

UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS DEPARTAMENTO DE FÍSICA

ESTUDO DA INTERAÇÃO DO POLI(ÓXIDO DE ETILENO) COM OS SURFACTANTES SDS E SDBS

Kríscia Joabe Baião da Silva Alvaro Vianna N. de C. Teixeira (Orientador)

> Monografia apresentada ao Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa como parte das exigências para a Conclusão da Disciplina Monografia e Seminário (FIS497)

Viçosa – Minas Gerais – Brasil 2013

Minha gratidão ao Professor Alvaro, pela paciência, prestativa orientação e valiosas discussões. Aos funcionários е professores do DPF, pela prontidão em atender as minhas necessidades. Aos colegas de laboratório, Fernanda, Júlio, Jader, Samuel, Ubirajara pelas trocas de experiências. Aos meus amigos е familiares, pela amizade e afeto. Ao Ivo, pelo amor, confiança e apoio. Aos meus pais e ao meu irmão, pela incondicional dedicação, amor e suporte, pois sem vocês nada seria possível.

SUMÁRIO

RESUMO	1		
ABSTRACT	2		
INTRODUÇÃO	3		
CAPÍTULO I			
I. Revisão Literária	5		
1.1. Polímeros	5		
1.2. Surfactantes	6		
1.3. Interação polímero/surfactante	8		
Capítulo II	11		
II. Objetivos	11		
Capítulo III	12		
III. Materiais e Métodos	12		
3.1. Espalhamento de Luz	12		
3.1.1. Princípio de Funcionamento	12		
3.1.2. Função Correlação	12		
3.1.3. Raio Hidrodinâmico	13		
3.1.4. Equipamento	14		
3.2. Refratometria Diferencial	15		
3.2.1. Princípio de Funcionamento	15		
3.2.2. Equipamento	17		
3.3. Metodologia	17		
3.3.1. Espalhamento Estático de Luz	17		
3.3.2. Espalhamento Dinâmico de Luz	19		
3.3.3. Refratometria Diferencial	20		
Capítulo IV	21		
IV. Resultados e Discussões	21		
4.1. Caracterização da Concentração Micelar Crítica do SDS e SDBS	21		
4.1.1. Medida da CMC do SDS	21		
4.1.2. Medida da CMC do SDBS	22		
4.2. Interação entre PEO e Surfactante	23		
4.2.1. Interação entre PEO (35.000 g/mol) e SDS	24		
4.2.2. Interação entre PEO (35.000 g/mol) e SDBS	28		
4.2.3. Interação entre PEO (200.000 g/mol) e SDS	29		

Capít	ulo V	.34
V.	Conclusões	.34
Capít	ulo VI	.35
VI.	Referências Bibliográficas	.35

RESUMO

O polímero poli(óxido de etileno) - PEO, devido as suas vantagens e inúmeras aplicações em diversas áreas, é atualmente um dos polímeros mais estudado e conhecido nas últimas décadas. Sistemas polímeros-surfactantes são muito estudados em diversas áreas de pesquisa, sendo o sistema formado por PEO-SDS (dodecil sulfato de sódio) um dos mais estudado e a interação existente entre esses dois compostos bastante conhecida. Para caracterizar esse tipo de sistema é importante saber a CMC - concentração micelar crítica - dos surfactantes que serão estudados. A CMC é a concentração a partir da qual a adição de mais moléculas leva à formação espontânea de micelas. Outras duas concentrações importantes e que caracterizam sistemas polímero-surfactante é a CAC, concentração de agregação crítica, valor de concentração a partir do qual começa o processo de adsorção de surfactante nas cadeias do polímero e a C₂, concentração de saturação, a partir da qual não há mais adsorção de surfactante pelo polímero.

Estudamos a interação do PEO com SDS e SDBS (n-dodecil benzeno sulfonato de sódio) com as técnicas de Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS) e Refratometria Diferencial. Utilizando um sistema de bombas de seringa acoplado a esses equipamentos foi possível controlar a concentração do surfactante em ambas as técnicas titulando volumes controlados da solução dessas substâncias, caracterizando, assim, o sistema estudado com uma quantidade grande de valores de concentrações.

Nos sistemas de PEO interagindo com SDS identificamos a CAC e a C_2 para o PEO de massa molar 35.000 g/mol e para o PEO de massa molar 200.000 g/mol, os tamanhos medidos não reproduziram o comportamento esperado usando DLS, mas mudanças detectáveis foram observadas na Refratometria Diferencial. No sistema de PEO (35.000 g/mol) com o SDBS identificou-se o tamanho das cadeias assim como o CAC para ambas as técnicas e C_2 usando DLS. Observamos uma diminuição significativa em CAC usando o SDBS no lugar do SDS. Houve pouca influência no valor da C_2 .

ABSTRACT

Due to its advantages and numerous applications in various areas the polymer poly(ethylene oxide) - PEO is currently one of the most studied polymers and known for decades. Polymer-surfactant systems are widely studied in several research areas, specifically the system being formed by PEO-SDS (sodium dodecyl sulfate), one of the most studied the interaction between these two well-known compounds. To characterize this type of system is important to know the CMC - critical micelle concentration - of surfactants that will be studied. The CMC is the concentration from which the addition of more molecules leads to the spontaneous formation of micelles. Two other major concentrations and characterizing surfactant-polymer systems is the CAC - critical aggregation concentration, concentration value from which the adsorption of surfactant on the polymer chains starts to take place and C_2 - saturation concentration, from which it has no further adsorption of the polymer surfactant .

We studied the interaction of PEO with SDS and SDBS (n-sodium dodecyl benzene sulfonate) with Dynamic Light Scattering (DLS) and Differential Refractometry techniques. Using a system of syringe pumps connected to these devices we were able to control the concentration of surfactant in both techniques titrating controlled volumes of the solution of these substances, thus characterizing the studied system with a large amount of concentration values .

We measured the CAC and C_2 of PEO of two different molar mass (35,000 g/mol and 200,000 g/mol). The behavior of the chain size did not reproduce exactly the expected one in a previous work but detectable changes were observed Differential in Refractometry. In the system of PEO (35,000 g/mol) with SDBS we identified the chains hydrodynamic radius and we also found CAC for both technical and C_2 using DLS. We observed a significant decrease in the CAC using SDBS in place of SDS. There was little influence on the value of C_2 .

INTRODUÇÃO

Um dos surfactantes mais estudados na literatura é o SDS. Sua estrutura é composta de uma cauda hidrofóbica, formada por cadeias de carbono, e uma cabeça hidrofílica, de carga negativa, por isso é conhecida como um composto anfifílico. Outro surfactante, que se diferencia do SDS por possuir um anel aromático em sua composição, é o SDBS. Para estudar esses compostos é necessário conhecer sua concentração micelar crítica, CMC, pois ela define a concentração característica na qual as moléculas se organizam, em solução aquosa, para formar micelas.

Uma das propostas desse trabalho é estudar sistemas formados pela interação de polímeros e surfactantes, os quais são amplamente estudados devido a inúmeras aplicações em várias áreas do conhecimento. O sistema formado por PEO e SDS tem sido muito estudado e a interação existente entre esses dois compostos é bastante conhecida^[1].

Neste trabalho foram utilizadas duas técnicas para caracterização de sistemas poliméricos e/ou surfactantes: Refratometria Diferencial e Espalhamento Estático e Dinâmico de Luz. Na técnica de Refratometria Diferencial, obtêm-se a diferença de índice de refração de uma amostra em relação a uma amostra de referência em função da concentração. Essa técnica foi utilizada para obter as concentrações de agregação crítica e de saturação de cada sistema de interação PEO/Surfactante.

Na técnica de Espalhamento Estático de Luz, ou SLS (*Static Light Scattering*) obtemos a intensidade espalhada *versus* concentração do surfactante. Com essa técnica medimos a CMC de cada surfactante usado no nosso estudo.

E na técnica de Espalhamento Dinâmico de Luz, ou DLS (*Dynamic Light Scattering*), a análise das flutuações da intensidade espalhada ao longo do tempo nos fornece dados sobre a dinâmica do sistema estudado, onde é possível obter o raio hidrodinâmico, que nos diz como as partículas formadas no sistema se difundem em solução aquosa. Realizamos medidas de Espalhamento Dinâmico de Luz para estudar a interação formada pelo polímero PEO com os surfactantes SDS e SDBS em solução aquosa, mudando características do PEO, visando caracterizar a formação das estruturas presentes nessas soluções resultantes da interação polímero-surfactante. A interação entre PEO e SDBS ainda não foi estudada na

literatura, o que torna nossos resultados preliminares importantes para estudos posteriores e relacionados ao mesmo.

O trabalho está organizado em capítulos. No Capítulo I é apresentada uma revisão literária sobre polímeros, surfactantes e a interação entre os mesmos. O Capítulo II trata de forma sucinta os objetivos do trabalho. O Capítulo III descreve sobre as técnicas utilizadas e a metodologia aplicada. No Capítulo IV mostramos os resultados alcançados e discutimos sobre eles. O Capítulo V são as conclusões sobre esse trabalho e o Capítulo VI finaliza com as referências bibliográficas.

CAPÍTULO I

I. Revisão Literária

1.1. Polímeros

Na década de 20, o químico alemão Hermann Staudinger, propôs a existência de moléculas formadas por 10.000 ou mais átomos, o que foi contra a ideia de muitos estudiosos que duvidavam da existência de moléculas com massa molar maior que poucos milhares. Staudinger ainda formulou uma estrutura polimérica para a borracha, baseando-se na repetição de unidades de isopreno (considerados monômeros). Pela sua contribuição para a Química, ganhou o prêmio Nobel em 1953^[2].

Macromoléculas poliméricas têm sido bastante estudadas na literatura e em diversos livros. Nos últimos anos, cientistas têm investigado sobre as muitas propriedades físicas das soluções aquosas de poli(óxido de etileno), o PEO^[2], um polímero bastante estudado na literatura devido ao fato de ter aplicações diversas em inúmeras áreas do conhecimento, tais como, odontologia, biologia, indústrias farmacêutica e de materiais diversos^{[2],[3]}. Esse composto é não tóxico, incolor, inodoro, límpido e inerte para muitos agentes químicos. É o polímero solúvel em água mais comum e é miscível em água em todas as proporções à temperatura ambiente.

O polímero PEO (Figura 1.1) é um homopolímero (polímero constituído por um só tipo de monômero) não iônico de óxido de etileno, representado pela fórmula: $(OCH_2CH_2)_n$, em que *n* é o numero médio de grupos óxido de etileno.



Figura 1.1. – Fórmula estrutural do polímero poli (óxido de etileno).

1.2. Surfactantes

Surfactantes são moléculas que apresentam uma parte hidrofóbica e uma parte hidrofílica, em sua maioria. Possuem uma cabeça hidrofílica, no caso do dos surfactantes utilizados (SDS e SDBS), cabeça hidrofílica iônica e uma cauda hidrofóbica formada por carbonos, ou seja, são moléculas anfifílicas, como mostrada na Figura 1.2.



Figura 1.2 – Esquema ilustrativo de um surfactante.

Quando em solução-aquosa, surfactantes são capazes de se auto-organizar para diminuir sua energia livre de Gibbs. Muitas das propriedades dos surfactantes refletem essa organização, como observado na figura 1.3, que mostra o comportamento típico de soluções de surfactantes, evidenciando o fato de que ocorre uma variação acentuada das propriedades físico-químicas da solução em função do surfactante.



Concentração de surfactante

Figura 1.3 - Diagrama ilustrando a mudança brusca em propriedades das soluções de surfactante (extraído da referência^[4]).

A concentração em que elas se auto-organizam na forma de micelas, como mostrada na figura 1.4 é característica de cada surfactante e é chamada Concentração Micelar Crítica, ou CMC. Como ocorre uma mudança de comportamento a partir da CMC nas propriedades físicas e químicas destes compostos, aplicações práticas dos mesmos requerem uma determinação do valor da CMC, que pode ser medida por métodos como fluorescência, calorimetria, absorbância, espalhamento de luz, e outros^[3].



Figura 1.4 – Esquema ilustrativo de uma micela.

Surfactantes são estudados em muitas áreas de conhecimentos distintos^[6], são bastante utilizados na área industrial como detergentes, emulsificantes, agentes de dispersão e auxiliadores farmacêuticos.

Dois surfactantes, com diversos trabalhos encontrados na literatura devido às suas vastas aplicações, dentre elas algumas listadas acima, são o dodecil sulfato de sódio (SDS) e n-dodecil benzeno sulfonato de sódio (SDBS). Ambos são surfactantes aniônicos, ou seja, possui a cabeça hidrofílica negativa SO₄⁻. Porém o SDBS possui um anel aromático em sua composição. A fórmula química do SDS é $C_{12}H_{25}SO_4Na$ (Figura 1.5) e o mesmo possui massa molecular igual a M_{SDS} = 288,38 g/mol e CMC_{SDS} = 8,2 mM (2,3 mg/mL). O SDBS apresenta fórmula $C_{18}H_{29}SO_4Na$ (Figura 1.6), massa molecular M_{SDBS} = 348,8 g/mol e CMC_{SDBS} = 1,6 mM (0,6 mg/mL). As concentrações micelares críticas podem variar conforme a técnica utilizada para sua determinação^[3].



Figura 1.5 – Fórmula química do dodecil sulfato de sódio (SDS).



Figura 1.6 - Fórmula química do n-Dodecil sulfonato de sódio (SDBS).

1.3. Interação polímero/surfactante

Atualmente, o que também é muito estudado são as misturas de polímeros e surfactantes, porque se têm encontrado diversas aplicações em muitas fórmulas de produtos industriais^[1].

Devido ao fato do PEO ter diversas aplicações em muitas áreas distintas, ser não tóxico e de baixo custo, soluções aquosas que o contém, bem como sistemas que envolvem sua interação com surfactante, atrai bastante interesse.

A priori, segundo alguns autores^{[7],[8]}, sabemos que em soluções de polímero/surfactante os surfactantes podem se adsorvidos junto das cadeias do polímero. Quando o polímero e o surfactante são colocados juntos em solução, em baixas concentrações do surfactante, moléculas individuais de surfactantes começam a ser adsorvidas ao longo do polímero, onde a concentração que se inicia esse processo determina a CAC. Para valores intermediários de concentrações, moléculas de surfactantes se agregam próximos à cadeia de macromoléculas poliméricas. Depois da saturação das moléculas do polímero, em que se caracteriza a concentração de saturação C_2 , a adição de mais surfactante promove a formação de micelas em água em equilíbrio com a associação polímero/surfactante.



Figura 1.7 – Estruturas formadas na mistura de PEO e surfactante (extraída da referência [1]).

Segundo nosso artigo de referência^[1], há um possível mecanismo para explicar as ligações entre o PEO e SDS de moderado peso molecular e em solução aquosa. Conforme a figura 1.7, inicialmente moléculas de surfactante e polímero estão isoladas e livres na solução, com o aumento da concentração do surfactante, o mesmo começa a ser adsorvido pelas cadeias do polímero, caracterizando a CAC, e causando uma diminuição considerável do tamanho desse complexo formado. Posteriormente, em concentrações mais altas, há uma reorganização desse complexo. Isso causa um leve aumento e depois a estabilização no tamanho a partir da C₂.

É esperado que sistemas polímeros/surfactante apresentem nitidamente as concentrações CAC e C₂ conforme a Figura 1.8^[1]. Essa figura mostra medidas de raio hidrodinâmico do PEO/SDS e Calorimetria Isotérmica de Titulação (ITC) de SDS/água e PEO/SDS com o aumento da concentração do SDS. O raio hidrodinâmico – quadrados brancos – nos fornece dados sobre o tamanho das cadeias PEO/SDS formadas. Para baixas concentrações do SDS, como não há interação PEO/SDS, o raio hidrodinâmico é independente da concentração do SDS. A partir da CAC essa interação começa a acontecer e causa uma diminuição do raio e, após a C₂, o raio aumenta um pouco e se estabiliza. A ITC analisa a variação da entalpia em função do SDS em água e do SDS em PEO. Essa técnica relaciona a energia das soluções variando a concentração de seus constituintes. Com essa técnica, para o sistema SDS em água – círculos brancos – a formação de micelas (CMC é aproximadamente 8 mM) reequilibra o sistema diminuindo a energia livre de Gibbs. Notamos na figura que a variação da entalpia volta a diminuir a partir da

CMC. As medidas de calorimetria para o sistema PEO/SDS nos mostra dois eventos acontecendo a partir dos quais é possível determinar as concentrações críticas, quando o comportamento da curva do PEO/SDS distingue da do sistema SDS em água. A CAC determina claramente a diminuição do tamanho do raio hidrodinâmico do sistema e a C_2 define a saturação das cadeias de PEO/Surfactante.



Figura 1.8 – Dependência do raio (nm) em relação às concentrações críticas CAC e C₂ usando DLS (extraída da referência [1]). Na mesma figura é mostrada a entalpia relacionada à interação SDS e PEO usando microcalorimetria.

Nossa motivação em realizar esse trabalho é avaliar o efeito do tamanho do polímero, utilizamos dois poli(óxido de etileno) com massas molares distintas (um com 35.000 g/mol e outro com 200.000 g/mol), e a qualidade do surfactante (SDS e SDBS) usado. Um dos sistemas é novo nesse tipo de caracterização proposta, PEO/SDBS. Possuímos familiaridade com a metodologia de caracterização de sistemas polímero-surfactante com as técnicas de Espalhamento de Luz e Refratometria Diferencial, e fomos capazes de automatizar tais técnicas usando bombas de seringa e economia de tempo e substâncias.

Capítulo II

II. Objetivos

A nossa proposta é caracterizar o sistema polímero/surfactante variando o tamanho do PEO - poli(óxido de etileno), e os surfactantes iônicos, SDS (dodecil sulfato de sódio) e SDBS (n-dodecil benzeno sulfonato de sódio), utilizando as técnicas de Espalhamento Dinâmico e Estático de Luz e Refratometria Diferencial.

Capítulo III

III. Materiais e Métodos

3.1. Espalhamento de Luz

3.1.1. Princípio de Funcionamento

Espalhamento de luz é uma técnica utilizada para caracterizar o movimento Browniano^[9] (aleatório) de partículas em suspensão ou polímeros em solução, e para obter uma distribuição de tamanho da amostra, onde o tamanho é dado pelo raio de Stokes ou raio hidrodinâmico das partículas em questão.

Quando uma fonte de radiação eletromagnética incide sobre uma certa partícula, ela espalha a radiação incidente em todas as direções, sendo que essa partícula espalhadora é menor ou da ordem do comprimento de onda da radiação incidente^[22].

3.1.2. Função Correlação

Flutuações dependentes do tempo da intensidade do espalhamento são percebidas quando usamos uma fonte de radiação incidente monocromática e coerente. Essas flutuações são resultado do movimento Browniano das partículas espalhadoras com dependência do tempo, ou seja, temos então uma informação dinâmica sobre o movimento aleatório das partículas.

Essa informação da dinânima das partículas é derivada de uma função correlação da intensidade espalhada pela amostra, dada por:

$$G^{(2)}(\tau) = \langle I(0), I(\tau) \rangle,$$
 Equação 3.1

onde, *I* é a intensidade, τ é o tempo.

Normalizando a equação(3.1) obtemos a função correlação da intensidade normalizada,

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{G^{(2)}(\tau)}{\langle I \rangle^2}$$
. Equação 3.2

Outra função muito utilizada é a função correlação do campo elétrico normalizada (Equação(3.3)),

$$g^{(1)}(\tau) = rac{G^{(1)}(\tau)}{\langle I
angle},$$
 Equação 3.3

que deriva da função correlação do campo elétrico (Equação(3.4)),

$$G^{(1)}(\tau) = \langle E(0), E^*(\tau) \rangle, \qquad \qquad \text{Equação 3.4}$$

onde, *E* é o campo elétrico espalhado e *E*^{*} o complexo conjugado do campo elétrico.

Como o espalhamento nos fornece a função correlação da intensidade normalizada, e precisamos da função correlação do campo elétrico normalizada para o cálculo do raio hidrodinâmico, usamos a Relação de Siegert,

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + \beta |g^{(1)}(\tau)|^2$$
, Equação 3.5

onde, β é uma constante que depende da geometria do detector ($0 < \beta \le 1$).

3.1.3. Raio Hidrodinâmico

O raio hidrodinâmico é medido levando em consideração que a amostra é monodispersa (uma coleção de objetos são chamados monodispersas, se tiverem o mesmo tamanho e forma ao discutir as partículas e, a mesma massa quando se discute polímeros.), e nesse caso a função correlação é uma exponencial simples.

Pode-se mostrar que a função de correlação para a intensidade de amostras monodispersas apresenta a forma^[10]:

$$G^{(2)}(\tau) = Ae^{-2\Gamma\tau} + B,$$
 Equação 3.6

onde Γ é τ^{-1} , τ sendo o tempo de decaimento característico e se relacionando com a estrutura da amostra através da relação,

$$\Gamma = Dq^2$$
, Equação 3.7

onde, D é o coeficiente de difusão da amostra e q é o módulo do vetor espalhamento dado (Equação 3.8). O módulo do vetor de espalhamento é dado pela equação,

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \operatorname{sen}\left(\frac{\theta}{2}\right),$$
 Equação 3.8

onde, *n* é o índice de refração da amostra, λ o comprimento de onda da radiação incidente e θ o ângulo de espalhamento. Finalmente, o raio hidrodinâmico é dado pela equação de Stokes-Einstein,

$$R_h = \frac{K_b T}{6\pi\eta D}.$$
 Equação 3.9

Com as seguintes variáveis: T é a temperatura, η a viscosidade e K_b a constante de Boltzmann.

3.1.4. Equipamento

O equipamento utilizado para medirmos o espalhamento dinâmico e estático de luz é da Brookhaven Co., composto de um laser de He-Ne da marca Melley-Griot (1), com comprimento de onda λ = 632,8 nm, um porta amostra sob um goniômetro (2), instrumento de posicionamento em forma circular ou semicircular graduada de 0° a 180°, um detector fotodiodo de avalanche (APD) (3) e um correlacionador TurboCorr de 522 canais, dispostos como mostra a Figura 3.1.



Figura 3.1 – Esquema do equipamento de Espalhamento. Os números indicam o laser (1), o porta amostra (2) e o detector (3).

3.2. Refratometria Diferencial

3.2.1. Princípio de Funcionamento

O Refratômetro Diferencial é um instrumento capaz de medir a diferença de índice de refração entre uma solução e o solvente como uma função da concentração de soluto. A taxa de variação do índice de refração com a concentração, $\Delta n/\Delta C$, é amplamente utilizado, por exemplo, para o cálculo da massa molar por espalhamento de luz. Basicamente medimos a diferença de voltagem (fotodiodos) que é gerada pela diferença do índice de refração entre a solução e o solvente, essa transformação é feita com base na Equação 3.11.

$$\Delta n = k \Delta V_g \tag{Equação 3.11}$$

onde Δn é a diferença do índice de refração entre solução e solvente, k é a constante de calibração e ΔV_g é a voltagem que é gerada nos fotodiodos pela diferença do índice de refração. A calibração é realizada com uma amostra com

valores de índice de refração conhecidos (solução aquosa de KCI) conforme o aumento da concentração da mesma, nos fornecendo a constante de calibração *k*. Na Figura 3.2, observa-se um esquema simplificado do interior de um refratômetro diferencial^[11].



Figura 3.2 – Esquema do interior do equipamento de Refratometria Diferencial.

Na entrada 1, injeta-se o solvente puro usado para preparar a solução que se deseja medir. Na entrada 2, injeta-se solução (soluto + solvente). Ambas preenchem cada um dos dois compartimentos de uma célula. Um laser incide nessa célula e é desviado com um ângulo que depende do índice de refração das duas soluções que preenchem os compartimentos da célula. A configuração óptica pode ser representada como mostra a figura 3.3, em que n_0 é o índice de refração do solvente (entrada 1), n_1 é o índice de refração da solução (entrada 2), o segmento de reta tracejado representa o laser incidente.



Figura 3.3 – Configuração óptica do equipamento de Refratometria Diferencial.

O laser desvia de um ângulo γ quando incide em soluções com índices de refração diferentes. O laser desviado forma um ângulo de α_1 no compartimento 1 e

de α_2 com o compartimento 2 em relação à normal ao plano da superfície que separa os dois meios, representada pela linha pontilhada. Após o desvio, o laser incide em um prisma, a radiação é espalhada e captada por dois fotodiodos.

3.2.2. Equipamento

O equipamento utilizado para medirmos a diferença de índice de refração é da Brookhaven Co., com comprimento de onda λ = 620,535 nm, células com volume total de 8µL e ângulo de divisão de 45^{o[11]}. As dimensões do equipamento são 160 x 175 x 340 mm (Figura 3.4).



Figura 3.4 – Refratômetro Diferencial.

3.3. Metodologia

3.3.1. Espalhamento Estático de Luz

Preparamos amostra do surfactante dodecil sulfato de sódio (SDS), do fabricante Sigma-Aldrich® com pureza de 99%, para medirmos a CMC do SDS. A concentração da solução foi de aproximadamente 12 vezes o valor da CMC, que é aproximadamente igual a 2,23 mg/mL. A solução foi preparada em massa/massa utilizando uma balança analítica e um agitador magnético. Primeiro pesamos a

quantidade de soluto (SDS) desejada e completamos com água deionizada, agitamos com o auxílio de um agitador magnético até atingir a homogeneidade da mesma. A concentração final da solução foi de 36,67 mg/mL.

O experimento foi realizado com o equipamento de espalhamento de luz acoplado a uma Bomba de Seringa da HARVARD Aparattus® PHD2000 (Figura 3.5).



Figura 3.5 – Montagem do equipamento do Espalhamento de Luz acoplado a Bomba de Seringa.

Uma amostra contendo somente água deionizada foi colocada no porta amostra do equipamento alguns minutos antes de iniciar as medidas para que entrasse em equilíbrio térmico (25°C), por aproximadamente 10 minutos, utilizando uma bomba de filtro e um filtro de Nylon de 0,2 µm, filtramos para garantir a pureza e homogeneidade da solução. O procedimento das medidas foi da seguinte forma; a cada acréscimo da solução concentrada do surfactante (100 µL), filtramos por cerca de 5 minutos, aguardamos estabilizar também cerca de 5 minutos (com a bomba de filtro desligada) e realizamos as medidas de intensidade de luz espalhada, ao obtermos os resultados repetíamos o processo acrescentando mais um pouco da solução.

Para realizar as medidas de CMC do SDBS, preparamos amostra do ndodecil benzeno sulfonato de sódio (SDBS), do fabricante Sigma-Aldrich® com pureza de 99%. A concentração da solução foi de aproximadamente 40 vezes o valor da CMC, que é aproximadamente igual a 0,6 mg/mL. A concentração final da solução de SDBS foi 44,98 mg/mL. Preparamos a solução em massa/volume, utilizamos um balão volumétrico de 50 mL, balança analítica e um agitador magnético. Primeiro, pesamos a quantidade de soluto desejada no balão, completamos com água deionizada e agitamos com o auxilio de um agitador magnético até a solução ficar homogênea.

Para esse experimento não fizemos uso da Bomba de Seringa acoplada ao equipamento de Espalhamento de Luz, as injeções foram manuais com o auxílio de uma pipeta automática, as medidas foram realizadas a cada acréscimo de 50 µL da solução concentrada do SDBS. O procedimento utilizado para as medidas foi análogo ao das medidas de CMC do SDS.

Os experimentos foram repetidos três vezes para ambos.

3.3.2. Espalhamento Dinâmico de Luz

Para realizar as medidas de interação entre o PEO e os surfactantes SDS e SDBS, fizemos uso de soluções-mãe. Preparamos, em massa/massa, soluções de PEO (1%_{m/m}), tanto do PEO (35.000 g/mol) quanto do PEO (200.000 g/mol), que foram diluídas para serem usadas nos experimentos conforme necessário. E soluções-mãe de SDS (0,1 M) e SDBS (40xCMC), as quais também foram diluídas conforme necessário para a realização dos experimentos.

Nesses experimentos também fizemos uso do acoplamento da Bomba de Seringa da HARVARD Aparattus® PHD2000 com o equipamento de espalhamento de luz (Figura 3.5). Titulamos soluções concentradas de surfactante com PEO em outra com apenas o PEO, em cada solução a concentração de PEO era a mesma, assim variamos/aumentamos somente a concentração do surfactante ao adicionar a solução concentrada de surfactante na solução no porta-amostra que continha somente PEO. Para cada concentração obtivemos a curva de correlação e medimos o raio hidrodinâmico da solução final. A técnica nos forneceu dados, conforme o aumento da concentração do surfactante, das curvas de correlação que evidenciaram o comportamento da interação do PEO com o respectivo surfactante. Com o auxílio de um sistema de bomba de seringa conseguimos controlar a concentração dos surfactantes e aumentar a faixa de valores de concentração do surfactante. Todos os experimentos foram repetidos 3 vezes.

3.3.3. Refratometria Diferencial

Para a técnica de Refratometria Diferencial foram diluídas soluções de PEO com surfactante, com concentração de 4xCMC, e solução contendo somente PEO, a partir das soluções-mãe de PEO $(1\%_{m/m})$, SDS (0,1M) e SDBS (40xCMC).

Com o auxílio de um sistema de bombas de seringa (Figura 3.6) as medidas foram automatizadas e, para cada concentração predefinida, foi medido o índice de refração. Com isso foi possível caracterizar o sistema com uma quantidade grande de valores de concentrações. Da mesma forma, todos os experimentos foram repetidos 3 vezes.



Figura 3.6 - Montagem para realização do experimento de Refratometria Diferencial.

Capítulo IV

IV. Resultados e Discussões

4.1. Caracterização da Concentração Micelar Crítica do SDS e SDBS

4.1.1. Medida da CMC do SDS

Foi levantada a curva de intensidade média de luz espalhada por concentração de SDS (Figura 4.1). O resultado mostrado é uma média de 3 medidas e o erro foi calculado com base no desvio padrão. Para estimar o valor da CMC medido, pela técnica de espalhamento, fizemos a interseção de duas retas que possuem inclinações bem distintas. O valor encontrado para a CMC do SDS foi (1,789 ± 0,006) mg/mL. Os erros desses resultados foram estimados a partir da escolha de diferentes regiões onde foram feitas as linearizações, ou seja, podemos determinar várias regiões onde as retas referentes às inclinações distintas pode ser interceder. Escolhemos as três melhores combinações e fizemos a média.

Notamos que a partir de uma determinada concentração a intensidade mudou seu comportamento bruscamente. Esta mudança na inclinação é devido ao fato de que a intensidade espalhada é proporcional à quantidade de moléculas na solução e também é proporcional ao raio das estruturas elevado a sexta potência (R^6). Então a baixas concentrações temos moléculas de surfactante isoladas, que tem o raio pequeno, na solução que espalham mais conforme essa quantidade de moléculas aumenta. Porém, após a formação de micelas, que são estruturas globulares, a intensidade é bem maior devido ao aumento do raio da estrutura como um todo. Por isso a reorganização das moléculas é detectável por essa técnica e mostra a formação micelas a partir de um determinado valor de concentração.



Figura 4.1 – Intensidade média espalhada por uma solução de SDS em água. A intensidade foi normalizada pelo valor da intensidade da água.

Nota-se pela Figura 4.1 que o comportamento da intensidade segue um comportamento linear até [SDS] \approx 3 mg/mL. Após esse valor observa-se um desvio da linearidade. A razão para esse desvio não é clara e pode estar relacionada com a formação de estruturas mais complexas de SDS, como micelas alongadas, ou ainda com efeitos de concentração que têm como consequência o aparecimento de termos de segunda ordem na expansão de virial usada na equação de intensidade estática^[16].

4.1.2. Medida da CMC do SDBS

Obtemos a curva de intensidade média de luz espalhada por concentração de SDBS (Figura 4.2). A análise dos dados é semelhante ao anterior.



Figura 4.2 – CMC do SDBS em mg/mL.

O valor encontrado para a CMC do SDS foi $(0,5 \pm 0,1)$ mg/mL. O procedimento para encontrar tal valor foi análogo ao adotado para a CMC do SDS.

Em ambas as técnicas os erros da medida podem ser associados à qualidade de água deionizada usada, uma vez que sabemos que soluções aquosas são muito susceptíveis à captação de contaminantes no ar. Contaminantes presentes nos surfactantes, mesmo que em pequena quantidade, pode também levar a barras de erro relativamente grandes. Mesmo com o cuidado de se filtrar todas as amostras esses contaminantes podem estar presentes. Controlar essa contaminação é um dos maiores desafios na preparação de amostras usadas em espalhamento de luz.

4.2. Interação entre PEO e Surfactante

Usamos as técnicas de Espalhamento Dinâmico de Luz e Refratometria Diferencial para estudar a interação de 3 tipos de sistemas polímero/surfactante, onde variamos o tamanho do PEO e o surfactante usados. Primeiro analisamos a interação entre PEO (35.000 g/mol)/SDS, depois a interação PEO (35.000 g/mol)/SDBS e por último a interação PEO(200.000 g/mol)/SDS. Para as consequentes análises e discussões dos nossos resultados usamos como referência um artigo^[1] sobre o sistema PEO (300.000 g/mol) com SDS, onde temos como valores esperados CAC = 4,0 mM e C₂ = 16,5 mM.

4.2.1. Interação entre PEO (35.000 g/mol) e SDS

Primeiramente, analisamos a interação do PEO (35.000 g/mol) na presença do surfactante SDS, em concentrações de 0 mM a 40 mM, com ambas as técnicas citadas, nas quais titulamos uma solução concentrada de SDS com PEO ($0,5\%_{m/m}$) em outra com apenas o PEO ($0,5\%_{m/m}$).

Na técnica de Espalhamento Dinâmico de Luz as medidas foram realizadas variando os acréscimos entre 50 μ L e 500 μ L da solução SDS com PEO (0,5%_{m/m}). Cada medida foi melhor ajustada por uma exponencial dupla. A figura 4.3 mostra uma dessas curvas ajustada.



Figura 4.4 - Curva de correlação da medida de DLS ajustada por uma soma de duas exponenciais.

Notamos uma variação das curvas ao longo das medidas que podemos conectar as concentrações críticas CAC e C₂ (Figura 4.4).



Figura 4.4 - Curvas de correlação das medidas de DLS – A cor rosa indica concentrações abaixo da CAC, a cor verde valores entre a CAC e a C₂, e a cor azul indica as curvas com concentração acima da C₂.

Observamos ainda duas populações de tamanhos distintos, da cadeia polimérica e de agregados do PEO, mesmo sem o SDS (Figura 4.5).



Figura 4.5 - Raio (nm) versus concentração do SDS (mM) - A Figura mostra as duas populações, onde a curva lilás são os agregados do sistema e a curva azul as cadeias de PEO+SDS. As setas brancas indicam os valores das CAC e C₂ esperados para PEO de 300.000 g/mol ^[1], e a seta preta é o valor da C₂ medido com a técnica de Refratometria Diferencial.

Identificamos a CAC do PEO/SDS, igual a $(4,1 \pm 0,2)$ mM, que é a concentração onde o raio das cadeias de PEO começa a diminuir. Esse valor de acordo com o valor encontrado na referência^[1] (4,0 mM). Porém a C₂, que é a concentração onde há a saturação de PEO no sistema e o raio deveria levemente aumentar e logo após estabilizar, não aparece em nossos resultados. Acreditamos que isso é devido à diferença de tamanho do PEO usado, uma vez que utilizamos um PEO com um pouco mais de 10% da massa molar do usado no nosso artigo de referência^[1].

Agregados aparecem devido à interação polímero-polímero, tais agregados não foram eliminados pela filtração realizada.

Com a técnica de Refratometria Diferencial medimos a variação do índice de refração de soluções aquosas de PEO (0,5%m/m) + SDS (4×CMC) comparado a uma referência PEO (0,5%m/m), com o auxílio de um sistema de bombas de seringa (Figura 3.6).

As medidas foram automatizadas e, para cada concentração predefinida, foi medido o índice de refração. As medidas de Refratometria Diferencial nos mostraram o valor da CAC do sistema, que ocorre quando temos uma mudança brusca no comportamento das medidas de índice de refração. Elas deixam de ser constantes, com observado em baixas concentrações do SDS, passando a apresentar um aumento conforme a concentração do SDS também aumenta. Esse valor encontrado está de acordo com a literatura^[1] (Figura 4.6). Com isso foi possível caracterizar o sistema com uma quantidade grande de valores de concentrações.



Figura 4.6 - Índice de refração versus concentração do SDS (mM) – As setas brancas indicam os valores das CAC e C₂ esperados para PEO de 300.000 g/mol^[1], e a seta preta é o valor da C₂ medido.

Concluímos, com base na Figura 4.6, que é possível identificar a CAC, igual a $(3,9 \pm 0,3)$ mM, e a C₂, igual a $(20,9 \pm 0,4)$ mM, do sistema estudado com a técnica de Refratometria Diferencial. Associamos a CAC ao ponto onde é observado uma mudança brusca do índice de refração, e C₂ no ponto a partir do qual a inclinação do gráfico $\Delta n \times [SDS]$ muda de valor.

4.2.2. Interação entre PEO (35.000 g/mol) e SDBS

De forma análoga ao primeiro sistema apresentado, analisamos o PEO (35.000 g/mol) na presença de outro surfactante, o SDBS, em concentrações de 0 mM a 20 mM e em ambas as técnicas.

No DLS, as curvas de correlação evidenciaram o comportamento da interação do PEO com o SDBS. Com o auxílio de um sistema de bombas de seringa conseguimos controlar a concentração dos surfactantes. Observamos somente uma população (Figura 4.7).



Figura 4.7 - Raio (nm) versus concentração do SDBS(mM) - A Figura mostra somente uma população. Setas pretas indicam os valores obtidos das CAC e C₂.

Novamente, com a técnica de Refratometria Diferencial medimos a variação do índice de refração de soluções aquosas de PEO $(0.5\%_{m/m})$ + SDBS $(4\times CMC)$ comparado a uma referência PEO $(0.5\%_{m/m})$, com o auxílio de um sistema de bombas de seringa (Figura 3.6). O resultado é mostrado na Figura 4.8.



Figura 4.8 - Índice de refração versus concentração do SDBS(mM). A linha horizontal tracejada indica o valor obtido da CAC do sistema estudado.

Concluímos que ambas as técnicas concordam com o valor para a CAC do sistema PEO/SDBS, sendo de $(0,8 \pm 0,2)$ mM. O mesmo não acontece com a C₂, igual a (15 ± 1) mM, pois somente os resultados de Espalhamento de Luz nos forneceu um valor para essa concentração, na técnica de Refratometria não alcançamos concentrações maiores que 8 mM. Até onde podemos dizer, não há dados na literatura sobre esses valores.

4.2.3. Interação entre PEO (200.000 g/mol) e SDS

A técnica de Espalhamento de Luz nos permitiu ainda analisar o comportamento do PEO (200.000 g/mol) na presença de SDS. Da mesma forma, titulamos uma solução concentrada de SDS com PEO (0,1%_{m/m}) em outra com apenas o PEO (0,1%_{m/m}) e obtivemos, para cada concentração, a curva de correlação e medimos o raio hidrodinâmico das cadeias de PEO/SDS da solução final. O fato de utilizamos agora o PEO mais diluído diz respeito ao fato de que o mesmo precisa estar em regime diluído para a realização do experimento. O regime

diluído é considerado quando a concentração é menor que a chamada concentração de interpenetração (ou concentração de *overlap*, *c**, ^[12]) na qual o volume ocupado por uma cadeia vezes o número de cadeias é igual ao volume do sistema. Para o PEO (35.000 g/mol) a concentração de 0,5%_{m/m} garante a condição de regime diluído. Para o PEO (200.000 g/mol), por ter possuir uma massa molar maior, a concentração onde as cadeias começam a se interpenetrar é menor.

Cada medida foi melhor ajustada por uma exponencial dupla (Figura 4.9), e notamos uma variação das curvas, mais suave em relação a interação do SDS com o PEO (35.000 g/mol), ao longo das medidas que podemos conectar as concentrações críticas CAC e C₂.



Figura 4.9 - Curvas de correlação das medidas de DLS – A cor cinza indica concentrações abaixo da CAC, a cor laranja valores entre a CAC e a C₂, e a cor azul indica as curvas com concentração acima da C₂.

As curvas de correlação mostraram o comportamento da interação entre o PEO e o SDS com o aumento da concentração. Com o auxílio de um sistema de bombas de seringa conseguimos controlar a concentração dos surfactantes em ambas as técnicas. Com isso foi possível caracterizar o sistema com uma quantidade grande de valores de concentrações. Observamos, no sistema, também duas populações (Figura 4.10).



Figura 4.10 - Raio (nm) versus concentração do SDS(mM) - A Figura mostra as duas populações, onde a curva lilás são os agregados do sistema e a curva azul as cadeias de PEO+SDS. As setas brancas indicam os valores das CAC e C₂ esperados para PEO de 300.000 g/mol [1].

A Figura 4.10 não reproduz o esperado para PEO 300.000 g/mol da referência^[1], uma vez que nenhuma concentração crítica é nítida. Ao contrário do artigo de referência, filtramos para não ter a população de raios maiores de 200 nm que associamos à presença de agregados. Esse é um resultado inesperado e passível de futuras investigações.

E com a técnica de Refratometria Diferencial medimos a variação do índice de refração de soluções aquosas de PEO (0,1%m/m) + SDS (4×CMC) comparado a uma referência PEO (0,1%m/m) (Figura 4.11), com o auxílio de um sistema de bombas de seringa (Figura 3.6).



Figura 4.11 - Índice de refração versus concentração do SDS(mM). As setas brancas indicam os valores das CAC e C₂ esperados para PEO de 300.000 g/mol^[1], e seta preta indica o valor medido para C₂.

Por outro lado, pode-se especular que a mudança de comportamento perceptível na Figura 4.11 indica as concentrações CAC, igual a $(3,9 \pm 0,4)$ mM, dentro do esperado e C₂, igual a $(18,1 \pm 0,3)$ mM, acima do esperado. O pico que aparece nessa Figura 4.10 em torno de 4 mM não é um artefato, pois foram observadas variações grandes de Δn nesse valor nas 3 repetições dessa medida.

Notamos, com base na Figura 4.11, assim como no primeiro sistema estudado que é possível identificar a CAC e a C_2 do sistema estudado com a técnica de Refratometria Diferencial, uma vez que nessas concentrações é notável uma mudança de comportamento do índice de refração dependente da concentração do SDS, ele começa a aumentar no valor de CAC e muda a inclinação no valor de C₂.

Podemos ainda calcular a variação padrão da energia livre no processo de adsorção da micela na cadeia polimérica para os dois surfactantes usados com base na equação 4.1,

$$\Delta G_{SDBS} - \Delta G_{SDS} = RT \ln\left(\frac{CAC}{CMC}\right).$$
 Equação 4.1

Os sistemas PEO/SDS e PEO/SDBS tem uma variação de energia livre, respectivamente, iguais a,

$$\Delta G_{SDS} = -1149$$
 J/mol. Equação 4.2
 $\Delta G_{SDBS} = -1387$ J/mol.

Esse resultado nos diz que a adsorção das moléculas de surfactante para a formação de micelas é um processo espontâneo. Medidas de calorimetria podem nos fornecer valores da variação de entalpia de modo a obtermos a variação da entropia para esses processos, permitindo uma análise termodinâmica mais objetiva e conclusiva.

Com isso é possível calcular a diferença na variação de energia livre no processo de adsorção da micela na cadeia polimérica referente à presença adicional do anel aromático:

$$\Delta G_{SDBS} - \Delta G_{SDS} = -238 \text{ J/mol.}$$
 Equação 4.3

Esse resultado mostra que a adsorção de moléculas de SDBS é termodinamicamente mais favorável que a adsorção de SDS e que a energia relativa à adsorção devido ao anel aromático é de cerca de 240 J/mol. A origem desse favorecimento ainda não é clara e é passível de estudos mais aprofundados.

Capítulo V

V. Conclusões

Concluímos que as metodologias aplicadas nesse estudo foi eficaz, pois para o sistema PEO/SDS foi possível obter os valores das concentrações CAC e C₂ usando as técnicas utilizadas, mas somente as CAC's estão de acordo com os valores encontrados na literatura. Para sistema PEO (35.000 g/mol) os valores encontrados foram CAC = $(3,9 \pm 0,1)$ mM e C₂ = $(20,9 \pm 0,4)$ mM, e para PEO (200.000 g/mol) os valores obtidos foram CAC = $(3,9 \pm 0,4)$ mM e C₂ = $(18,1 \pm 0,3)$ mM. Para o sistema PEO/SDBS, as duas técnicas utilizadas forneceram o mesmo valor para a CAC, igual a $(0,8 \pm 0,2)$ mM, e C₂ = (15 ± 1) mM. O sistema de bombas, quando usado, nos permitiu obter uma faixa de valores excepcionalmente grandes das concentrações para essas técnicas, aumentando a qualidade e confiabilidade das medidas.

Percebemos diferença quando mudamos o surfactante estudado, o sistema PEO/SDS apresentou duas populações e o sistema PEO/SDBS somente uma população. E ainda foi possível calcular com os dados obtidos a variação padrão da energia livre no processo de adsorção da micela na cadeia polimérica referente a adição do anel aromático (-238 J/mol). Em ambos os processos a adsorção das cadeias de surfactante são processos espontâneos. Também notamos diferença quando mudamos o tamanho do polímero, o PEO (35.000 g/mol) apresentou duas populações, sendo uma de agregados do próprio PEO e a outra de cadeias PEO/SDS, já o PEO (200.000 g/mol), apesar de também ter apresentado duas populações, uma era de cadeias PEO/SDS e outra desconhecida.

Capítulo VI

VI. Referências Bibliográficas

- [1] Dai, S., Chiu Tam, K.; Journal of Colloid and Interface Science, 292 (1); 79-85; 2005;
- [2] Reusch, W.; "Virtual Textbook of Organic Chemistry"; http://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/polymers.htm; 2013;
- [3] Burgaz, E.; Polymer, 52 (22); 5118-5126; 2011;
- [4] Pashley, R., Karaman, M.; "Applied Colloid and Surface Chemistry"; WILEY publications, Canberra, Australia; 2004;
- [5] Hua Tan, C., Jian Huang, Z., Guang Huang, X.; Analytical Biochemistry, 401 (1); 144-147; 2010;
- [6] Holmberg, K., B. Jonsson, Kronberg, B., Lindman, B.; "Surfactants and Polymers in Aqueous Solution"; John Wiley & Sons, England; 2003;
- [7] Lissi, E. A., Abuin, E.; Journal of Colloid and Interface Science, 105 (1); 1-6; 1985;
- [8] Barbosa, A., Boggione, I., Ferreira, G., Hespanhol da Silva M., Carvalho Teixeira, A., Mendes da Silva, L.H.; The Journal of Physical Chemistry B, 114 (37); 11967-11974; 2010;
- [9] Amit, D. J., Verin, Y.; "Statistical Physics", World Scientific Publishing Co. Pte. Ltda; Singapore, 1938;
- [10] Pecora, R.;"Dynamic Light Scattering", Plenum Press; New York, New York, USA; 1985.
- Brookhaven Instrument Corporation; "Instruction Manual for BI-DNCNW, Differential Refractometer Software: Static Mode, Measuring dn/dc"; Brookhaven Instrument Corporation; USA; 2006;
- [12] De Gennes, P.-G., "Scaling Concepts in Polymer Physics", Cornell University Press; Ithaca & London; 1979.
- [13] Gjerde, I., Nerdal W., Høiland H.; Journal of Colloid and Interface Science, 183 (1), 285–288; 1996;

- [14] Peron, N., Campbell, R. A., Nylander, T., Vareikis, A., Makuska, R., Gila´nyi,
 T., Meszaros; The Journal of Physical Chemistry B, 112 (25); 7410-7419;
 2008;
- [15] Lof, D., Matija Tomsic, M., Glatter, O., Fritz-Popovski, G., Schille n, K.; The Journal of Physical Chemistry B, 113 (16); 5478-486; 2009;
- [16] Lof, D., Niemiec, A., Schillen, K., Loh, W., Olofsson, G.; The Journal of Physical Chemistry B, 111 (21); 5911-5920; 2007;
- [17] Dai, S., Tam, K. C.; The Journal of Physical Chemistry B, 110 (42); 20794-20800; 2006;
- [18] Nichifor, M., Bastos, M., Lopes, S., Lopes, A.; The Journal of Physical Chemistry B, 112 (49); 15554-15561; 2008;
- [19] Thompson, M.S., Vadala L.P., Vadala M.L., Lin Y., Rifle, J.S.; Polymer, 49 (2); 345-373; 48; 2008;
- [20] Roteiro da Disciplina FIS 320 Laboratório de Física Moderna;
 "Espalhamento de Luz e Correlação de Fótons"; Departamento de Física, Universidade Federal de Viçosa; Viçosa, Minas Gerais, Brasil; 2010;
- [21] Young, R., Lovell, P.; "Introduction to polymers"; CRC Press; New York, USA; 49; 2011;
- [22] Tanford, C.; "Physical Chemistry of Macromolecules"; WILEY publications; New York, USA; 1961;
- [23] Wydro, P., Paluc, M.; Journal of Colloid and Interface Science, 286 (1); 387-391; 2005;
- [24] Dasgupta, B. R., Tee, S.Y., Crocker, J. C., Frisken, B. J., Weitz, D. A.; Physical Review E, 65 (051505); 2001;
- [25] Strobl, G. R.; "The physics of Polymers", Springer; New York, New York, USA; 1996;