

**Interação entre Polieletrólitos do Tipo Ioneno e
Polí(4-estirenosulfonato de sódio)**

Marly da Silveira Soldi

Dissertação

Submetida ao curso de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de
Santa Catarina para a obtenção do grau de

Mestre em Ciências

UFSC

Florianópolis, agosto de 1992

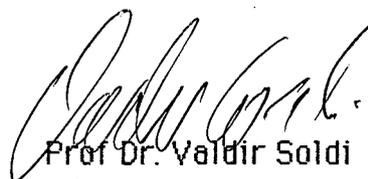
**Interação entre Polieletrólitos do Tipo Ioneno e
Poli-(4-estireno sulfonato de sódio)**

Marly da Silveira Soldi

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do grau de

Mestre em Ciências

Especialização Físico-Química e aprovada em sua forma final pelo curso de
Pós-Graduação em Química da UFSC



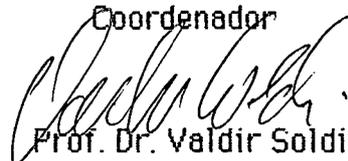
Prof. Dr. Valdir Soldi

Orientador



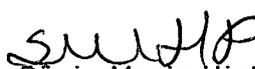
Prof. Dr. Bruno Szpoganicz

Coordenador



Prof. Dr. Valdir Soldi

Banca Examinadora:



Prof.ª Dra. Sônia Maria Hickel Probst



Prof. Dr. José Roberto Bertolino

Ao Valdir, Rafael e Bruno pelo
constante apoio e incentivo.

AGRADECIMENTOS

- Ao professor Dr. Valdir Soldi pelo apoio e orientação deste trabalho;
- Aos professores Dr. José R. Bertolino e Dra. Sônia M. H. Probst, membros da banca examinadora, pelas correções e sugestões apresentadas;
- Aos professores Dr. Alfredo T. N. Pires , Dr. Eduardo A. Pinheiro e Dra. Maria da Graça Nascimento pela amizade e pelo constante apoio demonstrado durante este período;
- Ao professor Dr. Teodósio Kroin e ao Doutorando Alberto pelo auxílio e por possibilitar o uso do densímetro sempre que necessário;
- Ao Professor Dr. Frank H. Quina pelo fornecimento dos Poliestirenos estudados;
- Ao professor Dr. Ricardo J. Nunes pelo auxílio nos retoques finais deste trabalho e pela amizade sempre presente;
- A Dona Glória, sempre tão atenciosa e amiga;
- A amiga Jucélia, companheira de todas as horas;
- A todos os colegas de grupo e de curso pela vivência nestes quatro anos;
- Aos órgãos financiadores, CAPES , CNPq e FINEP pelo suporte financeiro;
- Muito especialmente, aos meus filhos e meu marido pelo carinho e a maravilhosa compreensão dispensada nas horas mais difíceis.

RESUMO

A natureza da interação de poli(4-estirenosulfonato de sódio)(PSS) com [3,6]-, [3,22]- e [5,22]-ionenos (contraíons brometo) foi estudada, utilizando-se técnicas convencionais como condutividade, transmitância e viscosidade, e técnicas fotoquímicas (incorporação e adsorção de sondas fluorescentes como pireno e rodamina B).

Nas interações PSS/IONENO ocorrem dois processos distintos, ou seja, primeiramente ocorre uma associação dos poliíons com aumento rápido de condutividade e posteriormente uma reorientação do complexo formado com uma leve diminuição de condutividade no complexo PSS/[3,22]-IONENO. Para o complexo PSS/[3,6]-IONENO um aumento menos significativo da condutividade foi observado no primeiro processo (processo de associação dos poliíons). Para todos os sistemas estudados, o máximo em condutividade (fração molar de ioneno igual a $\approx 0,32$) coincide com o mínimo em transmitância.

Os dados de viscosidade e fluorescência indicam que além da formação dos complexos PSS/[n,22]-IONENO ($n = 3$ e 5) ocorre também um aumento significativo de densidade de carga ao longo das cadeias poliméricas e uma mudança para uma conformação mais compacta (em forma de espiral). No complexo PSS/[3,6]-IONENO estes efeitos são menos acentuados.

A B S T R A C T

The interaction nature of sodium poly(4-styrenesulfonate)(PSS) with [3,6]-, [3,22]- and [5,22]-ionenes (bromide as counterions) was studied by conventional techniques such as conductivity, transmittance, viscosity and photochemical techniques (incorporation and adsorption of fluorescent probes such as pyrene and rhodamine B).

Two distinct processes were observed in the interaction PSS/IONENE: at first it was observed an association of polyions with a steeply increase in conductivity and then a reorientation of the formed complex with a slight decrease in the conductivity of the complex PSS/[3,22]-IONENE. For the complex PSS/[3,6]-IONENE a less significative increase of conductivity was observed in the first process. For all systems, the maximum value in conductivity (ionene molar ratio equal to ≈ 0.32) is the same as the minimum of transmittance.

Viscosity and fluorescence data showed that besides the complex formation of PSS/[n,22]-IONENE (n = 3 and 5), there was also a significative increase in the charge density through the polimeric chains and a change to more compact conformation (coil form). In the PSS/[3,6]-IONENE complex, those effects were lesser.

INDICE

I. INTRODUÇÃO	1
I.1- Polieletrólitos	1
I.2- Polieletrólitos do tipo [n,m]-Ioneno	4
I.3 -Interação entre Polieletrólitos	5
I.4 -Objetivos	11
II. PARTE EXPERIMENTAL	13
II.1- Materiais	13
II.2- Métodos	14
II.2.1- Medidas de Viscosidade e Densidade	16
II.2.2- Medidas de Condutividade e Transmitância	16
II.2.3- Medidas de Fluorescência	17
III. RESULTADOS E DISCUSSÃO	18
III.1- Medidas de Condutividade	18
III.2- Condutividade e Transmitância	24
III.3- Efeitos de Viscosidade	29
III.4- Estudo da Interação PSS/IONENO através do Azul de o-Toluidina	32
III.5- Estudo da Interação PSS/IONENO através de Sondas Fluorescentes	37
IV. CONCLUSÕES	44
V. BIBLIOGRAFIA	45

1- INTRODUÇÃO

1.1- Polieletrólitos

Polieletrólitos são macromoléculas que apresentam grupos ionizáveis (contra-íons) ao longo da cadeia principal, os quais são dissociados quando dissolvidos em água ^{1,2,3,4}. O estudo de propriedades como a dissociação iônica, densidade de carga, condutividade e viscosidade são fundamentais para o entendimento do comportamento de um polieletrólito em solução.

Em geral, a dissociação de contra-íons leva a uma maior repulsão entre os grupos carregados da cadeia principal e como consequência a uma conformação mais estendida. As forças eletrostáticas entre as cargas de um poliion individual não se anulam a diluição infinita, e portanto os contra-íons são atraídos pela densidade de carga do poliion e a interação eletrostática entre eles persiste a baixas concentrações. Para polieletrólitos lineares (geometria cilíndrica), pode-se estimar o grau de associação de contra-íons ao polieletrólito em solução através da teoria da "Condensação" de Manning ^{5,6}. O parâmetro ξ (densidade de carga) que controla a ligação de contra-íons é definido como:

$$\xi = l_B/b \quad (1)$$

$$l_B = e_0^2/DkT \quad (2)$$

onde l_B é a constante de Bjerrum (na qual e_0 é a carga protônica, D é a constante dielétrica do meio, k é a constante de Boltzmann e T é a

temperatura absoluta) e b é o espaçamento efetivo entre os centros iônicos (densidade linear de carga) do polieletrólito. No limite de diluição infinita, o grau aparente de dissociação iônica (α) de um polieletrólito linear com contra-íons monovalentes, depende de ξ da seguinte maneira: Se $\xi \leq 1$, ou seja, se o espaçamento entre os centros de carga excede l_B ($b \geq l_B$), os contra-íons não se associam ao polieletrólito ($\alpha \cong 1$). Por outro lado, se $\xi > 1$, ou seja, $b < l_B$, uma fração $1 - \alpha = 1 - 1/\xi$ dos contra-íons "condensa" no polieletrólito e a fração restante ($\alpha = 1/\xi$) comporta-se como se fosse livre ou dissociada. De maneira geral, polieletrólitos que adotam uma conformação estendida, apresentam baixa densidade de carga ($\xi \leq 1$) e em consequência uma maior dissociação iônica ($\alpha \cong 1$). Polieletrólitos com conformação mais compacta (globular) apresentam alta densidade de carga na superfície ($\xi > 1$) e como consequência uma baixa dissociação iônica. Poli(estireno sulfonato de sódio) (PSS), brometo de poli(vinil piridínio) e poli(acrilato de sódio), apresentam valores de ξ igual a 3,14, 2,85 e 2,32, respectivamente 7. Para estes polieletrólitos o grau de dissociação (α) de acordo com a teoria de Manning apresenta valores na faixa de 0,3 - 0,4, ou seja, uma baixa dissociação iônica.

A condutividade das soluções de polieletrólitos é uma outra importante propriedade para a qual contribuem tanto os poliíons como os contra-íons 7. A condutividade de uma solução de polieletrólito puro (presença do poliíon com seus contra-íons) é muito menor que a correspondente solução salina não polimérica. Isto é resultado da associação de contra-íons que diminui a mobilidade efetiva destes em solução. A condutividade de um polieletrólito em solução está relacionada com a dissociação iônica e portanto com a densidade de carga na superfície deste. Quanto maior a densidade de

carga na superfície do polieletrólito, menor a dissociação iônica logo menor a condutividade da solução. Através da utilização do efeito de associação de contra-íons, a condutividade pode ser aplicada na análise quantitativa de grupos carregados de polieletrólitos ⁷.

Além dos diferentes aspectos já mencionados é de fundamental importância analisar os efeitos de viscosidade associados as soluções de polieletrólitos. De maneira geral, pode-se definir viscosidade como sendo uma medida do volume efetivo de uma macromolécula em solução ¹. Este aspecto indica que a viscosidade, além de estar relacionada com a concentração do polieletrólito, é fortemente dependente da conformação da cadeia polimérica ^{8,9,10}. Polieletrólitos lineares que em solução aquosa adquirem conformação estendida, apresentam um elevado grau de dissociação de contra-íons e uma alta viscosidade intrínseca ¹¹. Um efeito contrário é observado em sistemas com característica conformacional mais compacta. Dados experimentais mostram que a viscosidade reduzida do brometo de poli(vinil piridínio) aumenta sem limite a baixas concentrações. Para o mesmo polieletrólito em mistura metanol/água a viscosidade decresce com o aumento da concentração de metanol. Este efeito é explicado pelo decréscimo da viscosidade em função da diminuição da constante dielétrica (D) do solvente, neste caso o metanol. De acordo com a equação 2, quando D diminui (aumento de l_B e ξ), mais contra-íons são associados aos poliíons, diminuindo a interação repulsiva eletrostática entre os grupos iônicos e portanto, favorecendo uma conformação mais compacta do polieletrólito ⁹. Este efeito é condizente com a adição de sal a uma solução aquosa de polieletrólito.

1.2-Polieletrólitos do tipo [n,m]-ioneno

Os [n,m]- ionenos são polieletrólitos anfifílicos catiônicos que apresentam em sua estrutura grupos iônicos (grupos amônios quaternários) e hidrofóbicos (segmentos metilênicos) **12**.

Segundo o Chemical Abstracts, os ionenos alifáticos não simétricos (com dois segmentos hidrofóbicos distintos), são chamados de: Poli-[(dimethyl-imínio)-1, n -alkandyl(dimethyliminio)-1, m - alkandyl dibromide] e ionenos alifáticos simétricos de: Poly[(dimethylimínio)-n,n-alkandiol dibromide).

No presente trabalho, utiliza-se a nomenclatura [n,m]-ioneno **12** para designar um ioneno com *n* e *m* segmentos metilênicos.

O estudo de polieletrólitos do tipo [n,m]-ioneno desenvolvido até o momento teve como objetivo a análise de aspectos estruturais, conformacionais e de natureza eletrostática através de medidas experimentais de condutividade, viscosidade e mais recentemente através do uso de sondas fluorescentes **11,12,13,14,15**.

Ionenos com segmentos metilênicos de 3 a 10 grupos CH₂ mostram que o peso molecular médio, determinado por viscosidade intrínseca, depende, entre outros fatores da densidade de carga em sua superfície¹⁶. Por outro lado, de acordo com YEN e colaboradores **17** a velocidade de polimerização de [n,m]-ionenos depende da temperatura e do solvente utilizado, visto que aumentando-se a constante dielétrica do meio ocorre uma maior estabilização do intermediário formado.

A característica conformacional destes polieletrólitos depende da flexibilidade da cadeia principal, isto é, depende do comprimento dos segmentos *n* e *m*. A formação de uma região hidrofóbica ou hidrofílica deve ocorrer através da agregação intrapolimérica dos segmentos metilênicos associados a

uma justaposição simultânea de cargas na superfície do polieletrólito. Estudos realizados para uma série de [3,m]-ionenos demonstram que a agregação intrapolimérica dos segmentos metilênicos e a mudança conformacional de estendida para globular ocorre a partir de $m \geq 14$ **18,19**. Em solução aquosa, tanto a densidade de carga como a viscosidade destes polieletrólitos refletem as características conformacionais em função de efeitos eletrostáticos **20** e do aumento do caráter hidrofóbico **21** (aumento do comprimento dos segmentos metilênicos). Ionenos com conformação mais compacta apresentam maior densidade de carga na superfície e uma baixa viscosidade intrínseca **18**.

Estudos sobre a incorporação e adsorção de sondas fluorescentes em [n,m]-ionenos têm sido desenvolvidos mais recentemente **13,14,15** com o intuito de avaliar a relação destas sondas com os aspectos conformacionais e eletrostáticos envolvidos.

1.3- Interação entre Polieletrólitos

A formação de complexos entre íons de cargas opostas pode ocorrer com a presença de diferentes espécies catiônicas e aniônicas.

De maneira geral a interação de polieletrólitos de cargas opostas, é um fenômeno importante em processos industriais, como: floculação coloidal no tratamento de água; floculação de fibras de celulose na fabricação do papel, formação de membranas poliméricas, e outros; e em sistemas biológicos, como: imobilização de enzimas em complexos de polieletrólitos, purificação de proteínas e precipitação de células bacterianas com polications, associação não específicas do DNA com proteínas básicas, etc **22**.

O processo de floculação ocorre quando polieletrólitos carregados (de cargas opostas às partículas) são adicionados a uma dispersão estabilizada por

repulsão eletrostática, o polieletrólito é adsorvido instantaneamente na partícula por atração eletrostática, neutralizando desta forma a carga da partícula. Com a diminuição da repulsão eletrostática, a dispersão floccula.

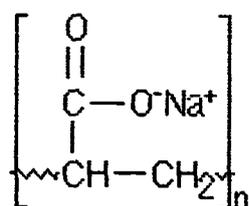
Surfactantes iônicos, por exemplo, tem sido utilizados na estabilização e preservação de produtos farmacêuticos na presença de aditivos ou drogas de cargas opostas. A interação de dodecilsulfonato de sódio e cloreto de benziltrimetilfosfônio foi estudada através de medidas experimentais de condutividade e turbidez ²³. Os autores mostraram que ocorre a formação de três regiões de interação, ou seja, inicialmente ocorre a formação de um par iônico solúvel, numa região intermediária, a presença de um complexo e uma terceira região que é caracterizada pela solubilização do complexo devido ao excesso de surfactante presente. A característica hidrofóbica do complexo formado (baixa solubilização em solução aquosa) está coerente com o acentuado aumento da turbidez da solução.

Dubin e Oteri ²⁴ estudaram a mistura de cloreto de poli(dimetilalilamônio) com surfactante não iônico (triton X-100) e iônico (dodecil sulfato de sódio) na presença de NaCl, com o objetivo de analisar a interrelação dos efeitos eletrostáticos e hidrofóbicos com a conformação dos polímeros, a orientação e o número de ligações com moléculas de surfactantes. Na interação com SDS a separação de fase (precipitação do complexo) depende da força iônica (devido ao NaCl) e da fração molar do surfactante aniônico e é relativamente insensível a concentração do polímero ou do surfactante. Os autores observaram ainda uma diferença qualitativa entre o comportamento abaixo e acima da concentração micelar crítica (cmc), consistente com as interações coulombicas entre poliíons e micelas mistas de cargas opostas.

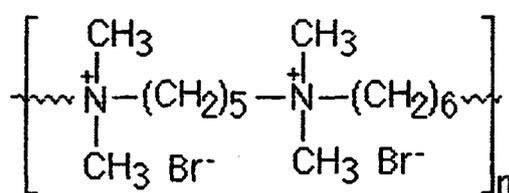
A formação de agregados de poli(estirenosulfonato) de sódio (PSS) e brometo de dodeciltrimetilamônio (DTB) foram estudados utilizando-se

processos fotoquímicos ¹⁰. Além da natureza do agregado formado, os autores estudaram o comportamento fotoquímico de substratos incorporados. Os resultados mostram que para concentrações de DTB acima de 50% da concentração de PSS, mais de 90% do detergente está ligado ao polieletrólito e esta agregação acontece bem abaixo da cmc do detergente. A formação deste agregado é acompanhada por uma mudança conformacional para uma forma em espiral da cadeia polimérica, fato este, condizente com o efeito cooperativo de ligação (presença de pequenos agregados no polímero) e a formação de um microambiente apolar comprovado através de sondas fluorescentes como o pireno. A mudança conformacional (forma de espiral) da cadeia polimérica foi caracterizada também pelo decréscimo na viscosidade das soluções estudadas. A adição de quantidades equivalentes de brometo de tetrametilamônio à soluções de PSS causa um decréscimo na viscosidade compatível com o efeito de sais na conformação do polieletrólito.

Gulyayeva e colaboradores ²⁵ estudaram através de titulação turbidimétrica a formação de complexos solúveis em água a partir da interação de poliacrilato de sódio (NaPA) e [5,6]-ioneno.



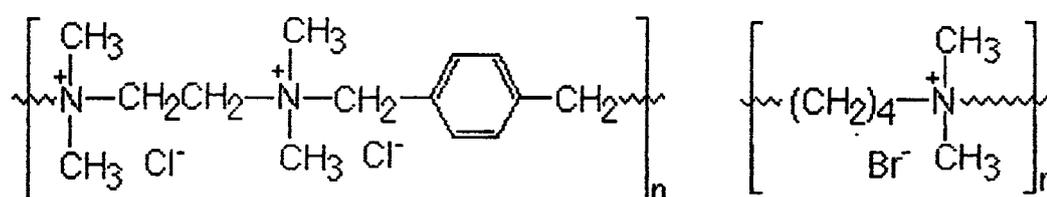
NaPA



[5,6]-IONENO

Os autores observaram que a interação entre NaPA e [5,6]-ioneno provoca um aumento na hidrofobicidade das partículas do policomplexo formado, ocorrendo a separação em uma nova fase. Segundo os autores, a nova fase é aparentemente formada pela coagulação de partículas de composição equimolecular do complexo. O excesso de NaPA (NaPA : [5,6]-ioneno = 3 : 1) torna o sistema homogêneo, ou seja, ocorre a formação de um complexo solúvel em água.

Complexos semelhantes são formados na interação do ácido polimetacrílico (PMAA) com policátions do tipo ioneno (ver estruturas abaixo) em solução aquosa ²⁶.



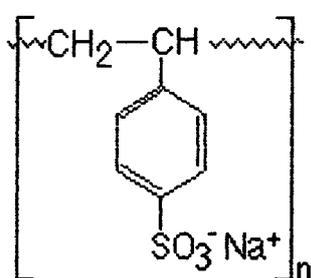
[2,p-fenil]-IONENO

[4]-IONENO

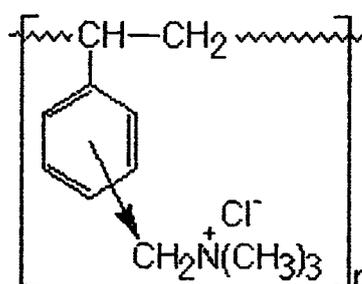
Os autores analisaram o movimento do ácido 8-anilino-1-naftaleno sulfônico covalentemente ligado ao PMAA, utilizando polarização de fluorescência. O grau de polarização de fluorescência é usado como um dos parâmetros para determinação de movimentos moleculares, com o intuito de examinar os efeitos de hidrofobicidade e rigidez dos policátions na estabilidade do complexo polimérico. A formação e estabilidade do complexo formado depende primeiramente da dissociação do PMAA. A completa dissociação ocorre somente a um pH > 6 e portanto acima deste pH o valor de polimerização deve refletir uma interação completa entre PMAA e o policátion. Os autores determinaram valores de polimerização para os complexos PMAA-[2,p-fenil]-IONENO e

PMAA-[4]-IONENO da ordem de 0,65 e 0,39 respectivamente, demonstrando portanto que tanto a hidrofobicidade como a rigidez das cadeias catiônicas, são responsáveis pela estabilidade do complexo formado.

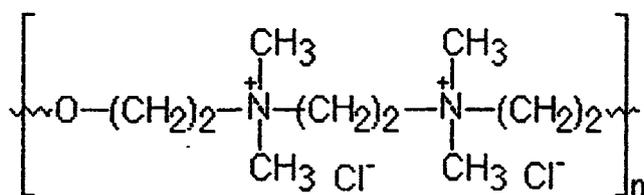
Através de medidas de condutividade e transmitância, Kurukawa e colaboradores ²⁷ estudaram a interação entre poli(4-estirenosulfonato de sódio) (PSS) com Cloreto de poli(vinilbenziltrimetilamônio) (PVBTMACl) e Ioneno. Para o complexo PSS-PVBTMACl o máximo em condutividade coincide com o mínimo em transmitância e a razão entre o número de moles do policátion e o número de moles total dos poliions neste ponto é igual a 0,5, de-



PSS



PVBTMACl

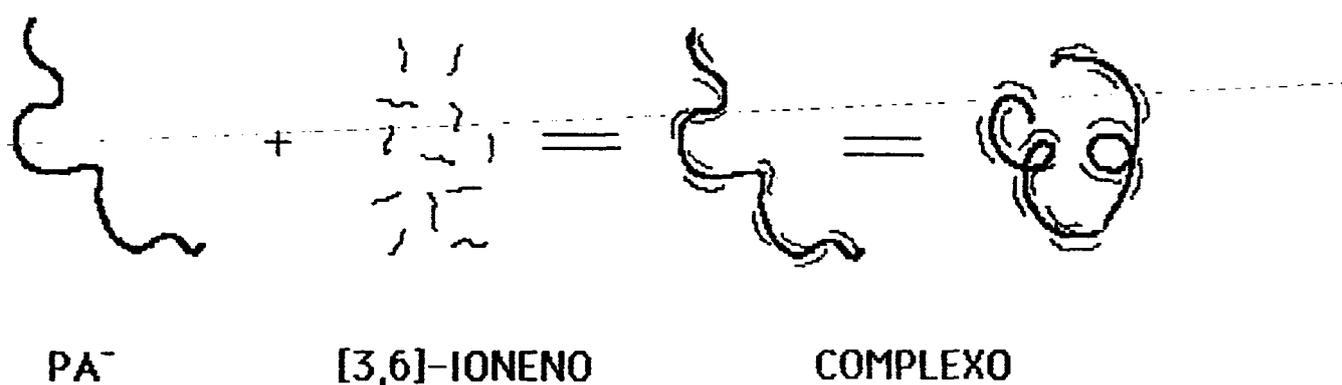


2-OXI-[2,2]-IONENO

monstrando que a reação é estequiométrica. Para o complexo PSS-Ioneno, os autores observaram um ponto de inflexão na curva de condutividade que

coincide com o mínimo em transmitância, no entanto, neste ponto a razão entre o número de moles do polication e o número de moles total dos políons é igual a 0,33. Este valor está coerente com a presença de duas cargas catiônicas no ioneno indicando que também neste caso a reação é estequiométrica. Os autores postulam que deve ocorrer o emparelhamento dos sítios iônicos um a um, e que isto depende essencialmente da justaposição de porções de cadeias poliméricas de cargas opostas, fato este que deve ocorrer através de um rearranjo conformacional dos políons.

A formação de complexos entre os polieletrólitos, poliacrilato de sódio (NaPA) com [3,6]-ioneno e polietilenoimina (PEI) com poli(etileno-sulfonato de sódio) (NaPES) foi analisada também por medidas de condutividade ²⁸. A determinação dos parâmetros cinéticos para a reação de complexação entre NaPA e [3,6]-ioneno mostram que o mecanismo de reação deve ocorrer de acordo com o **esquema 1**.



ESQUEMA 1

A complexação ocorre com aumento de condutividade, porém, de acordo com o

esquema 1 ocorre um rápido aumento da condutância com o processo de associação dos políons e um leve decréscimo com a reorientação do complexo formado. A constante de associação aumenta com o aumento do grau de neutralização dos políons, sendo este fato condizente com a atração eletrostática entre PA^- e ION^+ . A interação entre os íons PES^- e PEI^+ ocorre de forma similar.

1.4-Objetivos

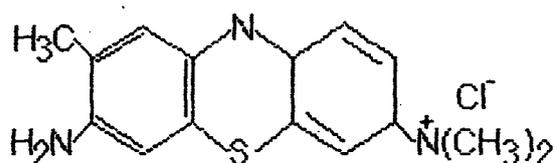
O objetivo central do presente trabalho é estudar qualitativamente a interação entre polieletrólitos de cargas opostas. Mais especificamente pretende-se analisar a interação eletrostática entre poli (4 - estirenosulfonato de Sódio) (PSS), de diferentes pesos moleculares, com [3,6]-, [3,22]- e [5,22]- Ionenos, em função dos seguintes aspectos:

- 1) Efeitos eletrostáticos e hidrofóbicos relacionados com a formação do complexo PSS-ION⁺,
- 2) Efeitos de densidade de carga e mudanças da característica conformacional do complexo em solução,
- 3) Processo responsável pela formação do complexo e suas características em solução.

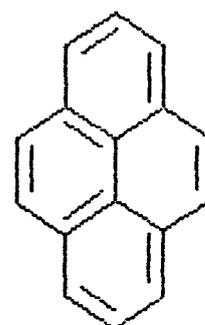
Estudos relacionados com os efeitos eletrostáticos e hidrofóbicos envolvidos, foram realizados através de medidas experimentais de condutividade (para caracterizar a mobilidade iônica em solução) e titulação potenciométrica utilizando-se o azul de o-toluidina como indicador.

Os fatores conformacionais foram analisados primeiramente através de determinações experimentais de viscosidade e transmitância, já que uma

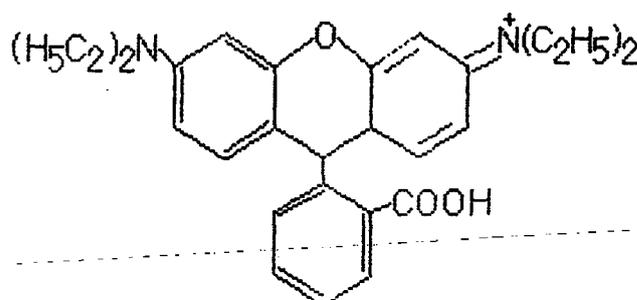
conformação mais compacta está associada a uma baixa viscosidade e a um mínimo em transmitância. Aspectos conformacionais foram analisados também através de estudos com sondas fluorescentes como o pireno e a rodamina B.



AZUL DE o-TOLUIDINA



PIRENO



RODAMINA B

O espectro de fluorescência do pireno é sensível (através das intensidades relativas das bandas vibracionais) a polaridade do microambiente de solubilização ²⁹, e portanto, sensível as mudanças conformacionais dos polieletrólitos. A rodamina B, uma sonda catiônica, deve ser adsorvida na superfície de polieletrólitos aniônicos e desta forma fornecer evidências relativas a neutralização de cargas na formação do complexo PSS-ION⁺.

II-PARTE EXPERIMENTAL

II.1-Materiais

A Rodamina B (Sigma) foi utilizada sem purificação prévia enquanto o pireno (Aldrich, $\pm 99\%$) foi purificado pelo método de GEIGER e TURRO **30**.

O indicador Azul de o-Toluidina (Merck), o cloreto e o brometo de Sódio (Merck) eram de grau analítico e foram utilizados como recebidos.

Os polieletrólitos catiônicos, [3,6]- Ioneno, [3,22]- Ioneno e [5,22]- Ioneno foram provenientes de trabalhos anteriores **13,14,15**.

O Poli-(4-estirenosulfonato de sódio) (PSS-30 e PSS-80, notações usadas para designar os poli-estirenosulfonatos de massa molar 30000 e 80000, respectivamente) provenientes da Aldrich foram purificados de acordo com a literatura **10**. O PSS-70 (poli-estirenosulfonato com massa molar 70000) foi preparado dissolvendo-se 1g de poliestireno em 15ml de ácido sulfúrico concentrado, mantendo-se a solução em refluxo por 1 hora a 90°C **31**. À solução foi adicionado gelo picado, obtendo-se uma massa viscosa que foi neutralizada com uma solução concentrada de NaOH. Após a neutralização, o excesso de solvente foi retirado em um evaporador rotatório. A solução resultante deste processo, foi dialisada contra água por 5 dias em membranas de diálise para polímeros de alta massa molar (que foram tratadas de acordo com o método de Maniatis e colaboradores **32**), foi filtrada através de um filtro de membranas (Millipore, 0,45 μ m) e posteriormente liofilizada.

Os pesos moleculares dos polieletrólitos foram determinados a $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ por viscosidade intrínseca, em solução aquosa 0,5M de cloreto de sódio, utilizando-se os parâmetros de Mark-Houwink **33** ($k=1,86 \cdot 10^{-4}$ e $a=0,64$).

Todos os demais reagentes utilizados eram de grau analítico e todas as soluções foram preparadas com água destilada e filtrada pelo sistema millipore.

Os espectros de infra-vermelho dos PSS-80 (Aldrich) e PSS-70 são mostrados na **Figura 1**. Observa-se no espectro bandas em 2815 cm^{-1} e 2900 cm^{-1} que correspondem as deformações axiais dos grupos $-\text{CH}_2-$ e $-\text{CH}-$ e, em 1440 cm^{-1} as deformações angulares dos mesmos grupos. A banda em 1485 cm^{-1} representa a deformação angular do C-H do anel aromático e CH_2 do alifático. A presença do anel 1,4-dissubstituído é confirmada pelas bandas na região de $830-760\text{ cm}^{-1}$. Em 3425 cm^{-1} observa-se uma banda larga e intensa relativa ao estiramento O-H da água, presença esta reforçada pela banda em 1630 cm^{-1} . A presença de sulfonatos (sais) é mostrada pelas bandas na região de 1000 à 1120 cm^{-1} .

Os valores determinados para a %C e %H por análise elementar não foram totalmente satisfatórios em função da presença de uma grande quantidade de água nos polieletrólitos analisados.

11.2-Métodos

As concentrações finais das soluções aquosas dos ionenos, expressas como brometo iônico, foram determinadas por titulação do íon brometo com nitrato de mercúrio ($18,20\text{mM}$), padronizado com brometo de sódio (15mM), utilizando-se como indicador a difenil carbazona ($0,005\text{g}/5\text{ml EtOH}$) **34**.

As soluções aquosas estoque dos PSS e Rodamina B e a solução alcoólica de Pireno foram preparadas por peso.

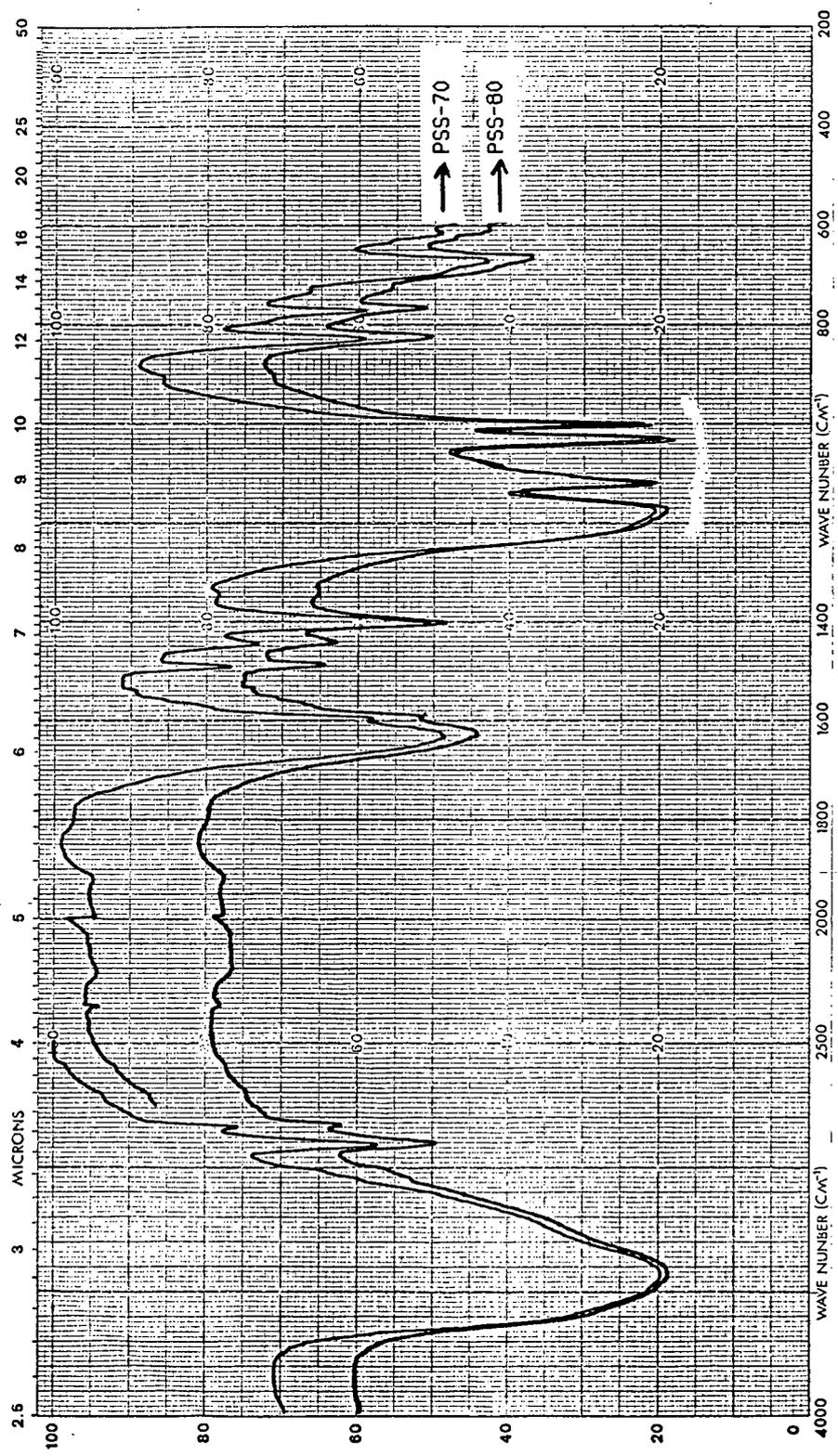


Fig.1 – Espectro de absorção no Infra-vermelho dos PSS-70 e PSS-80

II.2.1- Medidas de viscosidade e densidade

As medidas de viscosidade foram realizadas num viscosímetro de Ubbelohde adaptado a um banho termostaticado capaz de manter a temperatura à $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$. Para a determinação dos pesos moleculares dos PSS mediu-se a viscosidade de diferentes concentrações do polieletrólito (0,3 - 1,7g/dL) em solução 0,5M de NaCl.

A viscosidade reduzida versus concentração de PSS mostrou comportamento linear sob estas condições obtendo-se os valores da viscosidade intrínseca por extrapolação. Para os PSS estudados obteve-se valores de $[\eta] = 0,14; 0,32$ e $0,26$ dL/g, que de acordo com os parâmetros de Mark-Houwink correspondem a pesos moleculares de 30.000, 70.000 e 80.000, respectivamente.

As medidas de densidade, foram realizadas num densímetro DMA-60 (Anton Paar K.G.) termostaticado a $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$, acoplado a uma célula DMA-602. Os valores das densidades foram utilizados na determinação da viscosidade reduzida das soluções estudadas.

II.2.2-Medidas de condutividade e transmitância

Para as medidas de condutividade utilizou-se um condutivímetro modelo CD-21 da Digimed com uma célula de condutividade com constante de 1cm^{-1} . As medidas foram realizadas a $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ sob agitação magnética.

Nas medidas de transmitância utilizou-se um espectrofotômetro UV-Vis Shimadzu 190. Mediu-se a transmitância em 660nm na temperatura de $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

II.2.3-Medidas de Fluorescência:

As medidas de fluorescência foram realizadas em um espectro fluorímetro Perkin Elmer modelo LS-5B com fendas de 2,5 nm. As soluções foram termostatizadas à $30 \pm 0,1^\circ\text{C}$ em celas de quartzo (Hellma) com 1cm de caminho óptico. Em todas as medidas com pireno utilizou-se um comprimento de onda de excitação de 310nm e comprimento de onda de emissão em 360 à 460 nm e concentrações finais de $2,5 \cdot 10^{-7}\text{M}$. Para a rodamina B utilizou-se um comprimento de onda de excitação de 540nm e comprimento de onda de emissão de 550 à 650 nm e concentrações finais de $5 \cdot 10^{-7}\text{M}$.

As intensidades relativas das bandas vibracionais de fluorescência foram determinadas a partir dos respectivos espectros.

III-RESULTADOS E DISCUSSÃO

III.1-Efeito de condutividade

Estudos de condutividade foram efetuados para analisar a interação de [n,m] - Ioneno com poli-(4-estirenosulfonato de sódio).

Na **Figura 2** estão representadas as condutividades da interação entre o PSS-70 e [3,6]-Ioneno, para diferentes concentrações iniciais do polication (ioneno), e para comparação, a curva de condutividade do mesmo ioneno em água.

Para solução aquosa de [3,6]-Ioneno puro, o grau de dissociação iônica é da ordem de 0,71 ¹³, um valor relativamente alto, característico de uma grande mobilidade iônica em solução .

A condutividade do [3,6] - Ioneno em água aumenta linearmente com o aumento da concentração (**Destaque Figura 2**), diferentemente das curvas de interação com PSS-70.

Para este sistema, o gráfico de condutividade versus a razão entre o número de moles do polication (n) e o número total de moles dos políons (Ioneno + PSS), considerando-se a massa monomérica de cada políon para efeito de cálculo, mostra um mesmo ponto de inflexão, que caracteriza o ponto de máxima interação (neutralização). Este ponto de inflexão, corresponde a uma fração aproximadamente igual a 0,32. Deve-se considerar que o Ioneno contém dois sítios catiônicos por unidade molar (monomérica) e, um sítio catiônico deve corresponder exatamente a um sítio aniônico indicando portanto que a reação é estequiométrica. O efeito de concentração observado, deve-se a diferentes concentrações iniciais de [3,6] - Ioneno, já que nas três curvas analisadas a concentração inicial de PSS-70 é a mesma. Este comportamento era esperado, já que a condutividade deste Ioneno em água, aumenta linear-

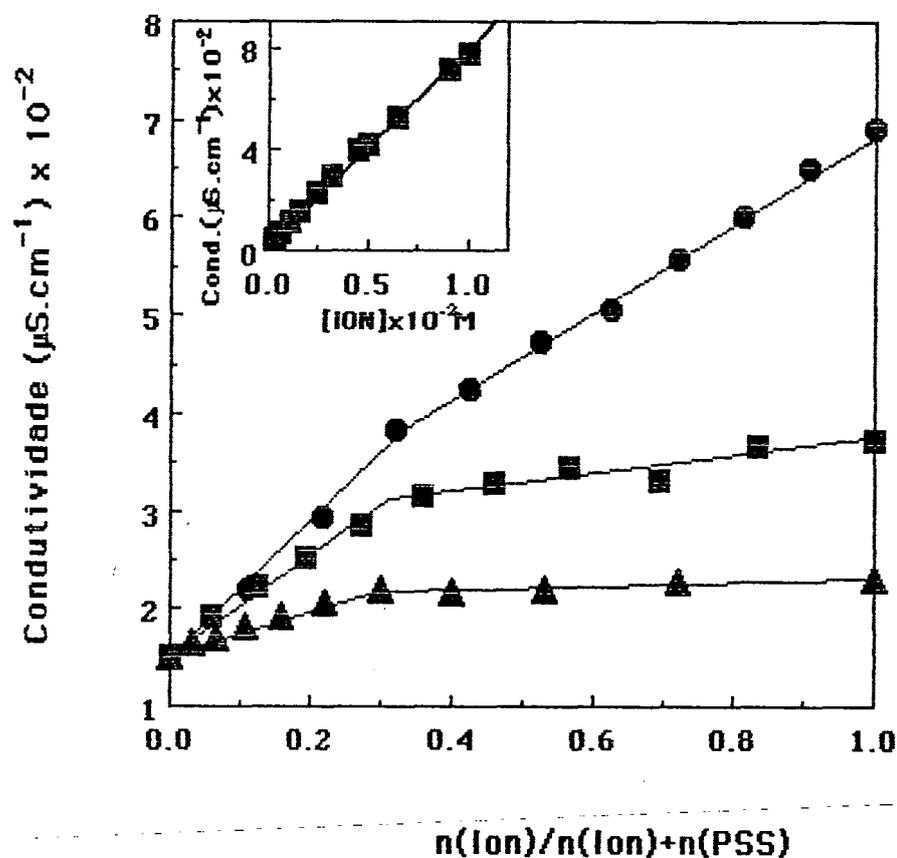


Fig. 2- Condutividade versus fração molar de ioneno para a interação [3,6]-ioneno / poli- (4-estireno sulfonato de sódio) (PSS-70) em diferentes concentrações de ioneno: (▲) 2,4 mM , (■) 4,8 mM e (●) 9,4 mM.
Destaque: Condutividade do [3,6]-ioneno em água.

mente com a concentração.

Observa-se ainda que até o ponto de inflexão, o aumento da condutividade é mais acentuado devido principalmente a forte atração eletrostática entre ION^+ e PSS^- e ao aumento do grau de neutralização do complexo. Com a interação eletrostática entre os políons ocorre um aumento da fração de contra-íons livres em solução e conseqüentemente uma maior condutividade é observada.

A partir do ponto de inflexão a condutividade aumenta de forma menos acentuada em função do excesso de [3,6]-loneno em solução (presença de contra-íons brometo dissociados), embora ocorra uma diminuição da mobilidade iônica devido ao complexo formado. A diferença observada no comportamento das curvas de condutividade abaixo e acima do ponto de inflexão, tipicamente demonstra que também neste caso ocorrem dois processos distintos como os descritos por OKUBO e colaboradores²⁸ para o sistema NaPA e [3,6]-loneno, isto é, inicialmente ocorre uma associação dos políons seguida de posterior reorientação do complexo formado.

Para o sistema $PSS-70/[5,22]$ -loneno e $PSS-70/[3,22]$ -loneno (**Figura 3**) um comportamento idêntico ao complexo anterior é observado até o ponto de inflexão (neutralização) ($\pm 0,32$). Acima deste ponto, a condutividade diminui em função de uma reorientação conformacional do complexo formado. O complexo deve reorientar-se para uma conformação mais compacta (em forma de espiral) devido as características tanto do [3,22]-loneno que em solução aquosa adquire uma conformação globular e apresenta uma baixa dissociação iônica, $\alpha=0,25$ ¹⁹, como do PSS que quando agregado, muda para uma conformação mais compacta¹⁰. Estes aspectos associados a efeitos de densidade de carga (associação de contra-íons) diminuem a mobilidade iônica em solução e como conseqüência ocorre uma diminuição da condutividade.

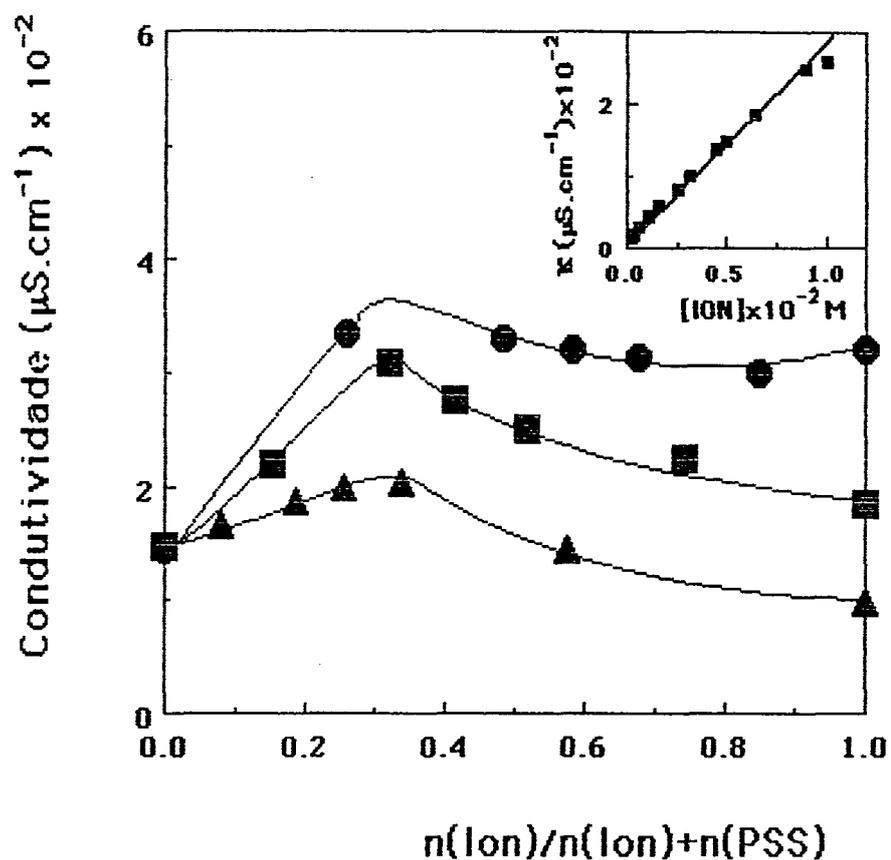


Fig.3 - Condutividade versus fração molar de ioneno para a interação [3,22]-ioneno/poli-(4-estirenosulfonato de sódio) (PSS-70) em diferentes concentrações de ioneno: (\blacktriangle) 3,0 mM, (\blacksquare) 6,4 mM e (\bullet) 12,2 mM. Destaque: Condutividade do [3,22]-ioneno em água.

III.2-Efeito de Condutividade e transmitância

A formação do complexo PSS-70/IONENO pode ser melhor analisada a partir dos dados de transmitância das soluções aquosas. Nas **Figuras 4 e 5** estão representados os efeitos de transmitância para soluções de [3,22] e [5,22] - Ioneno na presença de PSS com diferentes pesos moleculares.

Para a interação de [3,22]-Ioneno com PSS-30, a transmitância é aproximadamente 97% no ponto de interação máxima. Com os PSS-70 e PSS-80, no entanto, esta diminui para 92 e 68% respectivamente. Um efeito mais acentuado é observado para o [5,22]-Ioneno, ou seja, os valores de transmitância das soluções com os mesmos PSS-30, PSS-70 e PSS-80 acima mencionados são: 77, 68 e 64% respectivamente. O aumento da flexibilidade das cadeias poliméricas com o aumento do peso molecular deve favorecer a interação PSS/IONENO em função de uma justaposição dos sítios aniônicos e catiônicos que eletrostaticamente são responsáveis pela formação do complexo. O efeito mais acentuado observado para o [5,22]-Ioneno em relação ao [3,22]-Ioneno confirma que o comprimento dos segmentos metilênicos associados a flexibilidade da cadeia polimérica determinam uma conformação mais favorável à interação com PSS.

Na interação com [3,6]-Ioneno, a transmitância situa-se na faixa de 90-100%, ou seja, um efeito pequeno quando comparada com o [5,22]-Ioneno, fato que confirma a influência dos segmentos metilênicos na interação com PSS.

Os valores relativos a condutividade e transmitância da interação PSS-30/[3,6]-Ioneno estão representados na **Figura 6**. A completa neutralização de cargas é determinada pelo ponto de inflexão na curva de condutividade e o mínimo em transmitância (aprox. 80%). Neste ponto (interação

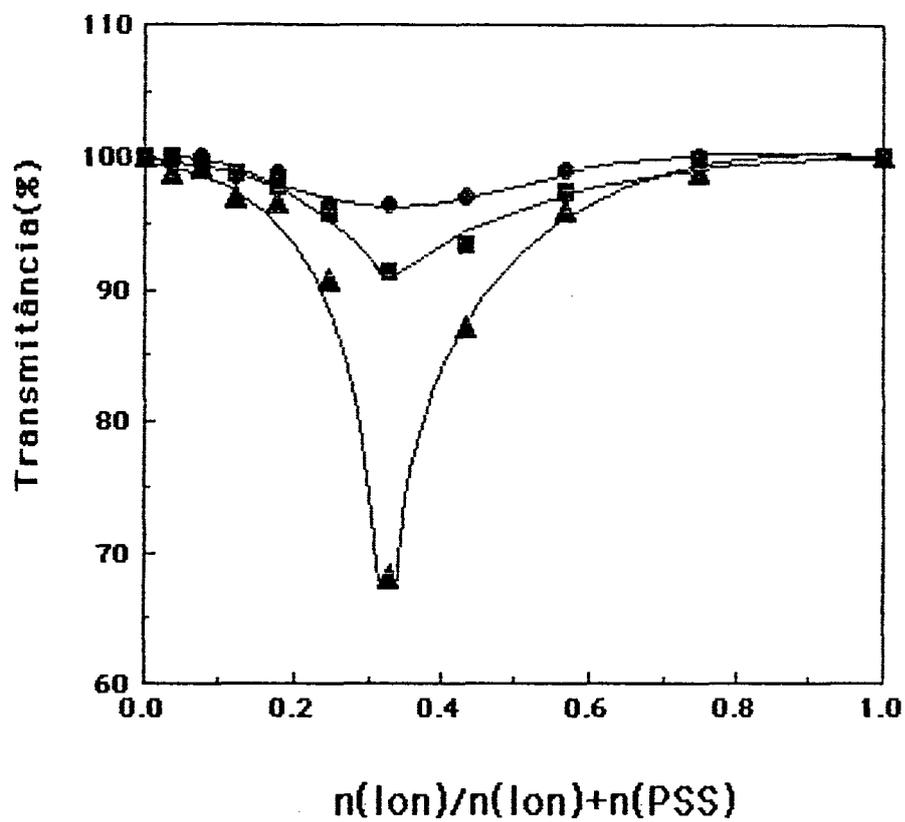


Fig.4- Transmittância versus fração molar de ioneno para a interação [3,22]-ioneno com PSS-30 (●) ; PSS-70 (■) e PSS-80 (▲).

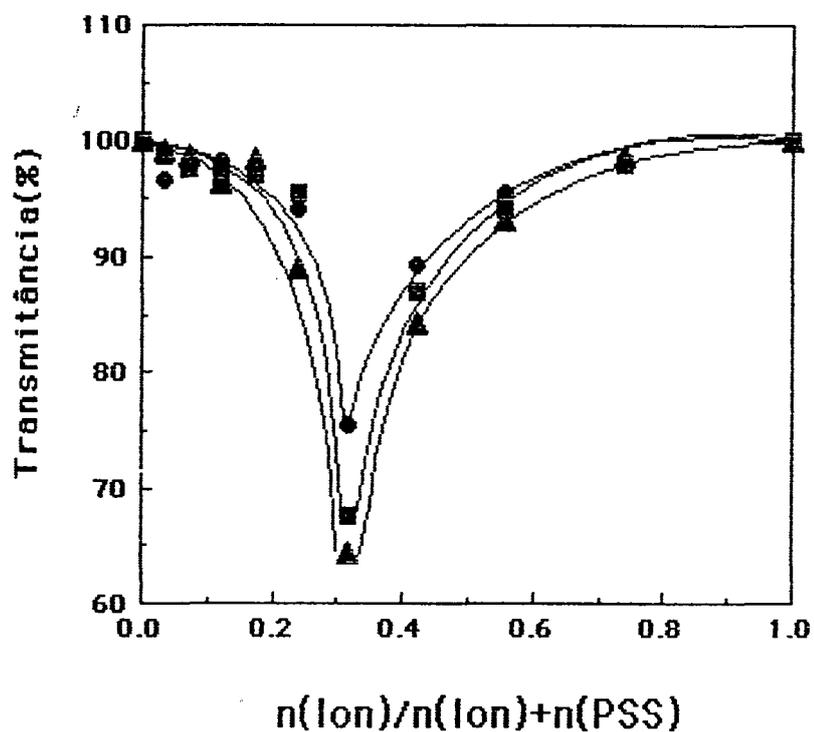


Fig.5- Transmittância versus fração molar de ioneno para a interação do [5,22]-ioneno com PSS-30 (●); PSS-70 (■) e PSS-80 (▲).

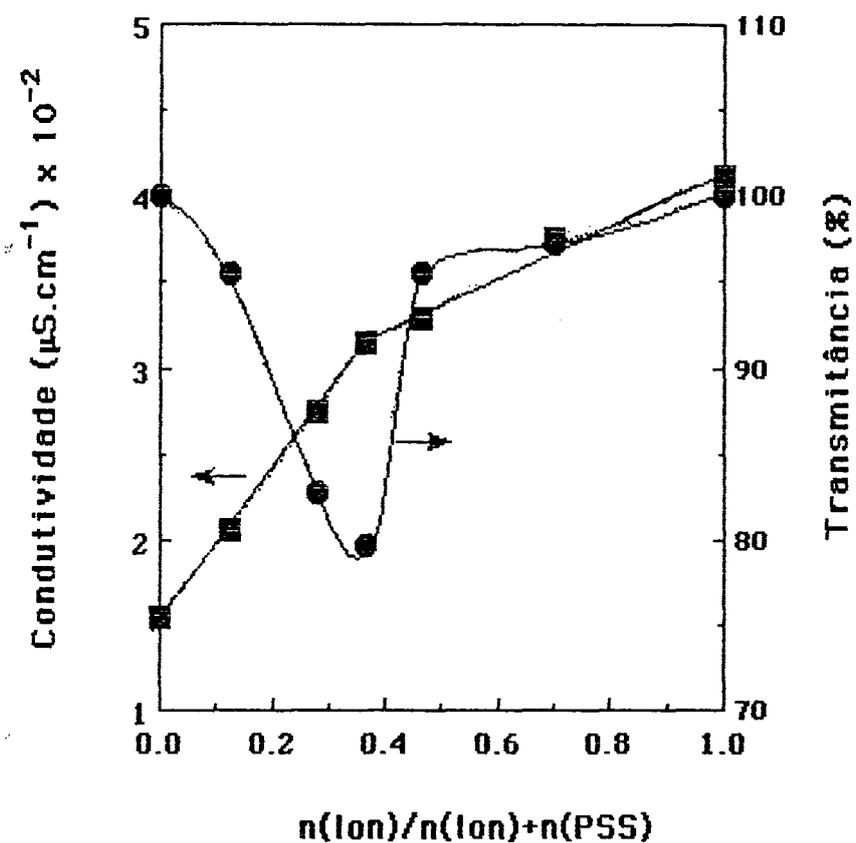


Fig.6-Gráficos de condutividade (■) e transmitância (●) versus fração molar de ioneno para interação [3,6]-ioneno/PSS-30. Concentração inicial de [3,6]-ioneno : 5,4 mM

máxima) a razão entre o número de moles de ioneno pelo número de moles total é da ordem de 0,35; indicativo de uma relação estequiométrica entre os dois centros catiônicos do ioneno e o centro aniônico do PSS-30.

Para a interação do PSS-30 com [3,22]-Ioneno (**Figura 7-A**) o gráfico mostra um ponto máximo em condutividade ($205 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) e mínimo em transmitância (aprox. 60%) para uma concentração inicial de ioneno da ordem de 3,06 mM. Um aumento da concentração, para 6,4mM, o máximo em condutividade sobe para aproximadamente $320 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ e a transmitância diminui para 30% (**Figura 7-B**). Novamente, observa-se que o ponto de interação ocorre a aproximadamente 0,32.

Este comportamento deve-se a uma reorganização conformacional do complexo (PSS/IONENO) após a neutralização de cargas diminuindo sensivelmente a mobilidade iônica em solução. Embora, após a neutralização a transmitância aumente, na presença de excesso de ioneno a condutividade diminui devido a esta reorganização conformacional.

Na interação do [3,22]-Ioneno de concentração inicial 3,3 mM com PSS-70 e PSS-80 (**Figura 8**), o comportamento com relação a condutividade é similar ao observado na **Figura 7-A** para o PSS-30. A transmitância, no entanto, mostra valores relativamente altos (91 e 67% para PSS-70 e PSS-80, respectivamente) indicativo de que a interação é dependente do peso molecular. Um número maior de unidades monoméricas, deve modificar a característica conformacional dos PSS e conseqüentemente as propriedades do complexo formado, que dependem tanto das interações eletrostáticas como hidrofóbicas dos polieletrólitos.

As características hidrofóbicas das cadeias poliméricas são responsáveis também pelo comportamento observado na interação entre [5,22]-Ioneno e

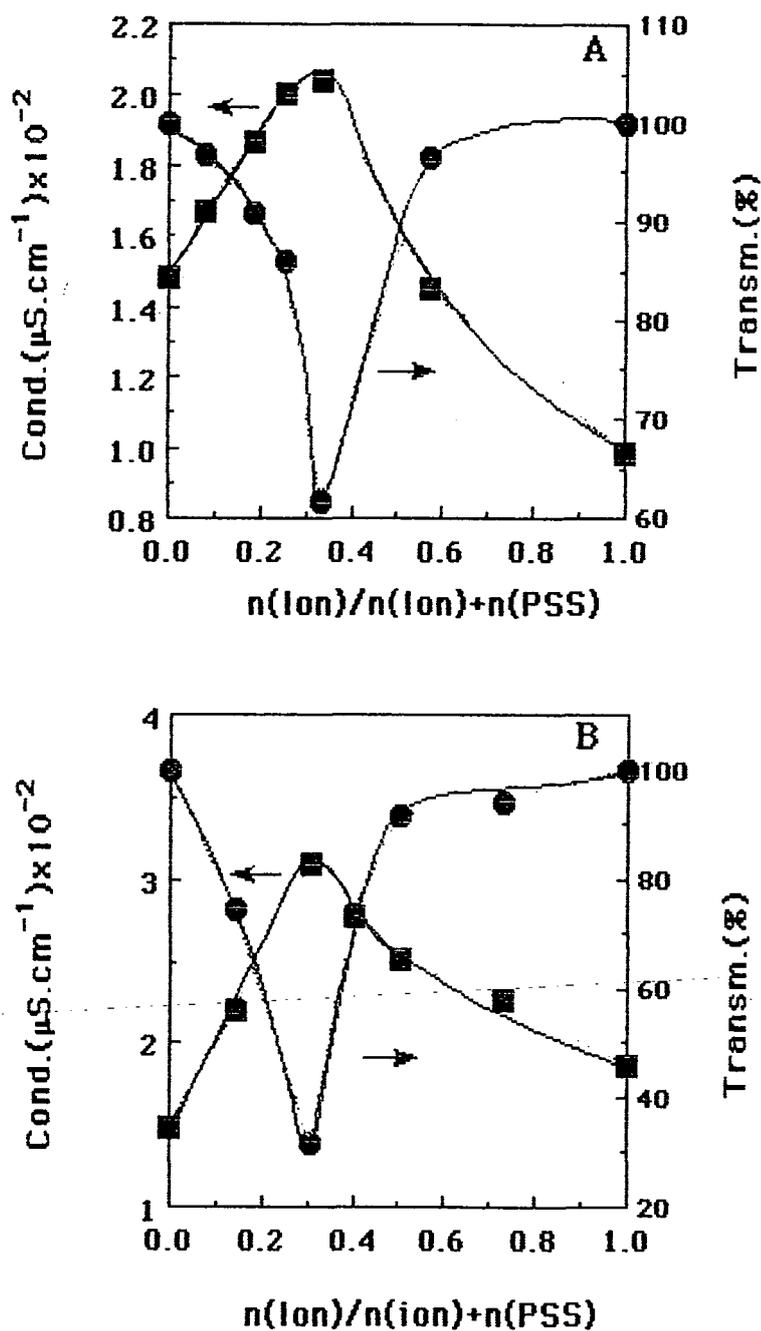


Fig.7- Gráficos de condutividade (■) e transmitância (●) versus fração molar de ioneno para interação [3,22]-ioneno / PSS-30. Concentrações iniciais de ioneno : em (A): 3,0 mM ; em (B): 6,4 mM.

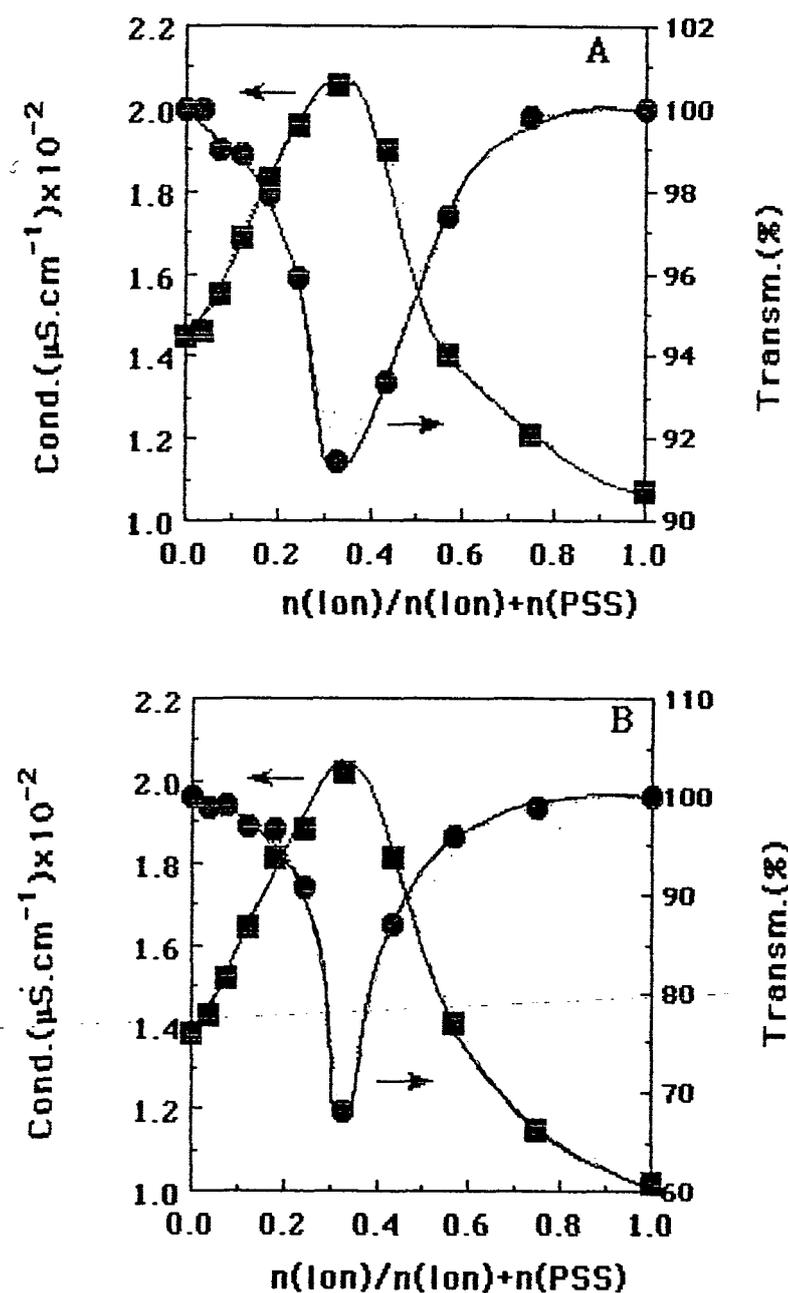


Fig.8- Gráficos de condutividade (■) e transmitância (●) versus fração molar de ioneno para a interação [3,22]-ioneno / PSS. Concentração inicial de ioneno: 3,3 mM Em (A): PSS-70 ; em (B): PSS-80.

os PSS-30 e PSS-80 (**Figura 9**). As curvas de condutividade são similares as observadas nos sistemas anteriores (para o [3,22]-loneno) já que esta depende essencialmente dos contra-íons livres em solução. A transmitância, no ponto de neutralização, mostra valores da ordem de 75% para PSS-30 e 65% para o PSS 80, portanto valores próximos aos observados para o sistema PSS/[3,22]-loneno. Este comportamento era esperado, uma vez que as características conformacionais do [3,22] e [5,22]-lonenos são essencialmente as mesmas ¹⁴, ou seja, uma conformação mais compacta.

III.3-Efeitos de viscosidade

A viscosidade de soluções aquosas de polieletrólitos é fortemente dependente da conformação da cadeia polimérica, e essa conformação depende do meio em que se encontra o polieletrólito ¹⁰.

A **Figura 10** mostra o efeito da viscosidade, onde os valores são expressos em viscosidade reduzida ($\eta_r = \eta_{esp} / C$, expressa em dl/g, onde η_{esp} é a viscosidade específica do meio, dada por $(\eta / \eta_0 - 1)$, η é a viscosidade da solução, η_0 a viscosidade do solvente e C é a concentração da solução), na interação PSS-30/[n,m]-loneno. Observa-se que com o aumento da concentração de PSS-30 a viscosidade reduzida diminui acentuadamente. Em baixas concentrações de PSS-30 observamos uma viscosidade reduzida bastante elevada atribuída as interações eletrostáticas repulsivas entre os grupos ionizáveis que favorecem uma conformação mais estendida.

A medida que a interação ocorre, os grupos ionizáveis são neutralizados e a viscosidade reduzida diminui acentuadamente até alcançar um valor mínimo praticamente constante. Com a interação entre PSS-30 e [n,m]-loneno, ocorre

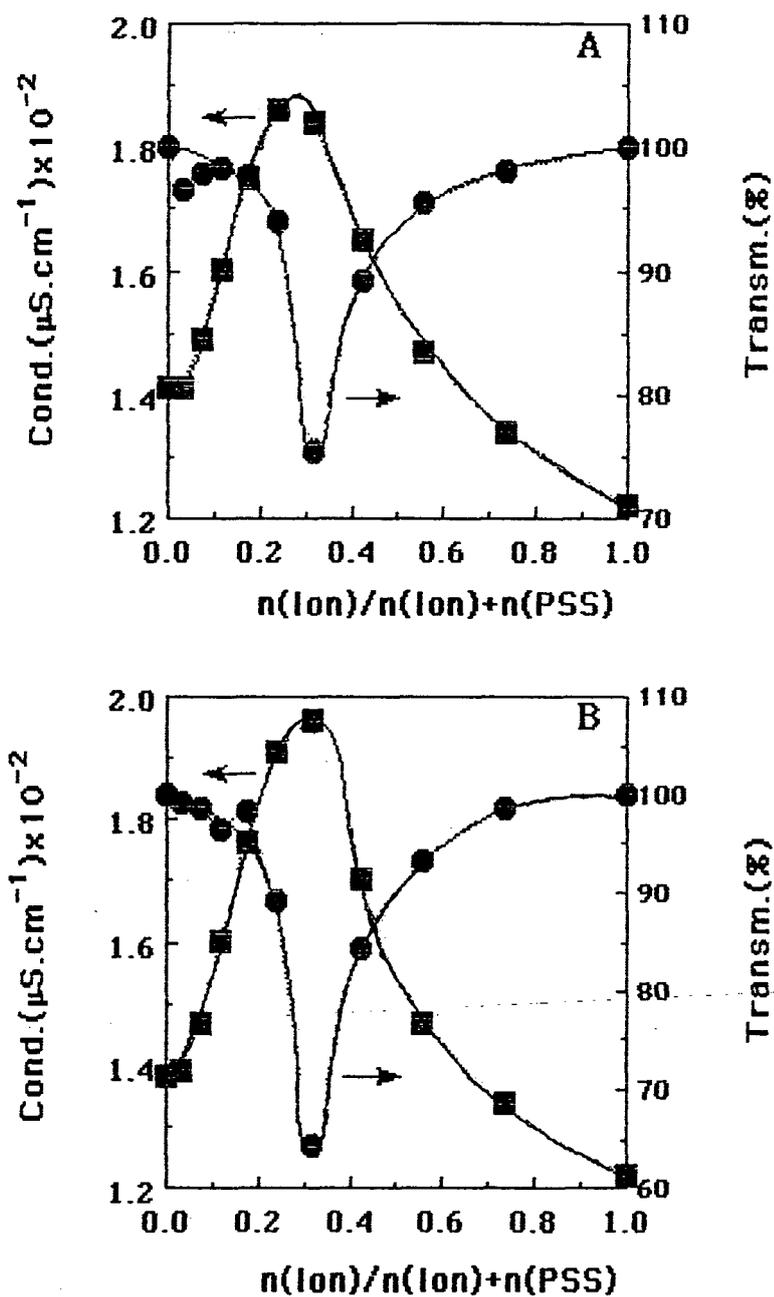


Fig.9- Gráficos de condutividade (■) e transmitância (●) versus fração molar de ioneno para a interação [5,22]-ioneno / PSS. Em (A): PSS-30 ; em (B): PSS-80.

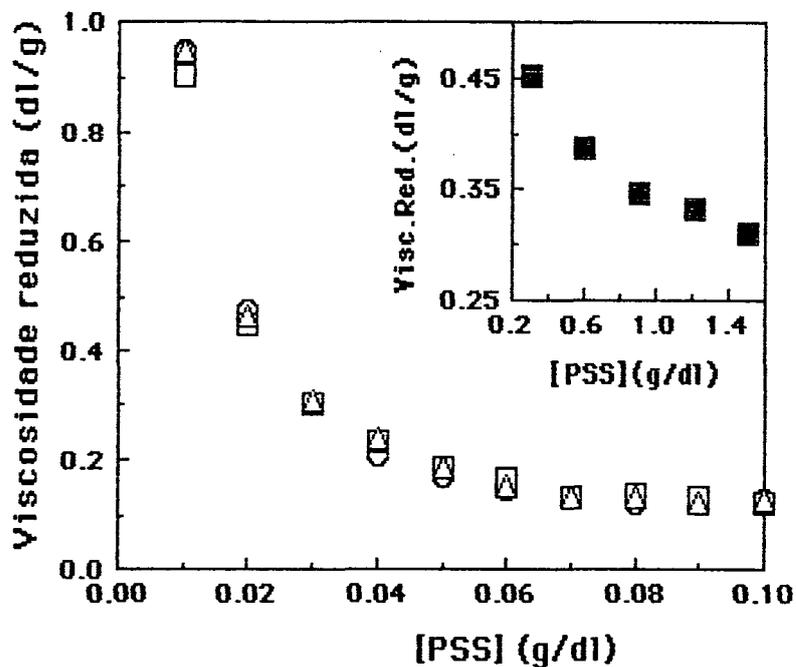


Fig.10- Viscosidade reduzida dos [n,m]-ionenos em função da adição de PSS-30. (O) - [3,6]- ; (□) - [3,22]- e (Δ) - [5,22]-ioneno. Destaque : Viscosidade reduzida do PSS-30 em água.

uma mudança conformacional devido principalmente a efeitos hidrofóbicos entre as cadeias hidrocarbônicas dos polieletrólitos. Dados da literatura ^{13,14} demonstram que em solução aquosa, os [3,22] e [5,22]-lonenos adquirem conformação globular, enquanto que o [3,6]-loneno adquire uma conformação estendida. Na interação com PSS-30, no entanto, o complexo formado adquire uma forma em espiral semelhante a outros sistemas estudados na literatura ^{10,28}.

O comportamento observado na **Figura 10**, ou seja, a diminuição da viscosidade de forma similar para os três lonenos estudados, demonstra que a formação do complexo deve ocorrer através de um processo cooperativo entre PSS-30 e o [n,m]-loneno.

III.4-Estudo da Interação PSS/IONENO através do Azul de o-Toluidina

A **Figura 11** mostra a variação de absorvância do azul de ortotoluidina a medida que ocorre a interação PSS-80/[n,m]-loneno. Com a neutralização de cargas entre os polieletrólitos, observa-se um deslocamento do comprimento de onda de absorção do indicador.

De acordo com o **Esquema 2**, observa-se que a completa neutralização de cargas, ou seja, o máximo de interação PSS-80/[n,m]-loneno, pode ser determinado tanto pela mudança de coloração da solução, como pelo deslocamento do comprimento de onda máximo de absorção, como descrito na literatura ^{35,36,37}.

A coloração violeta da solução e um comprimento de onda de absorção igual a 550 nm, caracterizam a total ligação do indicador com PSS-80. Com a adição de [n,m]-loneno forma-se o complexo PSS/[n,m]-loneno, liberando conseqüentemente o indicador, evidenciado pelo deslocamento do comprimento

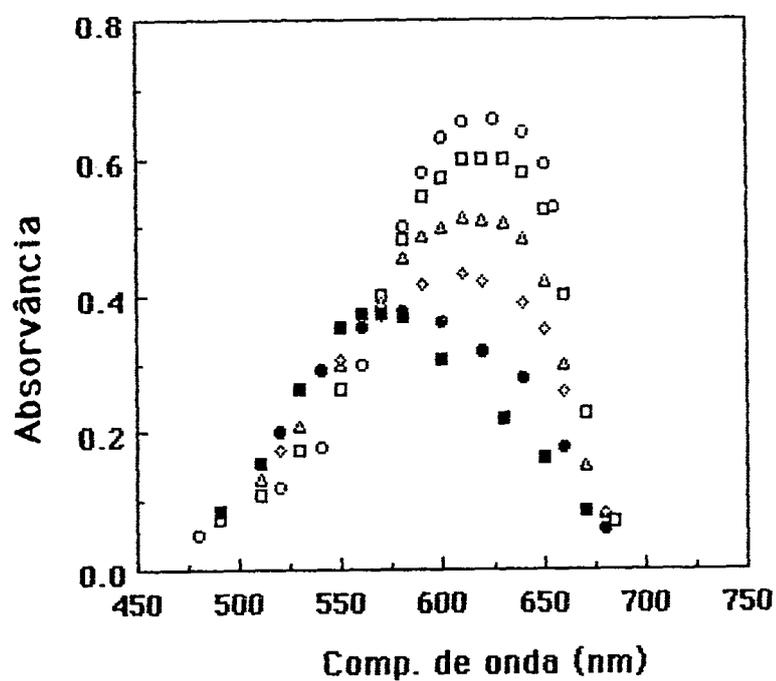
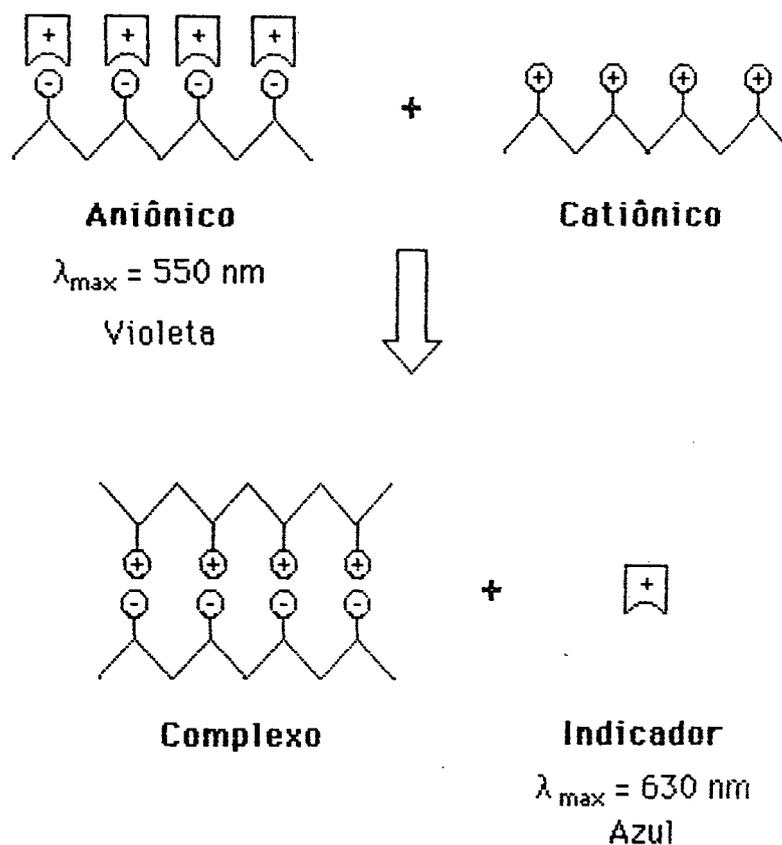


Fig.11- Espectros da variação de absorvância do azul de o-toluidina a medida que ocorre a interação PSS/[n,m]-ioneno.



ESQUEMA 2

de onda para 630 nm e a mudança para uma coloração azul da solução em estudo.

A **Figura 12** mostra os resultados obtidos para a interação PSS-80 com [3,6] e [5,22]-loneno na presença do azul de orto - toluidina. Admitindo-se que a relação entre os volumes necessários para a completa neutralização de cargas entre os polieletrólitos seja dada pela inclinação das curvas correspondentes, observa-se que o PSS-80 interage mais fortemente com o [5,22] - loneno, assim sendo, um volume de 0,10 ml de [3,6] - loneno 30 mM neutraliza aproximadamente 0,12 ml de PSS-80, enquanto os mesmos

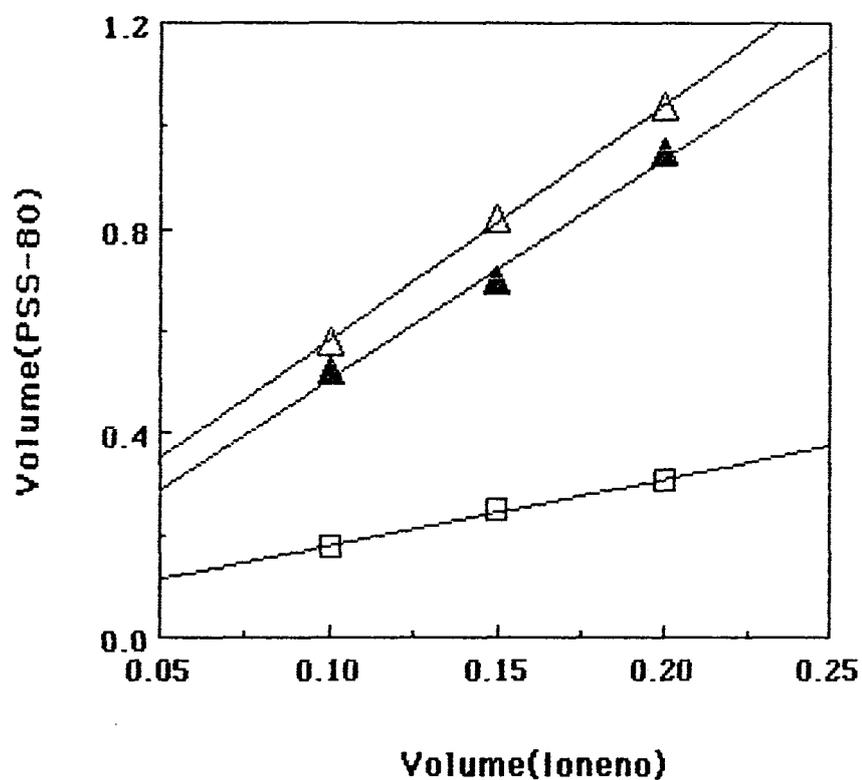
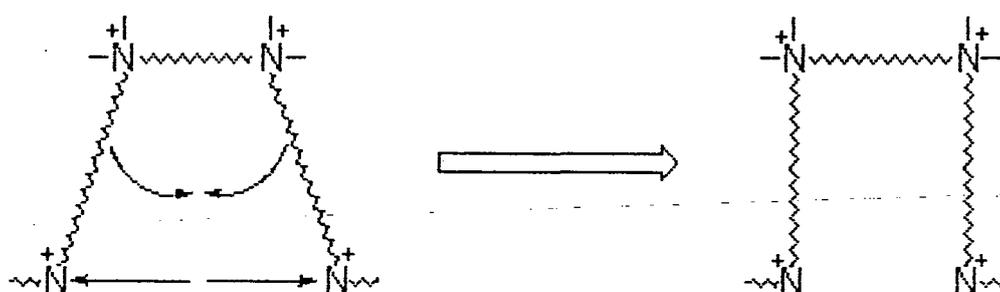


Fig.12- Interação entre PSS-80, [3,6]-ioneno (■ , 30 mM) e [5,22]-ioneno (2 mM) em : (Δ , ausência de sal ; ▲ , 50 mM NaCl). Ponto de neutralização determinado com azul de o-touidina ($6,54 \times 10^{-4}M$) como indicador.

0,10ml de [5,22]-loneno 2mM, neutralizam um volume de aproximadamente 0,50 ml de PSS-80. A razão entre as inclinações das curvas demonstram que o efeito relativo a interação PSS-80/[5,22]-loneno é 3,5 vezes maior que com [3,6]-loneno. Este efeito é determinado pela maior densidade de carga na superfície do [5,22]-loneno comparada ao [3,6]-loneno. O [5,22]-loneno adquire em solução aquosa uma conformação mais compacta devido a predominância do efeito hidrofóbico (cadeia polimérica com 22 grupos CH_2) sobre o efeito de repulsão entre os grupos carregados positivamente ¹⁴. Soldi e colaboradores ¹⁹ demonstraram que polieletrólitos do tipo [n,22]-loneno adquirem espontaneamente conformações globulares através da agregação intrapolimérica dos segmentos longos (**Esquema 3**), enquanto o [3,6]-loneno adota em solução uma conformação estendida.



ESQUEMA 3

Para o [5,22]-loneno a contribuição favorável à energia livre, proveniente da justaposição dos segmentos hidrofóbicos, deve predominar sobre o aumento desfavorável de energia livre eletrostática devido a aproximação simultânea dos grupos iônicos da cadeia polimérica ¹⁸.

III.5-Estudo da interação PSS/Ioneno através de sondas fluorescentes

O estudo da interação de poli (4-estirenosulfonato de sódio) com [n,m] -lonenos utilizando sondas fluorescentes, permite avaliar de maneira qualitativa, aspectos relacionados com os possíveis efeitos hidrofóbicos e eletrostáticos envolvidos na interação.

Uma sonda hidrofóbica e neutra como o pireno deve ser solubilizada em sistemas organizados que apresentam como característica principal a formação de microambientes hidrofóbicos. De acordo com Kalyanassundaram ²⁹ a razão entre as bandas vibracionais III/I do espectro de fluorescência do pireno é uma medida do microambiente de solubilização deste. Sistemas isolados como [3,6] e [3,22]-loneno mostram uma razão III/I igual a 0,54 e 0,65 respectivamente. Observa-se portanto, que o comprimento do segmento "m" afeta de forma acentuada a razão entre as bandas acima mencionadas. A interação de [n,m]-lonenos com PSS deve favorecer ainda mais a solubilização do pireno, e desta forma aumentar a razão entre as bandas III/I de seu espectro de fluorescência. Este comportamento é mostrado na **Figura 13** para o [3,6] e [5,22] - loneno, observando-se que a medida que ocorre a interação PSS - 30 / loneno, a razão III/I aumenta de forma mais acentuada no [5,22]-loneno. Como a razão III/I para o PSS-30 em solução aquosa é 0,74, o aumento observado na interação PSS-30/[3,6]-loneno, deve-se basicamente ao aumento da quantidade de PSS-30 presente. Contrariamente, na presença de [5,22]-loneno ocorre um aumento acentuado até uma fração de PSS-30 aproximadamente igual a 0,30, de um ponto máximo de interação entre os dois polieletrólitos, diminuindo então em função do excesso de PSS-30. O comportamento observado, deve-se a formação de um complexo com características

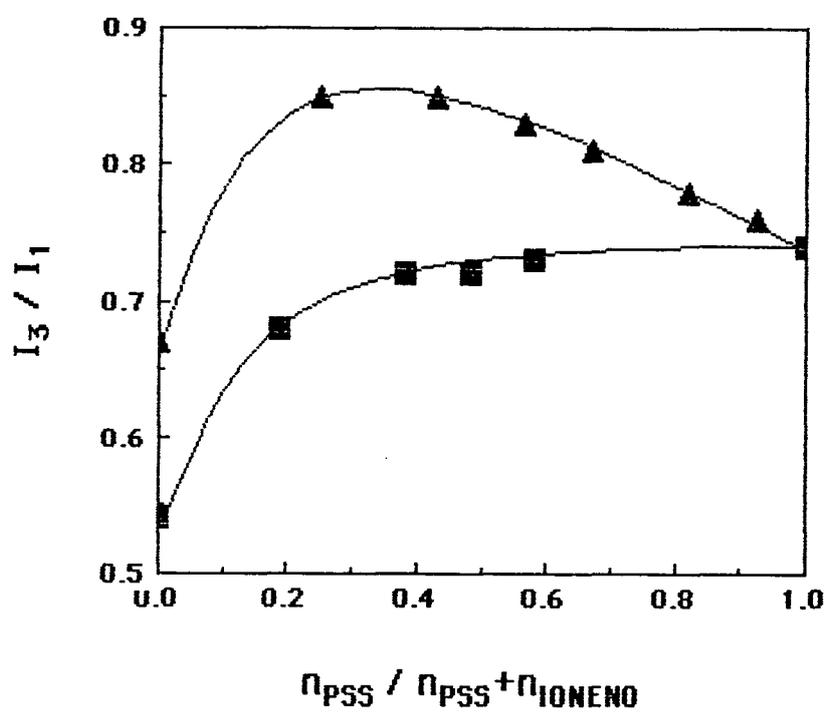


Fig.13 - Relação entre a intensidade das bandas vibracionais (I_3/I_1) do espectro de fluorescência do pireno para a interação PSS-30 / [3,6]-ioneno (■) e PSS-30 / [5,22]-ioneno (▲).

conformacionais que favorecem a incorporação (solubilização) do pireno. De acordo com a literatura **13,14**, o [3,6]-loneno tem uma constante de incorporação $K_s=11$, enquanto que para os [n,22]-lonenos $K_s>10^4$.

Na **Figura 14** estão representadas as intensidades de fluorescência do pireno em água e em PSS-80 na ausência e presença de NaCl, em função da adição de [3,22]-loneno. Em água e na ausência de NaCl, a adição de ioneno provoca uma diminuição inicial da intensidade de fluorescência do pireno, provavelmente devido a uma pequena supressão de fluorescência pelo contra-íon brometo associado ao ioneno. Este efeito inicial de supressão é similar ao observado em outros sistemas organizados **38**. Para uma concentração de ioneno acima de 1,5mM, no entanto, a intensidade aumenta com o aumento da concentração. Na presença de NaCl o efeito é mais acentuado devido principalmente a troca cloreto/brometo na superfície do loneno **15**. Em solução de PSS-80 o aumento da intensidade em relação a solução aquosa é menos pronunciado do que aquele observado em solução aquosa salina; mesmo na presença de NaCl o aumento da intensidade de fluorescência do pireno reflete a característica conformacional do complexo PSS/ioneno formado. A pouca diferença observada entre as curvas de intensidade de fluorescência em solução aquosa de PSS-80, na ausência e presença de NaCl, diminui ainda mais com o aumento da concentração de [3,22]-loneno. Deve-se considerar que tanto a adição de sal como o aumento da concentração de ioneno induzem a formação de um complexo com características conformacionais mais compactas (globular).

O aumento da fluorescência da sonda catiônica rodamina B, adsorvida eletrostaticamente em PSS, com a adição de [3,22]-loneno, evidencia a presença de efeitos eletrostáticos mais intensos na interação PSS/ioneno. Na **Figura 15**, " I_0 " representa a intensidade de fluorescência na ausência de [3,22]-loneno, ou seja, somente em água ou solução aquosa de PSS e

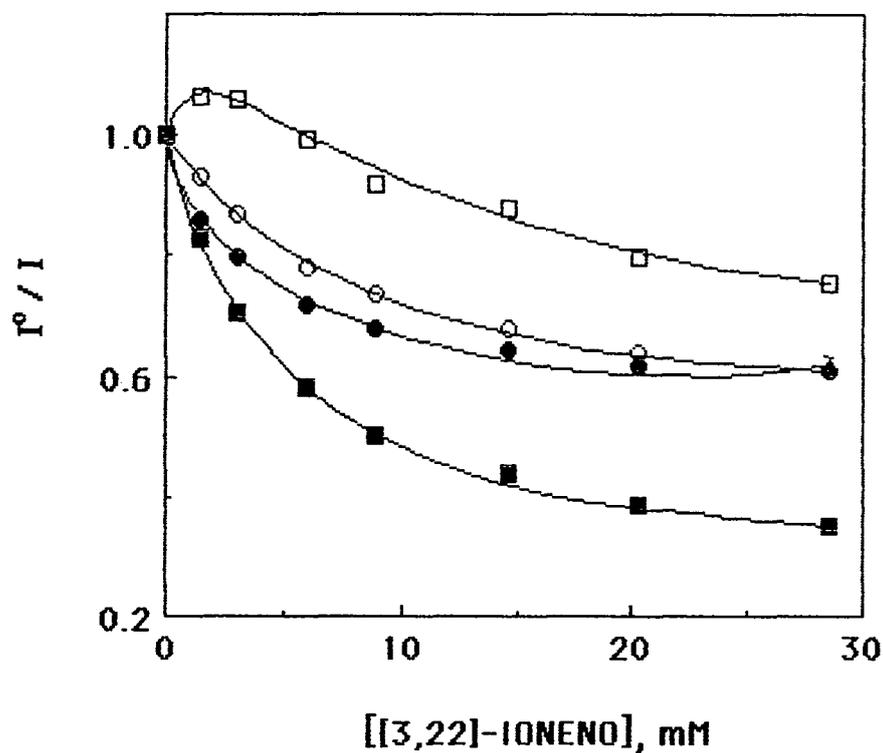


Fig.14- Dependência da intensidade de fluorescência do pirreno (1×10^{-7} M final) com a concentração de [3,22]-ioneno em água na ausência (\square) e presença (\blacksquare) de 50 mM de NaCl e em PSS-80 na ausência (\circ) e presença (\bullet) de 50 mM de NaCl.

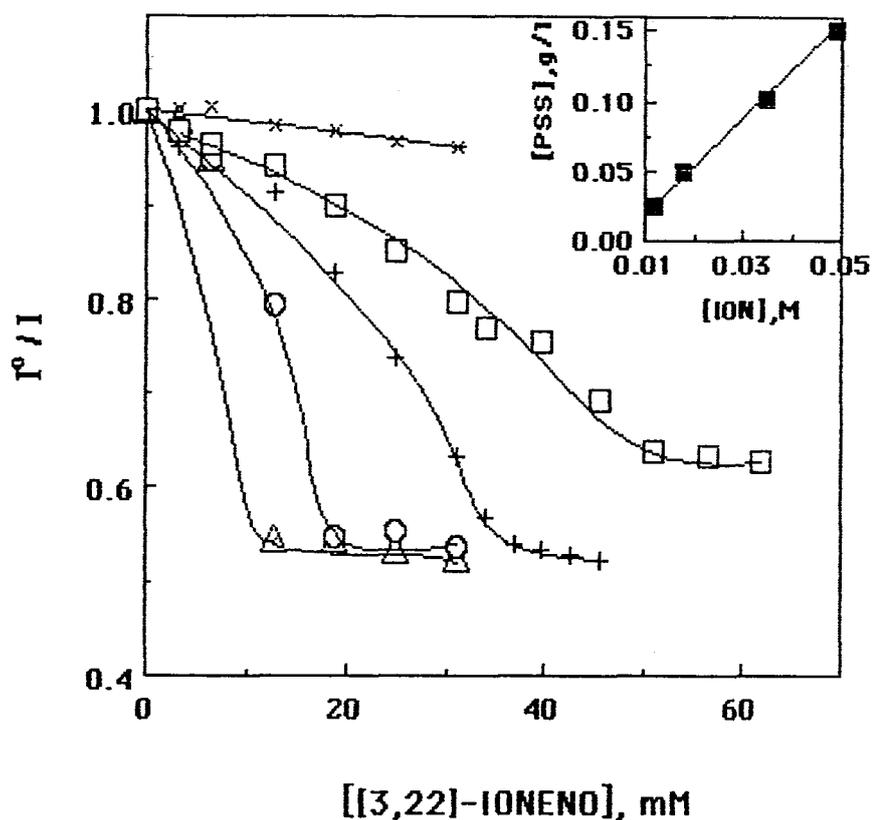


Fig.15- Dependência da intensidade de fluorescência da Rodamina B (5×10^{-7} M final - 580 nm de emissão) com a concentração de [3,22]-ioneno em água (x) e em soluções aquosas de PSS-30: (Δ ; 0,025 g/l); (O; 0,050 g/l) (+; 0,100 g/l) e (\square ; 0,150 g/l). Destaque: Relação entre as concentrações de PSS-30 e [3,22]-ioneno determinados no ponto de neutralização.

" I " a fluorescência na presença de ioneno. No gráfico I_0/I versus concentração de [3,22]-Ioneno observa-se um aumento significativo da fluorescência da rodamina B com a adição de ioneno a soluções aquosas de PSS-30 de diferentes concentrações. Um pequeno efeito (aumento de fluorescência) é observado na adição de [3,22]-Ioneno em água, devido provavelmente a repulsão eletrostática entre as cargas positivas da sonda e do ioneno. Com o aumento da concentração o [3,22]-Ioneno deve adquirir uma conformação mais compacta e portanto repelir mais fortemente a sonda catiônica. Em soluções aquosas de PSS-30 a intensidade (I) de fluorescência aumenta acentuadamente até o ponto de neutralização. Esta característica associada a linearidade observada (ver destaque **Figura 15**) entre o número de equivalentes de PSS e [3,22]-Ioneno, determinados no ponto de neutralização considerando-se a unidade monomérica dos polieletrólitos, evidencia a característica eletrostática da interação. Um comportamento similar é observado para a interação PSS-80/[3,22]-Ioneno (**Figura 16**). Aparentemente um aumento no peso molecular do PSS não provoca nenhum efeito eletrostático adicional na interação PSS/Ioneno.

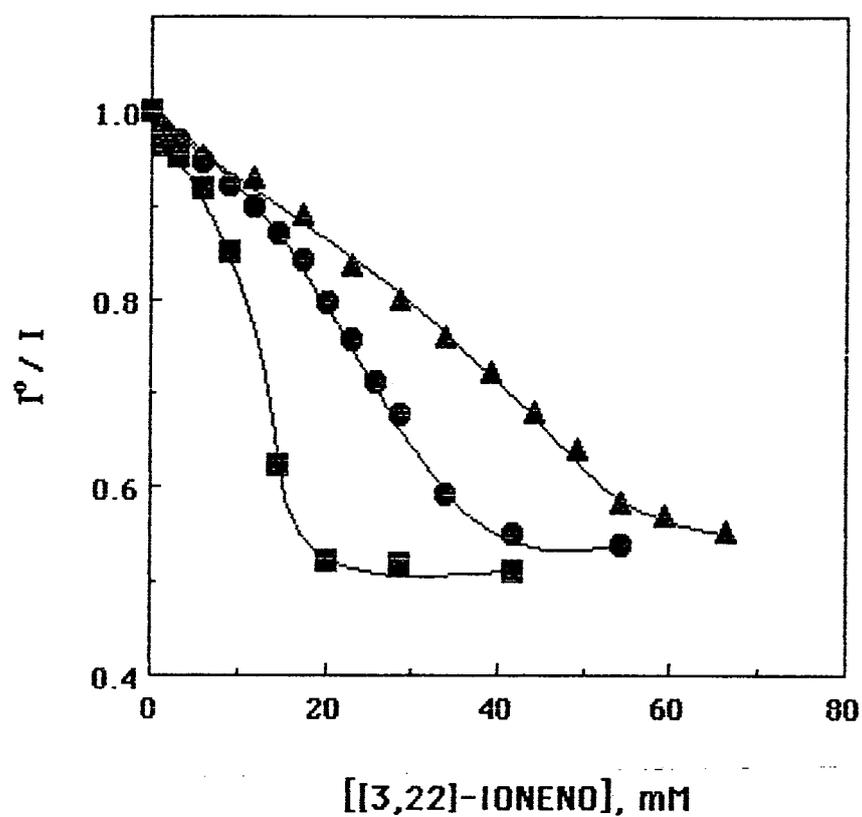


Fig.16- Dependência da intensidade de fluorescência da rodamina B na interação entre [3,22]-ioneno e PSS-80 de concentrações : 0,050 g/l (\blacksquare); 0,10 g/l (\bullet) e 0,15 g/l (\blacktriangle).

IV- CONCLUSÕES

Em função dos resultados obtidos, conclui-se:

1) Dados de condutividade mostram que na interação PSS/IONENO ocorrem dois processos distintos: primeiramente uma associação dos políons com aumento rápido de condutividade e posteriormente uma reorientação do complexo formado. A reorientação do complexo ocorre com um aumento de condutividade menos acentuado do que no processo de associação na interação PSS/[3,6]-IONENO, enquanto que na interação PSS/[3,22]-IONENO a reorientação do complexo ocorre com uma leve diminuição de condutividade.

2) O comportamento observado para a viscosidade reduzida demonstra que a formação do complexo PSS/IONENO deve ocorrer por um processo cooperativo (associativo) entre os políons. Para baixas concentrações de PSS-30 a viscosidade reduzida é elevada devido a repulsão eletrostática dos grupos carregados da cadeia principal que favorecem uma conformação estendida dos políons.

3) Estudos com azul de o-toluidina e rodamina B indicam a presença de efeitos de densidade de carga maiores nos complexos PSS/[n,22]-IONENO (n=3 e 5) do que no complexo PSS/[3,6]-IONENO.

4) A relação entre as bandas vibracionais III/I do espectro de fluorescência do pireno na formação do complexo PSS/[5,22]-IONENO, tipicamente mostra a presença de um microambiente de solubilização menos aquoso que em água e no complexo PSS/[3,6]-IONENO. Este comportamento indica que o complexo muda para uma conformação mais compacta, um efeito condizente com outros sistemas descritos na literatura.

V - BIBLIOGRAFIA

1. FUOSS, M. R. , *Polyelectrolytes* 125-134, 1951.
2. SATO, T. , RUCH, R. - *Stabilization of Colloidal Dispersions by Polymer Adsorption* Marcel Dekker, New York, 1980.
3. LONGLEY, K. - *Polymer Cationic Surfactant*. In: Jungermann, E. (Ed). *Cationic Surfactant*. New York, Marcel Dekker, 179-189, 1970.
4. KWEI, T. K., Macromolecules in Solution. In: BOVEY, F. A. e WINSLOW, F. H. (Ed). *Macromolecules - An Introduction to Polymer Science* New York, Academic Press, 273- 316, 1979.
5. MANNING, G. S. - Limiting Laws and Counterion Condensation in Polyelectrolyte Solutions. I-Colligative Properties. *J. Chem. Phys.* 51(3), 924- 933, 1969.
6. MANNING, G.S. - Limiting Laws and Counterion Condensation in Polyelectrolyte solutions. II- Self- Diffusion of the Small Ions. *J. Chem. Phys* , 51 (3), 934-938, 1969.
7. VAN LEEUWEN, H. P., CLEVEN, R. F. M. J. e VALENTA, P. - Conductometric Analysis of Polyelectrolytes in Solution. *Pure and Appl. Chem.*, 63 (9), 1251- 1268. 1991.

8. YAMANAKA, J., MATSUOKA, H., KITANO, H., HASEGAWA, M. e ISE, N. - Revisit to the intrinsic Viscosity-Molecular Weight Relationship of Ionic Polymers. 2. Viscosity Behavior of Salt-Free Aqueous Solutions Of Sodium Poli(styrene sulfonates). *J. Am. Chem. Soc.*, 112(2) , 587-592, 1990.
9. YAMANAKA, J., ARAIE, H., MATSUOKA, H., KITANO, H., ISE, N., YAMAGUCHI, T., SAEKI, S. e TSUBOKAWA, M. - Revisit to the Intrinsic Viscosity-Molecular Weight Relationship of Polymer.4.- Viscosity behavior of Etylene Glycol/Water. solution of Sodium Poly (Styrenesulfonate). *Macromolecules*, 24 (11), 3206-3208, 1991.
10. ABUIN, E. B. e SCAIANO, J. C. - Exploratory Study of the Effect of Polyelectrolyte-Surfactant Aggregates on Photochemical Behavior. *J. Am. Chem. Soc.* 106 (21), 6274-6283, 1984.
11. FUJII, M. - Ionic Dissociation of Ionene Polymers in Aqueous Solutions. *J. of Polymer Sci.*, 24, 39-44, 1986.
12. REMBAUM, A. - Polyelectrolyte Complexes. *J. Macromol. Sci. Chem.*, 3 (1), 87- 99, 1969.
13. SOLDI, V. - Correlação entre estrutura e propriedades catalíticas de polieletrólitos do tipo ioneno. *Tese de Doutaramento*, USP, São Paulo, 1987.

14. AYRES, A. B. - Estudo das propriedades de polieletrólitos do tipo [n,22]-ioneno em solução aquosa. Dissertação de Mestrado, UFSC. Florianópolis,
15. DARIO, J. B. - Propriedades físico-químicas de polieletrólitos do tipo [n,22]-ioneno modificados funcionalmente, Dissertação de Mestrado, UFSC, Florianópolis, 1992.
16. REMBAUM, A., BAUMGARTNER, W., EISENBERG, A. - Alifatic Ionenes. J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed., 6, 159-171, 1968.
17. YEN, S, P, C.; CASSON, D.; REMBAUM, A.- Polymerization of 3 dimethylamino-n-propyl chloride and formation of star-shaped and branched polyelectrolytes. Polym. Sci. Technol., 2, 291- 312, 1973.
18. NIEVES, V. E. R.; RIBALDO, E. J.; BAROUD, R.; QUINA, F. H., - Acceleration of the rate of alkaline ester hydrolysis by linear amphiphilic ionene. J. Sci. Polym. Lett. Ed. 20, 433 - 437, 1982.
19. SOLDI, V.; ERISMANN, N. M.; QUINA, F. H. - Micelle-mimetic ionene polyelectrolytes. J. Am. Chem. Soc., 110, 5137-5143, 1988.
20. KLEIN, J. W.; WARE, B. R. Direct observation of the transition to counterion condensation. J. Chem. Phys., 80(3), 1334 - 1339, 1984.
21. KNAPICK, E. G.; HIRSCH, J. A.; ANDER, P. Synthesis and viscosity studies of some novel ionene polymers. Macromolecules, 18(5), 1015-1021, 1985.

22. MCQUIGG, G.G., KAPLAN, J. I. e DUBIN, P. L. - Critical Conditions for the Binding of Polyelectrolytes to Small Oppositely Charged Micelles. *J. Phys. Chemistry*, 96 (4), 1973- 1978, 1992.
23. MUKHAYER, G. I. e DAVIS, S. S. - Interactions between Large Organic Ions of Opposite Charge. *J. of Coll. and Interface Sci.*, 53(2), 224-233, 1975.
24. DUBIN, P. L. e DTERI, R. - Association of Polielectrolytes with Oppositely Charged Mixed Micelles. *J. of Coll. and Interface Sci.*, 95 (2), 453-461, 1983.
25. GULYAYEVA, G. ZH., POLETAYEVA, O. A., KALACHEV, A. A., KASAIKIN, V. A. e ZEZIN, A. B. - Study of Water- Soluble Polyelectrolyte complexes Prepared Using Sodium Polyacrylate and [5,6]-lonene Bromide. *Vysikamol Saedin*, 18 (12), 2800-2805, 1976.
26. OHNO, H. e TSUCHIDA, E. - Fluorescence Study of the Formation of Polyelectrolyte Complexes in Aqueous Medium. *Makromolecules Chem. Rapid Commum. 1*, 585- 589, 1980.
27. KURUKAWA, Y. , SHIRAKAWA, N., TERADA, M. e YUI, N. - Formation the Polyelectrolyte Complex and Its Adsorption Properties. *J. Applied Polymer Sci.*, 25, 1645-1653, 1980.

28. OKUBO, T., HONGYO, K. e ENOKIDA, A. - Kinetics of Polyelectrolyte Complexation Studied by the Conductance Stopped-Flow Technique. *J. Chem. Faraday - Trans I*, 80, 2087-2098, 1984.
29. KALYANASUNDARAM, K.; THOMAS, J. K. - Environmental Effects on Vibronic Band Intensities in Pyrene Monomer Fluorescence and their Applications in Studies of Micellar Systems. *J. Am. Chem. Soc.*, 99(7), 2039-2044, 1977.
30. GEIGER, M.; TURRO, N. J. -Pyrene Fluorescence Lifetime as a Probe of Oxygen Penetration of Micelles. *Photochem. Photobiol.*, 22, 273-276, 1965.
31. CARROL, W. R. e EISENBERG, H. -Narrow Molecular Weight Distribution poly(Styrenesulfonic acid) I.Preparation, solution properties and fase separation. *J. Polymer Sci.*, Pt. A-24 (4), 599-610, 1966.
32. MANIATIS, T.; FRITSCHI, E. F. ; SAMBROOK, J. -Molecular Cloning - a laboratory manual cold spring harbor laboratory. USA, 1982.
33. TAKAHASHI, A., KABO, T.; NAGASAWA, M.- The Second Virial Coefficient of Polyelectrolytes. *J. Phys. Chem.*, 71(7), 2001-2010, 1967.
34. SCHALES, O.; SCHALES, S. S. - A Simple and Acurate Method for the Determination of Choride in Biological Fluids. *J. Biol. Chem.*, 140, 879-884, 1941.

35. TERAYAMA, H. - Method of Colloid Titration (A New Titration between Polymer Ions). *J. of Polymer Sci.* 8(2), 243-253, 1951.
36. WANG, L. W.; SHUSTER, W. W. -Polyelectrolyte Determination of Low Concentration. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 14(4), 312-314, 1975.
37. HORN, D.; HEUCK, C. - Charge Determination of Proteins with Polyelectrolytes Titration. *J. Biol. Chem.* 254(3), 1665-1670, 1983.
38. NDOU, T.; WANDRUZKA, R. V. - Quenching of Pyrene Fluorescence in Pre-micellar Solutions. *Analytical Letters*, 21(11), 2091-2105, 1988.