

Estudio de complejos polielectrolito-surfactante en el sistema Eudragit E - SDS

Flavia Corsello; Pablo S. Anbinder; Pablo J. Peruzzo; Javier I. Amalvy*

INIFTA (CCT CONICET La Plata – UNLP). Diag. 113 y 64 (1900) La Plata, Argentina.
jamalvy@inifta.unlp.edu.ar

Introducción

En muchas aplicaciones industriales se utilizan espumas y emulsiones que deben mantenerse estables durante tiempos prolongados y los complejos polielectrolito-surfactante han demostrado ser útiles para alcanzar la estabilidad deseada [1-3].

Los complejos polielectrolito-surfactante exhiben características conformacionales, estructurales y dinámicas muy diferentes a la de los componentes puros [4, 5] y poseen una amplia gama de aplicaciones [6] y han sido objeto de varios estudios [6-12].

En este trabajo se plantea el estudio de complejos polielectrolito-surfactante, empleando un polimetacrilato catiónico y dodecilsulfato de sodio a diferentes pHs.

Parte Experimental

Materiales

Se empleó Eudragit® E 100 (Eu, copolímero catiónico basado en metacrilato de dimetilaminoetilo, metacrilato de butilo y metacrilato de metilo (2:1:1); 20,8 - 25,5 % p/p grupos dimetilaminoetilo, $M_w \sim 47.000$ g/mol) donado por Etilfarma (Argentina). Dodecil sulfato de sodio (SDS), HCl y KCl (Anedra, p.a.) se emplearon como fueron recibidos.

Formación de complejos Eu-SDS

A 50 ml de soluciones de Eu (470 mM) a pH 3 y pH 5 (con KCl para mantener la fuerza iónica constante), se agregaron en forma de titulación soluciones de SDS (10, 50 y 100 mM), registrando la conductividad (Consort-C381) y la absorbancia a 500 nm a 25 °C (Fluorat-02 PANORAMA).

Se prepararon soluciones mixtas individuales de manera tal de mantener la concentración de Eu constante, variando la relación másica $r = \text{SDS:Eu}$ de 0 a 5. Las soluciones se dejaron reposar durante 48 h antes de determinar la conductividad, absorbancia a 500 nm, tensión superficial (método de la gota pendiente, Ramé-Hart Mod500) y viscosidad relativa (viscosimetría capilar a 20°C, Ubbelohde-0B). Los sólidos precipitados fueron separados por filtración, lavados, secados y caracterizados mediante espectroscopia FTIR (KBr, Nicolet 380, 64 barridos).

Resultados y Discusión

La conductividad en ambos sistemas (pH 3 y 5) para las distintas concentraciones de SDS muestra dos cambios en la pendiente la concentración de SDS, en $r \sim 0,9$ y $2,3$.

Las soluciones son ligeramente turbias en el entorno de $r = 1$ (Figuras 1 y 2) y los cambios son menos pronunciados a pH 5.

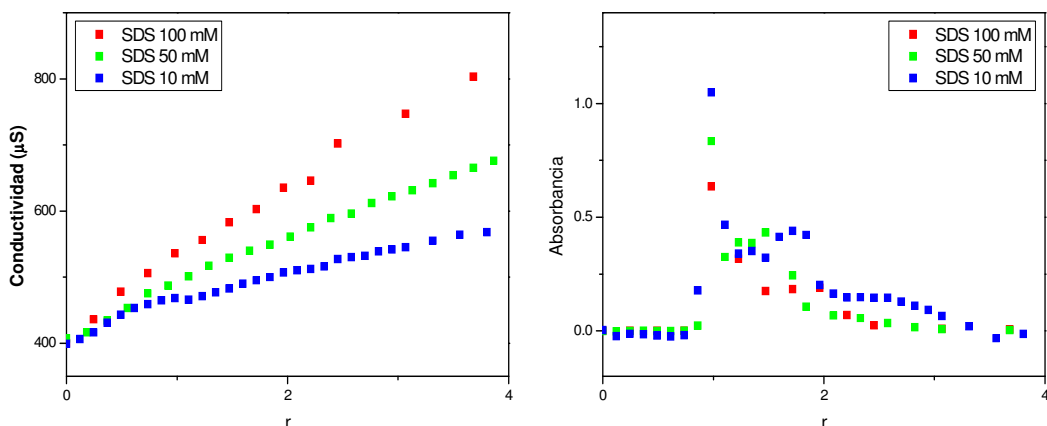


Figura 1. Conductividad y absorbancia a 500 nm de una solución de Eu (pH 3) en función de r .

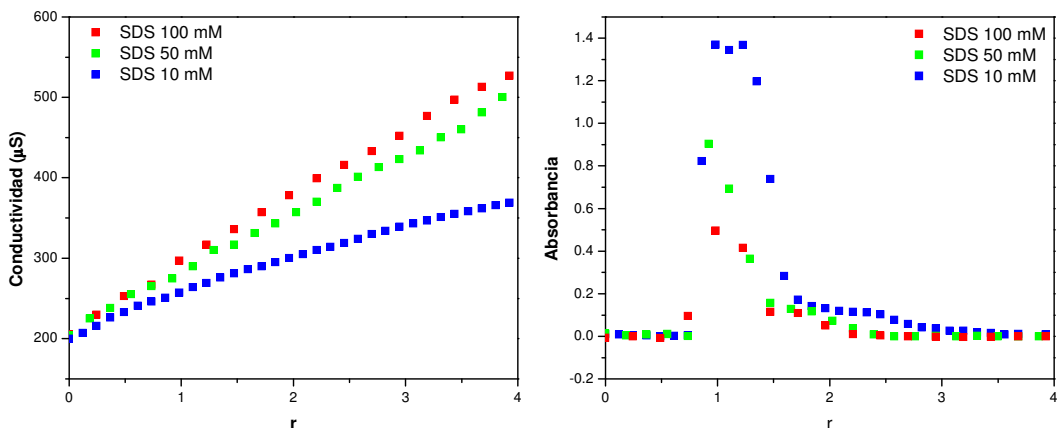


Figura 2. Conductividad y absorbancia a 500 nm de una solución de Eu (pH 5) en función de r .

A concentración de Eu constante (Figura 3) no existen diferencias significativas entre los comportamientos de estos sistemas a estos valores de pH. La formación del complejo se da a $r \sim 1,2$ y la variación de la absorbancia respecto a r es diferente sin mostrar el hombro a mayores concentraciones de SDS, lo que indica una diferencia con los resultados obtenidos de los experimentos de titulación, sugiriendo una competencia cinética y termodinámica en el proceso de formación de estos complejos. Es interesante destacar el aumento de viscosidad observado en los sistemas a un valor de r coincidente con la desaparición del complejo según datos de turbidimetría.

El primer cambio de pendiente es debido a la formación de agregados o micelas de SDS en el medio y el segundo, observado claramente en las medidas de turbidez, es típico de la formación de un sistema polímero/surfactante, donde las moléculas de SDS migran y se asocian a las cadenas del polímero.

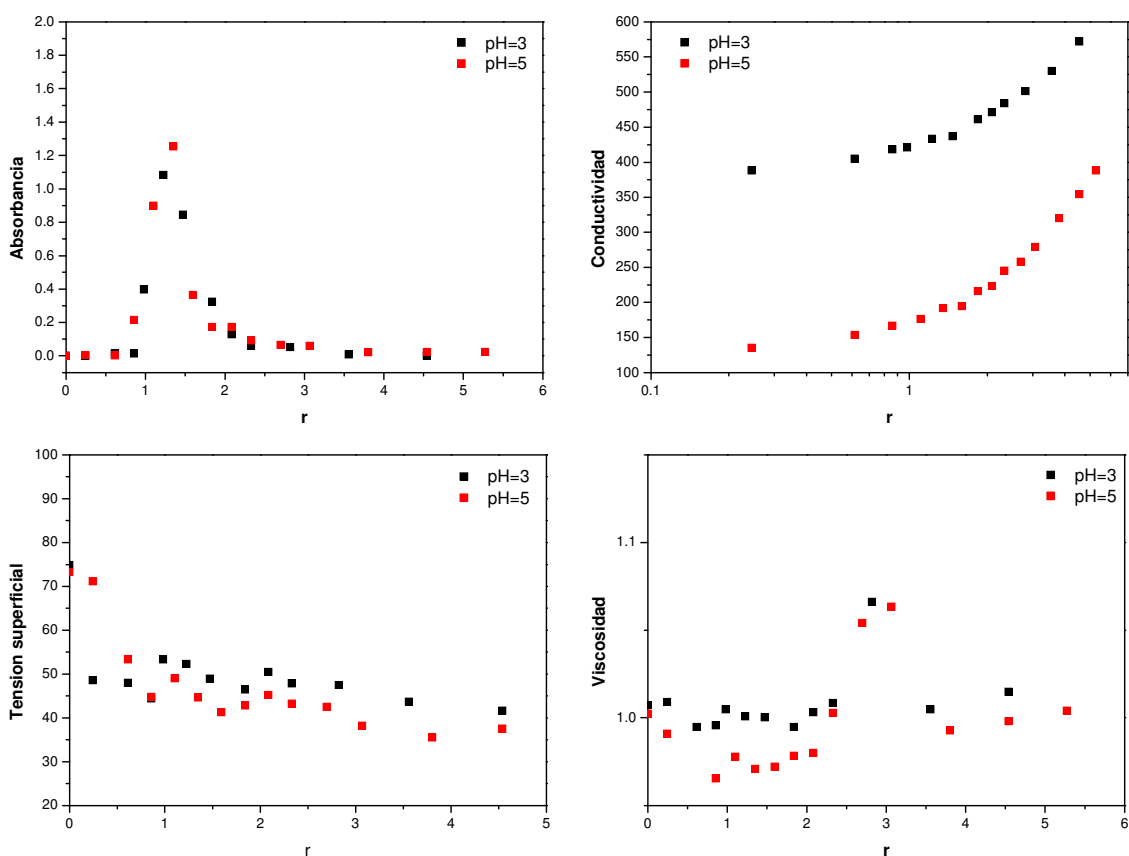


Figura 3. Efecto de la adición de una solución de SDS (10, 50 y 100 mM) sobre una solución de 470 ppm de EU (pH 3 y 5), sobre la absorbancia (500 nm), la conductividad, la tensión superficial y la viscosidad.

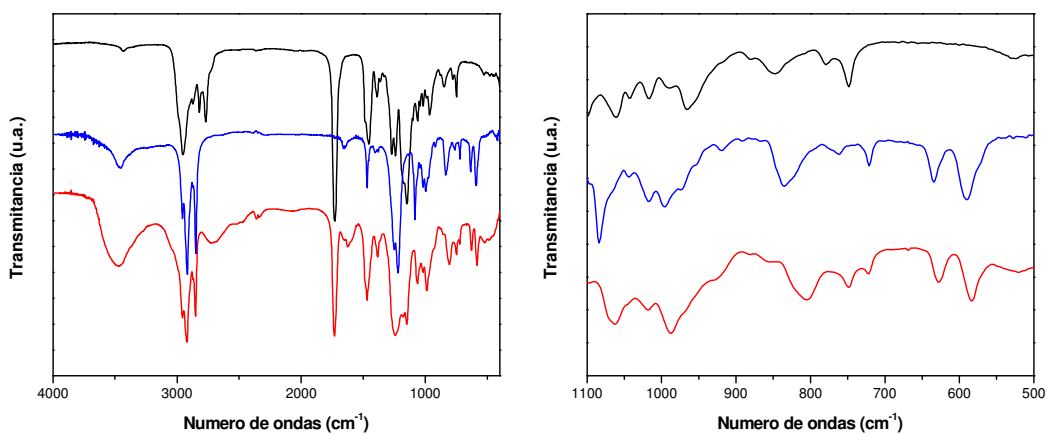


Figura 4. FTIR de Eu (azul), SDS (verde) y complejo SDS:Eu aislado a $r=1$ a pH 3 (rojo).

En el espectro FTIR se observan cambios en las bandas asociadas a los grupos metilenos del surfactante (2900 y 720 cm^{-1}), indicando interacción entre las colas hidrofóbicas del mismo, como consecuencia de la formación del complejo.

Conclusiones

Se estudió la formación del complejo en función del pH del medio para un polímero catiónico y SDS, y se caracterizó mediante FTIR.

Agradecimientos

A la ANPCyT (PICT 2011 – 0238) y a la CICPBA.

Referencias

1. Argillier J.F., Zeilinger S. Roche P. Enhancement of Aqueous Emulsion and Foam Stability with Oppositely Charged Surfactant/Polyelectrolyte Mixed Systems Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP, 64, 597-605, 2009.
2. Pinotti A., Bevilacqua A., Zaritzky N. Optimization of the Flocculation Stage in a Model System of a Food Emulsion Waste using Chitosan as Polyelectrolyte . JFood Eng 32, 69-81, 1997.
3. Desbrieres J., Bousquet C., Babak V. Surfactant-chitosan interactions and emulsion stabilization. Cellulose Chem. Technol. 44, 395-406, 2010.
4. Holmberg K., Jönsson B., Kronberg B., Lindman B. Surfactants and Polymers in Aqueous Solution. Copyright©2002 John Wiley & Sons, Ltd. ISBN: 0-471-49883-1
5. Khan M.Y., Samanta A., Ojha K., Mandal A. Interaction between aqueous solutions of polymer and surfactant and its effect on physicochemical properties. Asia-Pac. J. Chem. Eng. 3, 579–585, 2008.
6. Goddard ED. Polymer–surfactant interaction. Part II. Polymer and surfactant of opposite charge. Colloids Surf 1986;19:301–29.
7. Hayakawa K, Kwak JCT. Surfactant–polyelectrolyte interactions. 1. Binding of dodecyltrimethylammonium ions by sodium dextran sulfate and sodium poly(styrenesulfonate) in aqueous solution in the presence of sodium chloride. J Phys Chem 1982;86(16):3866–70.
8. Hayakawa K, Kwak JCT. Study of surfactant–polyelectrolyte interactions. 2. Effect of multivalent counterions on the binding of dodecyltrimethylammonium ions by sodium dextran sulfate and sodium poly(styrenesulfonate) in aqueous solution. J Phys Chem 1983;87(3):506–9.
9. Thünemann AF, Lochhaas KH. Surface and solid-state properties of a fluorinated polyelectrolyte–surfactant complex. Langmuir 1999;15(4):4867–74.
10. Ponomarenko EA, Waddon AJ, Tirell DA, MacKnight WJ. Structure and properties of stoichiometric complexes formed by sodium poly(alpha, L-glutamate) and oppositely charged surfactants. Langmuir 1996;12(9):2169–72.
11. A.F. Thünemann. Polyelectrolyte–surfactant complexes (synthesis, structure and materials aspects) Prog. Polym. Sci. 27 (2002) 1473–1572.
12. C. von Ferber and H. Löwen. Polyelectrolyte–surfactant complex: phases of self-assembled structures. Faraday Discuss., 128 (2005) 389-405.