

**INTERAÇÃO TENSOATIVO/HIDRÓTROPO EM SISTEMAS AQUOSOS, UTILIZANDO RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE  $^1\text{H}$  E  $^{13}\text{C}$** **Claudia R. E. Mansur e Elizabete F. Lucas**

Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro (IMA/UFRJ), CP 68525, 21945-970 Rio de Janeiro - RJ

**Carlos R. N. Pacheco<sup>#</sup> e Gaspar González**

Centro de Pesquisas da Petrobras (CENPES), Ilha do Fundão, Quadra 7, Cidade Universitária, 21949-900 Rio de Janeiro - RJ

Recebido em 17/2/99; aceito em 14/6/00

SURFACTANT/HYDROTROPE INTERACTION IN AQUEOUS SYSTEMS BY NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE (NMR), HYDROTROPY, NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE. In this work, it was studied the behavior of the nonionic surfactant aqueous solutions, containing or not a hydrotropic agent, by resonance magnetic nuclear (NMR). We have studied monofunctional diblock copolymers of poly(propylene oxide-ethylene oxide) (R-PPO-PEO-OH, where R length is linear  $\text{C}_4$ ) as nonionic surfactant and sodium p-toluenesulfonate (NaPTS) as hydrotropic agent. The critical micelle concentration (CMC) of the aqueous copolymer solution was obtained from  $^1\text{H}$ -NMR. The preliminary study of the interaction between the copolymer, under the unimer and micelle forms, and the hydrotrope, in aqueous solutions, was evaluated by  $^1\text{H}$ -NMR and  $^{13}\text{C}$ -NMR.

Keywords: surfactants; block copolymers; poly(propylene oxide-b-ethylene oxide); hydrotrope; nuclear magnetic resonance

**INTRODUÇÃO**

O maior desenvolvimento recente no campo dos tensoativos não iônicos foi a descoberta de que pode ser obtida uma variação gradual da hidrofobicidade mediante o uso de copolímeros em bloco de poli(óxido de etileno) e poli(óxido de propileno) (PEO-PPO), onde a funcionalidade depende do iniciador<sup>1</sup>. O PPO, apesar de possuir estrutura semelhante ao PEO, não é solúvel em água em condições ordinárias, sendo então a parte hidrófoba do tensoativo<sup>2</sup>.

Os produtos comerciais mais usados e estudados de copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno são conhecidos como *pluronic* polióis (BASF CORP., *Wyandotte Chemicals Corp.*). Esses compostos possuem uma gama de estruturas bifuncionais, representadas por: HO-PEO-PPO-PEO-OH. Dependendo de sua composição eles atendem às necessidades específicas de emulsificação, dispersão, detergência, entre outras, das indústrias de lubrificantes, pesticidas, detergentes, alimentos, cosméticos, produtos farmacêuticos e petróleo.

Os tensoativos à base de poli(óxido de etileno) (PEO) em solução aquosa apresentam separação de fases com o aumento da temperatura. A temperatura na qual ocorre este fenômeno é denominada temperatura ou ponto de névoa (*cloud point*)<sup>3</sup>. Antes de exibirem uma mudança de fase, apresentam solubilidade em água não como unímeros\*, mas sim sob a forma de agregados, conhecidos como micelas<sup>4</sup>. A concentração de tensoativo, acima da qual há a formação de micelas é chamada de concentração micelar crítica (CMC). Experimentalmente, esta região é determinada como a faixa de concentração em que algumas propriedades físicas e espectroscópicas da solução mudam bruscamente com a formação das micelas. Tais

propriedades compreendem: tensão superficial, densidade, condutância específica, pressão osmótica, detergência, dentre outras<sup>5</sup>. Para o caso de tensoativos de copolímeros em bloco de PEO-PPO tem sido observado que estas mudanças podem ser induzidas também pelo aumento da temperatura, gerando o que se denomina temperatura micelar crítica (TMC). Este fenômeno tem sido atribuído à desidratação dos grupos oxipropilênicos do copolímero, que induziria a formação de agregados moleculares<sup>6</sup>.

A ressonância magnética nuclear (RMN) permite a determinação da CMC e TMC de tensoativos em solução observando-se os deslocamentos químicos dos grupos  $\text{CH}_3$  do tensoativo que sofrem alterações quando a molécula passa de sua forma unimérica à forma micelar<sup>7,8</sup>. Além disso, pode ser utilizada eficientemente para se detectar interações entre moléculas dissolvidas estudando as modificações dos seus espectros e quantificando os deslocamentos químicos encontrados para os diversos grupamentos atômicos que constituem as moléculas. Em algumas destas aplicações a técnica de RMN fornece informações semelhantes à fluorescência, porém apresenta a vantagem de prescindir do emprego de sondas fluorescentes (*probes*), que em certos casos podem vir a interferir com o fenômeno de interação estudado ou até mesmo induzir processos de associação ou agregação<sup>9</sup>.

As medidas derivadas de RMN podem fornecer informações sobre diversas propriedades físico-químicas de sistemas com tensoativos, em particular, sobre a associação de moléculas, tamanho e forma das micelas, mobilidade e empacotamento das moléculas, entre outras. Alguns dos dados experimentais que podem ser analisados são os deslocamentos químicos, intensidade relativa de sinais, constantes de acoplamento (escalar e dipolar) e tempos de relaxação<sup>10</sup>.

No presente trabalho são apresentados estudos relativos à utilização de RMN de hidrogênio e carbono-13 (RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , respectivamente) para a determinação da agregação do copolímero em bloco de PPO-PEO funcionalizado com cadeias alifáticas de hidrocarbonetos lineares e saturados. Tendo em vista que este tensoativo, como outros do tipo não iônico, apresenta separação de fases com o aumento da temperatura, foi também estudado o efeito

E-mail: celias@ima.ufrj.br e elucas@ima.ufrj.br; gaspar@cenpes.petrobras.com.br

<sup>#</sup> Endereço atual: Princeton University, Chemistry Frick Lab, Washington Road, Princeton, NJ, USA 08544-1009; e-mail: cpacheco@princeton.edu

\* A literatura refere-se às moléculas de tensoativo sob a forma livre, isto é, não associadas sob a forma de micelas como monômeros. Como o tensoativo em estudo é um copolímero, decidiu-se denominá-los unímeros, para evitar ambiguidade na nomenclatura.

de hidrotropos ou agentes hidrotrópicos, que possuem a capacidade de aumentar a solubilidade de compostos orgânicos pouco solúveis em água. Segundo a literatura, efeito hidrotrópico difere da solubilização micelar<sup>11</sup> e também do efeito *salting-in*<sup>12</sup> observado em alguns sais inorgânicos. Entretanto, o mecanismo molecular da solubilização hidrotrópica não é bem conhecido ainda<sup>13,14</sup>.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Materiais

O copolímero dibloco monofuncional de estrutura C<sub>4</sub>-PPO-PEO-OH foi adquirido da OXITENO (Grupo Ultra-Divisão Química).

O agente hidrotrópico, p-tolueno sulfonato de sódio, foi adquirido da COEMA S.A, em solução aquosa a 2,10M.

### Preparação das soluções aquosas do copolímero

Em balão volumétrico, foi preparada uma solução-mãe do copolímero, em água destilada e deionizada, a concentração de 10 % (p/v). O sistema foi deixado em repouso por uma noite, sob refrigeração, para a completa solubilização. Foram pipetadas alíquotas da solução-mãe e feitas diluições sucessivas, usando-se também balões volumétricos, para a obtenção das soluções diluídas. O mesmo procedimento foi feito para a obtenção das soluções aquosas de p-tolueno sulfonato de sódio (NaPTS). As soluções então foram filtradas em filtro milipore 7. As medidas usando o p-tolueno sulfonato de sódio (NaPTS) foram obtidas no intervalo de concentração de 0,25 a 0,75M.

### Caracterização

A Tabela 1 mostra a caracterização do copolímero dibloco monofuncional de poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno) (PPO-PEO) estudado<sup>15-17</sup>.

### Métodos

#### Espectrometria de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN-<sup>1</sup>H)

As análises de RMN de <sup>1</sup>H foram feitas no espectrômetro Varian INOVA-300, operando a 299,962 MHz, usando tubo de 5-mm (o.d.) a 30°C, com tubo capilar concêntrico contendo C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> e 5% de TMS. Todos os espectros de <sup>1</sup>H foram obtidos com presaturação do sinal da água (através da irradiação em ressonância a baixa potência - atenuação de 41 dB - durante 3 s). Os deslocamentos químicos foram referenciados ao TMS ( $\delta$  0,0). Foi usado pulso de 30°, tempo de aquisição de 3,2 s, janela espectral de 2,7 kHz e filtro digital. O processamento foi feito com preenchimento com zeros até 128k pontos, predição linear e multiplicação do FID por função Gaussiana (valor típico de  $gf=0,57$  s).

#### Espectrometria de ressonância magnética nuclear de carbono-13 (RMN-<sup>13</sup>C)

As análises de RMN de <sup>13</sup>C foram feitas no espectrômetro Varian INOVA-300, operando a 75,431 MHz em tubo de 10-mm

(o.d.) a 30°C com tubo de 5-mm concêntrico com C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> e 5% de TMS. Todos os espectros de <sup>13</sup>C foram adquiridos com DEPT-45. Foi usado tempo de aquisição de 0,911 s, janela espectral de 12,8 kHz e intervalo entre pulsos de 2 s. O processamento foi feito com preenchimento com zeros até 65k pontos e multiplicação do FID por função Gaussiana (valor típico de  $gf = 0,067$  s).

#### Obtenção dos espectros utilizando as técnicas COSY, TOCSY e <sup>1</sup>J<sub>CH</sub>-HETCOR

O espectro COSY foi obtido a 30°C com a amostra parada, janela espectral de 1,8 kHz, tempo de aquisição de 0,143 s e 128 incrementos x 512 pontos. Foram usados 4 transientes estado estacionário no início do experimento, 32 transientes por incremento e intervalo entre transientes de 1 s. O processamento em F2 foi feito com predição linear, multiplicação do FID por função seno ( $sb = 0,068$  s,  $sbs = 0,004$  s) e preenchimento com zeros até 2k pontos. O processamento em F1 foi feito com predição linear de 128 para 256 pontos, multiplicação do FID por função seno ( $sb = 0,031$  s) e preenchimento com zeros até 2k pontos. Ambas as dimensões (F1 e F2) foram processadas em modo valor absoluto.

O espectro TOCSY foi obtido a 30°C com amostra parada, janela espectral de 2,795 kHz, tempo de aquisição de 0,183 s e 64 incrementos x 1024 pontos. Foi usado um tempo de mistura de 50 ms. Foram usados 8 transientes estado estacionário no início do experimento, 16 transientes por incremento e intervalo entre transientes de 1 s. O espectro foi adquirido em modo sensível à fase, usando States (modo hipercomplexo). O processamento em F2 foi feito com predição linear, multiplicação do FID por função Gaussiana ( $gf=0,083s$ ) e preenchimento com zeros até 2k pontos. O processamento em F1 foi feito com predição linear de 64 para 128 pontos, multiplicação do FID por função Gaussiana ( $gf=0,012$  s) e preenchimento com zeros até 2k pontos. Ambas as dimensões (F1 e F2) foram processadas em modo fase e o espectro é apresentado em modo fase.

O espectro <sup>1</sup>J<sub>CH</sub>-HETCOR foi obtido a 30°C com amostra parada em sonda BB de 10-mm (o.d.). Foram usadas janelas espectrais de 9,8 kHz para <sup>13</sup>C e 2 kHz para <sup>1</sup>H. O tempo de aquisição foi de 0,101 s e as janelas espectrais de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C foram cobertas com 128 incrementos x 1984 pontos. Foram usados 4 transientes estado estacionário no início do experimento, 350 transientes por incremento e intervalo entre transientes de 1 s. O espectro foi adquirido em modo absoluto. O processamento em F2 foi feito com predição linear, multiplicação do FID por função seno ( $sb = 0,045s$ ) e preenchimento com zeros até 4k pontos. O processamento em F1 foi feito com predição linear de 128 para 256 pontos, multiplicação do FID por função seno ( $sb = 0,036s$ ) e preenchimento com zeros até 4k pontos. Ambas as dimensões (F1 e F2) foram processadas em modo absoluto.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Assinalamentos dos deslocamentos químicos de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C do copolímero PPO-PEO e do hidrotropo

No espectro do copolímero C<sub>4</sub>-(PO)<sub>10</sub>-(EO)<sub>6</sub>-OH são observados os sinais da ponta bloqueada da cadeia C<sub>4</sub>: os prótons

**Tabela 1.** Caracterização do copolímero dibloco monofuncional de poli(óxido de propileno-óxido de etileno)<sup>15-17</sup>

Estrutura do copolímero	$\bar{M}_n^{(a)}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n^{(b)}$	Unidades de monômero repetidas <sup>(c)</sup>		Razão EO/PO	CMC (%) <sup>(d)</sup>
			EO	PO		
C <sub>4</sub> -(PO) <sub>10</sub> -(EO) <sub>6</sub> -OH	900	1,23	6	10	0,60	1,45

<sup>(a)</sup>Determinado através da osmometria de pressão de vapor (VPO); <sup>(b)</sup>Determinado através da cromatografia de permeação em gel (GPC); <sup>(c)</sup>Determinado através da espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de <sup>1</sup>H); <sup>(d)</sup>Determinado através de medidas da tensão superficial das soluções aquosas do copolímero.

metílicos ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ ) apresentam um triplete em  $\delta$  0,83, os metilênicos ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ ) apresentam um sexteto em  $\delta$  1,2 e os prótons metilênicos imediatamente seguintes a estes ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ ) apresentam um quinteto em  $\delta$  1,5. Os picos do  $\text{-CH}_2\text{-O}$  encontram-se na mesma região dos picos de EO e PO, em  $\delta$  3,5-4,0 (Figura 1).

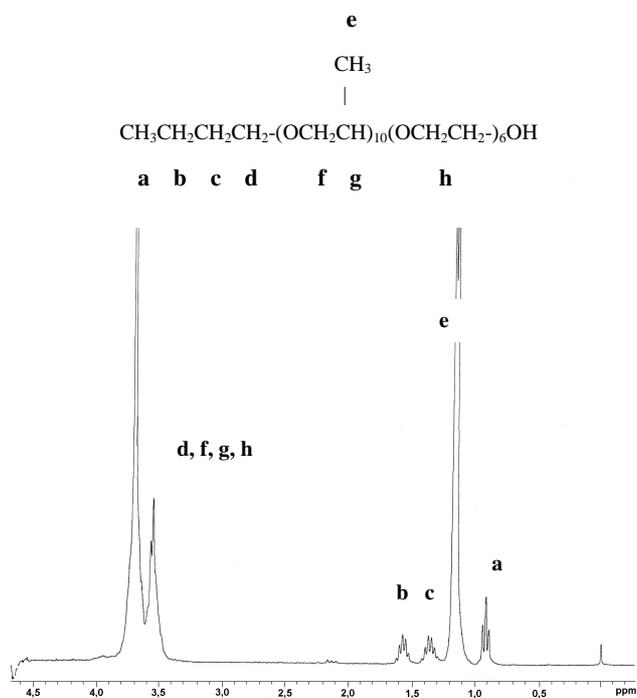
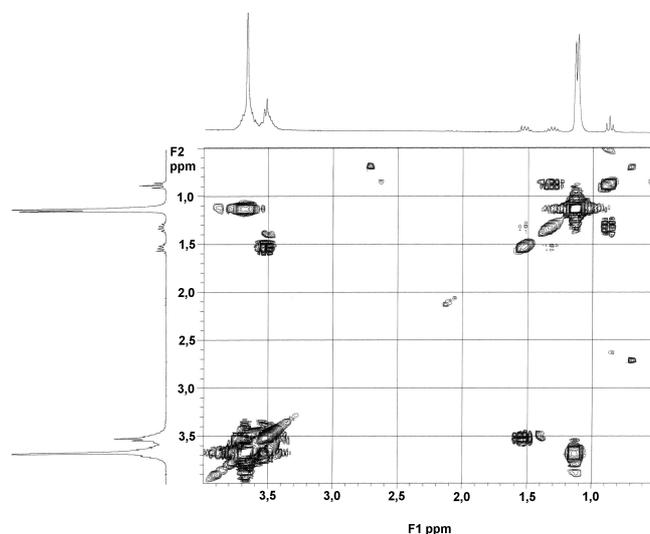


Figura 1. Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  do copolímero  $\text{C}_4\text{-(PO)}_{10}\text{-(EO)}_6\text{-OH}$  com assinalamento dos deslocamentos químicos.

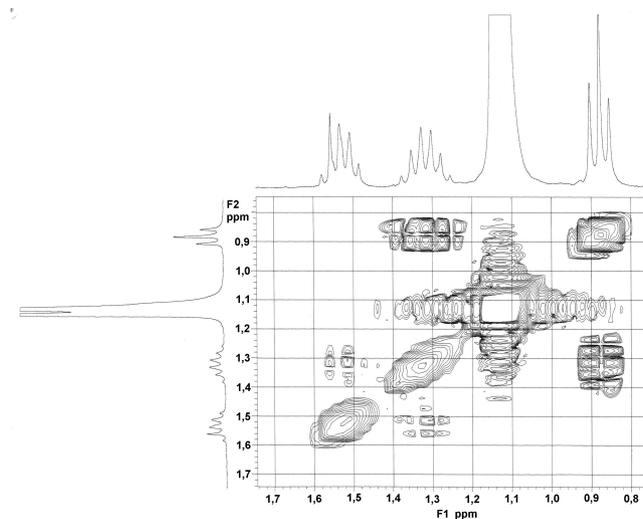
O assinalamento dos prótons em  $\delta$  3,5-4,0 foi feito com os experimentos COSY e TOCSY. Estas técnicas são experimentos de correlação homonuclear {H,H} via acoplamento escalar. Objetivam determinar os sistemas de spins que apresentam acoplamento entre si. Neste trabalho, estes experimentos foram utilizados com o objetivo de determinar, precisamente, os deslocamentos químicos dos prótons do PO na região  $\delta$  3,5-4,0, uma vez que esta região apresentava-se bastante congestionada pelos prótons do EO e também pelo  $\text{-CH}_2\text{-O}$  do radical  $\text{C}_4$ .

A Figura 2a mostra o COSY do espectro integral. Pode-se observar a correlação ( $\delta$  1,1  $\rightarrow$  3,65) entre o  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}$  do PO e a correlação em ( $\delta$  1,55  $\rightarrow$  3,5), entre os prótons metilênicos no fragmento  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ . As correlações entre os prótons do fragmento  $\text{C}_4$  podem ser vistas no espectro COSY ampliado na Figura 2b. Observam-se as correlações ( $\delta$  1,55  $\rightarrow$  1,35) de  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$  e ( $\delta$  1,35  $\rightarrow$  0,85) de  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ . No espectro TOCSY mostrado na Figura 3, destaca-se a correlação ( $\delta$  1,1  $\rightarrow$  3,5), uma extensão da correlação entre os prótons do PO,  $\text{C}_4\text{-[CH}_2\text{(CH)CH}_3\text{O]}_{10}\text{-(EO)}_6\text{-OH}$ , determinando, desta forma, o deslocamento químico do  $\text{CH}_2$  (PO).

O assinalamento do espectro de  $^{13}\text{C}$  seguiu, então, uma estratégia frequentemente usada: com o espectro de  $^1\text{H}$  precisamente assinalado, correlacionou-se, por meio de  $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$  -HETCOR, os sinais de  $^{13}\text{C}$  acoplados escalarmente com os sinais de  $^1\text{H}$ . Neste trabalho, a região de C-O, que no espectro de  $^{13}\text{C}$  situa-se em torno de  $\delta$  70, necessitava de um assinalamento inequívoco, i.e., quais eram os deslocamentos químicos dos carbonos do PO e qual o  $\delta$  do EO. Desta forma, poder-se-ia estudar via  $^{13}\text{C}$  as interações do tensoativo com o NaPTS e algumas conclusões sobre a interação diferencial da parte hidrófila (EO) e da parte hidrófoba (PO) poderiam ser extraídas.



(a)



(b)

Figura 2. (a) Espectro COSY do  $\text{C}_4\text{-(PO)}_{10}\text{-(EO)}_6\text{-OH}$  em solução aquosa, a  $30^\circ\text{C}$ ; (b) Expansão do espectro COSY do  $\text{C}_4\text{-(PO)}_{10}\text{-(EO)}_6\text{-OH}$  em  $\delta$  0,8-1,7.

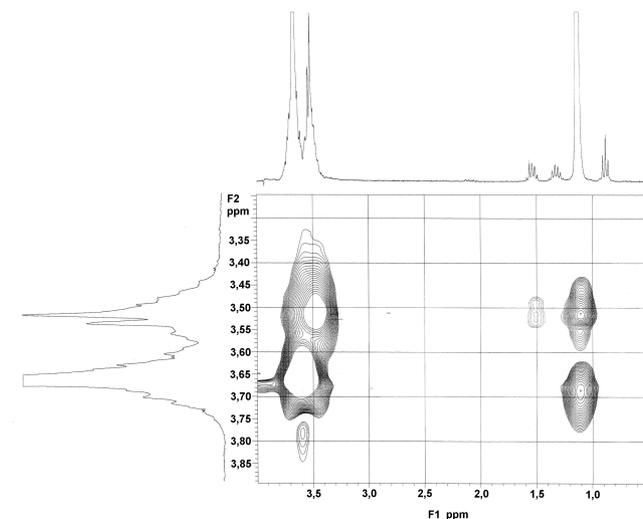
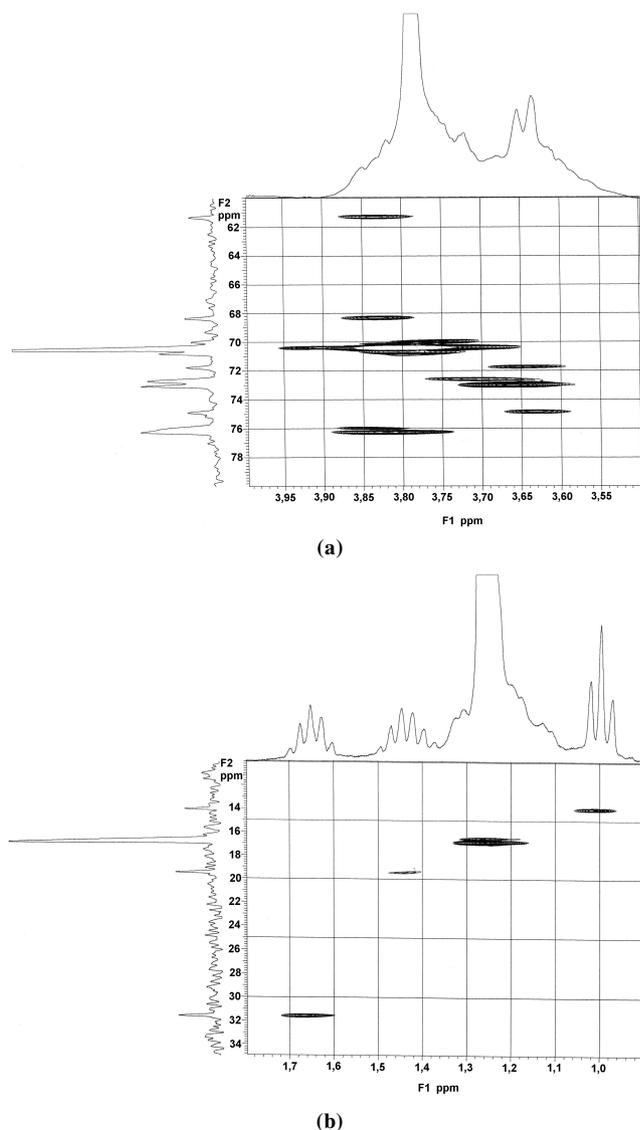


Figura 3. Espectro TOCSY do  $\text{C}_4\text{-(PO)}_{10}\text{-(EO)}_6\text{-OH}$  em solução aquosa, a  $30^\circ\text{C}$ . Correlação entre os picos da região oxigenada e o espectro integral

As Figuras 4a e 4b mostram os espectros de correlação na região oxigenada (Figura 4a) e na região alifática (Figura 4b). Na Figura 4a observam-se as correlações ( $\delta$  3,65  $\rightarrow$  73) do CH (PO), ( $\delta$  3,65  $\rightarrow$  70) do CH<sub>2</sub> (EO) e ( $\delta$  3,5  $\rightarrow$  73) do CH<sub>2</sub> (PO). Na Figura 4b observam-se as correlações ( $\delta$  1,05  $\rightarrow$  17) do CH<sub>3</sub> (PO) e as correlações ( $\delta$  0,8  $\rightarrow$  14,5) do CH<sub>3</sub> (C<sub>4</sub>), ( $\delta$  1,25  $\rightarrow$  19,5) CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O- e ( $\delta$  1,3  $\rightarrow$  31) CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-.



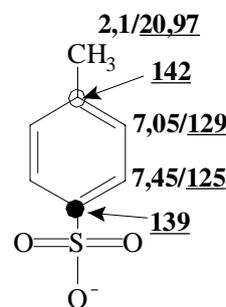
**Figura 4.** Espectro HETCOR do C<sub>4</sub>-(PO)<sub>10</sub>-(EO)<sub>6</sub>-OH em solução aquosa, a 30°C. (a) Correlação entre os picos da região oxigenada de <sup>13</sup>C ( $\delta$  60-80) e os picos da região de H-C-O do espectro de <sup>1</sup>H; (b) Correlação entre as regiões alifáticas dos espectros de <sup>13</sup>C e <sup>1</sup>H.

O espectro de <sup>1</sup>H do NaPTS em solução aquosa apresenta um singlete em  $\delta$  2,2, correspondente aos prótons metílicos (-CH<sub>3</sub>), um dublete em  $\delta$  7,2 e um dublete em  $\delta$  7,6. Os assinalamentos dos deslocamentos químicos de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C estão mostrados na Figura 5. Eles foram determinados experimentalmente através de técnicas de correlação unidimensionais (usando efeito *Overhauser* nuclear) e bidimensionais <sup>1</sup>H  $\rightarrow$  <sup>13</sup>C, de ligação direta e de longa distância.

### Espectrometria de ressonância magnética nuclear de próton (RMN de <sup>1</sup>H)

*Soluções aquosas do copolímero dibloco monofuncional PPO-PEO*

Os sinais presentes nos espectros de <sup>1</sup>H do copolímero C<sub>4</sub>-(PO)<sub>10</sub>-(EO)<sub>6</sub>-OH, em solução aquosa, não apresentam mudanças



**Figura 5.** Deslocamentos químicos de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C do NaPTS 0,5M em solução aquosa, determinados experimentalmente. Os deslocamentos químicos do <sup>13</sup>C estão sublinhados.

significativas, em concentrações abaixo e acima da CMC, determinada por meio de outros métodos<sup>15-17</sup> (Tabela 1). Entretanto, em escala de ppb, os deslocamentos químicos são ligeiramente diferentes. Os sinais que mais sofreram influência do meio e apresentaram mudanças mais significativas em seus deslocamentos químicos foram aqueles relativos à parte hidrófoba (PO e C<sub>4</sub>) do copolímero. Mais especificamente, os picos relativos à cadeia hidrocarbônica foram os que apresentaram a maior variação. No esquema clássico de formação de micelas<sup>18</sup> este comportamento pode ser devido ao fato deste segmento da molécula estar localizado mais no interior da micela.

A Figura 6a mostra o gráfico do deslocamento químico ( $\delta$ ) dos prótons do CH<sub>3</sub> da cadeia hidrocarbônica em função do inverso da concentração do copolímero na solução aquosa. Por meio deste gráfico, pode-se observar que a CMC ocorre em uma faixa de concentração de  $\sim$  1,7-3,3% p/v. Na literatura tem sido descritos alguns modelos para determinar a CMC de um sistema tensoativo utilizando-se informação proveniente dos espectros de RMN. No modelo pseudofásico<sup>7</sup>, considera-se que a concentração do tensoativo sob a forma de unímero (C<sub>uni</sub>) permanece constante após a micelização e o deslocamento químico observado seria uma média ponderada dos deslocamentos de duas espécies que se originam dos unímeros e das micelas:

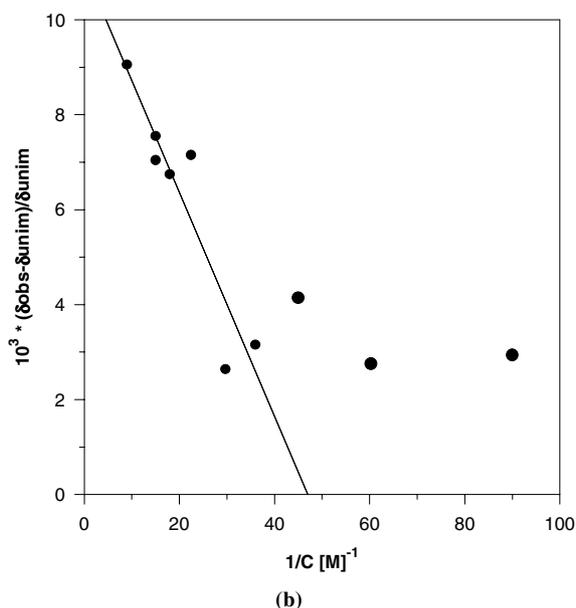
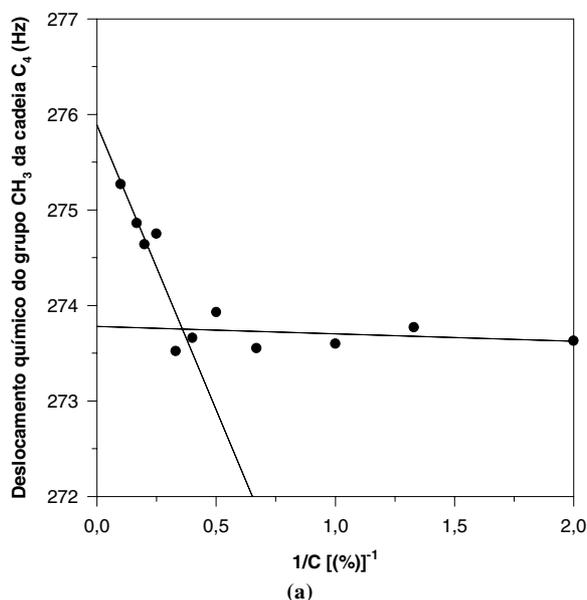
$$\delta = \frac{C_{\text{uni}}}{C_t} \delta_{\text{uni}} + \frac{(C_t + C_{\text{uni}})}{C_t} \delta_{\text{mi}} \quad (1)$$

Onde  $\delta_{\text{obs}}$  representa o deslocamento químico observado do próton do grupo CH<sub>3</sub> da cadeia hidrocarbônica do tensoativo,  $\delta_{\text{uni}}$  o deslocamento químico deste grupo na forma unimérica, isto é, a uma concentração inferior à CMC e  $\delta_{\text{mi}}$  o deslocamento químico correspondente na forma de agregação micelar. C<sub>t</sub> é a concentração total do tensoativo em solução e C<sub>uni</sub> a concentração do tensoativo sob a forma unimérica.

Acima da CMC, a concentração de tensoativo não agregado, C<sub>uni</sub>, permanece constante e igual à CMC, de forma que a Equação 1 pode ser escrita como:

$$\delta_{\text{obs}} = \delta_{\text{mi}} - \frac{\text{CMC}}{C_t} (\delta_{\text{mi}} - \delta_{\text{uni}}) \quad (2)$$

A CMC do tensoativo pode ser obtida pelo coeficiente angular de um gráfico de  $\delta_{\text{obs}}$  vs  $1/C$ . Aplicando este modelo ao nosso sistema, obteve-se por meio do gráfico da Figura 6b o valor de 1,9% (p/v) para a CMC, o qual tem concordância aceitável com o valor de 1,45% p/v obtido em trabalhos anteriores<sup>16</sup>. Não há na literatura valores de CMC para tensoativos de copolímeros em bloco funcionalizados com grupos alifáticos de cadeia curta. Levando-se em consideração que, segundo a literatura, quatro grupos PO equivalem a um grupo CH<sub>2</sub><sup>19</sup>, o copolímero C<sub>4</sub>-(PO)<sub>10</sub>-(EO)<sub>6</sub>-OH estudado deveria apresentar



**Figura 6.** (a) Deslocamento químico de CH<sub>3</sub> da cadeia hidrocarbônica em função da concentração do copolímero C<sub>4</sub>-(PO)<sub>10</sub>-(EO)<sub>6</sub>-OH; (b)  $(\delta_{obs} - \delta_{unim})/\delta_{unim}$  como função da concentração do copolímero C<sub>4</sub>-(PO)<sub>10</sub>-(EO)<sub>6</sub>-OH na solução aquosa.

um valor de CMC próximo ou equivalente a C<sub>7</sub>(EO)<sub>6</sub>. De acordo com esta observação, nosso valor experimental ( $1,6 \cdot 2 \times 10^{-2} \text{M}$ ) é intermediário entre os valores descritos para C<sub>8</sub>(EO)<sub>6</sub> ( $0,99 \times 10^{-2} \text{M}$  a 25°C<sup>20</sup>) e C<sub>6</sub>(EO)<sub>6</sub> ( $7,4 \times 10^{-2}$  a 20°C<sup>21</sup>).

A extrapolação dos resultados de deslocamento correspondente a concentrações elevadas para  $1/C \rightarrow 0$  conduz ao deslocamento químico relativo ao próton do grupo CH<sub>3</sub> do tensoativo, quando este encontra-se incorporado à estrutura micelar. O valor obtido foi  $\delta_{mi} = 275,8 \text{Hz}$ , apenas 3Hz maior do que o valor encontrado para o deslocamento químico do tensoativo sob a forma livre ( $\delta_{uni} = 272,8 \text{Hz}$ ). Isto indica que o ambiente químico do grupamento CH<sub>3</sub> do tensoativo, sob as formas de unímero ou micelas, difere muito pouco. Esta pequena diferença pode ser atribuída ao reduzido tamanho da cadeia hidrocarbônica do tensoativo e à presença dos grupos oxipropilênicos. Para o caso particular de C<sub>4</sub>-(PO)<sub>10</sub>-(EO)<sub>6</sub>-OH, tem sido sugerido um modelo para as

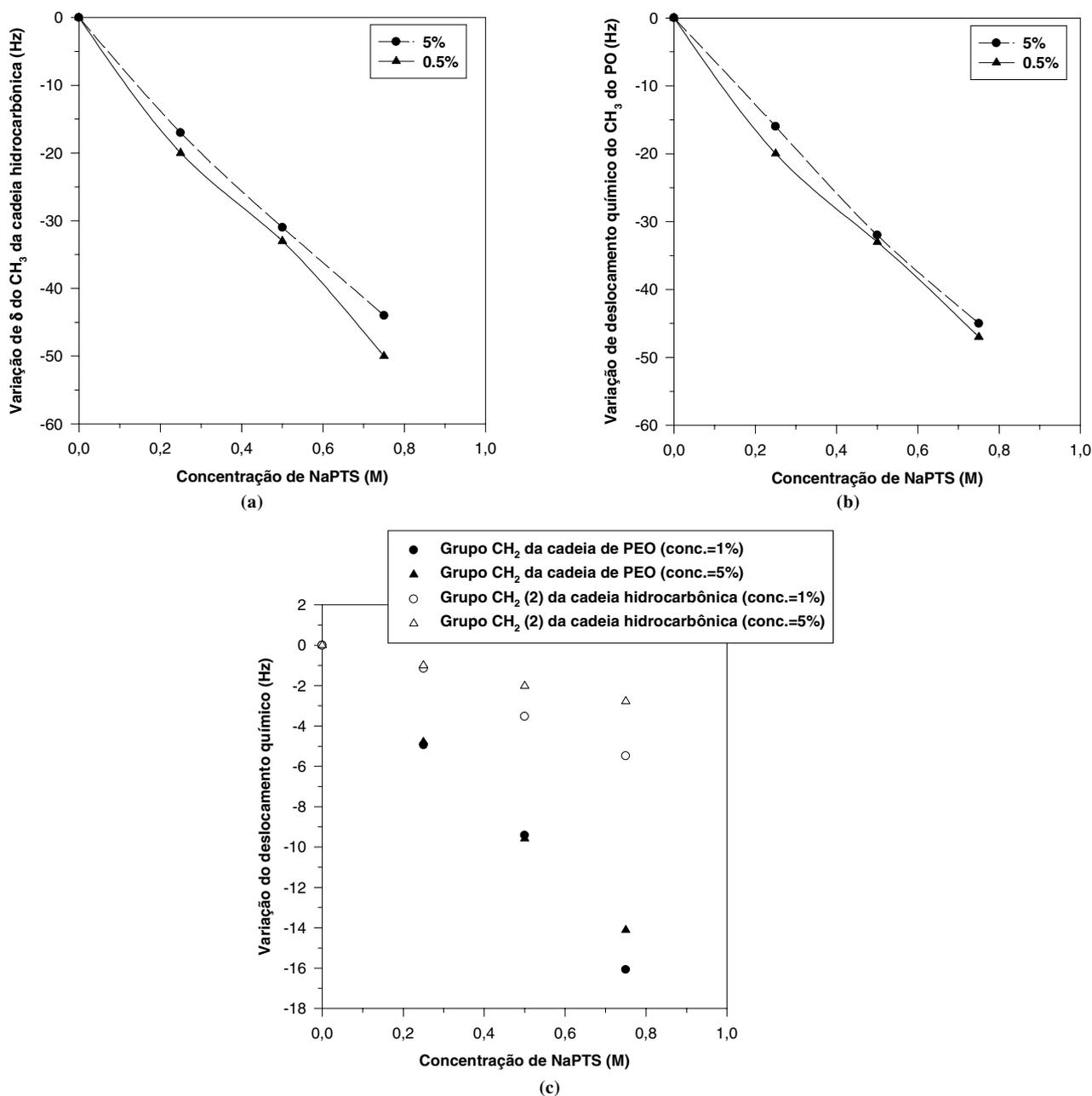
micelas em que o interior hidrófobo formado pelas cadeias alifáticas estaria circundado pelos grupos oxipropilênicos de caráter hidrófobo menor e que apresentam alguma interação com as moléculas de água, devido a presença do átomo de oxigênio. Na superfície desta estrutura viriam finalmente os grupos oxietilênicos, hidrófilos a temperaturas inferiores ao ponto de névoa do tensoativo<sup>15</sup>.

#### Soluções aquosas do copolímero dibloco monofuncional PPO-PEO contendo um hidrótopo

Na literatura<sup>22</sup>, foi mostrado que os agentes hidrotropicos formam estruturas associadas a determinada concentração e temperatura e a sua ação de aumentar a solubilidade dos compostos orgânicos pouco solúveis em água, depende da formação destas estruturas. Em nossos estudos anteriores<sup>16,17</sup>, o ponto de agregação do NaPTS foi observado à concentração de 0,5M. Por outro lado, com base em resultados de tensão superficial e de solubilização de um corante hidrófobo, foi sugerido que os agregados de NaPTS estariam se associando ao copolímero<sup>17</sup>. Desta forma, visando a obtenção de uma estimativa das interações entre estes dois tipos de compostos, tensoativo e hidrótopo, em meio aquoso, foram analisados os espectros de RMN de soluções contendo o copolímero de PPO-PEO e NaPTS a concentrações superiores e inferiores a correspondente à agregação do hidrótopo.

Os espectros de <sup>1</sup>H das soluções aquosas de NaPTS e de C<sub>4</sub>-(PO)<sub>10</sub>-(EO)<sub>6</sub>-OH contendo 0,5M de NaPTS apresentou os picos característicos do copolímero e do hidrótopo. Os segmentos hidrófilos não são distintamente observados nos espectros de <sup>1</sup>H, uma vez que os grupos EO apresentam deslocamentos químicos sobrepostos aos outros grupamentos presentes na cadeia do copolímero ( $\delta = 3,5 \text{ppm}$ ). Entretanto, é possível obter informações sobre as interações do sistema analisando a parte hidrófoba presente no copolímero (PO e C<sub>4</sub>).

A presença do NaPTS provocou uma variação de todos os deslocamentos químicos analisados para mais baixas frequências. A fim de se avaliar a influência do hidrótopo na solução aquosa do copolímero, a concentrações superiores e inferiores a CMC, foram construídos os gráficos de  $\Delta\delta$  do CH<sub>3</sub> (C<sub>4</sub>) e do CH<sub>3</sub> (PO) (Figuras 7a e 7b, respectivamente) em função da concentração de NaPTS. Observa-se deslocamentos que alcançam valores superiores a 50 Hz para concentrações elevadas de hidrótopo. Estes deslocamentos são bastante superiores aos observados para o copolímero no processo de formação de micelas (Figura 6a) e parecem indicar uma interação mais efetiva entre as moléculas do tensoativo e do hidrótopo do que as correspondentes à interação mútua entre as moléculas do tensoativo. As Figuras 7a e 7b mostram uma redução monotônica dos deslocamentos destes grupos para frequências menores, com o aumento da concentração de NaPTS; sem se observar variações acentuadas na região de agregação do hidrótopo. Por outro lado, a variação dos deslocamentos químicos foi levemente mais acentuada para concentrações abaixo da CMC do tensoativo. Este comportamento sugere que está ocorrendo uma interação do hidrótopo com as cadeias hidrófobas do copolímero quando estes estão sob a forma de unímeros e, após a formação das micelas, esta interação diminui, provavelmente devido à localização das cadeias hidrófobas no interior das micelas formadas, conservando-se contudo uma concentração constante de unímero em solução. Esta forma de interpretar os resultados indica que na forma micelar a interação entre os segmentos não polares das moléculas de copolímero é preferencial à interação correspondente aos grupos não polares do copolímero e hidrótopo ou, alternativamente, que não há uma interação importante entre o hidrótopo e as micelas.



**Figura 7.** Variação dos deslocamentos químicos dos grupos  $\text{CH}_3$  da cadeia hidrocarbônica (a) e do grupo PO (b) presente nas cadeias do copolímero  $\text{C}_4\text{-(PO)}_{10}\text{-(EO)}_6\text{-OH}$ , a concentrações de 0,5 e 5%, em função da concentração de NaPTS. (c) Variação do deslocamento químico do grupo  $\text{CH}_2$  do PEO e da cadeia hidrocarbônica presente nas cadeias do copolímero  $\text{C}_4\text{-(PO)}_{10}\text{-(EO)}_6\text{-OH}$ , a concentrações de 1 e 5%, em função da concentração de NaPTS.

### Espectrometria de ressonância magnética nuclear de carbono-13 (RMN de $^{13}\text{C}$ )

#### Soluções aquosas do copolímero dibloco monofuncional PPO-PEO

A formação de micelas causou um decréscimo do módulo de  $\Delta\delta$  de cerca de 2,5 Hz em quase todos os deslocamentos químicos dos  $^{13}\text{C}$  do copolímero, com exceção do carbono do grupo  $\text{CH}_2$  do EO, que não apresentou variação significativa. Este resultado está de acordo com o esperado, uma vez que os segmentos de cadeia mais interiores à micela (hidrófobos), estando em ambiente de polaridade diferente, apresentam maior variação no deslocamento químico dos seus picos, enquanto que o segmento de PEO (hidrófilo), externo à micela, mantém sua interação com o solvente polar (água) e não sofre variação detectável do seu deslocamento químico.

#### Soluções aquosas do copolímero dibloco monofuncional PPO-PEO contendo um hidrótropo

As variações dos deslocamentos químicos nos espectros de  $^{13}\text{C}$  das soluções poliméricas foram analisadas a duas concentrações (1% e 5%, respectivamente, concentrações inferiores e superiores à CMC do copolímero) em função da concentração de NaPTS.

Observou-se que a presença do NaPTS causa um  $\Delta\delta$  negativo nos deslocamentos químicos dos picos relativos ao  $\text{CH}_2$  do EO,  $\text{CH}_2$  (2) do  $\text{C}_4$ ,  $\text{CH}_2$  (3) do  $\text{C}_4$  e CH do PO, tal como observado nos espectros de  $^1\text{H}$ . A Figura 7c apresenta o  $\Delta\delta$  do  $\text{CH}_2$  do EO e do  $\text{CH}_2$ (2) do  $\text{C}_4$  em função da concentração de NaPTS. Os maiores Dd foram observados para os segmentos de EO ( $\text{CH}_2$ ) e do PO (CH) (~ -18 Hz), enquanto que o segmento hidrocarbônico, mais hidrófobo, apresenta o menor  $\Delta\delta$

em módulo ( $\sim -4$  Hz). A variação do deslocamento químico causado pelo NaPTS aumenta com o aumento de sua concentração, sendo mais acentuada para concentrações superiores à concentração em que este hidrótopo forma agregados  $0,5M^{16,17}$ . Isto sugere que as interações que ocorrem no sistema variam, também, em função do grau de organização das moléculas de NaPTS.

A mais baixas concentrações de NaPTS, as  $\Delta\delta$  do copolímero, nas formas unimérica e micelar, são semelhantes para os grupamentos  $CH_2$  do EO,  $CH_2$  (2) do  $C_4$ ,  $CH_2$  (3) do  $C_4$  e CH do PO. Este comportamento sugere que o NaPTS não agregado não mostra preferência de interação com o copolímero nas formas unimérica ou micelar ou que as interações unímero-hidrótopo predominam sobre as interações micela-hidrótopo. Os  $\Delta\delta$  observados acima do ponto de agregação do NaPTS são maiores para o tensoativo na concentração de 1% e menores a 5%, significando que o NaPTS interage mais com a molécula na forma unimérica do que na forma micelar. As diferenças entre os deslocamentos químicos na forma micelar e unimérica é de 2-3 Hz, isto é, o NaPTS agregado interage menos com o copolímero na forma micelar sem preferência de segmento. Isto sugere que somente o copolímero livre em solução é capaz de penetrar na rede organizada do NaPTS.

Analisando-se os deslocamentos químicos dos picos relativos ao  $CH_3$  do  $C_4$  e do PO, observa-se que não há variação sistemática em função da concentração de NaPTS, para a solução à concentração abaixo da CMC do copolímero. Para a solução de concentração acima da CMC do copolímero, observa-se  $\Delta\delta > 0$ , comportamento inverso ao discutido para os outros carbonos da molécula. Este fato está provavelmente associado a efeitos estéricos, que são mais efetivos quando as moléculas estão em estado molecular mais organizado (micelas).

## CONCLUSÃO

Com estes resultados apresentados, pode-se observar que a técnica de RMN é uma poderosa ferramenta para avaliar o estado da agregação molecular.

Por meio da técnica de RMN de  $^1H$  foi possível determinar a CMC do copolímero de PPO-PEO analisado em solução aquosa obtendo-se resultados semelhantes aqueles obtidos mediante a utilização de outras técnicas experimentais e coerentes com os dados da literatura. Além disso, a interação de um hidrótopo com os segmentos hidrófobos do copolímero pode ser avaliada e foi observado que a interação é maior quando estes copolímeros estão na forma unimérica do que quando estão na forma micelar.

As interações do hidrótopo NaPTS e do copolímero de PPO-PEO também foram estudadas por RMN de  $^{13}C$ . Foi observado que o NaPTS não agregado não apresenta preferência de interação com o copolímero nas formas unimérica ou micelar. As análises por  $^{13}C$  demonstraram, assim como as de  $^1H$ , que o NaPTS agregado tem uma interação menos intensa na forma micelar, sugerindo que somente as moléculas do copolímero livres em solução são capazes de penetrar na rede organizada do NaPTS.

Estas interações são menores quando o copolímero encontra-se na forma de micelas. Considerando que as interações entre tensoativos não iônicos convencionais e moléculas anfífilas contendo anéis aromáticos são fortemente dependentes das interações entre estes anéis e o grupo oxietilênico do tensoativo não iônico<sup>20</sup> pode-se inferir que a associação entre NaPTS e as micelas de  $C_4-(PO)_{10}-(EO)_6OH$  deve se limitar à parte externa da estrutura micelar, em que se encontram os grupos EO e PO. Desta forma as interações hidrótopo-copolímero não associado devem prevalecer sobre as interações hidrótopo-micela. Por outro lado, estudos recentes de difração de raios-X realizados por Srinivas *et al*<sup>21</sup> sugerem que, além da concentração crítica de agregação, as moléculas de hidrótopos formam estruturas

laminares em que subsistiriam regiões hidrófobas formadas pela associação dos grupos não polares da molécula e regiões hidrófilas provenientes da associação dos grupos polares. Os autores estimam que estas estruturas seriam determinantes do efeito hidrotópico, e sugerem que as moléculas de compostos anfífilos poderiam se incorporar às regiões hidrófobas, aumentando assim sua solubilidade. Os presentes resultados não parecem confirmar esse quadro; não são observadas modificações abruptas nos deslocamentos químicos na região de agregação do hidrótopo e sim modificações monotônicas em que predominam sistematicamente os deslocamentos característicos das moléculas não associadas. Uma forma alternativa de interpretar o efeito hidrotópico diz respeito aos parâmetros termodinâmicos associados ao processo. O fenômeno de micelização acontece, em geral, acompanhado de uma variação de entalpia positiva e de um aumento de entropia resultante do aumento da mobilidade das moléculas de água como resultado da associação dos grupos hidrofóbicos do tensoativo<sup>23</sup>; o denominado efeito hidrófobo<sup>24</sup>. Por sua vez a associação do hidrótopo acontece com uma entalpia negativa e uma entropia positiva<sup>14</sup>. Neste contexto o efeito hidrófobo tem sido atribuído, ao menos em parte, à randomização das moléculas de água causada pela massiva associação do hidrótopo na concentração hidrotópica mínima que permitiria ou tornaria factível a dissociação das micelas<sup>25</sup>.

Os presentes resultados parecem confirmar as tendências descritas para o efeito hidrotópico devido a não serem observados interações entre agregados e sim entre as moléculas de copolímero na forma de unímeros e os agregados de hidrótopo.

## REFERÊNCIAS

- Schmolka, I. R.; *Polyalkylene oxide block copolymers. In Nonionic Surfactants*; Schick, M.J.; Fowkes, F.M., Ed.; Marcel Dekker, Inc.; New York, 1966, vol. 1, cap.10, págs: 300-334.
- Bailey, F. E.; Koleske, J. V.; *Configuration and hydrodynamic properties of polyoxyethylene chain in solutions. In Nonionic Surfactants*; Schick, M.J.; Fowkes, F.M., Ed.; Marcel Dekker, Inc.; New York, 1966, vol.2, págs: 794-5.
- Saeki, S.; Kuwahara, N.; Nakata, M.; Kanenko, M.; *Polymer* **1976**, *17*, 685.
- Schick, M. J.; *Introdução. In Nonionic Surfactants*; Schick, M. J.; Fowkes, F. M., Ed.; Marcel Dekker, Inc.; New York, 1966, vol.1, cap.1, pág: 1.
- Tadros, T. F.; *Surfactants, Industrial Applications. In Encyclopedia of Physical Science and Technology*; Meyers, R.A., Ed.; Academic Press Inc.; Orlando, 1987, vol.10, págs: 462-464.
- Chu, B.; Zhou, Z.; *Physical Chemistry of Polyalkylene Block Copolymer Surfactants. In Nonionic Surfactants*; Schick, M. J., Ed.; Marcel Dekker, Inc.; New York, 1987.
- Chachaty, C.; *Prog.in RMN Spectroscopy* **1987**, *19*, 183.
- Wanka, G.; Hoffmann, H.; Ulbricht, W.; *Macromolecules* **1994**, *27*, 4145.
- Nivaggiolo, T.; Alexandridis, P.; Hatton, T. A.; Yekta, A.; Winnik, M. A.; *Langmuir* **1995**, *11*, 730.
- Mikhalkin, A. P.; *Colloid J.* **1994**, *56*, 336.
- Saleh, A. M.; Badwan A. A.; EL-Khordagui, L. K.; *Int J. Pharm.* **1983**, *17*, 115.
- Schott, H. J.; *Colloid Interface Sci.* **1966**, *43*, 39.
- Balazsramanian, D.; Srinivas, V.; Gaikar, V. G.; Sharma, M. M.; *J.Phys.Chem.* **1989**, *93*, 3865.
- Ali, B. A.; Zughul, M. B.; Badwan, A. A.; *J. Dispersion Sci. Technol.* **1995**, *16*, 451.
- Mansur, C. R. E.; Oliveira, C. M. F.; González, G.; Lucas E. F.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *66*, 1767.
- Mansur, C. R. E.; Spinelli, L. S.; Oliveira, C. M. F.; González, G.; Lucas E. F.; *J.Appl.Polym.Sci.* **1998**, *69*, 2459.

17. Mansur, C. R. E.; Spinelli, L. S.; González, G.; Lucas E. F.; *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1999**, *149*, 291.
18. Elworthy, P. H.; Mysels, K. J.; *J. Colloid Sci.* **1966**, *21*, 213.
19. Yang, Y-W.; Deng, N-J.; Zhou, Z-K.; Atwood, D.; Booth, C.; *Langmuir* **1995**, *11*, 4703.
20. Tokiwa, F.; Tsujii, K.; *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 3560.
21. Srinivas, V.; Rodley, G. A.; Ravicumar, K.; Robinson, W. T.; Tumbul, M. M.; Balasubramanian, D.; *Langmuir* **1997**, *13*, 3235.
22. Friberg, S. E.; Rananavare, S. B.; Osborne, D. W.; *J. Colloid Interface Sci.* **1986**, *109*, 487.
23. Hall, D. G.; In *Nonionic Surfactants*; Schick, M. J., Ed.; Marcel Dekker, Inc.; New York, 1987, pag. 233.
24. Tanford, C.; *The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes*, 1<sup>a</sup> Ed.; Wiley, New York, 1973.
25. González, G.; Nassar, E.J.; Zanicuelli, M. E. D.; *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *230*, 223.