. NaBr de grau analítico e água ultrapura de qualidade Milli-Q Plus foram utilizados na preparação das amostras.

Construção dos diagramas de fases: Os diagramas de fases foram construídos preparando amostras contendo 1g (ou mais) de massa total e diferentes porcentagens de três componentes. Na presença de NaBr, as amostras foram pesadas contendo solução aquosa de NaBr na concentração desejada do sal, em lugar da água pura. Após preparadas, as amostras foram misturadas manualmente e observadas a 25°C a olho nu e através de polarizadores cruzados. Após definir a fase nesta temperatura, as amostras foram mantidas por semanas a 5°C (temperatura da geladeira), de onde eram retiradas apenas para rápidas observações através dos polarizadores cruzados. Uma vez identificadas as fases, os diagramas foram construídos. Vidros de vidros cilíndricos, com tampas rosqueáveis, foram usados na preparação das amostras.

Resultados

As Figuras 1 e 2 mostram os diagramas de fases ternários do sistema PEG-SDS-água, a 5°C e na ausência e na presença de NaBr 0,01 mol/L, respectivamente. Os pontos no diagrama correspondem a composições dos componentes na mistura nas proximidades da fronteira entre a fase isotrópica (ISO) e a região de duas fases, que consiste de cristais hidratados em equilíbrio com a fase isotrópica (ISO + HC). A solução isotrópica consiste de complexos de PEG-SDS solubilizados no solvente aquoso. Os respectivos diagramas, a 25°C, não são mostrados, pois consistem de uma única região homogênea e isotrópica. A Figura 2 mostra um ligeiro aumento na região bifásica ISO + HC devido à presença de NaBr 0,01 mol/L. A fim de verificar o efeito da concentração de NaBr no diagrama de fases, construímos o diagrama de fases a 25°C para 1 mol/L de NaBr e observamos que praticamente todo o diagrama consiste de ISO + HC, exceto por uma estreita faixa próximo ao eixo PEG-água (resultado não mostrado). Observamos também que aumentando a temperatura para 35°C as amostras ficam totalmente homogêneas (ISO), ou seja, a região de duas fases ISO + HC desaparece..

Os cristais que aparecem na solução são do tipo agulha e possuem um brilho característico de birrefringência. A razão para a formação desses cristais pode estar relacionada à temperatura de Krafft (T_k) do sistema. Abaixo dessa temperatura, SDS não é solúvel em água ($T_k = 18^\circ\text{C}$ para SDS em água). Como essa região só aparece nos diagramas ternários quando se tem muito SDS na amostra, é possível que esses cristais se devam a um excesso de SDS na solução, ou seja, após a saturação dos sítios de ligação das cadeias de PEG pelo surfactante ou pelos íons do sal presentes na amostra.

Resultados preliminares mostram que o peso molecular de PEG exerce pouca influência na formação dos cristais hidratados. Estão sendo investigados PEG 200 g/mol e 2.000.000 g/mol.

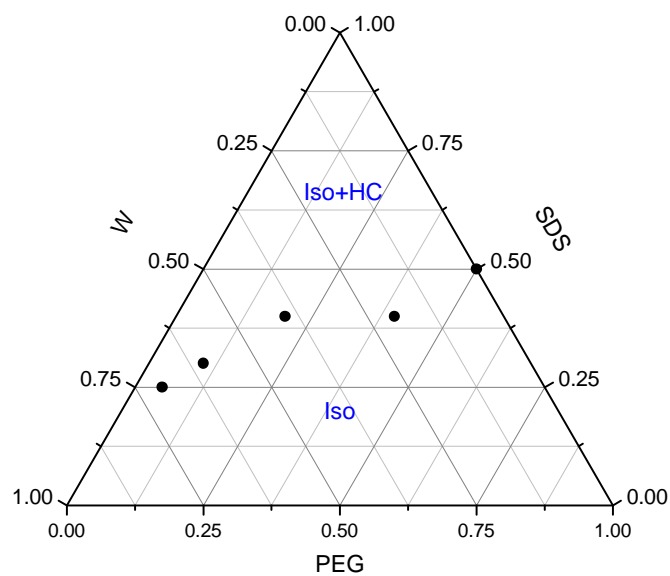


Figura 1: Diagrama de fases ternário do sistema PEG-SDS-água, na ausência de NaBr e 5°C.

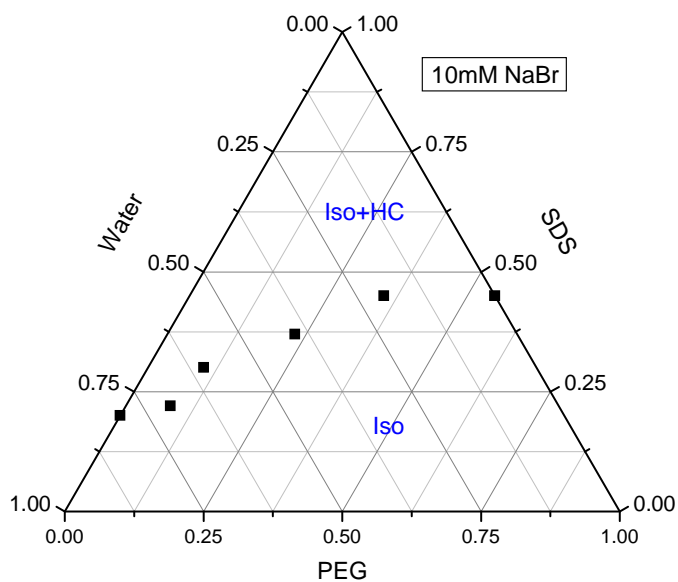


Figura 2: Diagrama de fases ternário do sistema PEG-SDS-água, na ausência de NaBr 0,01 mol/L e 5°C.

Conclusões

A partir dos diagramas de fases construídos, podemos notar que claramente que a interação de PEG com SDS depende da concentração de NaBr e da temperatura. A formação de complexos de PEG-SDS, que normalmente interessa para aplicações práticas, é favorecida pelo aumento da temperatura, mas não pela adição de NaBr.

Referências Bibliográficas

1. B. Jönsson, B. Lindman, K. Holmberg, B. Kronberg, *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*, first ed., John Wiley & Sons, London, 1998.
2. G. Olofsson, G. Wang, Isothermal titration and temperature scanning calorimetric studies of polymer–surfactant systems, in: J.C.T. Kwak (Ed.), *Polymer–Surfactant Systems*, Marcel Dekker Inc., New York, 1998, pp. 317–356.
3. B. Cabane and R. Duplessix. *Colloids Surf.* **13** (1985), pp. 19–33.

Bolsa: Sem bolsa