

MARCOS ANTONIO VILLETTI

**PROPRIEDADES ESTÁTICAS E DINÂMICAS DOS POLÍMEROS NATURAIS
XANTANA, HIALURONATO DE SÓDIO E METILCELULOSE POR
ESPALHAMENTO DE LUZ E RAIOS-X A BAIXOS ÂNGULOS.**

**TESE SUBMETIDA AO CURSO DE PÓS GRADUAÇÃO
EM QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE
SANTA CATARINA PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE
DOUTOR EM CIÊNCIAS.**

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: FÍSICO-QUÍMICA

ORIENTADOR: PROF. Dr. VALDIR SOLDI

CO-ORIENTADOR: PROF. Dr. REDOUANE BORSALI

CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS


PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

FLORIANÓPOLIS, MARÇO DE 2001.

**PROPRIEDADES ESTÁTICAS E DINÂMICAS DOS POLÍMEROS NATURAIS
XANTANA, HIALURONATO DE SÓDIO E METILCELULOSE POR
ESPALHAMENTO DE LUZ E RAIO-X A BAIXOS ÂNGULOS**

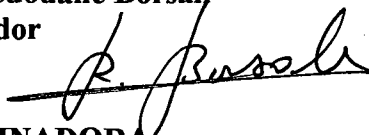
MARCOS ANTONIO VILLETI

**ESTA TESE FOI JULGADA E APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO
ORIENTADOR E MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA
PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR**

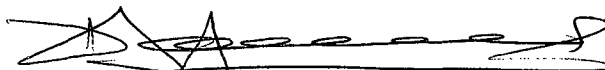


Prof. Dr. Valdir Soldi
Orientador e Coordenador do Curso
de Pós-Graduação em Química

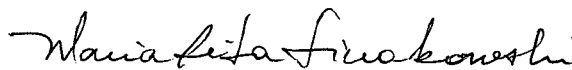
Prof. Dr. Redouane Borsali
Co-orientador



BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Dimitrios Samios



Prof. Dra. Maria Rita Sierakowski



Prof. Dr. João Cardoso de Lima



Prof. Dr. Norberto Sanches Gonçalves

Sumário

FIGURAS	III
TABELAS	VI
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	VII
ABSTRACT	XV
RESUMO	XVII
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 POLIELETRÓLITOS	3
1.1.1 Teoria da Expansão dos Polieletrólitos.....	5
1.1.2 Condensação de Contraíons.....	11
1.1.3 A Teoria do Volume Excluído.....	12
1.1.4 Comprimento de Persistência (L_T).....	14
1.1.5 Concentração Crítica de Recobrimento (C^*).....	15
1.1.6 A Teoria de Espalhamento de Luz.....	17
1.1.7 Interações Intermoleculares de Polieletrólitos.....	32
1.1.8 Interação Entre Polieletrólito e Surfactante de Carga Oposta.....	34
1.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	38
1.3 OBJETIVOS.....	42
1.3.1 Objetivos Gerais.....	42
1.3.2 Objetivos Específicos.....	42
2. METODOLOGIA	44
2.1 MATERIAIS.....	44
2.1.1 Xantana (XT).....	44
2.1.2 Hialuronato de Sódio (Na-Hy).....	45
2.1.3 Metilcelulose (MC).....	46
2.1.4 Método de Purificação dos Polieletrólitos.....	47
2.2 TÉCNICAS EMPREGADAS.....	48
2.3 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	53
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
3.1 EFEITO POLIELETROLÍTICO.....	59
3.1.1 SLS das Soluções de XT.....	59
3.1.1.1 Efeito da Concentração de XT.....	59
3.1.1.2 Efeito da Força Iônica do Meio: Adição de NaCl (Efeito Salino) ou $C_{10}TAB$	65
3.1.1.3 Efeito da Temperatura.....	68
3.1.2 SLS das Soluções de Na-Hy.....	69
3.1.3 SAXS das Soluções de XT e Na-Hy.....	70
3.1.3.1 SAXS Acoplada ao Cisalhamento das Soluções de XT e Na-Hy.....	71
3.1.3.2 Efeito da Concentração de XT.....	79
3.1.3.3 Efeito da Força Iônica do Meio: Adição de NaCl (Efeito Salino) ou $C_{10}TAB$	82
3.2 INTERAÇÃO ENTRE NA-HY E $C_{10}TAB$	90
3.2.1 SLS e DLS das Soluções de Na-Hy Abaixo da Região de Separação de Fase.....	91
3.2.2 DLS das Soluções de Na-Hy Acima da Região de Separação de Fase.....	103
3.2.3 DLS das Soluções de $C_{10}TAB$ Acima da <i>c.m.c.</i>	112
3.3 TRANSIÇÃO SOL-GEL DA METILCELULOSE.....	117
4. CONCLUSÃO	126
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	128

FIGURAS

Figura 1: Macro-íons esféricos em solução.....	7
Figura 2: Macro-íon cilíndrico em solução: (a) visão lateral e (b) visão de topo.	10
Figura 3: Vários regimes de concentração para soluções de polieletrólitos.	16
Figura 4: Geometria do experimento de espalhamento de luz e vetor de espalhamento.	18
Figura 5: Relação entre o vetor de espalhamento e o tamanho do objeto observável.	19
Figura 6: Padrões de espalhamento de luz para nucleação e crescimento.	29
Figura 7: Padrão de espalhamento de luz para decomposição espinodal.	31
Figura 8: Perfil da $g(r)$ em função da distância: (a) cristal perfeito (b) correlação do tipo líquido e (c) correlação de espaços vazios (d) gas ideal.	34
Figura 9: Logaritmo da c.m.c e da c.a.c do C_n TAB na presença de Na-Hy ($M_w=3,7 \times 10^6$) contra o número de átomos de carbono (n) na cadeia alquila do surfactante.	36
Figura 10: Comparação do diagrama de fases experimental para o sistema NaHy/ C_n TAB/ H_2O , onde $n=10$, 12 ou 14.	37
Figura 11: Estrutura da xantana.	45
Figura 12: Estrutura do ácido hialurônico.	46
Figura 13: Estrutura da Celulose (R=-H) ou da metilcelulose (R=- CH_3).	46
Figura 14: Equipamento de espalhamento de luz.	48
Figura 15 Célula de cisalhamento utilizada no experimento de SAXS. Visão lateral e de cima. (a) posição radial e (b) posição tangencial.	51
Figura 16: Diagrama esquemático: (a) equipamento de SALS resolvido no tempo e (b) célula de aquecimento de cobre.	52
Figura 17: $I(q)$ versus ângulo (θ) para a amostra de Xantana na $C_p=5 \cdot 10^{-2} g \cdot L^{-1}$ (●) e para o solvente (○).	55
Figura 18: $I(q)/KC$ versus q para as soluções de XT na ausência de sal a diferentes concentrações de polieletrólito.	60
Figura 19: Variação do $\log q_{max}$ em função do $\log C_p$. Comparação entre os dados experimentais (●) e predições teóricas para empacotamento (1) hexagonal (2) cilíndrico e (3) cúbico.	63
Figura 20: $I(q)/KC$ versus q para a solução de Xantana na $C_p=6,1 \times 10^{-2} g \cdot L^{-1}$, a diferentes concentrações de NaCl.	66
Figura 21: $I(q)/KC$ versus q para a solução de Xantana na $C_p=7,9 \times 10^{-2} g \cdot L^{-1}$, a diferentes concentrações de NaCl.	67
Figura 22: $I(q)/KC$ versus q para a solução de Xantana na $C_p=4,9 \times 10^{-2} g \cdot L^{-1}$, a diferentes concentrações de C_{10} TAB.	67
Figura 23: $I(q)/KC$ versus q para solução de Xantana na $C_p=3,8 \cdot 10^{-2} g \cdot L^{-1}$ a diferentes temperaturas.	69
Figura 24: $I(q)$ versus q (Å^{-1}) em repouso para as amostras dos polieletrólitos XT e Na-Hy na $C_p=15 g \cdot L^{-1}$, na ausência de sal.	71
Figura 25: $I(q)$ versus q para solução de Na-Hy na $C_p=15 g \cdot L^{-1}$, na geometria radial, submetida a diferentes velocidades de cisalhamento.	72
Figura 26: $I(q)$ versus q para solução de Na-Hy na $C_p=15 g \cdot L^{-1}$, na geometria radial, submetida a diferentes velocidades de cisalhamento.	73
Figura 27: $I(q)$ versus q para solução de Na-Hy na $C_p=15 g \cdot L^{-1}$, na geometria tangencial, submetida a diferentes velocidades de cisalhamento.	73
Figura 28: $I(q)$ versus q para solução de XT na $C_p=15 g \cdot L^{-1}$, na geometria radial, submetida a diferentes velocidades de cisalhamento.	75
Figura 29: $I(q)$ versus q para solução de XT na $C_p=15 g \cdot L^{-1}$, na geometria tangencial, submetida a diferentes velocidades de cisalhamento.	76
Figura 30: $I(q)$ versus q para solução de XT na $C_p=15 g \cdot L^{-1}$, na geometria tangencial, submetida a diferentes velocidades de cisalhamento.	76

Figura 31: Padrão de SAXS 2D obtido para a XT na $C_p=15 \text{ g L}^{-1}$, para a geometrias radial : (a) $\gamma=0\text{s}^{-1}$ (b) $\gamma=5\text{s}^{-1}$ (c) $\gamma=50\text{s}^{-1}$ (d) $\gamma=1600\text{s}^{-1}$ e para a geometria tangencial: (e) $\gamma=1600 \text{ s}^{-1}$	77
Figura 32: Variação da intensidade circunferencial integrada (I) na posição do pico como uma função do ângulo azimutal (ψ) para a solução de XT na $C_p=15 \text{ g L}^{-1}$, na ausência de sal, na geometrias radial a diferentes velocidades de cisalhamento.	78
Figura 33: $I(q)/C_p$ versus q para as soluções de XT, na ausência de sal, a diferentes concentrações de polieletrólito.	80
Figura 34: Variação do $\log q_{\max}$ em função do $\log C_p$ no domínio do q-SAXS e do q-SLS. Comparação entre os dados experimentais (●) e previsões teóricas para o empacotamento (1) hexagonal (2) cilíndrico e (3) cúbico.....	81
Figura 35: $I(q)$ versus q para a solução de XT na $C_p=15 \text{ g L}^{-1}$, a diferentes concentrações de NaCl.....	83
Figura 36: $I(q)$ versus q para a solução de XT na $C_p=15 \text{ g L}^{-1}$, a diferentes concentrações de $C_{10}\text{TAB}$	83
Figura 37: $KC/I(q)$ versus q^2 para o Na-Hy na $C_p=0,1 \text{ g L}^{-1}$ a diferentes concentrações de sal (C_s)	92
Figura 38: $KC/I(q)$ versus q^2 para o Na-Hy na $C_p=0,1 \text{ g L}^{-1}$ a diferentes concentrações de surfactante (C_t) ..	93
Figura 39: Variação de A_2 com a concentração de sal (●) e de surfactante (○)	94
Figura 40: Variação de R_g com a concentração de sal (●) e de surfactante (○).....	94
Figura 41: Variação de L_T com $C^{-1/2}$: (●) sal e (○) surfactante, para o Na-Hy na $C_p=0,1 \text{ g L}^{-1}$	96
Figura 42: Função de autocorrelação da intensidade espalhada $G^2(t)$ versus $t(\text{ms})$ para o sistema Na-Hy/ $C_{10}\text{TAB}$ na $C_p=0,5 \text{ g L}^{-1}$ e $C_t=20\text{mM}$ a diferentes ângulos	98
Figura 43: Amplitude versus raio hidrodinâmico (R_h) para o sistema Na-Hy/ $C_{10}\text{TAB}$ na $C_p=0,5 \text{ g L}^{-1}$ e $C_t=20\text{mM}$, medidas a 25°C e $\theta=80^\circ$, obtida pelo método CONTIN.	99
Figura 44: Frequência de relaxação versus q^2 para (●) primeiro (Γ_1) e (○) segundo modos (Γ_2) de relaxação medidos no sistema Na-Hy/ $C_{10}\text{TAB}$ com $C_p=0,5 \text{ g L}^{-1}$ e $C_t=20\text{mM}$	99
Figura 45: Raio hidrodinâmico (R_{hl}) versus concentração de surfactante (C_t) na $C_p=0,5 \text{ g L}^{-1}$	101
Figura 46: $G^2(t)$ versus $t(\text{ms})$ para o sistema Na-Hy/ $C_{10}\text{TAB}$ na $C_p=0,5 \text{ g L}^{-1}$ e $C_t=429\text{mM}$: (a) $C_s=0\text{mM}$ e (b) $C_s=200\text{mM}$. Medidas realizadas a diferentes ângulos.....	103
Figura 47: Amplitude versus raio hidrodinâmico para o sistema Na-Hy/ $C_{10}\text{TAB}$ na $C_p=0,5 \text{ g L}^{-1}$ e $C_t=429\text{mM}$: (a) $C_s=0\text{mM}$ e (b) $C_s=200\text{mM}$, medida realizada a 25°C e $\theta=90^\circ$, obtida pelo método CONTIN.	104
Figura 48: Frequência de relaxação (Γ) versus q^2 para o sistema Na-Hy/ $C_{10}\text{TAB}$ com $C_p=0,5 \text{ g L}^{-1}$ e $C_t=429\text{mM}$. Curva (a): (●) primeiro (Γ_1) e (○) segundo (Γ_2) modos de relaxação. Curva(b): (■) terceiro modo de relaxação (Γ_3):.....	104
Figura 49: Raio hidrodinâmico (R_{hl}) versus concentração de surfactante na $C_p=0,5 \text{ g L}^{-1}$: (●) $C_s=0\text{mM}$ e (○) $C_s=200\text{mM}$	106
Figura 50: $G^2(t)$ versus $t(\text{ms})$ para o sistema Na-Hy/ $C_{10}\text{TAB}$ na $C_p=0,5 \text{ g L}^{-1}$, $C_t=221\text{mM}$ e $C_s=100\text{mM}$. Medidas realizadas a diferentes ângulos.	109
Figura 51: Amplitude versus raio hidrodinâmico para o sistema Na-Hy/ $C_{10}\text{TAB}$ na $C_p=0,5 \text{ g L}^{-1}$, $C_t=221\text{mM}$ e $C_s=100\text{mM}$. Medida realizada a 25°C e $\theta=80^\circ$, obtida pelo método CONTIN.	109
Figura 52: Frequência de relaxação (Γ) versus q^2 para o sistema Na-Hy/ $C_{10}\text{TAB}$ com $C_p=0,5 \text{ g L}^{-1}$, $C_t=221\text{mM}$ e $C_s=100\text{mM}$: (a) para o (●) primeiro (Γ_1) e (○) segundo modos (Γ_2) de relaxação e (b) para o (■) terceiro modo de relaxação (Γ_3).	110
Figura 53: Raio hidrodinâmico (R_{hl}) versus concentração de sal na $C_p=0,5 \text{ g L}^{-1}$ e $C_t=221\text{mM}$	111
Figura 54: $G^2(t)$ versus $t(\text{ms})$ para o sistema $C_{10}\text{TAB}/\text{NaCl}$ na $C_t=363\text{mM}$ e $C_s=400\text{mM}$. Medidas realizadas a diferentes ângulos.....	113
Figura 55: Amplitude versus raio hidrodinâmico para o sistema $C_{10}\text{TAB}/\text{NaCl}$ na $C_t=363\text{mM}$ e $C_s=400\text{mM}$. Medida realizada a 25°C e $\theta=90^\circ$, obtida pelo método CONTIN.....	113
Figura 56: Frequência de relaxação (Γ) versus q^2 para o sistema $C_{10}\text{TAB}/\text{NaCl}$ com $C_t=363\text{mM}$ e $C_s=400\text{mM}$ para o único modo de relaxação observado.....	114
Figura 57: Coeficiente de difusão (●) e raio hidrodinâmico (□) versus concentração de sal na $C_t=363\text{mM}$. ..	115
Figura 58: Evolução no tempo do padrão de espalhamento para a solução de MC na $C_p=5 \text{ g L}^{-1}$ e 5% em peso de NaCl, na temperatura de 49°C	117
Figura 59: Evolução no tempo da intensidade de luz espalhada $I(q,t)$ versus q , para a amostra de MC na $C_p=5 \text{ g L}^{-1}$ e 5% em peso de NaCl, na temperatura de 49°C	119

Figura 60: Evolução no tempo da intensidade de luz espalhada $I(q,t)$ versus q , para a amostra de MC na $C_p=5$ $g L^{-1}$ e 5% em peso de NaCl, na temperatura de $51^\circ C$.	119
Figura 61: I_{max} versus $t(s)$ para diferentes temperaturas de gelificação da MC na $C_p=5 g L^{-1}$ e 5% em peso de NaCl	121
Figura 62: q_{max} versus $t(s)$ para diferentes temperaturas de gelificação da MC na $C_p=5 g L^{-1}$ e 5% em peso de NaCl	121
Figura 63: $I(q,t)$ versus $t(s)$ para MC na $C_p=5 g L^{-1}$ e 5% em peso de NaCl na $T=49^\circ C$, a definidos vetores de onda	122
Figura 64: $I(q,t)$ versus $t(s)$ para MC na $C_p=5 g L^{-1}$ e 5% em peso de NaCl na $T=51^\circ C$, a definidos vetores de onda	123
Figura 65: Velocidade de crescimento $R(q)/q^2$ versus q^2 , a diferentes temperaturas	123
Figura 66: Dependência do coeficiente de difusão (D) com a temperatura	124
Figura 67: Fator de estrutura dinâmico correlacionado, $S(q,t)$, versus vetor de onda reduzido, q/q_{max} , a diferentes tempos de gelificação na $T=49^\circ C$.	125

TABELAS

Tabela 1: Valores de R_g em termos das dimensões da partícula.....	24
Tabela 2. Procedimento experimental usado para medir a dependência de $I(q)/KC$ com q no chamado efeito polieletrólítico para a solução de XT na $C_p=5 \cdot 10^{-2} \text{ g L}^{-1}$	55
Tabela 3: Parâmetros físico-químicos das soluções de XT no regime diluído, na ausência de sal.....	86
Tabela 4: Parâmetros físico-químicos das soluções de XT no regime semi-diluído, na ausência de sal.....	86
Tabela 5: Parâmetros físico-químicos da solução de XT ($C_p=15 \text{ g L}^{-1}$) na presença de diferentes concentrações de sal (NaCl).	89
Tabela 6: Parâmetros físico-químicos da solução de XT ($C_p=15 \text{ g L}^{-1}$) na presença de diferentes concentrações de surfactante ($C_{10}\text{TAB}$).	89
Tabela 7: Raio hidrodinâmico para o sistema Na-Hy/ $C_{10}\text{TAB}$ na $C_p=0,5 \text{ g L}^{-1}$, abaixo da região de separação de fase.	100
Tabela 8: Raios hidrodinâmicos para o sistema Na-Hy na $C_p=0,5 \text{ g L}^{-1}$, acima da região de separação de fase: (a) $C_s=0\text{mM}$ e (b) $C_s=200\text{mM}$	105
Tabela 9: Raios hidrodinâmicos para o sistema Na-Hy/ $C_{10}\text{TAB}$ na $C_p=1 \text{ g L}^{-1}$, acima da região de separação de fase: (a) $C_s=0\text{mM}$ e (b) $C_s=200\text{mM}$	107
Tabela 10: Raios hidrodinâmicos para o sistema Na-HY/ $C_{10}\text{TAB}$ na $C_p=0,5 \text{ g L}^{-1}$ e $C_t=221\text{mM}$, em função da concentração do sal.	111

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

q vetor de onda

q_m vetor de onda na intensidade máxima do pico

d distância entre duas cadeias de polímeros

Λ comprimento de correlação

$g(r)$ função de correlação partícula-partícula ou de par

$P(q)$ fator de forma

$S(q)$ fator de estrutura

ξ densidade de carga

Q comprimento de Bjerrum

A distância entre dois grupos carregados na macromolécula

e carga do elétron

N_A número de avogrado

K constante de Boltzmann

k^{-1} comprimento de Debye

T temperatura

ϵ constante dielétrica do meio

C_p concentração de polímero

C_s concentração de sal

C_t concentração do surfactante

R raio da esfera

R_g raio de giro ou de giração

R_h raio hidrodinâmico

L comprimento de contorno

L_T' comprimento de persistência aparente

L_T comprimento de persistência

L_p comprimento de persistência intrínscico

L_e comprimento de persistência eletrostático

$I(q)$ intensidade de luz espalhada

I_{max} intensidade de luz espalhada no máximo do pico

n índice de refração do meio propagante

n_0 índice de refração do solvente

dn/dc incremento do índice de refração

R_0 razão de Rayleigh

M_w massa molecular média ponderal da macromolécula

A_2 segundo coeficiente virial

θ ângulo de espalhamento

λ comprimento de onda da radiação

r distância da amostra ao detector

C^* concentração crítica de recobrimento

γ velocidade de cisalhamento

m massa molar da unidade monomérica

M_L razão entre a massa molar da unidade monomérica pelo comprimento da unidade monomérica

h distância entre os finais de cadeia

χ parâmetro de interação Flory-Huggins

$G^{(2)}(t)$ função de autocorrelação homodina no tempo da intensidade de luz espalhada

$G^{(1)}(t)$ função de autocorrelação homodina no tempo do campo elétrico

τ tempo de relaxação

Γ frequência de relaxação

D coeficiente de difusão

η viscosidade

R(q) taxa de crescimento das flutuações de concentração

M mobilidade

f densidade de energia livre

π pressão osmótica

$(\partial\pi / \partial C)^{-1}$ compressibilidade osmótica

ψ ângulo azimutal

NG nucleação e crescimento

SD decomposição espinodal

LCST temperatura de solubilização crítica inferior

c.m.c. concentração micelar crítica

c.a.c. concentração de agregação crítica

c.e.c concentração de eletrólito crítica

DNA ácido desoxiribonucleico

XT xantana

Na-Hy hialuronato de sódio

MC metilcelulose

NaPSS poliestireno sulfonato de sódio

PA poliacrilato

SLS espalhamento de luz estático

DLS espalhamento de luz dinâmico

SALS espalhamento de luz a baixos ângulos

SANS espalhamento de neutrons a baixos ângulos

SAXS espalhamento de raio-x a baixos ângulos

Aos meus filhos,

Iuri e Janaína.

AGRADECIMENTOS

Ao prof. Valdir Soldi pela amizade, pela paciência e dedicação com que me acompanhou durante a tese. Pelo apoio incondicional em todos os momentos deste trabalho.

Ao prof. Redouane Borsali pela amizade estabelecida, por todo apoio e pela seriedade científica apresentado ao presente trabalho.

A minha família sempre presente.

Ao prof. Cyrille Rochas pelas discussões científicas, pela amizade e pela oportunidade de poder trabalhar em seu laboratório.

As pessoas que trabalharam comigo no CERMAV, Michel Paillet, Damien Livran, Allain Herot, Ewa Sadlik.

A amiga Marli Mirian de Souza Lima pela amizade e pelas muitas horas boas compartilhadas em Grenoble.

Aos amigos de Bélem do Pará Alex, Carlos, Ciane e Manoel Senna pelas divertidas confraternizações em Grenoble.

Ao prof. Alfredo Tiburcio pela amizade e apoio para realização deste trabalho.

A Élcio Schumacher e sua família pelo apoio e profunda amizade.

A Janaína Crespo, Marcelo e Marli Soldi pela amizade verdadeira e pela sinceridade.

Aos amigos (as) do laboratório de polímeros da UFSC e do laboratório de Instrumentação e Dinâmica Molecular (LIDIM) da UFRGS pela ajuda e acolhida.

À CAPES pela concessão da bolsa de estudo.

A Vanessa pela alegria, carinho, e paciência desde o nosso primeiro encontro.

À Grenoble e Floripa ambas com sua beleza natural, fonte de sonhos.

À DEUS por me dar força e inspiração para concluir mais esta etapa da minha vida.

Trabalhos Apresentados em Congressos.

1. VILLETTI, M. BORSALI, R. DIAT, O. SOLDI, V. FUKADA, K. Shear Reveals Polyelectrolyte Peak in Na-Hyaluronate Solutions: Small Angle X-Rays Scattering Experiments. **Frontiers in SAXS and SANS**. ESRF – Grenoble, França, 12-13 Fevereiro de 1999.
2. VILLETTI, M. BORSALI, R. DIAT, O. SOLDI, V. FUKADA, K. Shear Reveals Peak in Polyelectrolyte Solutions: Small Angle X-Rays Scattering Experiments. **XIth International Conference on Small-Angle Scattering- SAS 99**. Long Island, New York, USA, 17-20 Maio de 1999.
3. VILLETTI, M. BORSALI, R. EBERLING, T. PAILLET, M. DUFRESNE, A. CHANZY, H. DIAT, O. CAVAILLE. J.Y. SOLDI, V. FUKADA, K. Small Angle X-Rays Scattering Under Shear: Examples of Polyelectrolyte Solutions and Suspensions of Rod-Like Particles. **XIth International Conference on Small-Angle Scattering- SAS 99**. Long Island, New York, USA, 17-20 Maio de 1999.
4. VILLETTI, M. SADLIK, E. de SOUZA LIMA, M. M. BORSALI, R. SOLDI, V. Static Light Scattering and SAXS Studies of Xanthan Polyelectrolyte/Surfactant Systems. **Structure and Dynamic of Polymer and Colloid Systems**. Les Houches, França, 14 a 24 de Setembro de 1999.

Trabalho completo (proceeding) apresentado em congresso.

1. VILLETTI, M. CRESPO, J.S. SOLDI, V. FUKADA, K. BORSALI, R. Static and Dynamic Light Scattering of Polyelectrolyte/surfactant solutions: The Hyaluronate/C₁₀TAB System. **Third International Symposium on Natural Polymers and Composites**. São Pedro, São Paulo, Brasil, 14 a 17 de Maio de 2000.

Publicação:

1. VILLETTI, M. BORSALI, R. DIAT, O. SOLDI, V. FUKADA, K. SAXS From Polyelectrolyte Solutions under Shear: Xanthan and Na-Hyaluronate Examples. **Macromolecules**, 33, 9418, 2000.
2. VILLETTI, M. BORSALI, R. CRESPO, J.S. SOLDI, V. FUKADA, K. Static and Dynamic Light Scattering of Polyelectrolyte/Surfactant Solutions: The Hyaluronate/C₁₀TAB System. Submetido para **Macromolecules**.
3. VILLETTI, M. BORSALI, R. SOLDI V. ROCHAS, C. Kinetics of Spinodal Decomposition in MethylCellulose Solutions Studied by Time-Resolved Light Scattering Technique. Em preparação.
4. VILLETTI, M. SADLIK, E. de SOUZA LIMA, M. M. BORSALI, R. SOLDI, V. Static Light Scattering and SAXS Studies of Xanthan Polyelectrolyte/C₁₀TAB Systems. Em preparação.

Abstract

In this work the static and dynamic properties of the natural polymers xanthan (XT), sodium hyaluronate (Na-Hy) and metilcellulose (MC) were studied using light scattering and small angle x-ray thecniques. Some importants aspects of the polyelectrolyte solutions properties for XT and Na-Hy and sol-gel transition for neutral polymer (MC) involved important aspects related to the structure, interaction and dynamic, were discussed. For the polyelectrolyte solutions the influence of the polymer concentration, ionic strength (salt or surfactant), temperature and shear rate on the scattering properties were evaluated. For the sol-gel transition of the MC the phase separation mechanism, the dependence of the kinetic phase separation with the temperature and the salt effect on the gelification temperature were evaluated.

Static light scattering (SLS) and small angle x-ray scattering (SAXS) studies for the XT solutions showed a polyelectrolyte scattering peak. The q_{\max} value corresponding to the maximum peak intensity scalling to $C_p^{1/2}$ in the dilute/semidilute range, consistent with the hexagonal or cilindrical packing model. The experimental results are consistent with a short and local ordering due to the long-range Coulombic interaction, suggest a liquidlike correlation.

For the Na-Hy system no scattering peak was observed when SLS or SAXS techniques at zero shear rate was used. However, the system undergoes a typical and progressive change from isotropic to anisotropic phase, with the shear rate increased, giving origin of polyelectrolyte peak confirming the role of the electrostatic interactions on the

structural order. For the XT system, in addition to the so-called polyelectrolyte scattering peak, a second-order peak in the scattering profile is observed as consequence of the shear.

By light scattering measurement (static and dynamic) the interaction between the polyânion Na-Hy and the cationic surfactant decyltrimethylammonium bromide (C₁₀TAB) was evaluated. The analysis of the radius giration (R_g), apparent persistent length (L_T) and hydrodynamic radius (R_h) of the complex polymer/surfactant clearly showed the contraction of the polyelectrolyte with the C₁₀TAB concentration increased, below the phase separation range, due to the polyion neutralization and hydrophobic interaction. Above the phase separation range the complex Na-Hy/C₁₀TAB has aproximately the same size and the salt addition decreased the complex dimensions.

The phase separation mecanism observed for the MC, by time-resolved small angle light scattering (SALS) measurements, was the spinodal decomposition (SD). The salt addition strongly decreased the sol-gel transition temperature due to the salting-out process. The gelification occurred through the formation of the junction zones due to the hydrophobic interactions. The kinetics of phase separation was strongly dependent of the temperature. The initial growth rate of the structure factor was described according to the Cahn-Hilliard theory. The spinodal decompositon was characterized by a power-law growth of $q_{\max} \propto t^{-0,3}$ and $I_{\max} \propto t^{0,9}$ (refleting an increase in both domain size and concentration gradient). The dynamic structure factor $S(q,t)$ collapsed to a universal curve independent time and temperature, in the intermediate and late stage of the SD, according to the dynamic scalling hypothesis.

Resumo

Estudou-se neste trabalho as propriedades estáticas e dinâmicas dos polímeros naturais xantana (XT) , hialuronato de sódio (Na-Hy) e metilcelulose (MC) utilizando-se as técnicas de espalhamento de luz e raio-x a baixos ângulos. A discussão das propriedades das soluções dos polieletrólitos (XT e Na-Hy) e a transição sol-gel do polímero neutro (MC) envolveu importantes aspectos relacionadas com a estrutura, interações e dinâmica nestes polissacarídeos. Para as soluções dos polieletrólitos foram avaliados a influência da concentração do polímero, força iônica (adição de sal ou surfactante), temperatura e velocidade de cisalhamento sobre as propriedades de espalhamento. Na transição sol-gel da MC foram avaliados o mecanismo de separação de fases, a dependência da cinética de separação de fase com a temperatura e a influência da adição do eletrólito NaCl sobre a temperatura de gelificação.

Os estudos de espalhamento de luz estático (SLS) e raio-x a baixos ângulos (SAXS) das soluções de XT evidenciaram a existência do chamado pico do efeito polieletrólítico. O vetor de onda no máximo do pico, q_{max} , escala com $C_p^{1/2}$, no regime de concentração diluído/semidiluído, consistente com o modelo de empacotamento hexagonal ou cilíndrico das cadeias. Os resultados experimentais são consistentes com um ordenamento local de curto alcance devido as interações Coulombicas de longo alcance, sugerindo uma correlação do tipo líquido.

Para o Na-Hy não foi observado pico de espalhamento angular através das técnicas de SLS ou SAXS a velocidade de cisalhamento zero. Contudo, no domínio do

SAXS o pico do efeito polieletrólítico emerge quando a velocidade de cisalhamento aumenta, confirmando o papel das interações eletrostáticas sobre a ordem estrutural das soluções de Na-Hy. Para a XT foi observado além do pico do efeito polieletrólítico, um pico de segunda ordem no perfil de espalhamento devido ao cisalhamento das soluções. O sistema sofre uma típica e progressiva mudança de fase isotrópica para anisotrópica na posição radial, quando a velocidade de cisalhamento aumenta.

Medidas de espalhamento de luz estático (SLS) e dinâmico (DLS) permitiram avaliar a interação entre o poliânion Na-Hy e o surfactante catiônico brometo de deciltrimelamônio (C₁₀TAB). A análise do raio de giro (R_g), do comprimento de persistência aparente (L_T) e do raio hidrodinâmico (R_h) do complexo polímero/surfactante mostram claramente a contração do polieletrólito Na-Hy com o aumento da concentração do surfactante C₁₀TAB, abaixo da região de separação de fase, devido a neutralização da carga do políon e das interações hidrofóbicas. Acima da região de separação de fase o complexo Na-Hy/C₁₀TAB tem aproximadamente o mesmo tamanho e a adição de sal diminui as dimensões do complexo

O mecanismo de separação de fase observado para a MC, utilizando-se espalhamento de luz a baixos ângulos (SALS) resolvido no tempo, foi o de decomposição espinodal. A adição de sal diminui acentuadamente a temperatura de transição sol-gel devido ao processo *salting-out*. A gelificação ocorre através da formação de zonas de junção produzidas pelas interações hidrofóbicas. A cinética de separação é fortemente dependente da temperatura. A velocidade de crescimento inicial do fator de estrutura $S(q,t)$ pode ser descrito pela teoria linear de Cahn-Hilliard. A decomposição espinodal foi caracterizado por uma lei de potência do tipo $q_{\max} \propto t^{-0,3}$ e $I_{\max} \propto t^{0,9}$ (refletindo o

crescimento do tamanho dos domínios e do gradiente de concentração). O fator de estrutura dinâmico $S(\mathbf{q},t)$ colapsa numa curva universal independente do tempo e da temperatura, nos estágios intermediário e final da gelificação, seguindo a hipótese de escalonamento dinâmico.

1. INTRODUÇÃO

Do ponto de vista fundamental os biopolímeros com carga (polieletrólitos) ou neutros apresentam interações e dinâmica específica que controlam a maioria dos processos em seres vivos¹, sendo que estes ocorrem fora do equilíbrio termodinâmico. O estudo destas propriedades de caráter interdisciplinar, envolve aspectos físicos, químicos e biológicos, que conduzem a uma maior compreensão do papel destes polímeros naturais nos sistemas de origem. Este estudo está associado principalmente ao meio aquoso pois é neste ambiente que os biopolímeros desempenham seu papel *in vivo*.

Grande parte das aplicações dos polissacarídeos XT, Na-Hy e MC se baseiam no seu potencial de resposta às mudanças do meio em que se encontram dissolvidos. O conhecimento das alterações na estrutura, na conformação e no estado de associação (agregação e gelificação) das cadeias de polissacarídeo como resposta a variações de concentração de polímero, pH, força iônica (sal e surfactante), temperatura e ao acréscimo de proteínas às soluções têm elevado interesse científico e industrial. Um amplo estudo das propriedades físico-químicas dos polissacarídeos seja em solução ou formando géis é necessário para aplicação racional dos polímeros naturais na indústria de alimentos², farmacêutica³, de medicamentos⁴ e de novos materiais^{2,3}.

O estudo da termodinâmica de soluções poliméricas é uma área particularmente complexa e fascinante pois leva em consideração a contribuição das forças de solvatação, o balanço das contribuições hidrofóbicas e hidrofílicas e a presença de interações Coulombicas. Este trabalho visa, a investigação das propriedades relacionadas com a estrutura, interações e dinâmica nas soluções dos polissacarídeos XT, Na-Hy e MC utilizando-se as técnicas de espalhamento. Serão avaliados o aspectos relacionados com a

interação polímero-solvente, polímero-sufactante, polímero-polímero, assim como seu comportamento coletivo em solução e a formação de géis.

1.1 Polieletrólitos.

Polieletrólitos podem ser definidos como compostos supra ou macromoleculares com um grande número de grupos ionizáveis, que se dissociam em solução. Como consequência, em solução o sistema caracteriza-se pela presença de cargas distribuídas ao longo da cadeia da macromolécula, contra-íons e solvente. O contra-íon deve estar presente em quantidade equivalente ao políon devido a condição de eletro-neutralidade da solução e além disso estes podem estar solvatados pelas moléculas do solvente, sendo ainda capazes de migrar no meio aquoso que circunda a matriz polimérica. As propriedades que caracterizam os polieletrólitos resultam da repulsão entre os grupos iônicos do macro-íon (interações intra e intermoleculares) e da atração entre os macro e contra-íons, presentes na solução.

A grande maioria dos polieletrólitos são solúveis em soluções aquosas (alta constante dielétrica) devido à sua natureza eletrostática. Segundo seu caráter químico, um polieletrólito pode ser caracterizado como um polycation (por exemplo, quitosana) ou um poliânion (por exemplo, xantana (XT), hialuronato de sódio (Na-Hy), alginatos, k-carragena, gelana, welana), dependendo do tipo de ionização em solução aquosa. Polieletrólitos contendo simultaneamente grupos catiônicos e aniônicos, na mesma molécula, são chamados de polianfóteros (por exemplo as moléculas de proteínas, como as albuminas e as globulinas, e os ácidos ribonucleico (RNA) e desoxiribonucleico (DNA)).

Os polieletrólitos podem ser classificados em relação a sua origem (natural ou sintética), composição química da cadeia macromolecular (homopolímeros ou copolímeros), estrutura (linear ou ramificado), e ainda segundo a sua arquitetura⁵, conforme exemplos mostrados a seguir:

- a) polieletrólitos flexíveis: Na-Hy, poliestireno sulfonato de sódio (NaPSS), ácido polimetacrílico, poli(2-vinilpiridina), poli(L-lisina), ácido poli(L-aspartico),...etc.
- b) polieletrólitos semi-rígidos com rotação restrita (*wormlike*): XT, DNA, ...etc.
- c) polieletrólitos do tipo bastão rígido (*rodlike*): celulose microcristalina (*whiskers*), vírus do mosaico do fumo (TMV),...etc.
- d) polieletrólitos esféricos: partículas de látex, dendrímeros, micelas, colóides minerais,...etc.
- e) polieletrólitos globulares, com uma estrutura terciária pouco influenciada pela presença de cargas: proteínas.

Além da neutralidade obtida através da associação de macro e contra-ions, a eletro-neutralidade em polieletrólitos pode ser alcançada pela adição de eletrólitos, pela interação entre políon e surfactante de carga oposta (chamado complexo polímero/surfactante; ex: Na-Hy/brometo de deciltrimelamônio (C₁₀TAB)) e pela interação entre polieletrólitos de cargas opostas (chamado complexo polieletrólítico, poliânion/policátion; ex: gelatina/goma arábica). Dependendo de uma série de fatores, como pH, força iônica, solvente e temperatura, pode ocorrer separação de fase ou gelificação nos complexos polímero/surfactante ou polieletrólítico. Além das interações eletrostáticas (forças atrativas) contribuem para a formação do complexo as interações hidrofóbicas, hidrofílicas e as ligações de hidrogênio.

1.1.1 Teoria da Expansão dos Polieletrólitos.

A grande maioria das propriedades físico-químicas das soluções de polieletrólitos, como a viscosidade e o espalhamento de luz, podem ser explicadas em termos da expansão das dimensões do políon devido as interações eletrostáticas intramoleculares. Os modelos teóricos que tem sido usados para descrever a expansão do políon são o modelo esférico e o de cadeia.⁶ No modelo esférico, uma esfera equivalente contém a cadeia polimérica e descreve o potencial eletrostático no interior e fora dela. O potencial eletrostático pode ser usado para calcular a energia livre eletrostática, a qual pode ser combinada com a energia livre elástica para prever as mudanças nas dimensões da esfera com a variação da densidade de carga e da força iônica da solução. No modelo de cadeia, o políon se expande devido a repulsão mútua das cargas ao longo da cadeia e se comporta como um bastão rígido. Recentes modelos de cadeia descrevem a expansão do polieletrólito em termos do aumento do comprimento de persistência eletrostático (L_e), com o aumento da densidade de carga ou diminuição da força iônica da solução.

A expansão de um polieletrólito é controlado pelo balanço energético entre as interações eletrostáticas entre os segmentos carregados e a entropia conformacional da cadeia. O quadrado da distância média entre os finais de cadeia, $\langle h^2 \rangle$, pode ser calculado a partir da função distribuição de probabilidade $W(h)$:

$$\langle h^2 \rangle = \frac{\int_0^{\infty} h^2 \cdot W(h) \cdot dh}{\int_0^{\infty} W(h) \cdot dh} \quad (1)$$

$$W(h) = W_0(h) \cdot \exp\left[\frac{-G_{el}(h)}{KT}\right] \quad (2)$$

Onde $W_0(h)$ é a função distribuição na ausência de interações eletrostáticas assumindo uma cadeia do tipo enovelado (*random coil*), $G_{el}(h)$ é a energia livre eletrostática para um

poliion com uma distância h entre os finais de cadeia e KT é o termo de Boltzmann. A $G_{el}(h)$ é obtida integrando-se o potencial eletrostático ($\Psi(r)$) e assumindo uma distribuição de carga uniforme ao longo da superfície do poliion:

$$G_{el} = \frac{1}{2} \int_v \rho(r) \cdot \Psi(r) \cdot dv \quad (3)$$

Na equação 3 $\rho(r)$ á densidade local de carga do poliion e dv é o elemento de volume. A expansão de um polieletrólito é feita calculando-se G_{el} e substituindo-se nas equações 2 e 1, seguido do cálculo da distância mais provável entre os finais de cadeia h . Uma medida da expansão do poliion é dada pelo fator de expansão α (equação 4), onde h_0 corresponde ao

$$\alpha_h = \frac{h}{h_0} \quad (4)$$

valor da distância entre os finais de cadeia para uma cadeia do tipo enovelado.

Os dois modelos teóricos mais utilizados para descrever o potencial eletrostático dos polieletrólitos e sua relação com a conformação e a distribuição dos contra-íons e co-íons, são descritos a seguir.

A) Modelo Esférico

Este modelo é aplicado a polieletrólitos flexíveis, com conformação esférica. No modelo esférico o poliion está incluso numa membrana elástica e semipermeável que permite livremente o fluxo de solvente e eletrólitos através de sua superfície. O macro-íon ocupa na solução um volume esférico v de raio a sendo que a distância de separação média entre os centros de dois macroíons é denotada por $2R$, como mostrado na Figura 1.

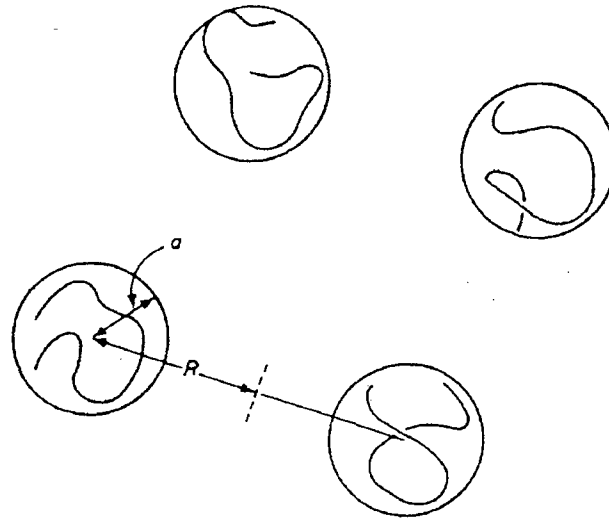


Figura 1: Macro-íons esféricos em solução.

Neste modelo supõem-se que as cargas fixas sobre o poliion distribuem-se uniformemente sobre a superfície da esfera. A equação geral que descreve o campo eletrostático ao redor do poliion é a de Poisson (Equação 5):

$$\nabla^2 \Psi(r) = \frac{-4\pi \cdot \rho(r)}{\epsilon} \quad (5)$$

Onde ∇ é o operador Laplaciano e ϵ a constante dielétrica.

Para um poliion em solução, a densidade de carga $\rho(\mathbf{r})$ depende da distribuição das cargas fixas sobre a macromolécula, dos contraíons e dos eletrólitos adicionados. A equação de Poisson pode ser reescrita em termos da concentração das cargas fixas do poliion, C_f , e da concentração dos íons na solução, C_s , resultando numa equação diferencial não linear de segunda ordem, chamada equação de Poisson-Boltzmann (Equação 6):

$$\nabla^2 \Psi(r) = \frac{KT.k^2}{e_0} \left[\sinh \frac{-e_0 \Psi(r)}{KT} - \frac{C_f}{2C_s} \right] \quad (6)$$

Onde e_0 é a carga do próton e k^{-1} é o chamado comprimento de Debye.

Uma solução analítica da equação de Poisson-Boltzmann foi obtida por Overbeek⁷, aplicando-se a aproximação de Debye-Huckel, ou seja o potencial eletrostático é pequeno quando comparado a energia térmica ($e_0 \Psi(r) \ll KT$), para as áreas internas e externas da esfera. Esta suposição se aplica somente para o limite de alta concentração de sal ou baixa densidade de carga. Lifson⁸ obteve uma solução menos restritiva da equação de Poisson-Boltzmann utilizando-se o método da perturbação e obteve as seguintes expressões para o potencial eletrostático:

a) para $r < a$:

$$\Psi(r) = \frac{KT}{e_0} \cdot \sinh^{-1} \frac{C_f}{2C_s} \left[1 - \frac{(1+k.a)}{1 + \frac{k}{\mu} \cdot \tanh \mu.a} \cdot \frac{1}{\cosh \mu.a} \cdot \frac{\sinh \mu.r}{\mu.r} \right] \quad (7)$$

b) para $r > a$:

$$\Psi(r) = \Psi(a) \cdot \frac{a}{r} \cdot e^{-k(r-a)} \quad (8)$$

onde $\mu^2 = k^2 [1 + (C_f/2C_s)^2]^{1/2}$.

O modelo esférico permite prever variações de conformação ou explicar a diminuição da atividade dos íons em um sistema polieletrólito/eletrólito por bloqueio no interior das esferas, contudo o potencial calculado teoricamente é muito maior que os valores obtidos experimentalmente por eletroforese ou titulação potenciométrica, predizendo uma excessiva expansão do políon⁹. O modelo esférico não é satisfatório principalmente por causa da suposição de uma contínua distribuição de cargas por toda

esfera, levando a um potencial eletrostático praticamente constante dentro da esfera e conseqüentemente uma uniforme distribuição dos íons no seu interior. Contudo o potencial eletrostático é elevado nas adjacências da cadeia levando a uma alta concentração local de íons próximo a cadeia do políon e o potencial eletrostático decai rapidamente para curtas distância e varia consideravelmente de um elemento de volume para outro¹⁰.

B) Modelo de Cadeia.

No modelo de cadeia os polieletrólitos em solução podem ser considerados similares a cadeias localmente rígidas adquirindo uma conformação próxima de um cilindro. Esta suposição só é estritamente verdadeira se as soluções do polieletrólito forem diluídas e na ausência de sal. Os primeiros modelos de cadeia para a descrição de um políon foram propostos por Alfrey¹¹ e Lifton-Katchalsky-Fuoss¹². Neste modelo, cada cadeia consiste de um rígido bastão cilíndrico de raio a e altura h , sendo que $h \gg a$, com uma contínua densidade de carga na superfície, posicionado no interior de um cilindro coaxial de mesma altura mas de raio R , o qual contém os contra-íons. Este modelo é representado na Figura 2.

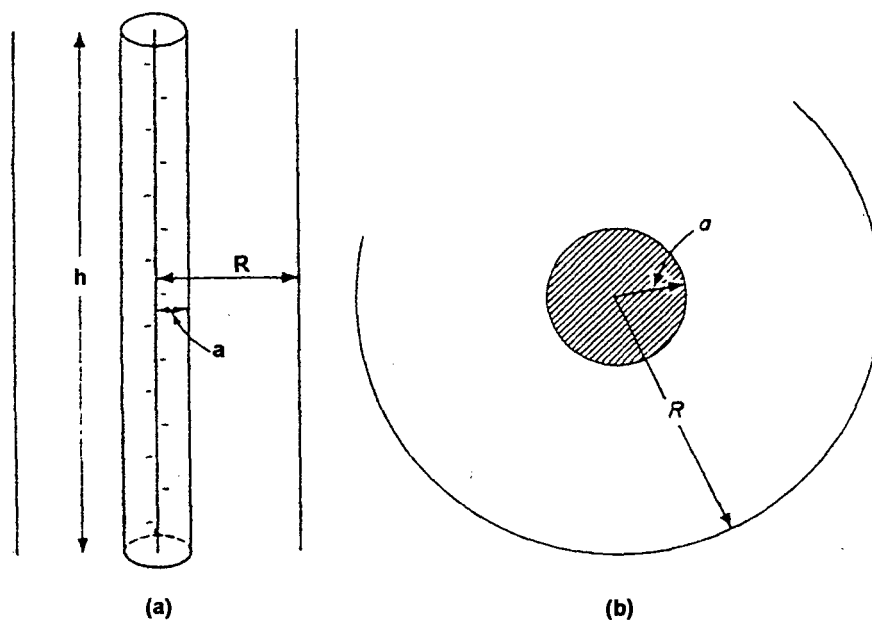


Figura 2: Macro-íon cilíndrico em solução: (a) visão lateral e (b) visão de topo.

Os cilindros carregados são alinhados paralelamente na solução numa célula igualmente espaçada de tamanho $2R$. O potencial eletrostático ao redor do bastão cilíndrico é descrito pela equação de Poisson-Boltzmann com as seguintes condições iniciais:

a) o potencial eletrostático na superfície do bastão cilíndrico é dado pela lei de Gauss (equação 9), onde σ é a densidade superficial de carga do bastão cilíndrico de raio a .

$$\left(\frac{d\Psi}{dr}\right)_{r=a} = \frac{-4\pi\sigma}{\varepsilon} \quad (9)$$

b) O potencial eletrostático na fronteira do cilindro externo é governado pela condição:

$$\left(\frac{d\Psi}{dr}\right)_{r=R} = 0 \quad (10)$$

A resolução da equação de Poisson-Boltzmann fornece o potencial eletrostático $\Psi(\mathbf{r})$ na solução a partir da superfície do políon (equação 11), onde β e A

$$\Psi(r) = \frac{KT}{e_0} \ln \left[\frac{2\lambda r^2}{\beta^2 (R^2 - a^2)} \cdot \text{senh}^{-1}(\beta \ln Ar) \right] \quad (11)$$

são constantes de integração que dependem das condições de contorno e λ é o parâmetro de carga linear que é utilizado para calcular a energia livre eletrostática G_{el} .

Esta solução analítica da equação de Poisson-Boltzmann é válida somente para soluções de polieletrólito do tipo bastão rígido, contendo somente o políon e o seus contra-íons. A adição de eletrólitos requer modificações no modelo de cadeia^{13,14} ou aplicações de técnicas numéricas para obtenção da solução¹⁵. Os modelos de cadeia, de Oosawa e Manning¹⁶ também se aplicam a soluções de polieletrólitos na ausência de sal e prevêm o fenômeno de condensação de contraíons.

1.1.2 Condensação de Contraíons.

Os políons podem adquirir uma alta densidade de carga quando dissolvidos em solução, assim o campo elétrico ao redor do políon pode afetar a distribuição de equilíbrio dos contra-íons. Oosawa¹⁷ e Manning¹⁸ utilizaram o modelo de dois estados para caracterizar a distribuição dos contra-íons, estes podem estar livres na solução ou associados na vizinhança do políon. Para um políon infinitamente longo o parâmetro densidade de carga (ξ) é definido como:

$$\xi = \frac{Q}{A} \quad (12)$$

Onde A é a distância entre dois grupos carregados e Q é o comprimento de Bjerrum. O significado físico do comprimento de Bjerrum está relacionado com a distância mínima entre as cargas sobre um políon que pode ser suportado pelo solvente.

$$Q = \frac{e^2}{\epsilon \cdot K T} \quad (13)$$

Na equação 13, e é a carga do elétron, ϵ é a constante dielétrica do meio. Na temperatura de 25°C, Q é igual 7,15Å

Se $\xi > 1$, ou seja $Q > A$, um grande número de contraíons pode condensar sobre a superfície do políon reduzindo a densidade de carga até $\xi = 1$. Nesta condição o espaçamento mínimo entre carga é igual ao comprimento de Bjerrum ($Q = A$). A fração de contraíons condensado depende da geometria do macroíon.

1.1.3 A Teoria do Volume Excluído.

Na teoria do volume excluído, Odijk¹⁹ propõem a existência de uma esfera impenetrável ao redor do políon (do tipo *wormlike*) de raio R igual a $2k^{-1}$, onde k^{-1} é o comprimento de Debye (espessura da dupla camada elétrica). Neste modelo existe um volume excluído eletrostático ao longo de uma distância da ordem do comprimento de persistência (L_T). O valor de k^{-1} é derivado da força iônica da solução e é calculado a partir da expressão de k^2 (equação 14), onde C_p é a concentração total de contraíons, igual a

$$k^2 = 4\pi \cdot Q \cdot \left(\frac{C_p}{\xi} + 2C_s \right) \cdot N_A \quad (14)$$

concentração monomolar (monomol) quando existe uma carga por unidade repetitiva, C_s é a concentração de sal adicionado e N_A é o número de Avogrado.

A repulsão eletrostática entre as cadeias iônicas (repulsão intermolecular) origina uma estrutura localmente ordenada da solução, com uma distância d entre os macro-íons. Assumindo um empacotamento (arranjo) cilíndrico das cadeias dos políons em solução⁵⁷ (modelo de Katchalsky), o ordenamento ocorre para uma dada razão d/k^{-1} , ou seja:

a) para um polieletrólito com $\xi > 1$, na ausência de sal:

$$\frac{d}{k^{-1}} = 4 \quad (15)$$

indicando que qualquer que seja a concentração de polímero, na ausência de sal, existe uma ordem eletrostática quando a razão entre a distância intercadeia (d) e o comprimento de Debye (k^{-1}) for constante. Na presença de um excesso de sal, a repulsão eletrostática, o ordenamento em solução e a rigidez do polieletrólito diminuem e a razão d/k^{-1} é definida por:

$$\frac{d}{k^{-1}} = 4 \left(1 + \frac{2 \cdot \xi \cdot C_s}{C_p} \right)^{1/2} \quad (16)$$

b) para um polieletrólito com $\xi < 1$, na ausência de sal:

$$\frac{d}{k^{-1}} = 4 \cdot \xi^{1/2} \quad (17)$$

e na presença de um sal monovalente:

$$\frac{d}{k^{-1}} = 4 \cdot \xi^{1/2} \left(1 + \frac{2 \cdot C_s}{C_p} \right)^{1/2} \quad (18)$$

1.1.4 Comprimento de Persistência (L_T).

Para caracterizar a conformação de uma cadeia polimérica torna-se necessário introduzir o conceito de comprimento de persistência (L_T), o qual é proporcional ao menor raio de curvatura da cadeia e serve como um parâmetro de rigidez da macromolécula. Na equação 19, β é o ângulo entre os segmentos finais separados pelo

$$\langle \cos \beta \rangle = \exp\left(-\frac{L}{L_T}\right) \quad (19)$$

comprimento de contorno (L).

Por outro lado, para caracterizar a conformação de um políon foi introduzido a noção de comprimento de persistência eletrostático. No modelo desenvolvido independentemente por Odjik²⁰ e Skolnick-Fixman²¹ o comprimento de persistência total (L_T) de uma cadeia de polieletrólito *wormlike* depende da força iônica e é definido como a soma do comprimento de persistência intrínscio (L_p) da cadeia na ausência de interações eletrostáticas intramolecular e o comprimento de persistência eletrostático (L_e), que é a rigidez adicional devido a presença de cargas ao longo da cadeia, conforme equação 20.

$$L_T = L_p + L_e \quad (20)$$

Por outro, L_e é definido como por:

$$L_e = \frac{Q}{4.A^2.k^2} \quad (21)$$

Esta expressão para L_e foi deduzida para um polieletrólito semi-rígido (*wormlike*) com um efetivo comprimento de persistência L_T e com uma contínua distribuição de carga, nas condições de $k.L \gg 1$.

O forte acoplamento entre o políon e os contraíons quando $Q \geq A$ da origem a conhecida condensação de contraíons, e reduz a expressão de L_e para:

$$L_e = \frac{1}{4.Q.k^2} \quad (22)$$

1.1.5 Concentração Crítica de Recobrimento (C^*).

Para os polieletrólitos a concentração de recobrimento (C^*), concentração na qual se inicia o contato ou entrelaçamento das cadeias, pode ser definida de forma similar aos polímeros neutros, com a exceção de que em polieletrólitos não existe um verdadeiro ou efetivo contato entre as cadeias devido as interações (repulsões) eletrostáticas. Para um polímero neutro ou um polieletrólito na presença de um excesso de sal (força iônica infinita) o cálculo de C^* é baseado na seguinte relação clássica:

$$C^* = \frac{4.M_w}{3.\pi.N_A.R_g^3} \quad (23)$$

Onde M_w e R_g são a massa molecular média ponderal e o raio de giro da macromolécula, respectivamente. A dedução da expressão de C^* é baseada na condição de uma solução com estrutura inteiramente homogênea. Contudo, isto não parece ser verdadeiro numa solução de polieletrólito na ausência de sal ou a baixa força iônica. Para soluções de polieletrólitos, a concentração C^* pode ser consideravelmente diferente quando comparada a uma solução de polímero neutro equivalente.

Com base nos conceitos de escalonamento (*scaling*) para soluções de políons, na ausência de sal, Odijk²² definiu diferentes regimes de concentração de polieletrólitos, como representados na Figura 3.

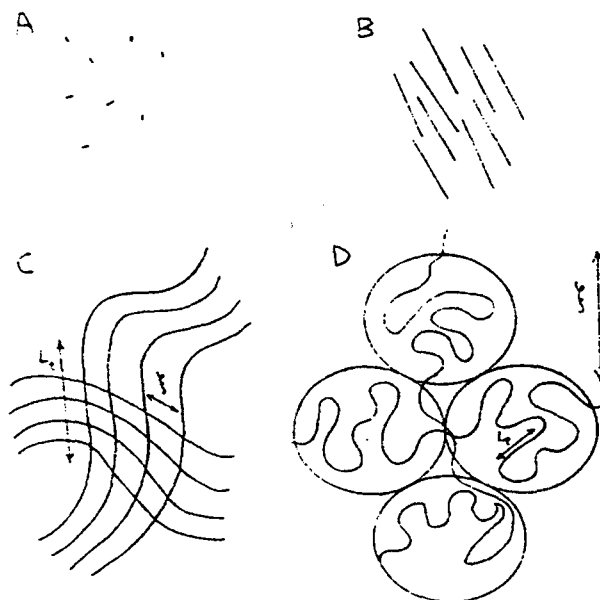


Figura 3: Vários regimes de concentração para soluções de polieletrólitos.

a) Em A, $C \ll C_G^*$, onde por definição $C_G^* = M_w / (N_A L^3)$, temos uma solução muito diluída com interações desprezíveis entre os políons, devido a grande separação espacial entre as cadeias carregadas. A passagem deste regime muito diluído ao diluído ocorre quando $C = C_G^*$.

b) O regime B, $C_G^* < C < C^*$, onde $C^* (\text{g L}^{-1}) = 10^3 \cdot (16 \cdot \pi \cdot Q \cdot A \cdot L)^{-1} \cdot m / N_A$, representa um sistema diluído onde os políons apresentam rigidez e interagem fortemente (repulsão eletrostática intercadeia), originando uma estrutura ordenada em rede. Nesta condição ocorre um sistema anisotrópico. No regime diluído $L_T \cong L_e$, no entanto quando $C = C^*$, as cadeias de polieletrólito começam a apresentar um determinado raio de curvatura, definindo uma região de transição do regime diluído para o semi-diluído no qual $L \cong L_T$. Segundo Odijk, uma estrutura ordenada (rede de políons) ocorre somente para cadeias rígidas nas quais $C < C^*$. Nesta condição pode-se calcular uma distância intercadeia crítica (d^*), na concentração crítica (C^*), onde $d^* \cong (16 \cdot \pi \cdot Q \cdot L)^{1/2}$.

c) O regime C, no qual $C^* < C < C^{**}$, e por definição $C^{**} (\text{g L}^{-1}) = 10^3 \cdot (100 \cdot \pi \cdot Q^2 \cdot A)^{-1} \cdot m / N_A$, representa um sistema semidiluído, com uma parcial sobreposição das cadeias dos políons diminuindo as dimensões do polímero sendo que a pseudorede apresenta-se deformada ou parcialmente fundida.

d) Em D, $C \geq C^{**}$, observa-se o desaparecimento das estruturas ordenadas (a rede de políons é completamente fundida) e o sistema é considerado novamente como uma fase isotrópica.

1.1.6 A Teoria de Espalhamento de Luz.

As técnicas de espalhamento de luz estático (SLS e SALS), dinâmico (DLS), de raio-x (SAXS) e neutrons (SANS) a baixos ângulos, praticamente não provocam perturbações nos sistemas e são bastante apropriadas para o acompanhamento *in situ* dos processos que envolvem mudança de conformação, crescimento, agregação e gelificação de sistemas coloidais e macromoleculares^{23,24}. A combinação destas técnicas permite medir dimensões entre 1 Å a 1 µm e cobrem uma grande faixa de massa molecular (20.0000 até vários milhões de Dalton), além de não necessitar de padrões para calibração, fornecendo informações sobre o tamanho, a dimensão fractal, a geometria e a topologia dos sistemas^{25,26}.

O princípio geral dessas técnicas fundamenta-se no uso de radiação para detectar homogeneidades espaciais de alguma propriedade do sistema, como o índice de refração para a luz, a densidade eletrônica para os raio-x e densidade nuclear para os raios neutrons. A Figura 4 mostra de maneira esquemática o experimento de espalhamento de luz.

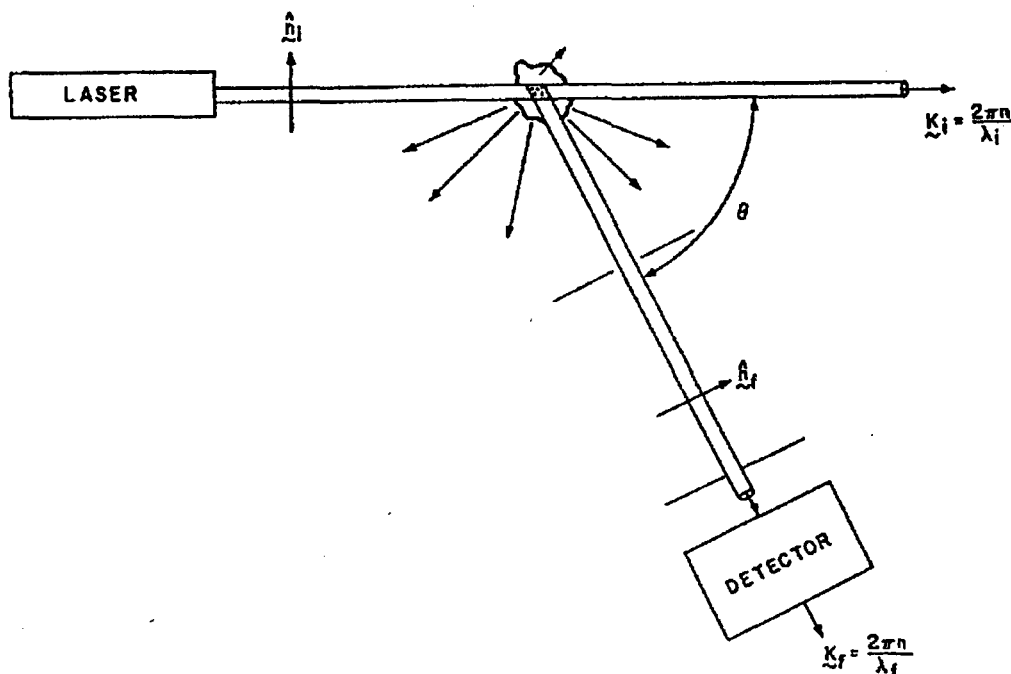


Figura 4: Geometria do experimento de espalhamento de luz e vetor de espalhamento.

A direção entre a luz incidente e a luz espalhada define o plano de espalhamento e o ângulo de espalhamento (θ). O volume de espalhamento é a região do espaço, no interior da amostra, que é visível a ótica de detecção. O intervalo de dimensão mensurável depende do comprimento de onda da radiação (λ) e de θ , que definem a amplitude do vetor de espalhamento (\mathbf{q}) (Equação 24), onde n é o índice de refração do

$$q = k_i - k_f = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \cdot \text{sen}\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (24)$$

meio propagante, λ_0 é o comprimento de onda, no vácuo, da radiação incidente. A escala de comprimento é inversamente proporcional a \mathbf{q} . O módulo do vetor de espalhamento (\mathbf{q}) está relacionado com as dimensões do objeto observável. A Figura 5 ilustra esta relação, sendo L a maior dimensão do objeto.

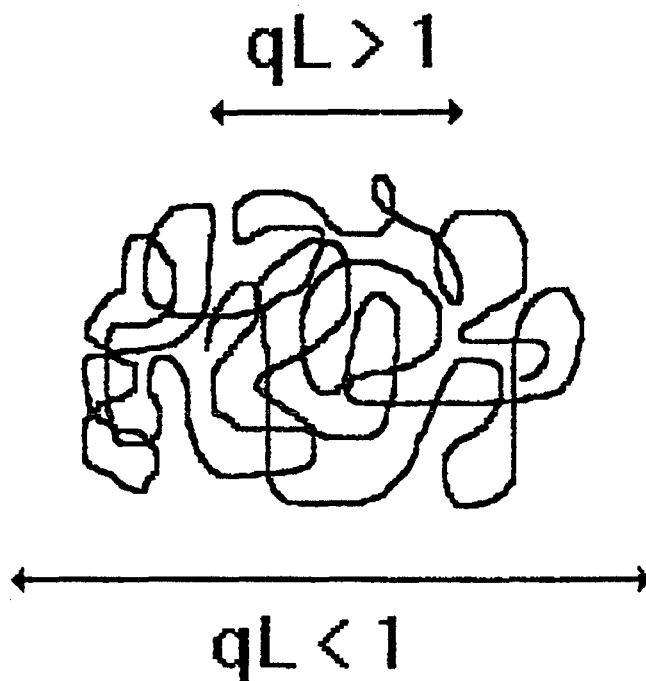


Figura 5: Relação entre o vetor de espalhamento e o tamanho do objeto observável.

Através da manipulação do valor do vetor de espalhamento é possível acompanhar desde a luz espalhada por conjuntos de macromoléculas até a luz espalhada pelos segmentos internos do polímero.

Espalhamento de luz é um fenômeno que ocorre sempre que radiação eletromagnética incide sobre a matéria. O campo elétrico componente desta radiação induz na matéria a formação de um momento de dipolo elétrico oscilante, com a mesma frequência e fase da radiação incidente. Este dipolo oscilante, por sua vez, emite radiação em todas as direções. Caso o sistema material seja isotrópico, a polarização da radiação incidente é conservada. Por outro lado, se o sistema for anisotrópico, o momento de dipolo induzido não é paralelo ao vetor campo elétrico da radiação incidente, levando a uma despolarização da radiação espalhada.

a) Espalhamento de Luz Estático

Nos experimentos de espalhamento de luz estático (SLS) considera-se apenas a intensidade média da luz espalhada em uma dada direção, sem levar em conta as flutuações ou distribuições de frequência da luz. Nas condições $q.L < 1$, a massa molecular ponderal média (M_w), o raio de giro (R_g), e o segundo coeficiente virial (A_2) podem ser determinados dos experimentos de espalhamento de luz estático pois a intensidade média da luz espalhada esta relacionada com estas quantidades físicas.

No espalhamento de luz de gases e soluções líquidas, as partículas espalhadoras de interesse estão localizadas aleatoriamente, de tal forma que cada partícula atua como uma fonte independente de radiação espalhada. A equação fundamental para o espalhamento de luz polarizada por partículas muito menores que o comprimento de onda da luz (dimensões menores que $\lambda/20$) em solução é:

$$\frac{I_S}{I_0} = \frac{4.\pi^2 . n_0^2 . (dn/dc)^2 . C . \text{sen}^2(\theta)}{N_A . \lambda_0^4 . r^2 . \left(\frac{1}{M_w} + 2.A_2.C + 3.A_3.C^2 + \dots \right)} \quad (25)$$

Onde: I_s é a intensidade de luz espalhada

I_0 é a intensidade de luz incidente

n_0 é o índice de refração do solvente puro

dn/dc é o incremento do índice de refração com a concentração do soluto

C é a concentração do soluto

N_A é o número de Avogadro

r é a distância da amostra ao detector

M_w é a massa molecular ponderal média do soluto

A_2 e A_3 são o segundo e terceiro coeficientes viriais, respectivamente.

Rescrevendo a equação acima em termos dos parâmetros K (Constante ótica) e de R_θ (razão de Rayleigh), que contém os parâmetros óticos (n , dn/dc e λ) e geométricos (r e θ) respectivamente, tem-se:

$$\frac{K.C}{R_\theta} = \frac{1}{M_w} + 2.A_2C + 3.A_3C^2 + \dots \quad (26)$$

Onde:

$$K = \frac{4.\pi^2.n_0^2.(dn/dc)^2}{N_A.\lambda_0^4} \quad (27)$$

$$R_\theta = \left(\frac{I_s}{I_0.\text{sen}^2\theta} \right) r^2 \quad (28)$$

Se o tamanho da partícula (macromolécula) é comparável ao comprimento de onda da radiação incidente (dimensões maiores que $\lambda/20$), os centros espalhadores dentro de uma grande molécula fixos com relação uns aos outros, não podendo ser consideradas como espalhadores independentes, e portanto, a interferência entre os centros espalhadores de ser considerada. Ocorre interferência na luz espalhada de diferentes segmentos da mesma partícula, pois os dipolos dentro de uma dada molécula estão oscilando fora de fase e desta forma espalharão luz com diferenças de fase um em relação ao outro. Produz-se então interferência destrutiva entre duas ondas pois os máximos se deslocam um em relação ao outro, e diminuem a intensidade espalhada. Este fenômeno leva a uma assimetria na distribuição angular de intensidade de luz espalhada, fornecendo informações sobre o tamanho e forma das partículas dispersas. A diferença de fase só não existirá no ângulo zero ($\theta=0^\circ$) pois a luz espalhada por dois pontos na mesma

macromolécula se mantêm em fase e neste caso a intensidade de luz espalhada por moléculas grandes obedece a mesma equação da luz espalhada por moléculas pequenas.

O cálculo desse efeito para uma macromolécula deve incluir a interferência entre a luz espalhada por todos os pares de pontos espalhadores dentro da molécula e considerar todas as orientações de uma molécula que se admite estar em movimento Browniano. Para ângulos maiores do que zero ($\theta > 0^\circ$) a luz espalhada por partículas grandes é diminuída por um fator chamado interferência intramolecular ou fator de forma, $P(\mathbf{q})$. Para qualquer agregado de espalhadores $P(\mathbf{q})$ será:

$$P(\mathbf{q}) = \frac{1}{N^2} \sum_j^N \sum_i^N \frac{\text{sen}(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{ij})}{(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{ij})} \quad (29)$$

Onde N é o número de centros espalhadores dentro das moléculas (considerado como os átomos), \mathbf{R}_{ij} é a distância entre qualquer par de centros i e j . A equação é um duplo somatório que se estende por todos os pares de centros espalhadores.

Para ângulo zero ($\theta = 0^\circ$) o fator de forma $P(\mathbf{q})$ é igual a unidade, ou seja torna-se independente da forma da partícula, pois não existe interferência intramolecular destrutiva entre as ondas de luz espalhada de diferentes partes da macromolécula. Para ângulos maiores que zero ($\theta > 0^\circ$) $P(\mathbf{q})$ será sempre menor que a unidade, significando que a intensidade espalhada será sempre menor para uma partícula estendida do que para uma partícula compacta de mesmo peso. Se o produto $\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_g < 1$, o fator de forma é dado por:

$$P(\mathbf{q}) = 1 - \frac{\mathbf{q}^2 \cdot \mathbf{R}_g^2}{3} \quad (30)$$

Nesta dedução, não é considerado o formato da partícula.

Como o espalhamento de luz de uma solução de macromoléculas depende tanto do ângulo de espalhamento quanto da concentração de soluto, o inverso da intensidade de espalhamento reduzido pode ser expressa como:

$$\frac{K.C}{R\theta} = \frac{1}{P(q)} \left(\frac{1}{M_w} \right) + 2.A_2.C + \dots \quad (31)$$

Introduzindo-se a expressão de $P(q)$ na Equação 31,

$$\frac{K.C}{R\theta} = \left(1 + \frac{q^2 . R_g^2}{3} \right) \left(\frac{1}{M_w} \right) + 2.A_2.C + \dots \quad (32)$$

A quantidades físicas M_w , R_g e A_2 são determinadas utilizando-se o chamado diagrama *Zimm-Plot*, que é um gráfico de $K.C/R_\theta$ contra $(q^2 + K'.C)$, onde K' é uma constante arbitrária para utilização de uma escala conveniente. A intensidade de luz espalhada por uma série de soluções de diferentes concentrações de soluto (C) é medida a diferentes ângulos de espalhamento (θ). A extrapolação das curvas das diferentes concentrações para ângulo zero permite a obtenção de M_w e A_2 , ao passo que a extrapolação das curvas dos diferentes ângulos para concentração zero permite a obtenção de M_w e R_g .

O raio de giro (R_g) é uma medida da distância média entre o centro de gravidade da molécula e seus diversos segmentos, ponderada pelo valor da massa destes segmentos, e descrito pela equação:

$$R_g^2 = \frac{1}{N} \cdot \sum_j \sum_i R_{ij}^2 \quad (33)$$

O R_g é uma quantidade física que fornece uma medida das dimensões da macromolécula sem considerar a sua forma (esfera, elipisóide, enovelado, bastão rígido,..etc). A Tabela 1 apresenta alguns valores de R_g em termos das dimensões da partícula.

Tabela 1: Valores de R_g em termos das dimensões da partícula.

Formato	Relação	Onde:
Esfera	$R_g^2 = 3/5 r^2$	r= raio da esfera
Bastão rígido	$R_g^2 = L^2/12$	L= comprimento do bastão
Enovelado	$R_g^2 = h^2/6$	h= distância entre finais de cadeia

O segundo coeficiente virial (A_2) é um parâmetro relacionado com a interação entre polímero e solvente, servindo como um parâmetro de estabilidade do material em solução. O A_2 está relacionado com o parâmetro de interação Flory-Huggins (χ), que representa a diferença em energia livre de uma molécula de solvente imerso em polímero puro e rodeada por moléculas da mesma espécie, ou seja, imersa em solvente puro. Quanto mais positivo o valor de A_2 , maior a afinidade entre polímero e solvente. Valores negativos de A_2 , indicam baixa afinidade entre polímero e solvente, o qual leva a precipitação do polímero (separação de fase). Quando o valor de A_2 é nulo ($\chi=1/2$), o solvente, nesta temperatura, é denominado de solvente theta e as moléculas do polímero em solução comportam-se como uma solução ideal. Neste caso, a afinidade entre um segmento de cadeia de polímero e outro é similar a afinidade entre os segmentos de cadeia do polímero e as moléculas do solvente.

A técnica de espalhamento de luz estático requer que a amostra não seja fluorescente, nem absorva no comprimento de onda do laser empregado. Além disso, a amostra deve estar isenta de poeira ou bolhas e o valor de dn/dc não pode ser nulo.

Uma expressão completa para $P(q)$ depende da forma geométrica da partícula espalhadora (esfera, enovelado, bastão rígido, elipsóide alongado,..etc). O cálculo teórico de $P(q)$ requer o conhecimento da função distribuição intramolecular caracterizando a forma e a arquitetura da cadeia. Os principais modelos relacionados com o fator de forma $P(q)$ são descritos a seguir²⁷:

a) o modelo de Debye para polímeros flexíveis (enovelados), em que a separação entre os segmentos i e j segue uma distribuição Gaussiana. Neste modelo $P(q)$ (Equação 34) é descrito em termos do vetor de espalhamento (q) e do raio de giro (R_g), onde $x = q^2 \cdot R_g^2$.

$$P(q) = \frac{2}{x^2} \cdot (e^{-x} - 1 + x) \quad (34)$$

b) o modelo para polímeros do tipo bastão rígido nos quais o diâmetro do bastão é assumido ser pequeno quando comparado a seu comprimento (L) e o diâmetro não é grande o suficiente para que o espalhamento de luz de dois pontos ao longo de uma seção transversal produza uma significativa diferença de fase. Neste modelo $P(q)$ (Equação 35) é escrito em termos do vetor de espalhamento (q) e do comprimento do bastão (L), onde $u=q \cdot L$

$$P(q) = \frac{2}{u} \int \frac{\text{sen}(u)}{u} \cdot d(u) - \left(\frac{\text{sen}(u/2)}{(u/2)} \right)^2 \quad (35)$$

b) Espalhamento de Luz dinâmico (DLS)

Nos experimentos de espalhamento de luz dinâmico (DLS) considera-se as flutuações na intensidade de luz espalhada em função do tempo, em uma dada direção, pois estas flutuações refletem a dinâmica molecular do sistema. A taxa com que a intensidade de luz espalhada flutua sobre o seu valor médio depende da taxa com que os centros espalhadores se movem em solução. As flutuações de intensidade da luz espalhada se origina de flutuações locais no índice de refração, dentro do volume de espalhamento, o qual se deve a difusão translacional (flutuações locais na concentração da solução), difusão rotacional e relaxações internas das cadeias de polímeros em solução. Se a luz incidente é coerente, a intensidade de luz espalhada reflete o instantâneo arranjo aleatório dos centros espalhadores. As flutuações aleatórias da intensidade de luz espalhada podem ser caracterizadas por sua função de autocorrelação.

A função de autocorrelação homodina no tempo da intensidade ($G^{(2)}(t)$) medida experimentalmente, está relacionada com a função de autocorrelação do campo elétrico ($G^{(1)}(t)$) por meio da relação de Siegert (equação 36), onde B é a linha de base e β é o fator

$$G^{(2)}(t) = B (1 + \beta. | G^{(1)}(t) |^2) \quad (36)$$

de coerência espacial que depende da geometria da detecção e da razão da intensidade espalhada pelo polímero e pelo solvente.

Para um conjunto de moléculas, $G^{(1)}(t)$ pode ser expressa por uma distribuição contínua de decaimento (equação 37), onde $A(\tau)$ e $A(\Gamma)$ são as funções

$$G^{(1)}(t) = \int A(\tau). \exp(-t/\tau). d\tau = \int A(\Gamma). \exp(-\Gamma.t). d\Gamma \quad (37)$$

distribuição do tempo de decaimento e da taxa de decaimento. A função de distribuição representa a intensidade relativa da luz espalhada com diferentes constantes de decaimento que pode se considerada como resultado da polidispersão ou da dinâmica de múltiplos modos e é uma função do número e tamanho dos centros espalhadores. Para uma solução diluída de partículas esféricas e monodispersas tendo uma difusão Browniana, a $A(\Gamma)$ pode ser representada com uma função delta, $A(\Gamma)=\delta(\Gamma - q^2D)$, obtendo-se:

$$G^{(1)}(t) = \exp(-q^2 \cdot D \cdot t) = \exp(-t/\tau) = \exp(-\Gamma \cdot t) \quad (38)$$

Na equação 38 D é o coeficiente de difusão translacional, τ é o tempo de decaimento (tempo de relaxação) e Γ é a taxa de decaimento (frequência de relaxação).

Na determinação do coeficiente de difusão (D) translacional (Equação 39) é necessário garantir que os resultados não contenham informações referentes a relaxações internas (intramoleculares) da macromolécula, isto é, assegurar que $q \cdot L < 1$.

$$D = (\Gamma/q^2)_{q \rightarrow 0} \quad (39)$$

O raio hidrodinâmico (R_h) é determinado pela relação de Stocks-Einstein (Equação 40),

$$D = \frac{k \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot R_h} \quad (40)$$

onde K é a constante de Boltzmann, T é a temperatura do sistema, η é a viscosidade da solução.

c) Teoria de Espalhamento de Luz Aplicado a Separação de Fase.

A técnica de espalhamento de luz tem sido largamente usada para investigar os mecanismos de separação de fase em sistemas poliméricos^{28,29,30,31,32,33,34}, os quais podem ocorrer por nucleação e crescimento (NG) ou decomposição espinodal (SD)³⁵.

A NG é o mecanismo esperado quando o sistema sai de uma condição termodinamicamente estável e lentamente entra na região metaestável que num diagrama de fase, situa-se entre a curva binodal e a espinodal. A pequenas flutuações de concentração a mistura é estável e portanto a separação de fase ocorre somente a grandes flutuações de composição. Núcleos dispersos são formados e tornam-se estáveis se a energia de ativação é maior que sua energia livre de superfície. A partir da formação dos núcleos a separação de fase continua pelo aumento do diâmetro dos núcleos sendo que a composição dos domínios é constante. A NG é usualmente um processo lento.

A SD é o mecanismo que ocorre quando o sistema é levado rapidamente para a região instável que num diagrama de fase situa-se acima da curva espinodal, por exemplo pelo aumento da temperatura para os sistemas que apresentam uma temperatura de solubilização crítica inferior (LCST), ou por uma lenta passagem através da região metaestável próximo ao ponto crítico. O mecanismo SD pode ser tratado como um problema de difusão, no qual se observam três etapas. No estágio inicial a separação de fase inicia com pequenas flutuações de concentração e a amplitude das flutuações de composição aumenta exponencialmente com o tempo (a taxa de crescimento é elevada pois o coeficiente de difusão é alto). No estágio intermediário efeitos não lineares na evolução do tempo das flutuações de composição tornam-se bastante importantes com o tempo, pois ocorre coalescência e as amplitudes das flutuações de composição tornam-se mais lentas do que as previstas pelo crescimento exponencial (a taxa de crescimento é menor

pois o coeficiente de difusão é mais baixo). No estágio final a composição local dos domínios alcança uma composição de equilíbrio e portanto o mesmo ocorre com as flutuações. A interface entre os domínios em coexistência é bem definida na última parte do estágio intermediário ou no início do estágio final. A SD é normalmente um processo muito rápido.

a) Nucleação e Crescimento.

Quando o mecanismo NG predomina, uma diminuição monotônica da intensidade da luz espalhada, $I(q,t)$, com o ângulo θ é normalmente observada (Figura 6). A intensidade de luz espalhada em um ângulo fixo aumenta com o tempo e pode ser ajustado por uma lei de potência do tipo:

$$I = K (t - \tau)^n \quad (41)$$

Onde K é a taxa de crescimento do núcleo e τ é o tempo de início da nucleação. Se a inclinação do gráfico $\log I(q,t)$ versus $\log (t-\tau)$ for próximo a 3 sugere-se um mecanismo de nucleação heterogêneo. Se na regressão linear $n=4$ um mecanismo de nucleação homogêneo é sugerido.

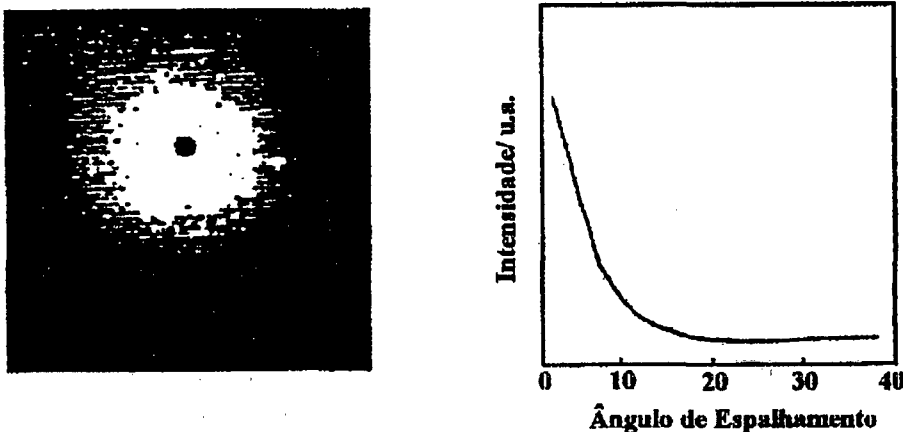


Figura 6: Padrões de espalhamento de luz para nucleação e crescimento.

b) Decomposição Espinodal.

Quando o mecanismo SD predomina, os resultados obtidos podem ser tratados pela teoria linear de Cahn que aplica-se ao estágio inicial da SD e para sistemas onde as contribuições das energias térmicas aleatórias não é significativa. Luz passando através da estrutura SD com alta periodicidade, é difratada formando um halo de espalhamento (Figura 7). No estágio inicial da decomposição espinodal, de acordo com a teoria de Cahn o q_m não varia, somente a amplitude de cada flutuação de concentração é aumentada. Como a amplitude da flutuação predominante aumenta, uma interface entre as duas fases distintas co-continuas pode ser identificada. O vetor de onda máximo, q_{max} , pode ser diretamente relacionado a distância periodica média entre as fases contínuas ou também chamado de comprimento de correlação (Λ):

$$q_{max} = 2\pi/\Lambda \quad (42)$$

Ainda de acordo com a teoria linear de Cahn, no estágio inicial da SD, a intensidade de luz espalhada $I(q,t)$, em um ângulo fixo aumenta exponencialmente com o tempo, como mostrado na Figura.7. Nos estágios intermediários e final da separação de fase são observados desvios da teoria linear e coalescência pode ser observado com variação de q_{max} . Qualquer processo que contribui para diminuir a mobilidade do sistema produz um desvio do comportamento linear e pode igualmente parar o aumento da intensidade de luz espalhada num ângulo fixo.

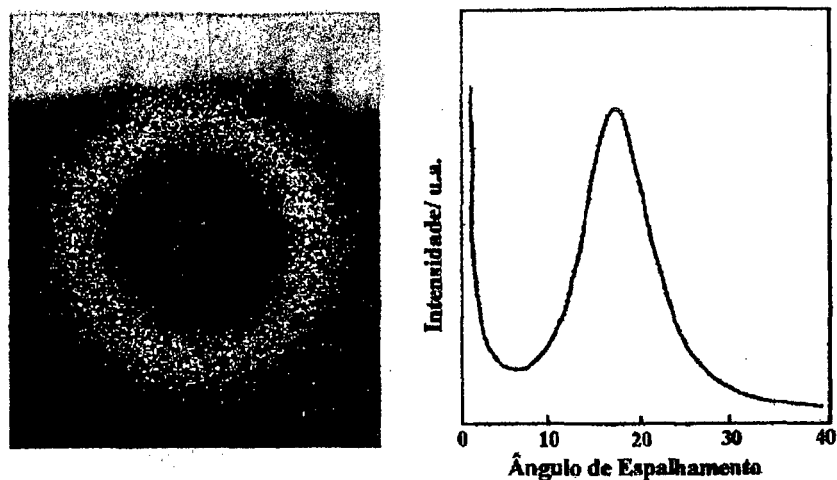


Figura 7: Padrão de espalhamento de luz para decomposição espinodal.

De acordo com a teoria linear de Cahn da decomposição espinodal, o aumento exponencial da intensidade espalhada é descrito pela Equação 43, onde t é o

$$I(\mathbf{q}, t) \propto \exp[2R(\mathbf{q})t] \quad (43)$$

tempo após o início da decomposição espinodal e $R(\mathbf{q})$ é a taxa de crescimento das flutuações de concentração com um número de onda \mathbf{q} . A taxa $R(\mathbf{q})$ é definida pela Equação 44, onde M

$$R(\mathbf{q}) = -Mq^2 [(\partial^2 f / \partial c^2) + 2kq^2] \quad (44)$$

é a mobilidade, f é a densidade de energia livre da solução, k é o coeficiente de gradiente de energia e c a concentração.

Da equação anterior vemos que $R(\mathbf{q})$ depende das condições termodinâmicas e da mobilidade do sistema. Seguindo a teoria linear de Cahn, gráficos de $R(\mathbf{q})/q^2$ versus q^2 são lineares e a extrapolação para $q \rightarrow 0$ permite estimar o coeficiente de difusão aparente:

$$D = M (\partial^2 f / \partial c^2) \quad (45)$$

$$D = \lim [R(q)/q^2]_{q \rightarrow 0} \quad (46)$$

O **D** expressa a rapidez com que a separação de fase ocorre e depende de parâmetros termodinâmicos e cinéticos. Do ponto de vista termodinâmico a separação de fase é rápida quando o sistema é submetido a um rápido aquecimento e um elevado salto de temperatura, caindo numa região de separação de fase distante da curva espinodal. Muito próximo a curva espinodal a separação de fase torna-se muito lenta e **D** $\rightarrow 0$. Portanto um gráfico da dependência de **D** com a temperatura, fornece uma estimativa da temperatura espinodal, T_s , na qual **D**=0 e $(\partial^2 f / \partial c^2) = 0$. Do ponto de vista cinético, soluções de polímeros com solventes de baixa massa molecular separam fase mais rapidamente (maior **D**) que uma mistura de um polímero com outro componente de alta massa molecular como numa blenda polimérica fundida.

1.1.7 Interações Intermoleculares de Polieletrólitos.

Os experimentos de espalhamentos de luz, raio-x e neutrons a baixo ângulos fornecem informações diretas sobre a estrutura de soluções de polieletrólitos. A intensidade de luz espalhada **I(q)** é uma função complexa do produto do fator de forma intramolecular, **P(q)**, pelo fator de estrutura intermolecular, **S(q)** (Equação 47).

$$I(q) = P(q) \cdot S(q) \quad (47)$$

O fator de forma, **P(q)**, é a transformada de Fourier da distribuição dos segmentos dentro da macromolécula. A distribuição espacial dos políons em solução pode

ser descrito por $S(\mathbf{q})$ ou pela função de correlação espacial partícula-partícula $g(\mathbf{r})$, a qual expressa a probabilidade de encontrar duas partículas separadas por uma distância r .

Para um cristal perfeito, na qual as partículas estão localizadas em pontos bem definidos da rede, a $g(\mathbf{r})$ consiste de uma série de finos picos (Figura 8a) nos quais os valores de r correspondem a distância entre os pontos da rede. Para cristais com imperfeições na rede estes picos se alargam, especialmente os picos de mais alta ordem. Com o aumento da perturbação a ordem de longo alcance pode ser completamente perdida e é obtida então uma estrutura do tipo líquido (Figura 8b). O primeiro pico, usualmente mais largo, corresponde a esfera da primeira vizinhança com relação a partícula central e os picos ulteriores indicam as sucessivas esferas vizinhas as quais são menos correlacionadas e no limite de $r \rightarrow \infty$ a $g(\mathbf{r})$ aproxima-se da unidade. Partículas menos correlacionadas podem exibir uma correlação de espaços vazios (*hole correlation*) caracterizada por um aumento monotônico da $g(\mathbf{r})$ (Figura 8c), no qual o ponto de inflexão da $g(\mathbf{r})$ corresponde a uma distância média abaixo da qual outras partículas são excluídas. Para partículas que não interagem e que estão em movimento aleatório, como num gás ideal, temos que $S(\mathbf{q})=1$ e $g(\mathbf{r})=1$ (Figura 8d).

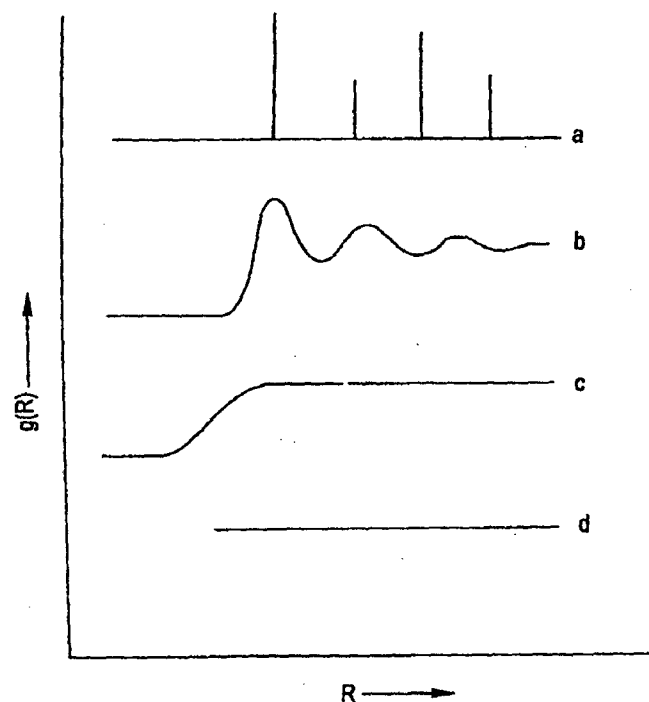


Figura 8: Perfil da $g(r)$ em função da distância: (a) cristal perfeito (b) correlação do tipo líquido e (c) correlação de espaços vazios (d) gas ideal.

1.1.8 Interação Entre Polieletrólito e Surfactante de Carga Oposta.

As principais interações responsáveis pelo fenômeno de associação nos sistemas polímero/surfactante são³⁶:

- a) interações hidrofóbicas entre polímero e surfactante, sendo particularmente importante para copolímeros em bloco com segmentos hidrofóbicos.
- b) interações hidrofóbicas entre as moléculas de surfactante.
- c) interações hidrofóbicas entre polímeros.
- d) interações eletrostáticas entre o polímero e surfactante, sendo que estas podem ser atrativas ou repulsivas dependendo da carga das partículas.
- e) interações eletrostáticas entre as moléculas de surfactante.
- f) interações eletrostáticas entre polímeros.

Nos sistemas constituídos de um polieletrólito e um surfactante de carga oposta a interação começa a baixas concentrações de surfactante devido a forte interação eletrostática entre as duas espécies. A principal razão para a ligação cooperativa de moléculas de surfactante a um polieletrólito de carga oposta é a estabilização eletrostática das micelas de surfactante.

O comprimento de cadeia hidrocarbônica do surfactante é um parâmetro crucial para a interação com o polieletrólito. A Figura 9 apresenta os valores da c.a.c para o sistema Na-Hy/ C_n TAB, onde n é o número de átomos de carbono na cadeia do surfactante, e os valores da c.m.c. para os surfactantes C_n TAB^{37,38}. Observa-se um aumento na diferença entre a c.m.c e c.a.c com o aumento de n indicando que a interação é mais forte para surfactantes com maior comprimento de cadeia (maior segmento hidrofóbico). A ligação de um polieletrólito a uma micela de carga oposta requer a liberação de contraíons, levando desta maneira a um grande aumento na entropia dos contraíons, favorecendo a interação polímero/surfactante, sendo mais pronunciado para surfactantes de longo comprimento de cadeia. Para os surfactantes C_8 TAB e C_9 TAB não ocorre ligação ao polieletrólito Na-Hy.

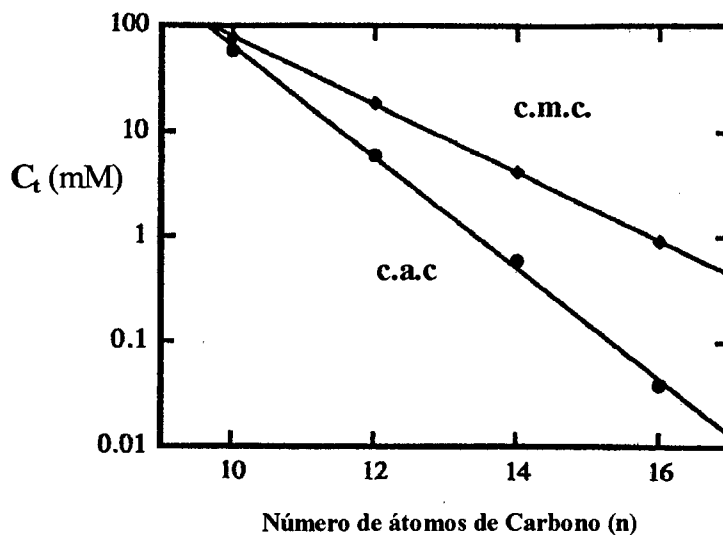


Figura 9: Logarítmo da c.m.c e da c.a.c do C_n TAB na presença de Na-Hy ($M_w=3,7 \times 10^6$) contra o número de átomos de carbono (n) na cadeia alquila do surfactante.

As propriedades intrínsecas do polieletrólito são também de grande importância para a interação com os surfactantes, como por exemplo, a densidade de carga do polieletrólito, a natureza dos grupamentos carregados, a presença de segmentos hidrofóbicos, a flexibilidade da cadeia e o tipo de contraíon.^{36, 39}

A adição de eletrólitos tem grande efeito sobre a interação polieletrólito e surfactante de carga oposta. De maneira geral a c.a.c. aumenta com a adição de sal, significando que a interação eletrostática entre o políon e a micela é reduzida³⁶.

No regime diluído a mistura de um surfactante iônico e um polímero neutro pode resultar num polímero carregado, devido a adsorção das micelas iônicas na sua superfície, tendo assim características de um polieletrólito. Contudo a mistura de um polieletrólito e um surfactante de carga oposta possui uma forte tendência a separação de fases, pois ocorre a redução da carga do complexo. Usualmente a separação de fase ocorre quando a razão de ligação é de um surfactante por monômero carregado do polieletrólito³⁶.

Todavia no sistema Na-Hy/ C_n TAB a separação de fase ocorre a baixa razão de ligação do surfactante ao polieletrólito. A Figura 10 mostra o diagrama de fase ternário obtido para o sistema Na-Hy/ C_n TAB/ H_2O .^{40,41,42} Observa-se do diagrama de fase que a área da região bifásica aumenta com o aumento do tamanho da cadeia hidrocarbônica do surfactante, ressaltando a forte interação com o polieletrólito Na-Hy para maiores valores de n . A adição de eletrólitos leva a uma redução da área da região bifásica, podendo ocorrer uma completa supressão da separação de fase se uma grande quantidade de sal é adicionado^{36,43,44}. A concentração de sal necessário para redissolver a dispersão das duas fases é chamada de concentração de eletrólito crítica (c.e.c.) A c.e.c. depende da valência dos íons que constituem o sal, do tamanho da cadeia do surfactante, da massa molecular e da densidade de carga do polieletrólito, da concentração do surfactante e do polímero^{40,45,46}.

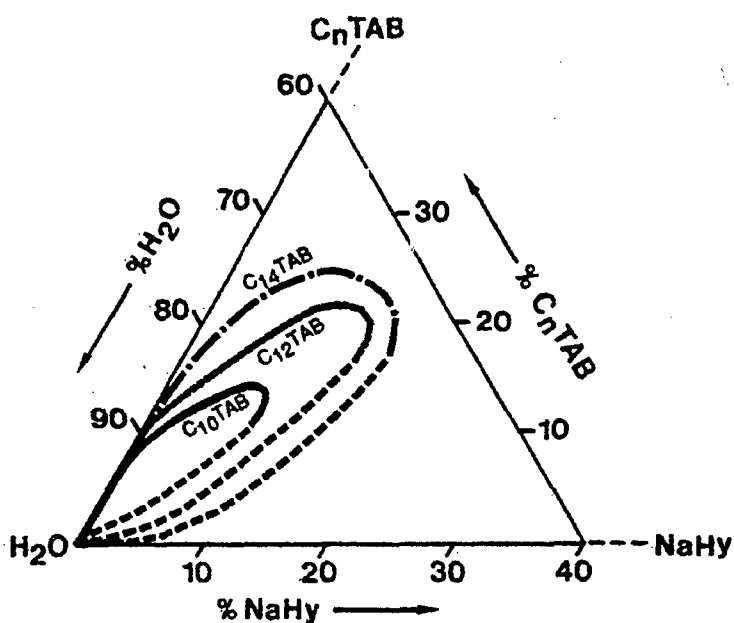


Figura 10: Comparação do diagrama de fases experimental para o sistema NaHy/ C_n TAB/ H_2O , onde $n=10, 12$ ou 14 . O NaHy utilizado em todos os sistemas tem $M_w=2,5 \times 10^5$.

1.2 Revisão Bibliográfica.

As propriedades de soluções de polieletrólitos diferem consideravelmente daquelas de polímeros neutros. A presença de carga ao longo da cadeia leva a complexas interações intra e intermoleculares afetando desta maneira as propriedades estáticas e dinâmicas destes sistemas. Várias técnicas experimentais tem sido usadas para enfatizar o comportamento destes sistemas complexos carregados incluindo medidas de viscosidade, espalhamento de luz estático (SLS) e dinâmico (DLS), espalhamento de raio-x (SAXS) e de neutrons a baixos ângulos (SANS).

Em 1941, Bernal et al⁴⁷ observaram picos na curva de espalhamento em soluções concentradas de virus. Posteriormente foram também relatados picos de espalhamento angular para soluções concentradas de soroalbumina bovina (BSA), hemoglobina e DNA.⁴⁸ Foi claramente evidenciado destes experimentos que este fenômeno se origina da formação de estruturas ordenadas na solução, resultante das interações eletrostáticas entre os políons. Este comportamento geral dos polieletrólitos tem sido extensivamente investigado nas últimas décadas, contudo muitas propriedades e resultados experimentais permanecem inexplicadas e distantes de uma interpretação qualitativa e quantitativa.

Pecora et al⁴⁹ estudaram as propriedades estáticas e dinâmicas das soluções do polieletrólito semi-rígido DNA ($M_w=3,17.10^5$ g mol⁻¹ e $L=1632\text{Å}$) no regime semidiluído por meio das técnicas de SANS, SLS e DLS. A relação de escalonamento entre o vetor de onda máximo e a concentração de polímero foi $q_{\max} \propto C_p^{1/2}$, sugerindo uma ordem local com arranjo cilíndrico, neste domínio de concentração. A adição de um eletrólito (NaCl) diminui a intensidade do pico, mas a posição deste permaneceu constante.

A posição do pico mostrou-se também independente da temperatura. A alta concentração de sal, o comportamento de espalhamento se tornou próximo de um polímero neutro. Contudo o trabalho relatado por Wang et al⁵⁰, utilizando a técnica de SAXS em soluções de DNA ($M_w=1,06.10^5 \text{ g mol}^{-1}$ e $L=500\text{\AA}$), mostrou que a posição do pico máximo, q_{max} , é fortemente dependente da concentração de sal adicionado, i.é., o q_{max} desloca-se para baixos vetores de onda com o aumento da concentração de sal. Segundo os autores esta dependência esta associada a transição conformacional de um empacotamento do tipo hexagonal para uma distribuição uniforme da moléculas de DNA quando sal é adicionado. Os experimentos de SAXS em soluções de DNA, realizados por Svergnun et al⁵¹, mostraram que existe uma pequena mudança do máximo da intensidade espalhada com a adição de sal. O q_{max} desloca-se levemente para altos vetores de onda quando sal é adicionado, contrariamente ao observado por Wang et al. Estes resultados demonstram que o efeito da adição de sal sobre a posição do pico de espalhamento angular não está ainda bem entendido levando a diferentes interpretações e especulações.

Krause et al⁵² estudaram por meio de espalhamento de luz estático (SLS) soluções aquosas do polieletrólito flexível NaPSS ($M_w= 3,54.10^5 \text{ g mol}^{-1}$ e $M_w= 1,06.10^6 \text{ g mol}^{-1}$) no regime diluído/semidiluído, na ausência de sal externo. Um único pico de espalhamento angular foi observado. O q_{max} aumenta com a massa molecular e a relação de escalonamento entre o vetor de onda máximo e a concentração de polímero foi $q_{\text{max}} \propto C_p^{0,36}$. Este expoente é atribuído ao regime de concentração diluído próximo da passagem a região semidiluído. A dependência do q_{max} e da intensidade de espalhamento normalizada pela concentração ($I(q)/C_p$), com a massa molecular do polieletrólito foi atribuída ao fato de que a conformação de um único políon é esperado variar para diferentes comprimentos

de cadeia. Estes autores sugerem ainda a possibilidade de calcular o fator de estrutura $S(\mathbf{q})$ para as soluções deste polieletrólito flexível, assumindo-se os modelos de bastão rígido ou enovelado flexível (cadeia Gaussiana) para o fator de forma $P(\mathbf{q})$.

Drifford et al⁵³ também estudaram soluções aquosas do polieletrólito flexível NaPSS ($M_w=7,8 \cdot 10^5 \text{ g mol}^{-1}$) no regime de transição diluído/semidiluído por SLS e DLS. A relação de escalonamento entre o vetor de onda máximo e a concentração de polímero foi $q_{\max} \propto C_p^{1/2}$ para todo intervalo de concentração estudado. Para $q < q_{\max}$, os baixos valores da intensidade de luz espalhada refletem a pequena compressibilidade osmótica ($\partial C/\partial \pi$) das soluções do polieletrólito NaPSS. Estes autores observaram a dependência de $I(\mathbf{q})$ e do coeficiente de difusão (D) com o valor do vetor de onda (q). Os valores de D apresentam claramente um mínimo próximo ao pico de espalhamento angular, ou seja no q_{\max} , confirmando a relação clássica entre o D e o fator de estrutura estático $S(\mathbf{q})$, o qual é proporcional a $I(\mathbf{q})$. Estes autores observaram ainda que a razão d/k^{-1} , entre a distância intercadeia (d) e o comprimento de Debye (k^{-1}), sendo uma medida da correlação espacial partícula-partícula $g(\mathbf{r})$, é constante independente da concentração do polieletrólito NaPSS. Comportamento similar da razão d/k^{-1} foi observado por Krause et al⁵⁴ ao investigar as soluções do polieletrólito do tipo bastão rígido, vírus do mosaico do fumo (TMV) ($M_w=4 \cdot 10^7 \text{ g mol}^{-1}$ e $L=3000\text{Å}$) e os resultados sugerem uma correlação do tipo líquido para as soluções das partículas.

A coexistência de regiões ordenadas e desordenadas foi observada por ultramicrografia em soluções diluídas de partículas esféricas de latex (diâmetro de 3000Å) monodispersas altamente carregadas.⁵⁵ Ise et al^{56,57}, utilizando a técnica de SAXS, observaram que a mistura binária de macroíons (NaPSS ou poli-L-lisina) de diferentes

massas moleculares mostram um novo pico de espalhamento angular que é inteiramente diferente da curva de composição dos constituintes antes da mistura, indicando que os macroíons estão distribuídos de uma maneira regular na solução. Foi observado ainda que a distância intermacroíon experimental (d_{exp}), obtida da lei de Bragg, é menor do que a distância teórica (d_{teor}) calculada a partir da concentração do polímero e que a d_{exp} diminui com o aumento do número de cargas por macroíon. Da desigualdade $d_{exp} < d_{teor}$ foi sugerido que os macroíons de mesma carga se atraem uns aos outros em soluções diluídas através dos contraíons. Este comportamento pode ser explicado em termos de uma nova teoria, na qual os contraíons entre os macroíons desempenham um papel decisivo.

Borsali et al investigaram, por SLS, SANS e Viscosidade soluções do polissacarídeo succinoglicana (SG) no regime de concentração diluído e semidiluído⁵⁸⁻⁶⁰. Foram investigados o efeito da concentração e da densidade de carga do polieletrólito sobre o pico de espalhamento angular. Amostras de SG com diferentes densidades de carga ($\xi=0,42$; 0,35 e 0,15) foram utilizadas e os autores observaram que a relação de escalonamento entre o vetor de onda máximo e a concentração de polímero foi $q_{max} \propto C_p^{1/2}$ independente do valor de ξ . Contudo para a mesma concentração de polímero, o pico de espalhamento angular desloca-se para baixos valores de vetor de onda com a diminuição da densidade de carga.

1.3 Objetivos.

1.3.1 Objetivos Gerais.

Este trabalho tem como objetivo estudar as propriedades estáticas e dinâmicas dos polímeros naturais xantana (XT), hialuronato de sódio (Na-Hy) e metilcelulose (MC) em solução, por meio das técnicas de espalhamento de luz (SLS, DLS e SALS) e raio-x a baixos ângulos (SAXS) com e sem cisalhamento. Mais especificamente serão estudados os aspectos relacionados com a estrutura e dinâmica dos polieletrólitos (XT e Na-Hy) a diferentes concentrações de polímero, forças iônicas, temperaturas e a cinética de transição sol-gel do polímero neutro, MC.

1.3.2 Objetivos Específicos.

a) verificar por meio das técnicas de espalhamento de luz estático (SLS), espalhamento de raio-x a baixos ângulos (SAXS) com e sem cisalhamento a existência do chamado efeito polieletrólítico ou seja estruturas ordenadas ou pseudoorganizadas, devido as interações eletrostáticas, nas soluções dos polieletrólitos XT e Na-Hy, no regime de concentração diluído e semi-diluído. Determinar a influência do meio nas mudanças de estrutura da rede, ou seja, em função da concentração do polímero, da força iônica (adição de NaCl ou surfactante catiônico (C₁₀TAB)) e da temperatura. Calcular a relação de escalonamento entre vetor de onda máximo (q_{max}) e a concentração do polímero (C_p), a distância interpartícula (d) utilizando-se a lei de Bragg e comparar com os valores teóricos esperados para os empacotamento hexagonal, cilíndrico ou cúbico de bastões rígidos, a conformação de uma cadeia isolada (L_e/L) e a razão d/k^{-1} que é uma medida da correlação

espacial partícula-partícula ($g(r)$). Determinar o efeito da velocidade de cisalhamento (γ) sobre a conformação das cadeias dos políons XT e Na-Hy, ou seja, observar a transição de fase isotrópica a anisotrópica e a existência de picos de ordem secundária.

b) estudar por espalhamento de luz estático (SLS) e dinâmico (DLS) os aspectos relacionados ao caráter polieletrólítico das soluções de Na-Hy e a interação Na-Hy/C₁₀TAB. Determinar o comprimento de persistência aparente (L_T) assumindo o modelo de cadeia com rotação restrita (*wormlike*) para o Na-Hy, a força iônica infinita (adição de NaCl ou C₁₀TAB). As mudanças conformacionais e hidrodinâmicas das cadeias do polieletrólito Na-Hy e a mobilidade dos complexos polieletrólito-surfactante de carga oposta, formados sob diferentes concentrações de políon e surfactante, serão analisados acima e abaixo da região de separação de fase. O efeito da adição de um eletrólito monovalente (NaCl) na estabilidade do complexo polímero-surfactante e seu efeito sobre a região de separação de fase será determinada. O balanço entre as interações eletrostáticas e hidrofóbicas e suas consequências na estabilidade do complexo polímero-surfactante serão discutidos.

c) será investigado também a cinética de gelificação (transição sol-gel) do polímero neutro MC por meio da técnica de espalhamento de luz a baixos ângulos (SALS). A habilidade de um eletrólito monovalente (NaCl) em diminuir a temperatura de gelificação da MC, por efeito de *Salting-out*, será determinada. Serão discutidos o efeitos de concentração e temperatura sobre a gelificação, bem como o mecanismo de separação de fase, que pode ocorrer por nucleação e crescimento(NG) ou decomposição espinodal (SD).

2. METODOLOGIA

2.1 Materiais

Dentre os diversos biopolímeros disponíveis, pretende-se estudar alguns dos principais polissacarídeos de uso industrial: os polieletrólitos hialuronato de sódio e xantana, e o polímero neutro metilcelulose.

2.1.1 Xantana (XT)

A XT (Figura 12) é um polissacarídeo extracelular ramificado com carga ($\xi=1,0$) cuja cadeia principal tem a mesma estrutura que a molécula de celulose, formado por unidades repetitivas de um pentassacarídeo com uma cadeia principal $\beta(1\rightarrow4)$ D-glucopirranose substituída em O-3 a cada unidade alternada de glucopirranose por cadeia lateral composta de trissacarídeos que é formado por ácido glucurônico entre duas unidades de D-manopiranosil^{61,62}. A unidade D-manopiranosil terminal pode ser substituída em O-4 e O-6 por piruvato; grupamento O-acetil ocorre em O-6 da unidade interna de manopiranosil⁶³. A XT foi produzida por fermentação de uma cepa de bactéria *Xanthomonas campestris*, purificada e obtida na forma de sal de sódio. Este polissacarídeo foi gentilmente cedido pela companhia SKW Brosystems (Baupte, França). A massa molecular média ponderal (M_w) foi determinada por espalhamento de luz (método Zimm-plot) e o valor encontrado foi de $8,58 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$.

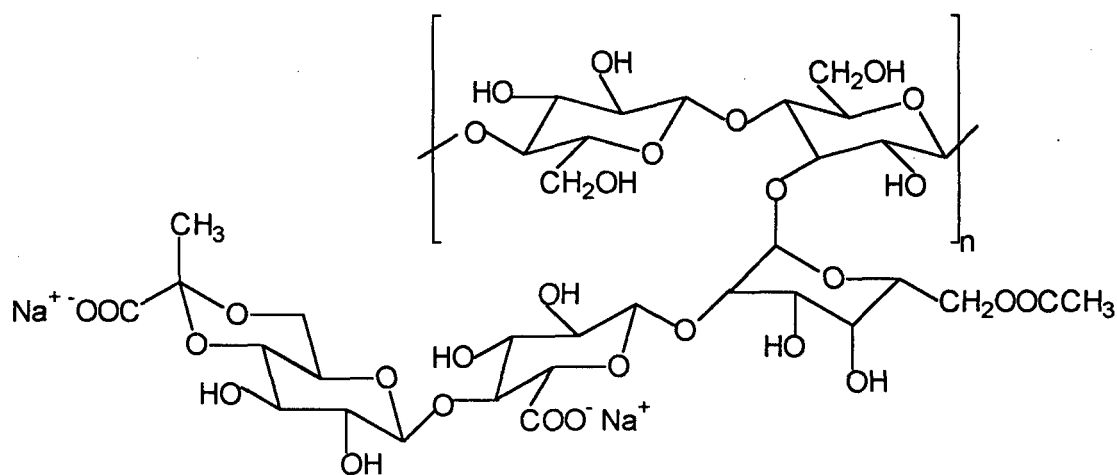


Figura 11: Estrutura da Xantana.

2.1.2 Hialuronato de Sódio (Na-Hy)

O Na-Hy derivado do ácido hialurônico (Figura 11) é um polissacarídeo linear com baixa densidade de carga ($\xi=0,7$), formado pela repetição múltipla⁴ de ligações dos oligossacarídeos D-glucorônico e N-acetyl-D-glucosamina, unidos por ligação β 1-4. A distância entre dois sítios iônicos consecutivos na cadeia polimérica é de 10 Å. Este polissacarídeo foi gentilmente cedido pela Shiseido Basic Research Lab. (Yokohama, Japão). O ácido hialurônico foi isolado de uma cepa de bactéria, *Streptococcus zooepidemicus*, purificado e obtido na forma de sal de sódio. A massa molecular média ponderal (M_w) foi determinada por espalhamento de luz (método Zimm-plot) e o valor encontrado foi de $1,4 \times 10^6$ g.mol⁻¹.

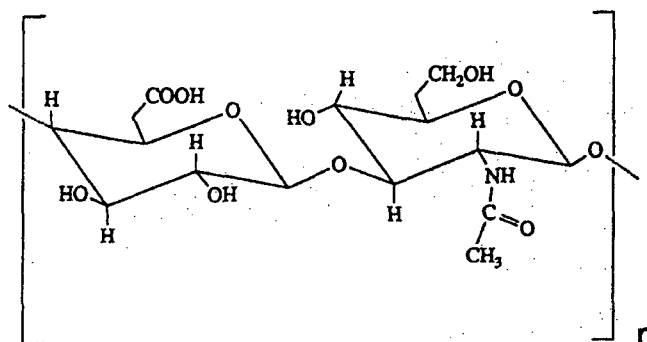


Figura 12: Estrutura do ácido hialurônico

2.1.3 Metilcelulose (MC)

A MC (Figura 13) é um polissacarídeo linear neutro, preparado a partir da polpa de celulose. A celulose consiste de unidades repetitivas de β -D-glucopiranosil unidas por ligações (1 \rightarrow 4) glicosídicas. Na preparação da MC, a celulose é tratada com uma solução aquosa de soda caustica para produzir álcali de celulose e colocada a reagir com agentes de eterificação⁶⁴ (Cloro de metila). Nesta reação o hidrogênio de alguns grupos hidroxila da celulose são substituídos por grupos metil (celulose-O-CH₃). O valor encontrado, pelo fabricante da MC, para o número médio de grupos metil éter (O-CH₃) ligados por unidade de glucose da celulose foi de 1,8 (grau de substituição). MC com diferentes massas molares ($M_w = 1,77 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$ e $M_w = 3,68 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$), determinadas por viscosimetria (relação de Mark-Houwink), foram gentilmente cedidas pela companhia Shin-Etsu (Tokyo, Japão).

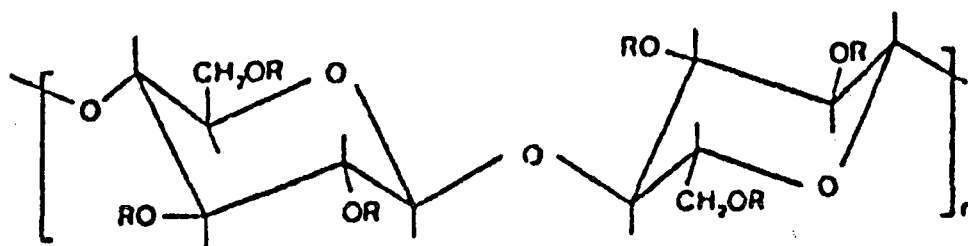


Figura 13: Estrutura da Celulose (R=H) ou da Metilcelulose (R=CH₃).

O surfactante, C₁₀TAB, brometo de deciltrimetilamônio (C₁₀H₂₁N(CH₃)₃⁺Br⁻) e o NaCl, ambos de grau analítico, foram adquiridos das companhias Fluka e Sigma, respectivamente. Estes reagentes foram utilizados sem purificação adicional. A MC foi utilizada sem posterior purificação, enquanto que a XT e o Na-Hy foram purificadas pelo método descrito a seguir.

2.1.4 Método de Purificação dos Polieletrólitos.

Os polissacarídeos de origem bacteriana XT e Na-Hy foram purificados seguindo os métodos usuais para purificação de polieletrólitos⁶⁵. Inicialmente são preparadas soluções aquosas de polissacarídeo com concentração de 1 a 2 g L⁻¹ e deixadas sob agitação magnética por 12 horas. A seguir as soluções são filtradas para remoção de sólidos em suspensão (bactéria ou material insolúvel). Filtros com porosidade decrescente até 0,45µm são utilizados para suprimir sólidos e agregados insolúveis. A seguir efetua-se a primeira precipitação com etanol (50:50 v/v) na presença de excesso de NaCl (100 g L⁻¹) para troca de contraíons divalentes (Ca⁺²) obtendo-se o polímero na forma de sal de sódio, totalmente insolúvel em água nestas condições. A presença de contraíons divalentes modifica a propriedades do polissacarídeo em solução e necessitam ser removidos. Após filtragem do precipitado em vidro sinterizado o polissacarídeo é novamente solubilizado e submetido a uma segunda precipitação como descrito anteriormente. Finalmente o polissacarídeo é lavado com uma mistura de solvente etanol/H₂O até 100% de etanol (misturas 70:30, 80:20, 85:15, 90:10 e 100:00 v/v) e colocado numa estufa a vácuo por 48 horas, a temperatura ambiente (25°C), para evaporação do solvente. A seguir o material seco é solubilizado em água mili-Q e liofilizado.

2.2 Técnicas Empregadas.

a) Espalhamento de Luz Estático (SLS) e Dinâmico (DLS).

As medidas de SLS e DLS foram realizadas no CERMAV-Grenoble utilizando-se o equipamento da ALV (Langen-FRG) (Figura 14), com um mesa goniométrica automática, um controlador de velocidade digital e um controlador de temperatura da amostra. As medidas foram realizadas na temperatura de $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ ou em outra devidamente especificada.

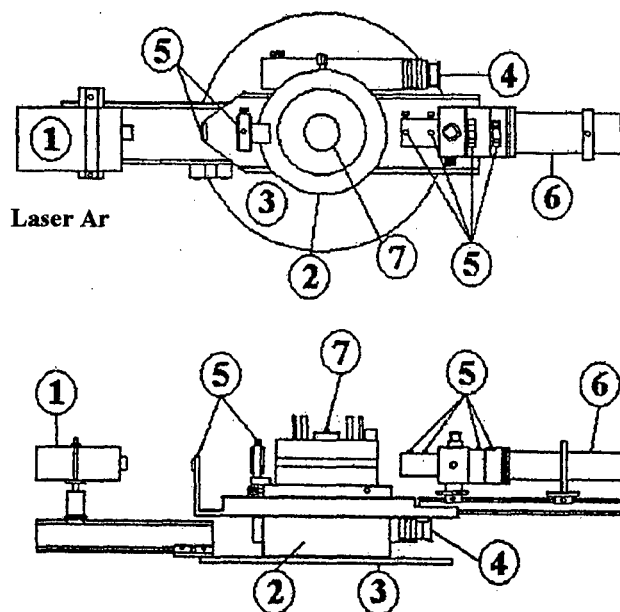


Figura 14: Equipamento de espalhamento de luz: (1) fonte de laser, (2) goniômetro, (3) base circular, (4) motor, (5) ótica de detecção (fenda, lentes colimadoras e fotomultiplicadora), (6) discriminador e amplificador de sinal, (7) cubeta ótica contendo tolueno.

A fonte de luz foi um laser de Argônio (Spectra Physics 2020, 3W, $\lambda=488\text{nm}$, operando ao redor de 0,3W), polarizado verticalmente, sendo que a intensidade de luz espalhada pode ser medida a diferentes ângulos no intervalo de 20 a 150°, correspondendo a $0,6 \times 10^{-3} < q(\text{\AA}^{-1}) < 3,3 \times 10^{-3}$, utilizando-se como detector uma fotomultiplicadora. A abertura do fototubo pode variar de 50 a 400 μm .

Nos experimentos de espalhamento de luz dinâmico (DLS) a função de autocorrelação homodina no tempo da intensidade de luz espalhada definida sobre 256 canais, foi obtida utilizando-se o autocorrelador ALV-5000 da ALV (Langen, FRG). A função de autocorrelação do campo elétrico foi analisada pelo método CONTIN desenvolvido por Provencher, o qual realiza a transformada de Laplace inversa da $G^{(1)}(t)$ para obter a distribuição dos tempos de decaimento $A(\tau)$ ou taxa de decaimento $A(\Gamma)$ e correspondentes amplitudes relativas, sem limitação do número de modos. Este método é rotineiramente usado para analisar os dados de DLS de sistemas poliméricos e permite a determinação dos modos de relaxação que caracteriza a dinâmica destes sistemas, ou seja é possível acompanhar os movimentos rápidos relativos a cadeias moleculares dispersas, assim como os movimentos lentos relativos a agregados ou microgéis em suspensão.

Para a XT e o Na-Hy os valores de dn/dc utilizados, neste trabalho, foram de 0,16 e 0,144, respectivamente.

b) Espalhamento de Raio-x a Baixos Ângulos (SAXS) com e sem Cisalhamento.

Os experimentos de espalhamento de raio-x a baixos ângulos (SAXS) foram realizados no ESRF-Grenoble na linha de *High Briliance ID2* do Sincroton Europeu. Os padrões de espalhamento foram registrados no detector à gás bidimensional 2D colocado a 6 metros da amostra, usando um feixe incidente monocromático de comprimento de onda (λ) de 1 Å, com uma área de seção transversal de 0,2 x 0,2 mm² (V x H) na posição da amostra. A célula de cisalhamento é formado de dois cilindros coaxiais imbricados, de policarbonato, sendo que a amostra é colocada no espaço situado entre os dois cilindros. O tamanho da abertura angular entre os cilindros da célula é 1mm. Os cilindros normalmente são de policarbonato afim de limitar a absorção e a interferência de espalhamento a pequenos ângulos. O cilindro interior permanece fixo, enquanto que o situado exteriormente é colocado em rotação por um motor externo. A célula de cisalhamento é montada sob um plataforma de translação motorizada a qual permite que a amostra seja alinhada em qualquer posição no caminho do feixe entre as posições radial e tangencial. Ambas as configurações são ilustradas na Figura 15. Na configuração radial o vetor de onda (\mathbf{k}_0) do raio-x incidente é perpendicular ($\mathbf{k}_0 \perp \mathbf{V}$) a direção do fluxo ou velocidade de cisalhamento (\mathbf{V}) mas paralelo ($\mathbf{k}_0 // \nabla$) ao gradiente de velocidade (∇). Nesta posição os resultados são sensíveis ao ordenamento dentro dos planos criado pela direção vertical e a direção do fluxo, chamado plano $\mathbf{k}_e, \mathbf{k}_v$. Na configuração tangencial o vetor de onda (\mathbf{k}_0) é paralelo ($\mathbf{k}_0 // \mathbf{V}$) a velocidade de cisalhamento (\mathbf{V}) mas perpendicular ($\mathbf{k}_0 \perp \nabla$) ao gradiente de velocidade (∇). Nesta posição os resultados são sensíveis ao ordenamento dentro dos

planos criados pela direção vertical e o gradiente de velocidade, chamado plano k_v, k_e . A terceira direção é definida pelo vetor unitário $e = \nabla \times \nabla$ que é chamado de vorticidade. Os dados obtidos foram normalizados pela transmissão (medida *online*) e corrigidas pela resposta do detector 2D. As amostras serão submetidas a diferentes velocidades de cisalhamento, sendo que o intervalo investigado será de $0,05\text{s}^{-1} < \dot{\gamma} < 1600\text{s}^{-1}$, constituindo uma região de baixa velocidade de cisalhamento (0,05; 0,5; 5; e 50 s^{-1}) e uma região de alta velocidade de cisalhamento (160; 341; 512; 853; 1365 e 1600 s^{-1}).

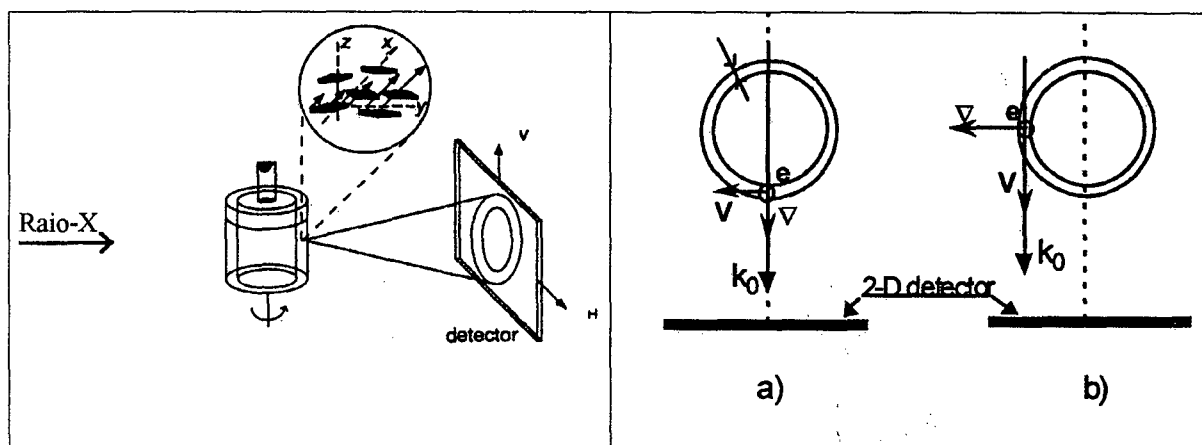


Figura 15 Célula de cisalhamento utilizada no experimento de SAXS. Visão lateral e de cima. (a) posição radial e (b) posição tangencial.

c) Espalhamento de Luz a Baixos Ângulos (SALS).

A análise em tempo real do mecanismo e da cinética de separação de fase isotérmico para as amostras de MC, foram feitas no laboratório Spectro da UJF-Grenoble utilizando-se a técnica de espalhamento de luz a baixo ângulos (SALS) resolvido no tempo. A Figura 16 apresenta um diagrama esquemático do equipamento de SALS utilizado neste trabalho. A dependência angular da intensidade de luz espalhada, $I(q,t)$, a qual é proporcional ao fator de estrutura dinâmico $S(q,t)$ num determinado tempo t , foi medida utilizando-se uma fonte de luz laser de He-Ne (Spectra Physics, $\lambda=633$ nm), polarizada verticalmente, utilizando-se uma câmera CCD como detector.

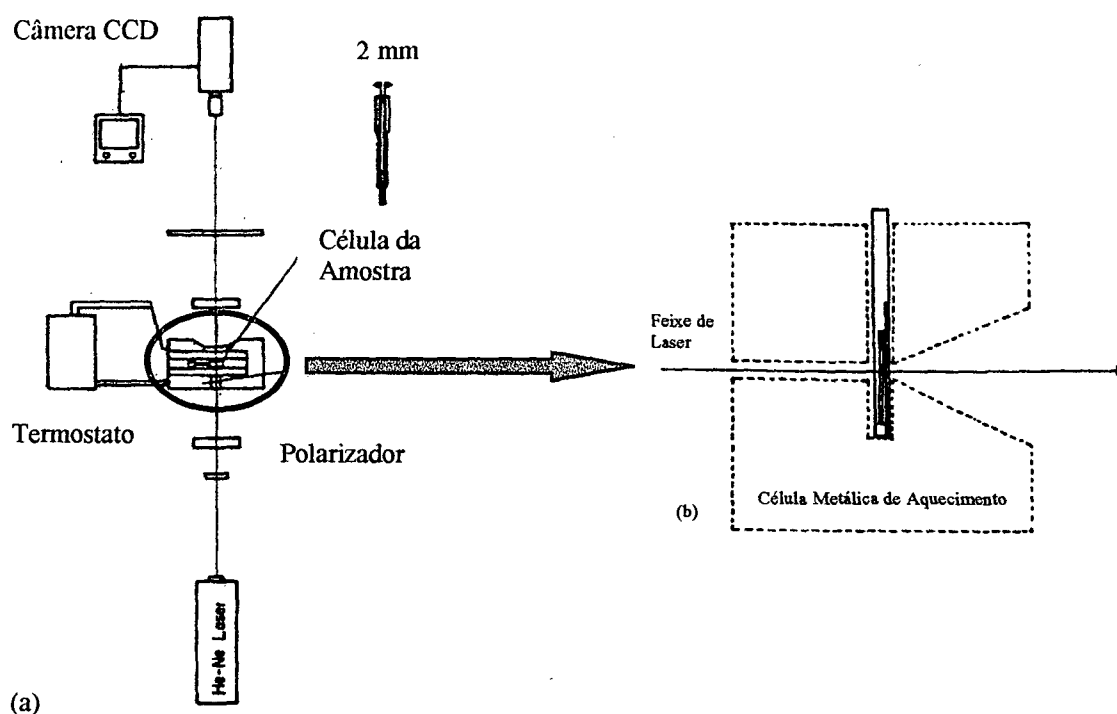


Figura 16: Diagrama esquemático: (a) equipamento de SALS resolvido no tempo e (b) célula de aquecimento de cobre.

2.3 Preparação das Amostras e Procedimento Experimental.

a) Efeito Polieletrólítico.

Nos experimentos do chamado efeito polieletrólítico as amostras de XT e Na-Hy foram dissolvidas em água milipore alpha-Q (condutividade menor que $0,05 \mu\text{S}$, correspondendo a uma concentração equivalente de NaCl de aproximadamente $3,3 \cdot 10^{-7}\text{M}$) e deixadas sob agitação magnética por 12 horas (tempo necessário para que os polieletrólitos se encontrem em estado de equilíbrio de dissolução). Foram utilizados frascos de pyrex para evitar a contaminação da amostra com íons provenientes da superfície do vidro. No domínio do q-SLS uma solução inicial (solução estoque) de $0,2 \text{ g L}^{-1}$ foi preparada e diluída para obter-se a concentração desejada. A seguir a amostra é filtrada através de uma membrana milipore $0,2 \mu\text{m}$ de Nitrato de Celulose (Sartorius), para eliminar as poeiras que são potenciais centros de espalhamentos indesejáveis, e colocada dentro da célula de espalhamento de luz (célula de quartzo) previamente limpa e seca. As sucessivas diluições são realizadas dentro da própria célula de espalhamento e o cálculo da concentração realizadas pela diferença de massa após a diluição. A célula de quartzo contendo a amostra é colocada dentro de um banho de tolueno para igualar o índice de refração da célula de espalhamento. Este banho é termostatizado na temperatura de $25 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$, ou em outra temperatura devidamente especificada. Um feixe de Laser Argônio de 500mW é focado no centro da célula cilíndrica de espalhamento e a luz espalhada observado através de uma abertura (*pinhole*) de $400 \mu\text{m}$ na entrada da fotomultiplicadora. O sinal de saída é amplificado e os dados analisados num computador.

A intensidade de luz espalhada no SLS foi medida a diferentes ângulos (θ) no intervalo de 40° a 150° correspondendo a $1,17 \cdot 10^{-3} < q(\text{\AA}^{-1}) < 3,3 \cdot 10^{-3}$. Para cada

concentração da amostra e também para o solvente, a intensidade de luz espalhada foi medida a fixos tempos de amostragem (1s) sobre 10 repetições, sendo que a $I(\mathbf{q})$ é tomada como o valor médio destas medidas, em etapas de 2° no ângulo de espalhamento. Como ocorrem 10^5 fotocontagem por tempo de amostragem, as flutuações de Poisson são menores que 1%. Para tempos de amostragem de 1s e com abertura da fotomultiplicadora para muitas áreas de coerência, é desprezível a quantidade de flutuações na intensidade devido ao movimento macromolecular. Para ângulos $\theta < 40^\circ$ as partículas de poeira perturbam a intensidade de espalhamento, pois para a determinação do efeito polieletrólítico no domínio de \mathbf{q} -SLS as medidas são realizadas no regime diluído. Todas as intensidades elásticas reduzidas, $I(\mathbf{q})/KC_p$, foram calculadas de acordo com procedimentos padrão utilizando-se o tolueno como referência com conhecida intensidade de espalhamento absoluta. As medidas são normalizadas em relação a amostra referência para corrigir a flutuações de potência do laser a $\theta=90^\circ$. A intensidade de fundo devido ao solvente é subtraída da medida de espalhamento e a correção devido a geometria do volume de espalhamento ($\sin(\theta)$) também é feita. Um típico procedimento experimental para o experimento do efeito polieletrólítico é mostrado na Tabela 2 e caracterizado na Figura 17, na qual:

$$\frac{I(\mathbf{q})}{KC_p} = \frac{(I(\mathbf{q})_{\text{Amostra}} - I(\mathbf{q})_{\text{Solvente}} / I_{\text{Tolueno}}^{90})}{4 \cdot \pi^2 \cdot n_{\text{Tolueno}}^2 \cdot (dn/dc)^2 \cdot C_p} \cdot \sin(\theta) \cdot R_{\text{Tolueno}}^{90} \cdot N_A \cdot \lambda_0^4 \quad (48)$$

Para a determinação do efeito polieletrólítico no domínio do \mathbf{q} -SAXS foram preparadas soluções de XT e Na-Hy nas concentrações de 5, 10, 15, 20, 30 e 40 g L⁻¹. Para cada concentração da amostra e também para o solvente, a intensidade de raio-x espalhada foi medida no intervalo de $0,01 < \mathbf{q}(\text{\AA}^{-1}) < 0,12$. O tempo de amostragem da $I(\mathbf{q})$ para cada amostra foi de 200s.

Tabela 2. Procedimento experimental usado para medir a dependência de $I(q) / KC$ com q no chamado efeito polieletrólítico para a solução de XT na $C_p=5.10^{-2} \text{ g L}^{-1}$.

θ	$q (\text{\AA}^{-1})$	$I(q)_{\text{Amostra}}$	$I(q)_{\text{Solvente}}$	$I(q)_{\text{Tolueno}}$	$I(q)/KC_p$
40	0,00117	27,77	25,99	226,06	8445
50	0,00145	22,88	20,08	188,41	15856
60	0,00172	20,50	17,82	163,61	17179
70	0,00197	19,53	14,22	152,86	36913
80	0,0022	22,21	13,55	142,85	63113
90	0,00243	25,16	12,85	137,92	91156
100	0,00263	26,11	13,32	143,49	93277
110	0,00281	25,71	14,52	150,39	77827
120	0,00297	25,60	16,86	160,40	56026
130	0,00311	30,48	20,96	182,25	53963
140	0,00322	30,65	21,73	220,97	42479
150	0,00331	39,96	29,11	286,15	40160

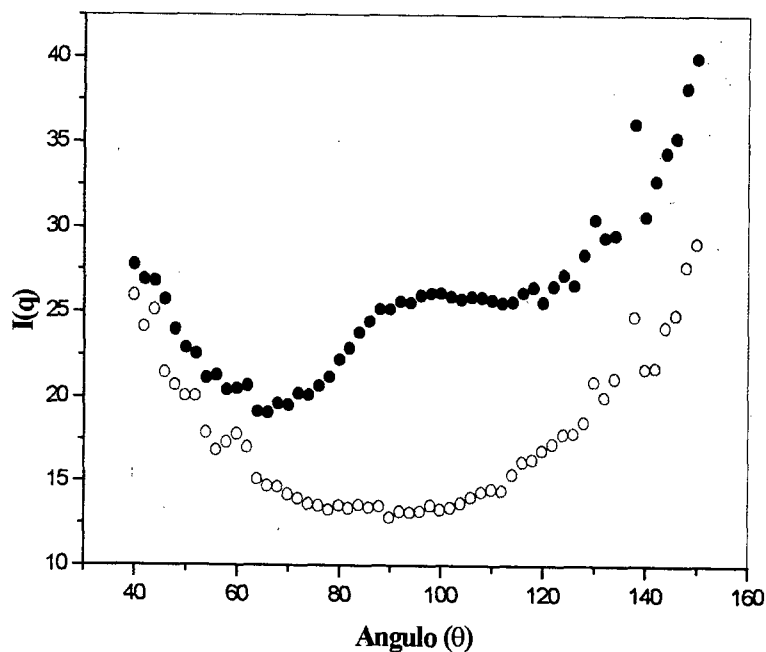


Figura 17: $I(q)$ versus angulo (θ) para a amostra de Xantana na $C_p=5.10^{-2} \text{ g.L}^{-1}$ (\bullet) e para o solvente (\circ).

Nos experimentos do efeito polieletrólítico, utilizando-se as técnicas de espalhamento de luz (SLS) e de raio-x a baixos ângulos (SAXS), foram investigados os aspectos relacionados a estrutura das soluções dos políons XT e Na-Hy em função da concentração do polímero (no regime diluído e semi-diluído), da adição de sal (NaCl) e surfactante (C₁₀TAB) e da temperatura. O efeito da velocidade de cisalhamento na orientação das cadeias dos políons, ressaltando o efeito polieletrólítico, serão investigados pela técnica de SAXS acoplada ao cisalhamento nas configurações radial e tangencial.

b) Interação polímero-surfactante.

O estudo da interação Na-Hy/C₁₀TAB foi realizado acima e abaixo da região de separação de fase, utilizando-se espalhamento de luz (SLS e DLS). As amostras de Na-Hy foram dissolvidas em água milipore alpha-Q e deixadas sob agitação magnética por 12 horas. Foram preparadas soluções de Na-Hy nas concentrações de 0,1, 0,5 e 1 g L⁻¹ com diferentes concentrações de C₁₀TAB.

A intensidade de luz espalhada no SLS foi medida a diferentes ângulos (θ) no intervalo de 30° a 150° correspondendo a $0,89 \cdot 10^{-3} < q(\text{\AA}^{-1}) < 3,3 \cdot 10^{-3}$. Para cada concentração da amostra e também para o solvente a intensidade de luz espalhada no SLS foi medida 30 vezes a intervalos de 1s em etapas de 5° no ângulo de espalhamento. Para ângulos $\theta < 30^\circ$ as partículas de poeira perturbam a intensidade de espalhamento.

Nos experimentos de DLS a intensidade de luz espalhada de um laser polarizado verticalmente foi medida por aproximadamente 3600s nos ângulos de 30°, 40°, 60°, 80°, 90°, 120° e 140°, para a obtenção da função de autocorrelação. Os experimentos

foram realizados com uma abertura do fototubo (pinhole) de 100 a 300 μm . Para cada composição do sistema, a função de autocorrelação homodina no tempo da intensidade de luz espalhada foi analisada através do método CONTIN.

No presente estudo enfocamos as mudanças conformacionais e hidrodinâmicas das cadeias do polieletrólito devido a favorável interação eletrostática entre o poliânion Na-Hy e o surfactante catiônico C_{10}TAB , em função da composição do sistema, acima e abaixo da região de separação de fase. Um estudo comparativo da interação polímero/eletrólito monovalente (NaCl) foi realizado.

c) Transição Sol-Gel (Gelificação).

O seguinte procedimento experimental foi utilizado para preparar as amostras de MC utilizadas no estudo do mecanismo e da cinética de separação de fase:

c.1 Pesar a massa de MC necessária para obter-se a concentração desejada. Neste trabalho foram preparadas soluções de MC com $C_p = 1, 2, 5, 8, 10, 12, 15$ e 20 g L^{-1} . Aquecer a metade da quantidade do solvente (água) a temperatura de 70°C e adicionar a massa em pó de MC, deixar sob agitação magnética por aproximadamente 2 horas nesta temperatura, para uma boa hidratação e um forte entumescimento das partículas.

c.2 resfriar a amostra num banho de gelo/água. Adicionar a massa de NaCl necessária para se obter a concentração de 5% em peso (w/w) e o restante do solvente que se encontra na temperatura de $278,14^\circ\text{K}$, mantendo sob agitação magnética, no banho de gelo, por mais 2 horas.

A pré-ativação do pó de MC em água quente é muito importante pois permite solubilizar completamente o polímero neutro, seguido de agitação a baixa

temperatura. Se esta etapa não é realizada, ou seja se adicionamos o pó de MC diretamente a água fria, uma membrana gelatinosa forma-se na superfície das partículas impedindo a seguir uma boa difusão do solvente ao interior do grânulo, dificultando sua dissolução.

A adição de aditivos a solução de MC tem grande efeito sobre a temperatura de gelificação da MC. Alguns sais (NaCl , $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) e bases (NaOH) diminuem grandemente a temperatura de gelificação devido a sua grande afinidade pela água, ao passo que a glicerina, o etileno glicol, o propileno glicol e o etanol provocam um grande aumento pois atuam como solubilizadores devido ao seu alto poder de solvente (alta densidade de energia coesiva)⁶⁶. O estudo da transição sol-gel da MC foi realizado na presença de NaCl pois além de diminuir a temperatura de gelificação, o equilíbrio térmico da amostra na temperatura desejada é rapidamente alcançado, antes do início da gelificação, sendo assim possível acompanhar a separação de fase isotermicamente, pela técnica de SALS.

A gelificação da MC foi promovida pelo aquecimento da solução de um estado termodinamicamente estável para uma região metaestável/instável do diagrama de fase. O procedimento experimental envolve a transferência da solução de MC, para uma célula de quartzo com um caminho óptico de 2mm. A célula da amostra foi colocada num banho de gelo/água a $T=273,14\text{K}$ (temperatura bem abaixo do ponto de névoa) e a seguir foi rapidamente transferida para uma célula de aquecimento de cobre regulada numa dada temperatura acima do ponto de névoa. As medidas experimentais foram realizadas nas temperaturas de 48, 49, 50 e 51°C. O tempo médio necessário para a amostra entrar em equilíbrio térmico na temperatura desejada, foi de aproximadamente 15 segundos. Para cada amostra foi registrado a dependência angular da intensidade de luz espalhada $I(\mathbf{q},t)$ em função do tempo, no intervalo de vetor de onda de $1,71 \times 10^{-5} < \mathbf{q}(\text{nm}^{-1}) < 4,08 \times 10^{-3}$.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

3.1 Efeito Polieletrólítico.

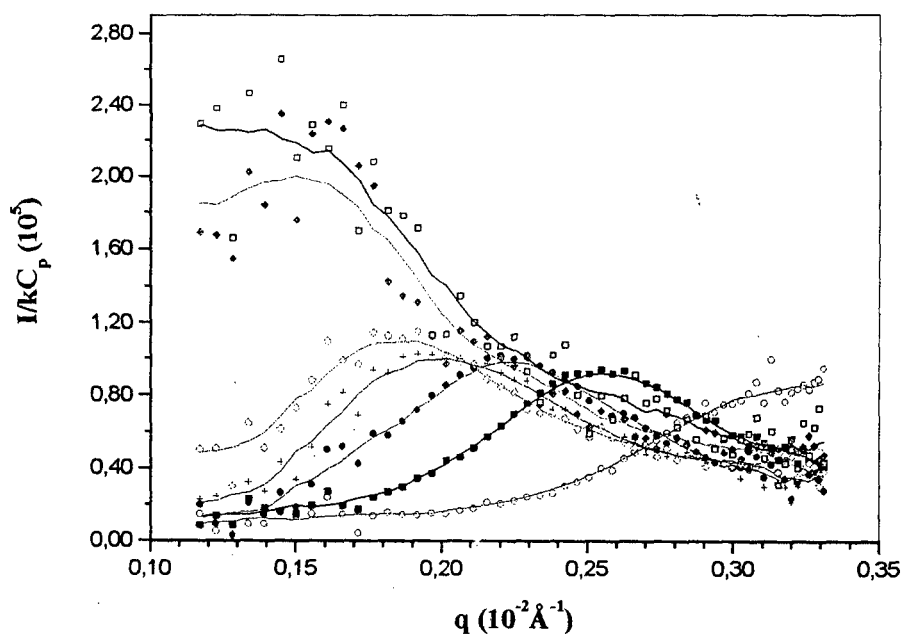
Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos na determinação do efeito polieletrólítico para as soluções dos políons XT e Na-Hy no regime de concentração diluído e semidiluído. Para a determinação do efeito polieletrólítico foram utilizadas as técnicas de SLS e SAXS com e sem cisalhamento. Em relação ao arranjo das cadeias dos polieletrólitos em solução, os resultados experimentais foram comparados com valores teóricos esperados para os empacotamentos hexagonal, cilíndrico e cúbico. Foi realizado também o estudo da influência do meio, ou seja da força iônica (adição de NaCl ou $C_{10}TAB$) e da temperatura sobre o pico de espalhamento angular. O efeito da velocidade de cisalhamento (γ) sobre a orientação das cadeias dos polieletrólitos em solução, foi também estudado.

3.1.1 SLS das Soluções de XT.

3.1.1.1 Efeito da Concentração de XT.

No intervalo de valores de q ($1,17 \times 10^{-3}$ a $3,31 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$) usado neste experimento de espalhamento de luz estático (SLS) foram estudadas sete concentrações de polieletrólito, no regime diluído. Na ausência de sal a intensidade de luz espalhada pelas soluções de XT foi muito baixa, ou seja, somente um pouco acima do nível de espalhamento do solvente conforme mostrado na Figura 17, para a concentração de polímero de $5 \times 10^{-2} \text{ g L}^{-1}$. A Figura 18 mostra o gráfico da intensidade elástica reduzida, $I(q)/KC_p$, versus o vetor de onda (q) para várias concentrações de XT no intervalo de $1,3 \times 10^{-2} \text{ g L}^{-1}$ a $8,4 \times 10^{-2} \text{ g L}^{-1}$. Todas as soluções de XT a baixas concentrações,

apresentaram um claro pico de espalhamento angular estático (chamado efeito polieletrólítico). Picos largos mas bem definidos picos foram observados num determinado vetor de onda, cujo valor no máximo do pico, q_{\max} , depende da concentração do polieletrólito. Observa-se também um deslocamento de q_{\max} para altos vetores de onda com o aumento da concentração do poliion. Para a concentração de $8,4 \times 10^{-2} \text{ g L}^{-1}$ a intensidade máxima está no limite do intervalo experimental do SLS.



1

Figura 18: $I(q)/KC$ versus q para as soluções de XT na ausência de sal a diferentes concentrações de polieletrólito: (\square) $1,3 \times 10^{-2}$, (\blacklozenge) $1,8 \times 10^{-2}$, (\diamond) $2,5 \times 10^{-2}$, (+) $3,1 \times 10^{-2}$ (\bullet) $3,8 \times 10^{-2}$ (\blacksquare) $5,0 \times 10^{-2}$ (\circ) $8,4 \times 10^{-2} \text{ g.L}^{-1}$.

Para as soluções de XT no regime de concentração estudado e no intervalo de vetor de onda da luz, não foram observados máximos secundários e terciários característicos de fortes interações eletrostáticas e ordem a longo alcance como aqueles observados em soluções de celulose microcristalina (*whiskers*).

O pico de espalhamento angular observado para a XT no domínio da luz (q-SLS) tem aproximadamente a mesma forma quando comparado com os picos obtidos no domínio do espalhamento de raio-x a baixos ângulos (q-SAXS), embora não apresente o remonte da intensidade espalhada (chamado *upturn*) a baixos valores de vetor de onda (q). Para $q < q_{\max}$, os baixos valores da intensidade de espalhamento refletem a alta pressão osmótica (π) das soluções de XT neste regime de concentração. Este fraco espalhamento para as soluções de XT, na ausência de sal, dão uma evidência experimental da incompressibilidade osmótica das soluções de polieletrólito⁶⁷, pois este encontra-se estendido e altamente entumecido. De fato a intensidade espalhada extrapolada a ângulo zero esta relacionada diretamente com a compressibilidade osmótica $(\partial\pi/\partial C)^{-1}$ da solução. Uma relação simplificada é descrita pela Equação 49. Para $q > q_{\max}$ a intensidade

$$I(q \rightarrow 0) = T.C\rho \left(\frac{\partial\pi}{\partial C} \right)^{-1} \quad (49)$$

espalhada diminui lentamente e varia aproximadamente com $1/q$.

As amostras de XT e Na-Hy estudados via viscosidade reduzida, no regime diluído, apresentaram um pico a uma determinada concentração^{68,69}. Este pico pode também ser interpretado como uma prova da expansão e de um ordenamento em solução das moléculas carregadas. No regime semi-diluído a solução é macroscopicamente isotrópica mas localmente anisotrópica correspondendo a uma rede de políons na escala do comprimento de persistência (L_T).

A Figura 19 representa o q_{\max} contra C_p , para a XT no regime diluído. O vetor de espalhamento no máximo do pico, q_{\max} correlaciona com $C_p^{0,51}$. Este expoente é consistente com a noção de efeito de correlação de espaços vazios (*correlation hole*)^{70,71,72} ou correlação do tipo líquido de cilindros espalhadores⁶³. De acordo com a teoria desenvolvida por DeGennes, o pico de espalhamento angular observado nas soluções de macromoléculas carregadas não se origina de um possível ordenamento devido as interações Coulombicas de longo alcance e sim devido a correlação de espaços vazios. Neste modelo a correlação de espaços vazios é explicado pelo potencial repulsivo produzido pelas cargas dos políons nas vizinhanças da macromolécula, o qual excluem outras cadeias. Então cada polieletrólito é intercalado por um espaço vazio na forma de um tubo (cilindro) correlacionado, no qual as cadeias vizinhas são fortemente repelidas. O raio do tubo é aproximadamente o comprimento de Debye, k^{-1} . Por outro lado, o pico de espalhamento angular pode ser explicado devido ao ordenamento espacial das partículas devido as interações Coulombicas de longo alcance. Se existir uma forte interação, as partículas podem cristalizar numa rede com um espaçamento da ordem de várias vezes o diâmetro da partícula⁷³. Se a interação for fraca as partículas podem apresentar uma estrutura do tipo líquido, exibindo uma correlação espacial sobre dois ou três espaçamentos interpartícula, apresentando assim picos de espalhamento angular de mais alta ordem (picos de ordem secundária, terciária,...etc) como num líquido. Para a XT observamos apenas um pico de espalhamento angular no regime diluído sendo então difícil distinguir entre o modelo de correlação de espaços vazios ou o modelo de ordenamento local (correlação do tipo líquido). Contudo, como será visto posteriormente o cisalhamento das soluções de XT no regime semi-diluído da origem a um pico de ordem secundária,

podemos então pensar que o modelo de correlação do tipo líquido é mais apropriado para descrever o comportamento das soluções de XT.

A cadeias de XT, no regime de concentração diluído, tem uma rigidez local suficientemente alta (alto L_e) e no conjunto anisotrópico, devido as fortes interações intermoleculares, assemelha-se ao encontro de bastões rígidos na região de contato. Tem sido demonstrado em vários trabalhos para polieletrólitos do tipo bastão rígido⁷⁴, semi-rígidos⁷⁵ e flexíveis⁷⁶, que o gráfico de q_{\max} contra C_p apresenta uma transição de um expoente passando de 1/3 no regime diluído a 1/2 no regime semi-diluído. Para a XT, o fato da curva de q_{\max} contra C_p fornecer um expoente próximo a 1/2 indica que a região é próxima da transição do regime diluído para semi-diluído ($C^*=5,4 \cdot 10^{-2} \text{ g L}^{-1}$).

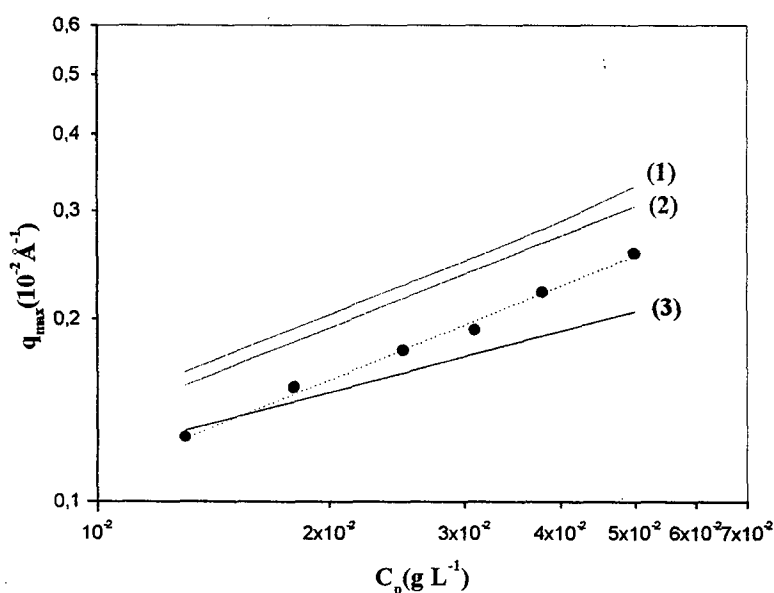


Figura 19: Variação do $\log q_{\max}$ em função do $\log C_p$. Comparação entre os dados experimentais (•) e previsões teóricas para empacotamento (1) hexagonal (2) cilíndrico e (3) cúbico.

As interações eletrostáticas intercadeia impõe uma distancia preferencial entre as partículas carregadas e leva a formação de estruturas ordenadas ou pseudo-

organizadas tendo um arranjo cúbico no regime diluído e um empacotamento hexagonal ou cilíndrico no regime semi-diluído. Os trabalhos de Ise^{77, 78} mostram que sistemas carregados podem ser considerados como formado por um domínio de dois estados (estados ordenado e desordenado). Esta descrição é suportada pela existência de um modo lento registrado por muitos pesquisadores quando utilizando DLS em sistemas polieletrólitos e também pelo fato de que a distância interpartícula experimental é menor do que o teórico ($d_{\text{exp}} < d_{\text{teórico}}$). Drifford et al⁷⁹ observaram que a baixa concentração de sal adicionado, existe uma grande correlação devido as interações eletrostáticas intercadeia, dando origem ao pico de espalhamento angular, e o modo lento observado utilizando-se DLS foi atribuído a dinâmica de domínios estáveis e anisotrópicos das cadeias. Este modo lento desaparece na presença de um excesso de sal. As cadeias de polímero apresentam diferentes empacotamentos no regime diluído e semidiluído. Assumindo um arranjo hexagonal de bastão rígidos infinitamente longo leva a previsão teórica de que $q_{\text{max}} = 2\pi [((\sqrt{3})/2)C_p(\text{g/cm}^3)N_A/M_L]^{1/2}$, onde M_L é a massa molar da unidade monomérica/comprimento da unidade monomérica (m/A). O valor de M_L para a XT e Na-Hy são 100 e 40 g Å⁻¹, respectivamente. No modelo de Lifton-Katchalsky, a solução é dividida em sub-volumes cilíndricos, paralelos uns em relação aos outros, cujo eixo principal corresponde ao polieletrólito localmente estendido. As cadeias são similares a bastões rígidos e são arranjados em paralelo. Neste modelo de empacotamento cilíndrico a teoria prevê que $q_{\text{max}} = 2\pi [\pi C_p(\text{g.mL}^{-1})N_A/4M_L]^{1/2}$. Destas relações, a posição do pico independe da massa molecular, como tem sido evidenciado experimentalmente para alguns polieletrólitos⁴². Assumindo um arranjo cúbico dos centros espalhadores no regime diluído é previsto que $q_{\text{max}} = 2\pi [C_p(\text{g.mL}^{-1})N_A/M_w]^{1/3}$, onde M_w é a massa molecular média

ponderal do polímero. No domínio da luz (q -SLS) observa-se claramente uma transição conformacional das cadeias do polieletrólito XT. Nas regiões de concentrações onde $C_p \leq 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ g L}^{-1}$ tem-se uma distribuição aproximadamente cúbica das cadeias deste polieletrólito e a medida que a concentração aumenta, próximo a região de cruzamento do domínio diluído para semidiluído, observa-se um claro afastamento deste modelo de empacotamento em direção a um arranjo hexagonal/cilíndrico das partículas, embora a XT não possa ser considerada um verdadeiro bastão rígido.

O pico de espalhamento angular observados nos experimentos de espalhamento de luz (SLS), neutrons (SANS) e raio-x (SAXS) são interpretados como um pico de Bragg, sendo possível desta forma calcular o espaçamento intercadeia (d) a partir da relação $q_{\max} = 2\pi/d$ (lei de Bragg). Contudo isto não significa que cristais líquidos ou outro tipo de domínio estático organizado exista em solução. Os valores calculados para a distancia intercadeia (d) para as soluções de XT são apresentados na Tabela 3 e discutidos na seção 3.1.3.3.

3.1.1.2 Efeito da Força Iônica do Meio: Adição de NaCl (Efeito Salino) ou C₁₀TAB.

Os gráficos abaixo mostram o comportamento do pico de espalhamento angular com a adição de sal (Figuras 20 e 21) e surfactante catiônico (Figura 22) respectivamente, a uma concentração constante de polieletrólito. Observa-se nestes experimentos de SLS um grande aumento da intensidade de luz espalhada para $q < q_{\max}$, reletindo a alta compressibilidade osmótica ($\partial C/\partial \pi$) da solução. Isto significa que a adição de NaCl ou C₁₀TAB eliminou as interações eletrostáticas intra e intercadeia levando a uma destruição da estrutura da rede de poliíons e a uma transição conformacional das

macromoléculas, que passaram de uma conformação estendida e rígida para uma conformação enovelada e flexível, reduzindo a pressão osmótica (π) da solução. A altura do pico diminui progressivamente com o aumento da força iônica (adição de NaCl ou C₁₀TAB) sugerindo a presença de um efeito de origem eletrostática. A posição do pico máximo (q_{\max}) deslocou-se levemente para baixos vetores de onda (q) com aumento da C_s ou C_t , indicando um aumento da distancia intercadeia devido a mudança de conformação, pois a medida que ocorre a eliminação da carga do polieletrólito⁸⁰ o potencial de repulsão eletrostático se torna menos efetivo para manter as cadeias afastadas a uma distância d . Este comportamento é de difícil observação para as soluções de XT no regime diluído e no domínio da luz (q -SLS). Um deslocamento do pico para baixos vetores de onda (q), com o aumento da força iônica será mais claramente evidenciado no domínio do espalhamento de raio-x (q -SAXS).

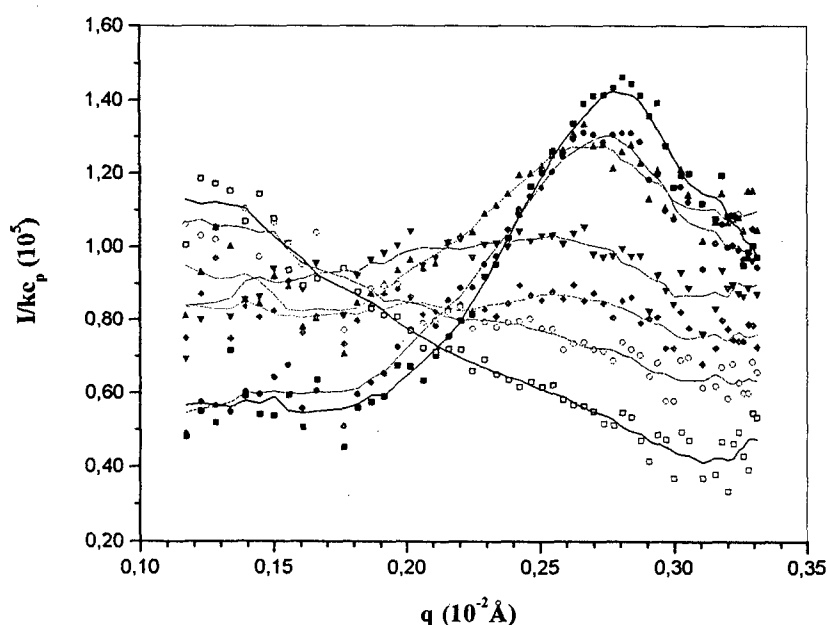


Figura 20: $I(q)/KC$ versus q para a solução de Xantana na $C_p=6,1 \times 10^{-2} \text{ g L}^{-1}$, a diferentes concentrações de NaCl: (■) $C_s=0\text{mM}$, (●) $C_s=0,016\text{mM}$, (▲) $C_s=0,031\text{mM}$, (▼) $C_s=0,061\text{mM}$, (◆) $C_s=0,092\text{mM}$, (○) $C_s=0,154\text{mM}$, (□) $C_s=0,303\text{mM}$.

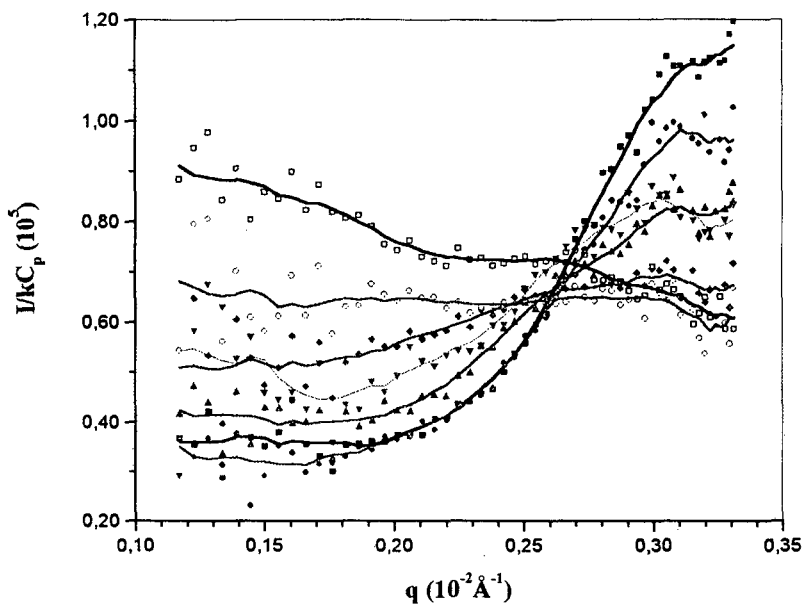


Figura 21: $I(q)/KC$ versus q para a solução de Xantana na $C_p=7,9 \times 10^{-2} \text{ g L}^{-1}$, a diferentes concentrações de NaCl: (■) $C_s=0\text{mM}$, (●) $C_s=0,017\text{mM}$, (▲) $C_s=0,034\text{mM}$, (▼) $C_s=0,050\text{mM}$, (◆) $C_s=0,084\text{mM}$, (○) $C_s=0,117\text{mM}$, (□) $C_s=0,182\text{mM}$.

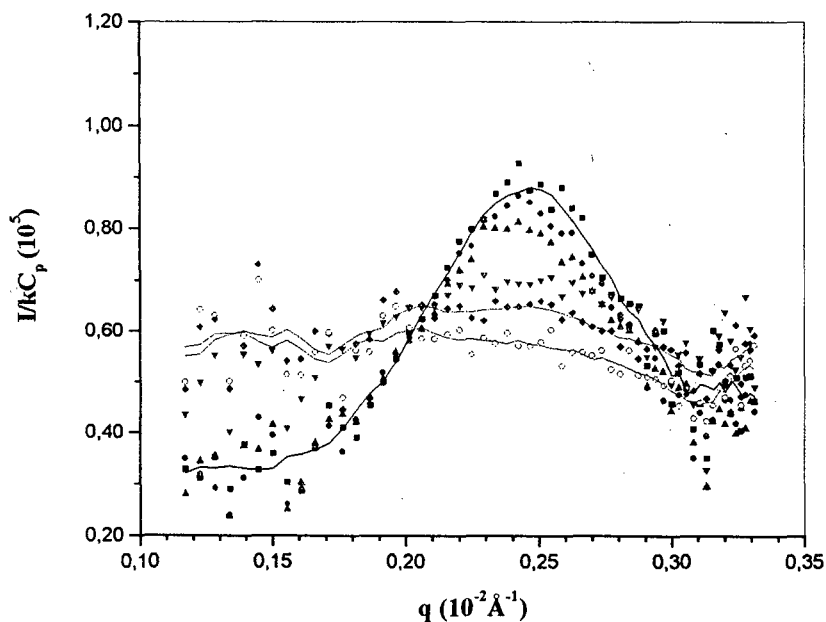


Figura 22: $I(q)/KC$ versus q para a solução de Xantana na $C_p=4,9 \times 10^{-2} \text{ g L}^{-1}$, a diferentes concentrações de $C_{10}\text{TAB}$: (■) $C_t=0\text{mM}$, (●) $C_t=0,016\text{mM}$, (▲) $C_t=0,032\text{mM}$, (▼) $C_t=0,065\text{mM}$, (◆) $C_t=0,097\text{mM}$, (○) $C_t=0,160\text{mM}$.

Observa-se também das figuras anteriores, que quando a força iônica aumenta a um nível suficiente para eliminar as interações eletrostáticas, o comportamento de espalhamento foi próximo a de um polímero neutro, ou seja o pico de espalhamento angular desaparece e temos um decréscimo monotônico da intensidade espalhada com o vetor de onda (q). Este comportamento típico de polímero neutro é alcançado a partir de $C_s=0,154\text{mM}$ (Figura 20), $C_s=0,117\text{mM}$ (Figura 21) e $C_t=0,160\text{mM}$ (Figura 22). Comportamento similar do pico de espalhamento angular com o aumento da força iônica tem sido observado para outros polieletrólitos como a succinoglicana⁸¹ e a proteoglicana⁸².

3.1.1.3 Efeito da Temperatura.

O efeito da temperatura sobre o do pico de espalhamento angular é mostrado na Figura 23. A forma e os valores de $I(q)/KC$ contra q foram levemente sensíveis a temperatura no intervalo de 25° a 60°C para a solução de XT na $C_p=3,8\times 10^{-2}\text{ g L}^{-1}$. Observa-se um decréscimo na altura do pico com aumento da temperatura, o qual é consistente com um leve aumento do movimento térmico dos centros espalhadores. Trabalhos da literatura indicam que o pico de espalhamento angular observado em soluções de esfera de latex altamente carregadas tornam-se mais finos após um determinado período devido a cristalização em rede com ordem a longo alcance.⁸³ Para as soluções de XT não foi observada cristalização no sistema na escala de temperatura estudada.

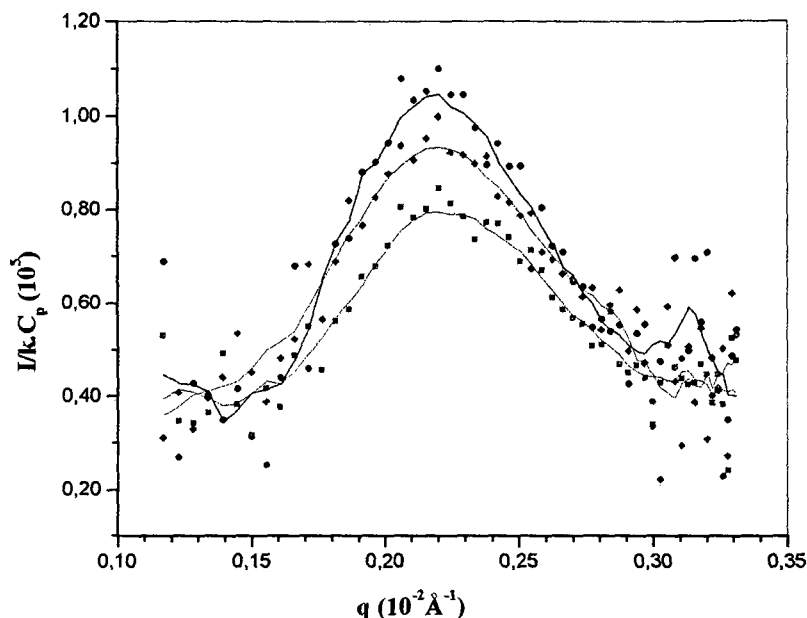


Figura 23: $I(q)/KC$ versus q para solução de Xantana na $C_p=3,8 \cdot 10^{-2} \text{ g L}^{-1}$ a diferentes temperaturas: (•) $T=25^\circ\text{C}$, (◆) $T=45^\circ\text{C}$, (■) $T=60^\circ\text{C}$.

3.1.2 SLS das Soluções de Na-Hy.

Embora tenha sido observado o pico do efeito polieletrólítico para a XT, o mesmo não ocorreu para as soluções do polieletrólito Na-Hy, no regime diluído e na ausência de sal, nos experimentos de espalhamento no domínio da luz (q -SLS). Na literatura, até o presente momento, não foi evidenciado o pico de espalhamento angular para o Na-Hy, utilizando as técnicas de SLS, SAXS e SANS, embora tenha sido observado um máximo na viscosidade reduzida em função da C_p , no regime diluído^{57,58}. As possíveis explicações para a inexistência do pico de espalhamento angular neste caso, seriam o pequeno comprimento de persistência (L_T) o qual implica numa baixa rigidez das cadeias, sistema fracamente carregado (baixa densidade de carga $\xi=0,7$) afetando o potencial de repulsão eletrostático e o fraco sinal de espalhamento em relação ao solvente. Por este

motivo foram realizados experimentos de SAXS no Síncroton Europeu (ESRF) em repouso (velocidade de cisalhamento zero) e a diferentes velocidade de cisalhamento, com o objetivo de analisar a natureza eletrostática do sistema estudado e também para verificar a existência ou não do pico de espalhamento angular para o Na-Hy.

3.1.3 SAXS das Soluções da XT e Na-Hy.

No domínio do espalhamento de raio-x a baixos ângulos (q -SAXS), a velocidade de cisalhamento zero, todas as soluções de Na-Hy na ausência de sal e no regime de concentração semi-diluído ($5 \text{ g L}^{-1} < C_p < 40 \text{ g L}^{-1}$) também não apresentaram qualquer pico de espalhamento angular, quando comparado a outros polieletrólitos como NaPSS, XT e Succinoglicana. A Figura 24 mostra para comparação a intensidade de luz espalhada $I(q)$ versus q para as soluções de XT e Na-Hy, na concentração de 15 g L^{-1} . Para a XT o pico do efeito polieletrólítico é muito bem desenvolvido e sua posição ($q_{\max} = 0,04 \text{ \AA}^{-1}$) concorda com os resultados de SANS, obtido anteriormente por Borsali et al⁸⁴. Contudo, para a solução de Na-Hy observamos apenas um pequeno ombro, quando o gráfico de $I(q)$ contra q é ampliado, como mostrado na inserção da Figura 24. Este comportamento não foi observado através de técnicas experimentais como SLS e SANS. A diferença é que o experimento de SAXS utiliza radiação síncroton de alto brilho (*brilliance*) e fluxo o qual permite uma alta sensibilidade. Este gráfico mostra também a existência do bem documentado e típico remonte da intensidade espalhada a baixos vetores de onda (q) como verificado para outros sistemas macromoleculares carregados^{85,86}.

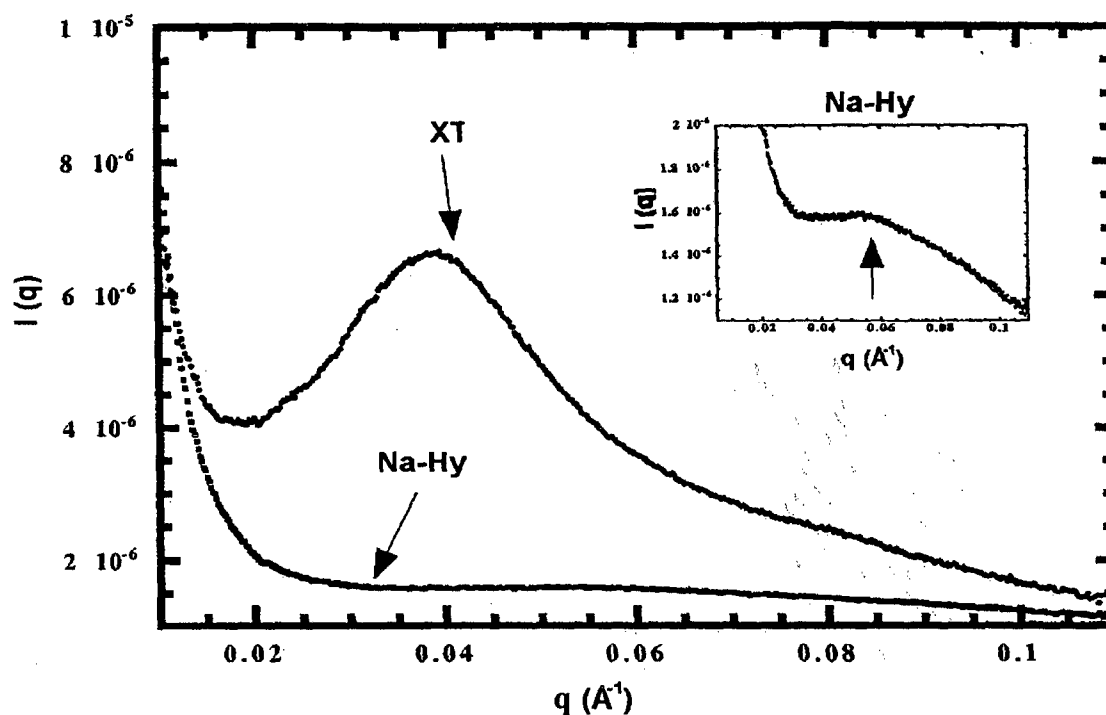


Figura 24: $I(q)$ versus q (\AA^{-1}) em repouso para as amostras dos polieletrólitos XT e Na-Hy na $C_p=15 \text{ g L}^{-1}$, na ausência de sal. O gráfico interno se refere ao Na-Hy numa escala ampliada.

3.1.3.1 SAXS Acoplada ao Cisalhamento das Soluções de XT e Na-Hy.

Para melhor entender a origem do ombro observado na Figura 24, investigamos a solução de Na-Hy na concentração de $C_p=15 \text{ g L}^{-1}$, na ausência de sal, utilizando-se a técnica de SAXS e submetendo a amostra a velocidades de cisalhamento (γ) no intervalo de $0,05\text{s}^{-1} < \gamma < 1600\text{s}^{-1}$ nas geometrias radial e tangencial. As Figuras 25, 26 e 27 mostram os valores de $I(q)$ versus q para o Na-Hy a diferentes velocidades de cisalhamento, nas configurações radial (Figuras 25 e 26) e tangencial (Figura 27), respectivamente. A baixas velocidades de cisalhamento ou seja para $\gamma \leq 0,5 \text{ s}^{-1}$ o pico é dificilmente observado, tanto na geometria radial como na tangencial. Quando

aumentamos a velocidade de cisalhamento ou seja para $\gamma \geq 5 \text{ s}^{-1}$ o pico de espalhamento emerge em ambas as posições radial e tangencial sendo que sua posição (q_{max}) permanece constante mesmo para altas velocidades de cisalhamento ($\gamma = 1600 \text{ s}^{-1}$). A distância intercadeia calculada a partir da lei de Bragg é de $d = 110 \text{ \AA}$, na $C_p = 15 \text{ g L}^{-1}$ e esta distância não é perturbada pela aplicação das forças de cisalhamento à solução. Este resultado indica um aumento do grau de ordem na solução quando γ aumenta e mostra claramente a existência e a natureza polieletrólítica do pico. Comportamento similar foi observado para os sistemas coloidais de argila⁸⁷ e celulose microcristalina⁸⁸.

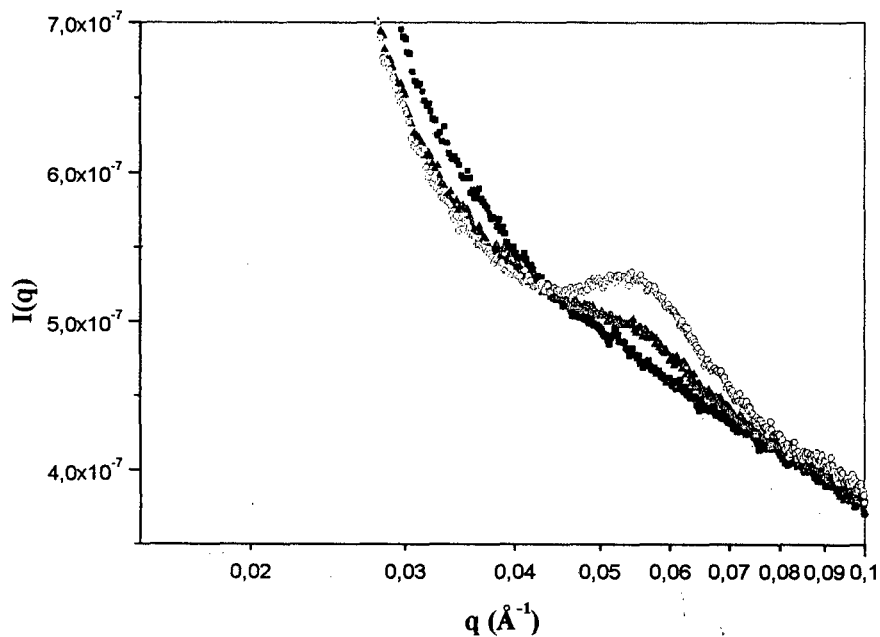


Figura 25: : $I(q)$ versus q para solução de Na-Hy na $C_p = 15 \text{ g L}^{-1}$, na geometria radial, submetida a diferentes velocidades de cisalhamento: (■) $\gamma = 0 \text{ s}^{-1}$, (▲) $\gamma = 0,5 \text{ s}^{-1}$; (○) $\gamma = 50 \text{ s}^{-1}$.

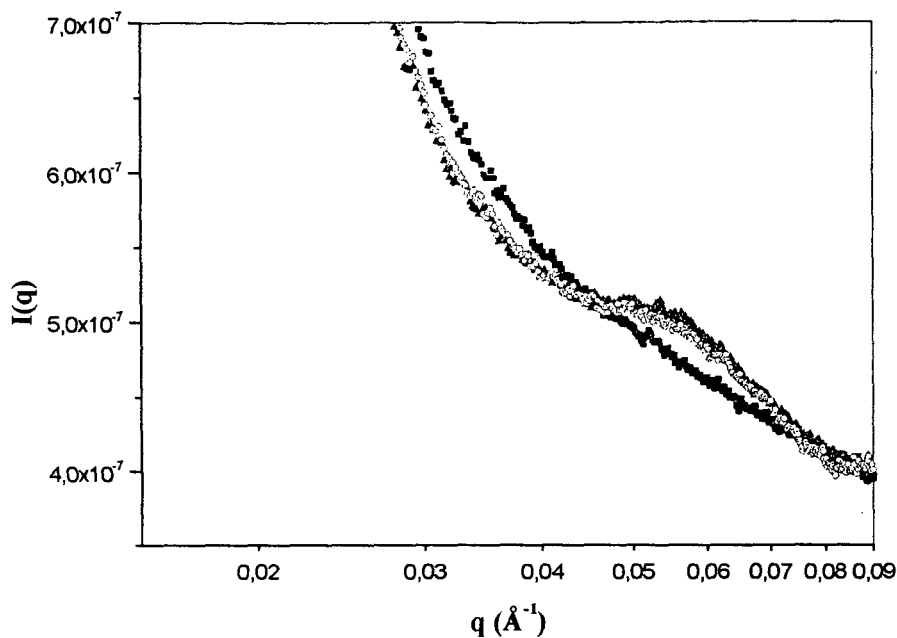


Figura 26: : $I(q)$ versus q para solução de Na-Hy na $C_p=15 \text{ g L}^{-1}$, na geometria radial, submetida a diferentes velocidades de cisalhamento: (■) $\gamma=0 \text{ s}^{-1}$, (▲) $\gamma=160 \text{ s}^{-1}$, (○) $\gamma=1600 \text{ s}^{-1}$.

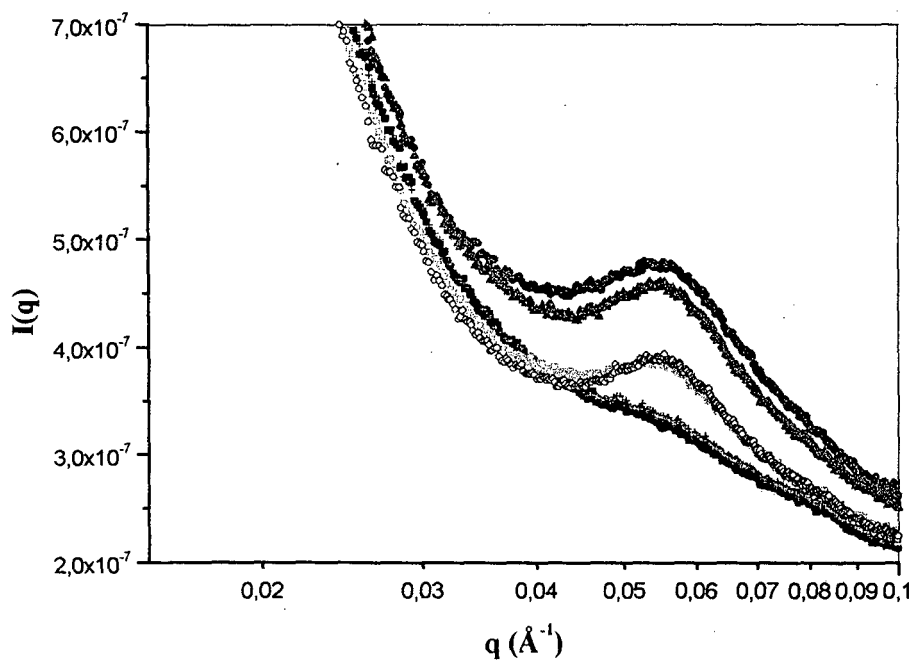


Figura 27: $I(q)$ versus q para solução de Na-Hy na $C_p=15 \text{ g L}^{-1}$, na geometria tangencial, submetida a diferentes velocidades de cisalhamento: (■) $\gamma=0 \text{ s}^{-1}$, (+) $\gamma=0,5 \text{ s}^{-1}$, (□) $\gamma=5 \text{ s}^{-1}$, (○) $\gamma=50 \text{ s}^{-1}$ (▲) $\gamma=160 \text{ s}^{-1}$, (●) $\gamma=1600 \text{ s}^{-1}$.

Para comparação, foi investigado também o comportamento da solução de XT na $C_p=15\text{gL}^{-1}$, na ausência de sal, a velocidade de cisalhamento no intervalo de $0,05\text{s}^{-1} < \gamma < 1600\text{s}^{-1}$ em ambas as geometrias radial e tangencial. Em repouso o pico de espalhamento angular já é bem definido e desenvolvido. As Figuras 28, 29 e 30 mostram os valores de $I(\mathbf{q})$ contra q para a XT a diferentes velocidades de cisalhamento, nas configurações radial (Figura 28) e tangencial (Figura 29 e 30) respectivamente. As figuras foram obtidas tomando-se a média da intensidade espalhada sobre 360° dos espectros nas configurações radial e tangencial. Observamos claramente um pico principal a um vetor de onda máximo $q_{\max}=0,04\text{\AA}^{-1}$ o qual corresponde a uma distancia interparticula de $d=157\text{\AA}$, e um pico secundário que aumenta de intensidade quando a velocidade de cisalhamento aumenta. A posição do pico secundário é aproximadamente 2 vezes o q_{\max} do pico principal ($1,9 q_{\max}$ de acordo com a teoria de empacotamento cilíndrico das partículas). A Figura 31 representa os padrões de espalhamento bidimensional, em repouso e a diferentes velocidades de cisalhamento para a geometria radial e a $\gamma=1600\text{s}^{-1}$ para geometria tangencial. Para a configuração radial observamos que em repouso e a baixa velocidade de cisalhamento a distribuição de intensidade na posição do pico é isotrópica (Figura 31a e 31b). Com o aumento de γ verifica-se um aumento da intensidade na direção da vorticidade, levando o sistema a uma progressiva mudança de um estado isotrópico para anisotrópico (Figura 31c e 31d). Este comportamento é bem pronunciado a altas velocidades de cisalhamento. Por outro lado, para a configuração tangencial observamos que a distribuição de intensidade na posição do pico é isotrópica independente da velocidade de cisalhamento (Figura 31e). Na Figura 32 é apresentado o gráfico da intensidade na posição do pico contra o ângulo azimutal (Ψ) para a XT na $C_p=15\text{ g L}^{-1}$,

para a posição radial em repouso e a diferentes velocidades de cisalhamento. Com o aumento de γ observamos um estreitamento azimuthal do pico a 90° e a 270° o qual corresponde a direção de vorticidade. Este resultado indica novamente um aumento do grau de ordem na solução quando γ aumenta e corresponde ao alinhamento das cadeias do polieletrólito XT na direção da vorticidade. O mesmo comportamento foi observado no sistema Na-Hy na ausência de sal mas com um baixo contraste.

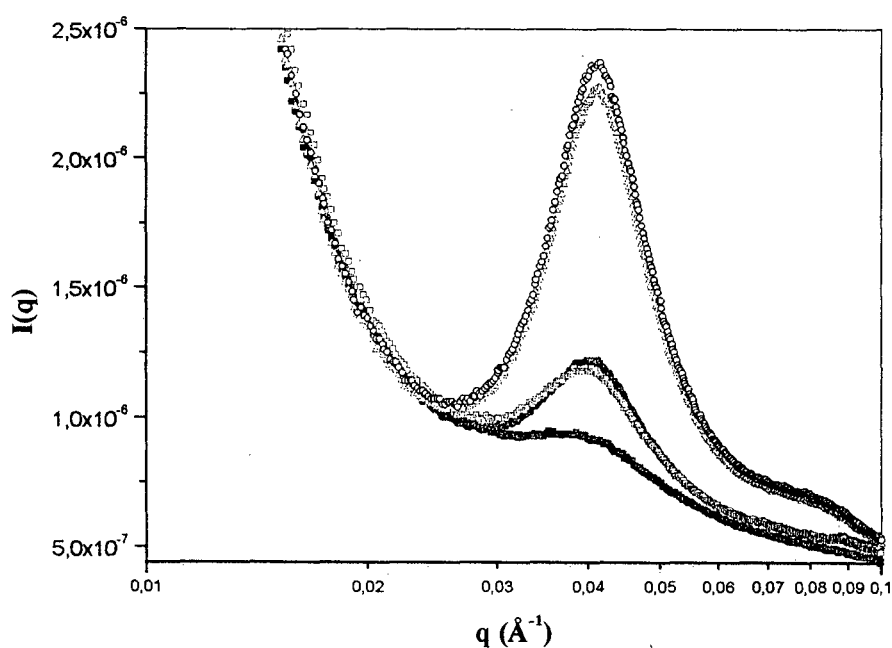


Figura 28: $I(q)$ versus q para solução de XT na $C_p=15 \text{ g L}^{-1}$, na geometria radial, submetida a diferentes velocidades de cisalhamento: (■) $\gamma=0 \text{ s}^{-1}$, (□) $\gamma=0,05 \text{ s}^{-1}$, (●) $\gamma=50 \text{ s}^{-1}$, (◻) $\gamma=341 \text{ s}^{-1}$ (○) $\gamma=1600 \text{ s}^{-1}$.

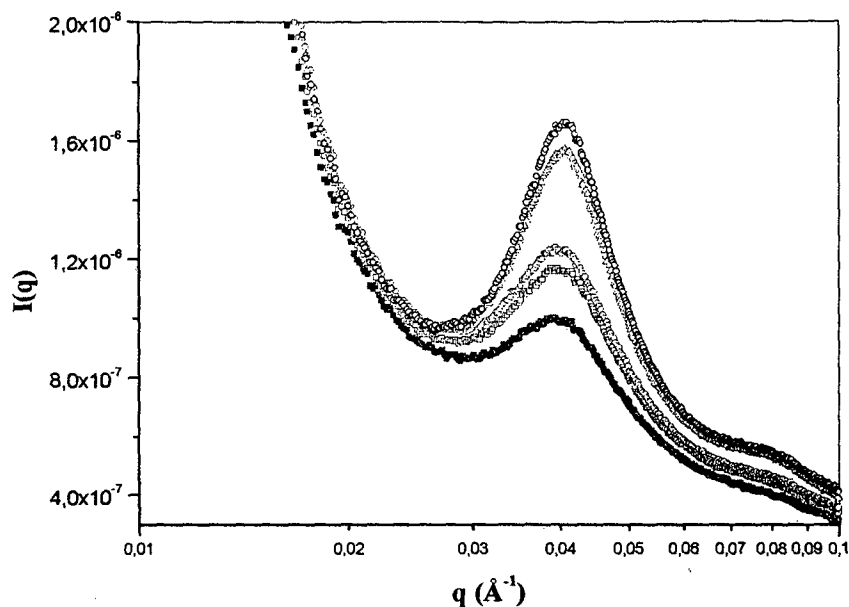


Figura 29: $I(q)$ versus q para solução de XT na $C_p=15 \text{ g L}^{-1}$, na geometria tangencial, submetida a diferentes velocidades de cisalhamento: (■) $\gamma=0 \text{ s}^{-1}$, (□) $\gamma=0,05 \text{ s}^{-1}$, (●) $\gamma=0,5 \text{ s}^{-1}$, (Δ) $\gamma=5 \text{ s}^{-1}$ (○) $\gamma=50 \text{ s}^{-1}$.

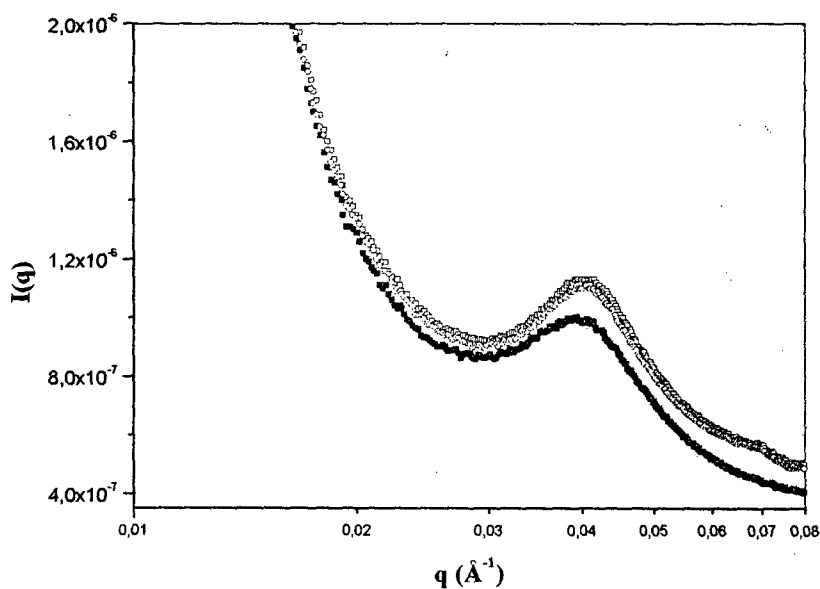


Figura 30: $I(q)$ versus q para solução de XT na $C_p=15 \text{ g L}^{-1}$, na geometria tangencial, submetida a diferentes velocidades de cisalhamento: (■) $\gamma=0 \text{ s}^{-1}$, (□) $\gamma=160 \text{ s}^{-1}$, (○) $\gamma=1600 \text{ s}^{-1}$.

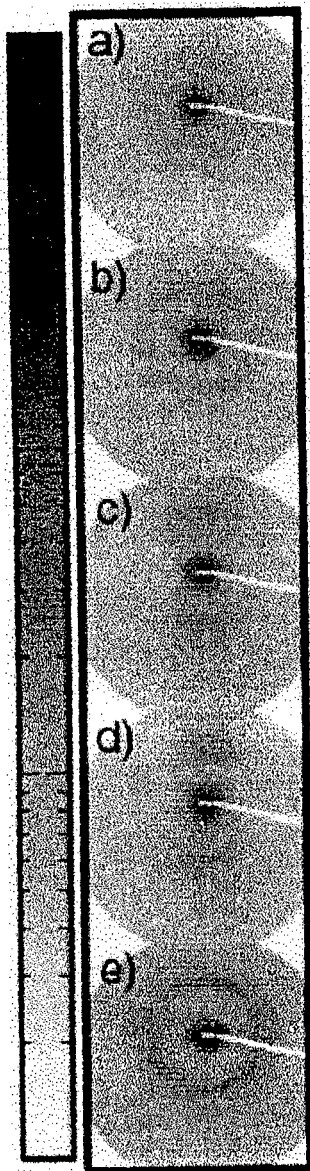


Figura 31: Padrão de SAXS 2D obtido para a XT na $C_p=15 \text{ g L}^{-1}$, para a geometrias radial : (a) $\gamma=0\text{s}^{-1}$ (b) $\gamma=5\text{s}^{-1}$ (c) $\gamma=50\text{s}^{-1}$ (d) $\gamma=1600\text{s}^{-1}$ e para a geometria tangencial: (e) $\gamma=1600 \text{ s}^{-1}$.

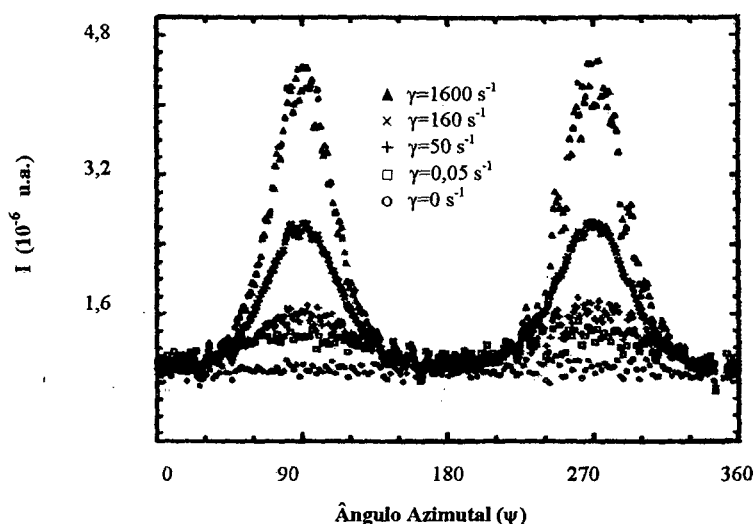


Figura 32: Variação da intensidade circunferencial integrada (I) na posição do pico como uma função do ângulo azimutal (ψ) para a solução de XT na $C_p=15 \text{ g L}^{-1}$, na ausência de sal, na geometrias radial a diferentes velocidades de cisalhamento.

Estes resultados obtidos para a XT e para o Na-Hy indicam que o aumento da γ leva ao desenvolvimento progressivo de uma estrutura anisotrópica correspondendo a um alinhamento preferencial das cadeias do polímero iônico na direção do cisalhamento. O pico que foi observado a altas velocidades de cisalhamento é de fato relacionado as interações eletrostáticas e revela a esperada natureza polieletrólítica do políon Na-Hy. É importante ressaltar que o cisalhamento de um polímero neutro no regime semi-diluído é bem conhecido⁸⁹ e leva para o chamado padrão *butterfly* (contorno constituído de dois lobos) para as curvas de isointensidade que é completamente diferente do padrão desenvolvido pelos sistemas polieletrólíticos como demonstrado claramente nestes experimentos. Comparando-se os dados obtidos para o Na-Hy com outros polieletrólitos sintéticos ou naturais, parece evidente que o pico de espalhamento não havia sido observado anteriormente devido a fraca natureza eletrostática, pequeno comprimento de

persistência (L_T) e também a razão sinal/ruído (contraste) quando usando as técnicas de espalhamento de luz (SLS) e neutrons (SANS). Neste trabalho utilizando-se luz síncrotron de alta brilho, foi possível sobrepor o contraste e evidenciar as interações eletrostáticas do polieletrólito Na-Hy. No caso da XT, já em repouso ($\gamma=0$) observa-se um pico de espalhamento angular (efeito polieletrólítico) e o efeito do cisalhamento induz uma ordem de longo alcance ilustrado pelo aparecimento de um pico de segunda ordem a altas velocidades de cisalhamento.

3.1.3.2 Efeito da Concentração de XT.

A Figura 33 representa uma curva típica da intensidade de espalhamento normalizada pela concentração, $I(\mathbf{q})/C_p$, em função do vetor de onda (\mathbf{q}), em repouso e no domínio do SAXS, a diferentes concentrações do polieletrólito XT, na ausência de sal. No intervalo de concentração investigado, $10 \text{ g L}^{-1} < C_p < 40 \text{ g L}^{-1}$, ou seja no regime semi-diluído, um nítido e largo pico é observado. O q_{\max} desloca-se em direção a altos valores de onda com o aumento da concentração do polímero. Nota-se também que para todas as concentrações este pico é acompanhado por um remonte da intensidade espalhada (*upturn*) para $q < 0,02 \text{ \AA}^{-1}$. No intervalo de vetor de onda do SAXS nenhum pico secundário foi detectado.

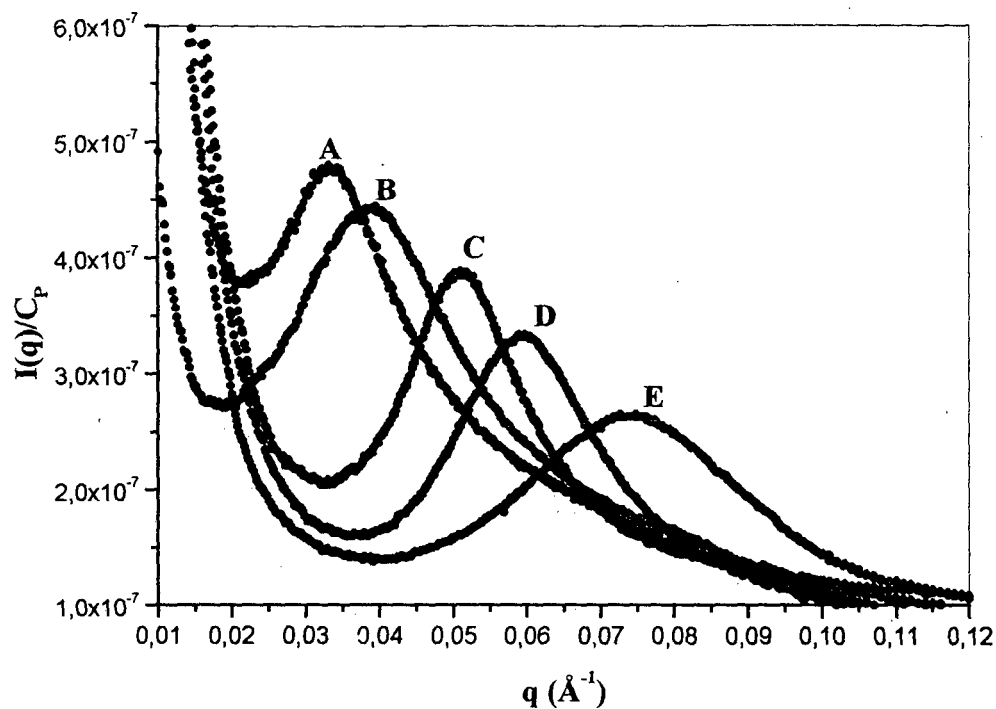


Figura 33: $I(q)/C_p$ versus q para as soluções de XT, na ausência de sal, a diferentes concentrações de polieletrólito: (A) 10 g L^{-1} , (B) 15 g L^{-1} , (C) 20 g L^{-1} , (D) 30 g L^{-1} , (E) 40 g L^{-1} .

Neste intervalo de concentração investigado, regime semi-diluído, os valores de q_{\max} versus C_p são apresentados na Figura 34, simultaneamente com os dados obtido no regime diluído, no domínio do q -SLS. Na mesma figura são apresentados os valores teóricos esperados de q_{\max} para os empacotamentos do tipo hexagonal, cilíndrico e cúbico. Verificou-se experimentalmente que o regime semi-diluído é igualmente caracterizado por uma lei de escalonamento do tipo $q_{\max} \propto C_p^{0,57}$, o qual confirma a mudança de conformação com a passagem do regime de concentração diluído para semi-diluído, ou seja as cadeias do polieletrólito adquirem uma conformação próxima ao arranjo hexagonal/cilíndrico. Observa-se que os pontos experimentais afastam-se dos valores

teóricos preditos para um empacotamento cúbico e portanto a posição do pico é independente da massa molecular.

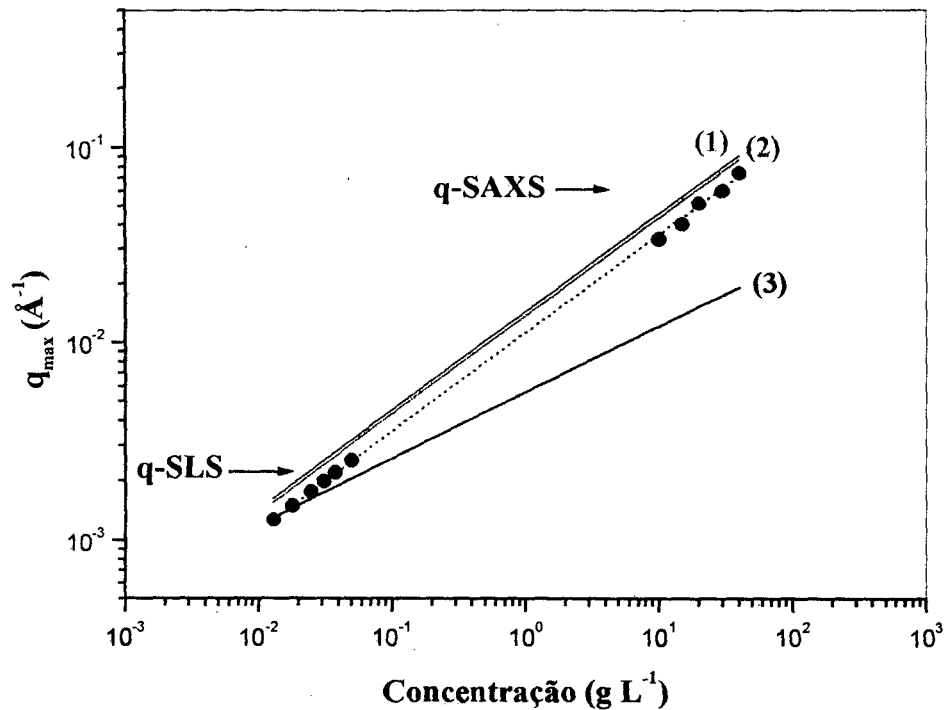


Figura 34: Variação do $\log q_{\max}$ em função do $\log C_p$ no domínio do q-SAXS e do q-SLS. Comparação entre os dados experimentais (\bullet) e previsões teóricas para o empacotamento (1) hexagonal (2) cilíndrico e (3) cúbico.

A distancia intercadeia, no regime semi-diluido, foi calculado com base na relação de Bragg e são apresentados na Tabela 4 e discutidos na seção 3.1.3.3. Esta distancia diminui com aumento da concentração do políon. Este comportamento esta de acordo com o grande número de resultados experimentais apresentados na literatura para polieletrólitos utilizando-se os experimentos de SLS, SANS e SAXS.⁴¹⁻⁴³

3.1.3.3 Efeito da Força Iônica do Meio: Adição de NaCl (Efeito Salino) ou C₁₀TAB.

As Figuras 35 e 36 mostram a variação da intensidade de espalhamento $I(\mathbf{q})$ em função do vetor de espalhamento (\mathbf{q}), no domínio do SAXS, para soluções de XT na concentração constante de 15 g L^{-1} , a diferentes concentrações de sal (NaCl) e surfactante catiônico (C₁₀TAB), respectivamente. As concentrações de sal adicionado foram de 1, 4, 8, 15, 25, 40, 100, 200 e 300mM. O perfil das curvas de espalhamento para as $C_s > 100\text{mM}$ é similar (não mostrado na figura). Com a adição de sal não é observada separação de fase mesmo para $C_s = 300\text{mM}$. As concentrações de surfactante adicionada foram de 2, 4, 5, 10, 20 e 40mM. Para concentrações de surfactante $C_t > 40\text{mM}$ ocorre separação de fase, indicando que o C₁₀TAB além de eliminar a carga do polieletrólito atua como um agente de ligação inter e intracadeia favorecendo as interações hidrofóbicas que levam a separação de fase. Nestes experimentos observou-se que a adição de NaCl ou de C₁₀TAB diminui a intensidade do pico e sua posição desloca-se para baixos vetores de onda com o aumento da força iônica. Quando uma quantidade suficiente de sal ou surfactante é adicionado, o comportamento de espalhamento é típico de um polímero neutro. Este comportamento de polímero neutro é alcançado para as soluções de XT na $C_p = 15 \text{ g L}^{-1}$ quando C_s e C_t são maiores que 20mM.

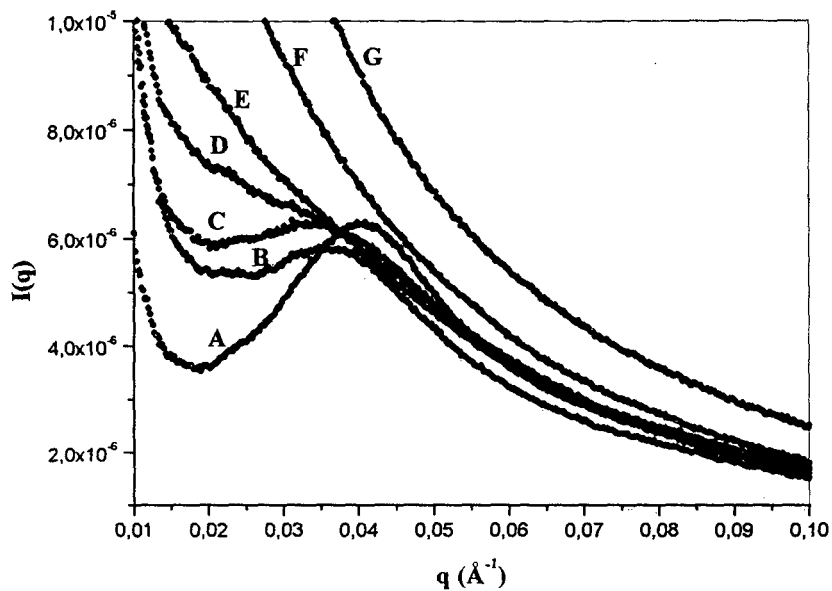


Figura 35: $I(q)$ versus q para a solução de XT na $C_p=15 \text{ g L}^{-1}$, a diferentes concentrações de NaCl: (A) 1mM, (B) 4mM, (C) 8mM, (D) 15mM, (E) 25mM, (F) 40mM, (G) 100mM.

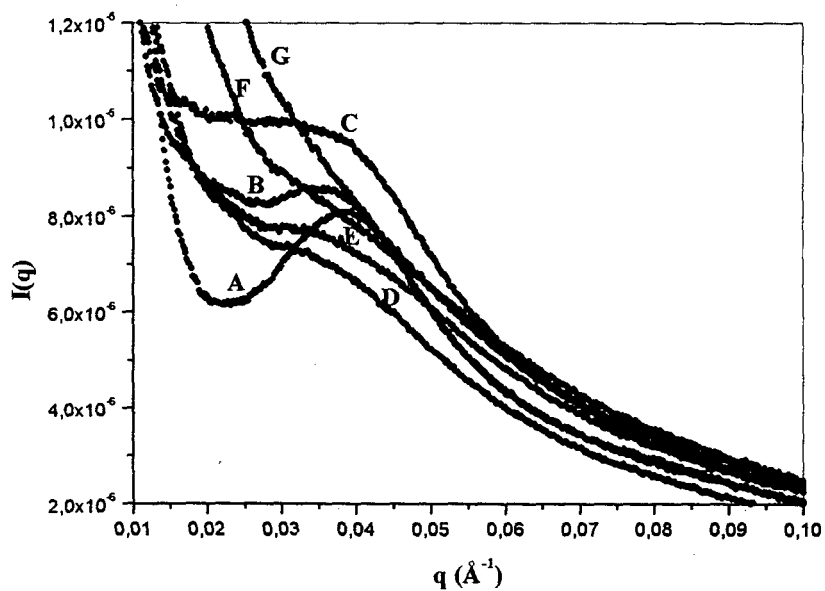


Figura 36: $I(q)$ versus q para a solução de XT na $C_p=15 \text{ g L}^{-1}$, a diferentes concentrações de $C_{10}\text{TAB}$: (A) 2mM, (B) 4mM, (C) 5mM, (D) 10mM, (E) 15mM, (F) 20mM, (G) 40mM.

Para $q < q_{\max}$ a intensidade de espalhamento é muito sensível a força iônica (adição de sal ou de surfactante), já para $q > q_{\max}$, a $I(q)$ preserva um nível de espalhamento próximo ao valor na ausência de sal como esperado para muitos modelos teóricos para interação eletrostática no regime de concentração semi-diluído.

A repulsão eletrostática entre as cadeias iônicas é responsável pela estrutura localmente ordenada da solução. No modelo de Odijk, para uma cadeia do tipo *wormlike*, existe uma esfera impenetrável ao redor do políon de raio (R) igual a $2k^{-1}$. No modelo de Katchalsky, empacotamento do tipo cilíndrico para as cadeias do políon, a razão d/k^{-1} serve como uma medida do grau de ordenamento das cadeias do polieletrólito em solução. A XT é caracterizado por uma densidade linear de carga $\xi = 1,0$ e um conteúdo iônico de aproximadamente $1,56 \times 10^{-3}$ equivalente/g (ou 641 g/equivalente)⁷³. O valor de k^{-1} é derivado da força iônica da solução levando-se em conta a concentração de contraíons e a concentração de sal (C_s) adicionada. No caso da XT a concentração de contraíons por unidade repetitiva depende do grau de substituição de piruvato ($D.S._{\text{pir}}$) no resíduo terminal O- β -D-mannopiranosil. A maioria dos dados da literatura indicam que $D.S._{\text{pir}} = 0,5$ o qual significa que a metade das unidades terminal de O- β -D-mannopiranosil contém um grupo piruvato. Contudo, o $D.S._{\text{pir}}$ pode depender da cepa de bactéria, das condições de fermentação e do procedimento de purificação^{90,91}, O $D.S._{\text{pir}}$ da XT foi medido por RMN- H^1 utilizando-se acetato de sódio como padrão interno^{92,93} e o valor encontrado foi de 0,5. O conteúdo de Piruvato expressa um valor médio por cadeia lateral. Para cada unidade molar de monômero (monomol) temos 1,5 unidades molares de contraíons (uma unidade devido ao Na^+ do resíduo ácido D-glucorônico e meia unidade devido ao Na^+ do grupo piruvato ligado ao resíduo terminal de O- β -D-mannopiranosil).

As Tabelas 3 e 4 apresentam alguns parâmetros físico-químicos das soluções do polieletrólito XT no regime diluído e semi-diluído, respetivamente. Observa-se uma boa concordância entre os valores da distância intercadeia experimental (d_{exp}), que representam o espaçamento de Bragg numa estrutura do tipo líquido, com a distância intercadeia teórica (d_{teor}) predita no modelo de empacotamento proposto por Katchalsky (modelo cilíndrico). Portanto é válida a suposição de cadeias rígidas estendidas, bem como a idéia de uma estrutura local ordenada das cadeias do polieletrólito XT. Para este políon que possui $\xi = 1,0$ e $1,5$ unidades molares de contraíon por monomol, observa-se que no regime diluído e semi-diluído os valores médios obtido experimentalmente para a razão d/k^{-1} são $6,3$ e $6,4$ respectivamente, ao passo que o valor teórico da razão assumindo-se o modelo de Katchalsky é de $5,17$. Estes resultados experimentais confirmam a previsão teórica de que na ausência de sal, a ordem estrutural existe para uma dada razão d/k^{-1} e que independente da concentração de polímero, existe uma razão constante entre a distância intercadeia (d) e o comprimento de Debye (k^{-1}). A razão d/k^{-1} serve como uma medida da correlação espacial partícula-partícula, $g(r)$, e observa-se pela constância dos valores que a estrutura ordenada (correlação do tipo líquido) é mantida mesmo com o aumento da concentração do polieletrólito, no regime diluído e semi-diluído. A proximidade do valor obtido experimentalmente para a razão d/k^{-1} com o valor predito pela teoria confirmam um empacotamento próximo ao hexagonal/cilíndrico das cadeias do polieletrólito. Assumindo-se o modelo de volume excluído de Odijk¹⁹, ou seja, a existência de uma esfera impenetrável ao redor do políon, o raio (R) determinado foi de $3,1k^{-1}$ o qual é próximo ao raio calculado assumido-se o modelo de Katchalsky $2,6k^{-1}$.

Tabela 3: Parâmetros físico-químicos das soluções de XT no regime diluído, na ausência de sal.

$C_p(\text{g}\cdot\text{L})$	$q_{\text{max}}(\text{Å})$	d_{exp}	d_{teor}	$k(\text{Å}^{-1})$	$k^{-1}(\text{Å})$	k^*L	$L_e(\text{Å})$	L_e/L	$k^{-1}*q_{\text{max}(\text{exp})}$	$k^{-1}*q_{\text{max}(\text{teor})}$	d_{exp}/k^{-1}	d_{teor}/k^{-1}
0,013	0,00127	4930	4034	0,00128	780	11	21250	2,5	0,99	1,21	6,32	5,17
0,018	0,00150	4175	3428	0,00151	663	13	15347	1,8	0,99	1,21	6,30	5,17
0,025	0,00178	3530	2909	0,00178	562	15	11050	1,3	1,00	1,21	6,28	5,17
0,031	0,00199	3162	2612	0,00198	505	17	8911	1,0	1,00	1,21	6,26	5,17
0,038	0,00220	2850	2359	0,00219	456	19	7270	0,8	1,00	1,21	6,25	5,17
0,05	0,00254	2477	2057	0,00252	398	22	5525	0,6	1,00	1,21	6,23	5,17

Tabela 4: Parâmetros físico-químicos das soluções de XT no regime semi-diluído, na ausência de sal.

$C_p(\text{g}\cdot\text{L})$	$q_{\text{max}}(\text{Å})$	d_{exp}	d_{teor}	$k(\text{Å}^{-1})$	$k^{-1}(\text{Å})$	k^*L	$L_e(\text{Å})$	$k^{-1}*q_{\text{max}(\text{exp})}$	$k^{-1}*q_{\text{max}(\text{teor})}$	d_{exp}/k^{-1}	d_{teor}/k^{-1}
10	0,0336	187	145	0,03558	28	305	28	0,94	1,21	6,65	5,17
15	0,0400	157	119	0,04357	23	374	18	0,92	1,21	6,84	5,17
20	0,0511	123	103	0,05031	20	432	14	1,01	1,21	6,18	5,17
30	0,0596	105	84	0,06162	16	529	9	0,97	1,21	6,49	5,17
40	0,0740	85	73	0,07115	14	611	7	1,04	1,21	6,04	5,17

A técnica de espalhamento de luz permite obter informações sobre as propriedades estruturais das soluções de polieletrólitos. O primeiro ponto importante é o regime de concentração estudado. Baseado no modelo de Odijk, que utilizado os conceitos de escalonamento, para soluções de polieletrólitos na ausência de sal, foram encontrados os seguintes valores para as diferentes regiões:

a) Região A: neste regime muito diluído o valor da concentração C_G^* , calculado para a XT foi de $2,25 \times 10^{-3} \text{ g L}^{-1}$, confirmando que todas as medidas de SLS foram realizadas acima deste regime, ou seja no regime diluído, onde é possível a formação de estruturas ordenadas devido a repulsão eletrostática entre os políons.

b) Região B: neste regime diluído o valor da concentração crítica de recobrimento, C^* , calculado para a XT foi de $5,4 \times 10^{-2} \text{ g L}^{-1}$ e uma distância interpartícula crítica (d^*) de 1756 Å. Este valor é próximo a d_{exp} e da d_{teor} para a mais alta concentração de polímero, $C_p = 5 \cdot 10^{-2} \text{ g.L}^{-1}$ (ver Tabela 3), sendo um forte indicativo de que o regime analisado é próximo ao da transição diluído para semidiluído, no qual temos a previsão teórica de $q_{\text{max}} \propto C^{1/2}$. Neste domínio de concentração as interações eletrostáticas entre os políons são superiores as energias térmicas e portanto os macro-íons podem formar uma rede periódica tridimensional.

c) Região C: neste regime semi-diluído o valor da concentração C^{**} calculado para XT foi de $10,3 \text{ g L}^{-1}$. Este valor não reflete, no entanto, a fusão da rede já que foram observados picos de espalhamento angular no domínio do SAXS para concentrações de polímeros bem superiores a C^{**} , ou seja, para $10 \text{ g L}^{-1} < C_p < 40 \text{ g L}^{-1}$. O valor previsto para a concentração C^{**} usualmente não reflete os dados experimentais. Picos do efeito polieletrólítico são obtidos para concentrações bem superiores a C^{**} , indicando que a ordem eletrostática existe mesmo para soluções muito concentradas. Por exemplo, picos de espalhamento angular largos e bem definidos foram observados pela técnica de SANS para soluções concentradas de NaPSS no intervalo de concentração de 5 a 130 g L^{-1} , para o qual o valor teórico previsto para C^{**} foi de $8,5 \text{ g L}^{-1}$.⁶⁷

O segundo ponto importante, refere-se a rigidez da cadeia de polímero em solução. A conformação de uma cadeia pode ser definida pelo comprimento de contorno da macromolécula (L) e o comprimento de persistência total (L_T), sendo que a razão L_T/L fornece informações qualitativas sobre a rigidez da cadeia⁵³. Se a razão $L_T/L \gg 1$ a cadeia é do tipo bastão rígido (totalmente estendida), com $L_T/L \approx 2$ a cadeia é semi-rígida e para

$L_T/L \ll 1$ a macromolécula é vista como uma cadeia Gaussiana flexível (enovelado). Para o regime diluído, $L_T \cong L_e$ e portanto podemos analisar a rigidez das cadeias através da razão L_e/L . Para as baixas concentrações de polieletrólito estudadas ($1,3 \times 10^{-2} \text{ g L}^{-1}$ a $5 \times 10^{-2} \text{ g L}^{-1}$) a condição $k \cdot L \gg 1$ é verificada (ver Tabela 3: $k \cdot L$ varia de 11 a 21). Para a XT os valores da razão L_e/L (ver Tabela 3) variam de 2,5 na $C_p = 1,3 \times 10^{-2} \text{ g L}^{-1}$ a 0,64 na $C_p = 5 \times 10^{-2} \text{ g L}^{-1}$. As cadeias individuais da XT podem ser considerada semi-rígida para $C_p \leq 1,8 \times 10^{-2} \text{ g L}^{-1}$ onde temos $L_e/L \geq 1,8$ e são mais ou menos estendidas, mas com uma considerável rigidez, para $1,8 \times 10^{-2} \text{ g L}^{-1} < C_p < 5 \times 10^{-2} \text{ g L}^{-1}$ onde $0,64 < L_e/L < 1,3$. Aparentemente, o fato dos valores de d e da razão d/k^{-1} serem próximos mas não exatamente iguais aos previstos pelos modelos de empacotamento hexagonal/cilíndrico, é devido as cadeias individuais de XT que não devem estar totalmente estendidas (no sentido de serem verdadeiros bastões rígidos).

Para a XT na concentração de 15 g L^{-1} , no regime semi-diluído, a adição de um eletrólito simples (NaCl) ou surfactante catiônico ($C_{10}TAB$), modifica k^{-1} (efeito de compressão da dupla camada elétrica), elimina as interações eletrostáticas e o pico de espalhamento angular desaparece. Acima de uma determinada força iônica, o potencial eletrostático não é efetivo para induzir repulsão eletrostática entre as cadeias e mantê-las afastadas de uma distância d . Para a XT a distância intercadeia (d) aumenta e a razão d/k^{-1} torna-se maior do que 6,84 (ver Tabela 5 e 6), com o aumento da força iônica (adição de sal ou surfactante) significando que ocorre a destruição da estrutura ordenada ou seja a estabilidade da rede é perdida (fusão da rede). A estrutura ordenada e compacta é substituída por uma estrutura desordenada de cadeias com pouca rigidez (enovelado), ocorrendo então a transição de um sistema anisotrópico para isotrópico. Considerando-se que

a razão d/k^{-1} serve como uma medida da correlação espacial partícula-partícula ($g(r)$), observa-se pelo aumento desta razão que a correlação do tipo líquido desaparece. Nesta situação o fator de estrutura $S(q)$ e a $g(r)$ são iguais a unidade, significando, que ocorre uma destruição dos domínios ordenados, com o aumento da força iônica da solução.

Tabela 5: Parâmetros físico-químicos da solução de XT ($C_p=15 \text{ g.L}^{-1}$) na presença de diferentes concentrações de sal (NaCl).

$C_i(M)$	$Q_{max}(\text{Å})$	d_{exp}	$k(\text{Å}^{-1})$	$k^{-1}(\text{Å})$	$K*L$	$L_e(\text{Å})$	$k^{-1}*q_{max(exp)}$	d_{exp}/k^{-1}
0,000	0,0400	157	0,04357	23	374	18	0,92	6,84
0,002	0,0388	162	0,04599	22	395	16	0,84	7,44
0,004	0,0360	175	0,04828	21	414	15	0,74	8,43
0,008	0,0338	186	0,05257	19	451	13	0,64	9,77
0,010	0,0323	195	0,05459	18	468	12	0,59	10,62

Tabela 6: Parâmetros físico-químicos da solução de XT ($C_p=15 \text{ g.L}^{-1}$) na presença de diferentes concentrações de surfactante ($C_{10}TAB$).

$C_i(M)$	$Q_{max}(\text{Å})$	d_{exp}	$k(\text{Å}^{-1})$	$k^{-1}(\text{Å})$	$K*L$	$L_e(\text{Å})$	$k^{-1}*q_{max(exp)}$	d_{exp}/k^{-1}
0,000	0,0400	157	0,04357	23	374	18	0,92	6,84
0,002	0,0387	162	0,04599	22	395	16	0,84	7,46
0,004	0,0351	179	0,04828	21	414	15	0,73	8,64
0,005	0,0348	181	0,04939	20	424	14	0,70	8,92
0,010	0,0309	203	0,05459	18	469	12	0,56	11,1

3.2 Interação entre Na-Hy e C₁₀TAB

Nos experimentos descritos a seguir, são apresentadas evidências das propriedades polieletrólíticas do Na-Hy, abaixo da região de separação de fase, no domínio do vetor de onda da luz (q-SLS). Foram estudadas também as mudanças conformacionais e hidrodinâmicas das cadeias do poliânion Na-Hy devido a favorável interação eletrostática com o surfactante catiônico C₁₀TAB, em função da composição do sistema, acima e abaixo região de separação de fase, i.é., na fase homogênea, utilizando-se as técnicas de SLS e DLS. Um estudo comparativo da interação polímero-eletrólito (NaCl) foi realizado. O efeito do eletrólito monovalente (NaCl) sobre o tamanho e a estabilidade do complexo foi verificada, bem como a sua habilidade em evitar a separação de fase.

No sistema Na-Hy/C₁₀TAB a separação de fase ocorre a baixa concentração do surfactante adicionado ao polieletrólito. Considerando o diagrama de fase do sistema ternário formado por Na-Hy($M_w=1,4 \times 10^6$)/C₁₀TAB/H₂O, a T=25°C, a separação em duas fases ocorre quando a concentração de polímero é maior que 0,05 g L⁻¹ e quando a concentração de surfactante está entre 40 e 350 mM.⁹⁴ A dispersão turva das duas fases apresenta, após vários dias, duas fases isotrópicas separadas. A fase sobrenadante tem baixa viscosidade e é muito fluida enquanto a fase inferior é rica em polímero (alta viscosidade) e é chamada de fase gel. A redissolução do sistema bifásico para retornar a uma única fase ocorre se uma quantidade suficiente de eletrólito (NaCl) é adicionada ou se a concentração de surfactante for superior a 350 mM.

A literatura sugere que a interação entre polímero e surfactante ocorre somente a partir da c.a.c. A c.a.c. é definida como a concentração de surfactante na qual inicia a formação de agregados polímero-surfactante. Contudo recentes estudos da

interação entre polímeros neutros (Polivinilpirrolidona ou Polióxido de etileno) e surfactante aniônico (SDS), utilizando-se as técnicas de titulação condutimétricas, fluorescência e espalhamento de luz estático sugerem uma associação em concentrações de surfactante menores que a c.a.c..^{95,96} A ligação do surfactante iônico ao polieletrólito antes da c.a.c. deve ser evidenciado por espalhamento de luz já que a intensidade de luz espalhada, as dimensões estáticas do polieletrólito (R_g) e a interação polímero/solvente ou seja o segundo coeficiente virial (A_2), são afetadas.

3.2.1 SLS e DLS das Soluções de Na-Hy Abaixo da Região de Separação de Fase.

A Figuras 37 e 38 mostram a variação de $KC/I(q)$ versus q^2 (\AA^{-2}) para soluções de Na-Hy na $C_p=0,1 \text{ g L}^{-1}$ a diferentes concentrações de sal (C_s) e de surfactante (C_t) respectivamente, medidos a diferentes ângulos (θ) no intervalo 30° a 150° , correspondendo a $0,89 \cdot 10^{-3} < q(\text{\AA}^{-1}) < 3,3 \cdot 10^{-3}$, com passos de 5° . Para concentrações de surfactante maiores que 40mM não foram realizadas medidas pois ocorre separação de fase. Abaixo da concentração de 1mM de C_s ou C_t os pontos experimentais são muito espalhados para serem analisados, e ajustados por uma regressão linear, tendo em vista que do fraco espalhamento da solução são subtraídos o espalhamento do solvente. Para a soluções de Na-Hy a intensidade de luz espalhada, $I(q)$, aumenta marcadamente com a força iônica, evidenciando seu caráter polieletrólítico (como esperado para soluções de polieletrólitos), pois como foi visto anteriormente $I(q)$ é diretamente proporcional a compressibilidade osmótica da solução $(\partial\pi/\partial C)^{-1}$. Quando a força iônica é próximo a zero, a $(\partial\pi/\partial C)^{-1}$ é baixa devido a alta rigidez do sistema e são pequenas as flutuações de concentração, portanto um fraco espalhamento ($I(q)$) é observado. Com o aumento da

força iônica (adição de C_s ou C_t) a interseção de $KC/I(q)$ versus q^2 diminui, indicando um decréscimo do segundo coeficiente virial (A_2). Por outro lado, a inclinação também diminui, indicando um decréscimo no raio de giro (R_g) do polieletrólito.

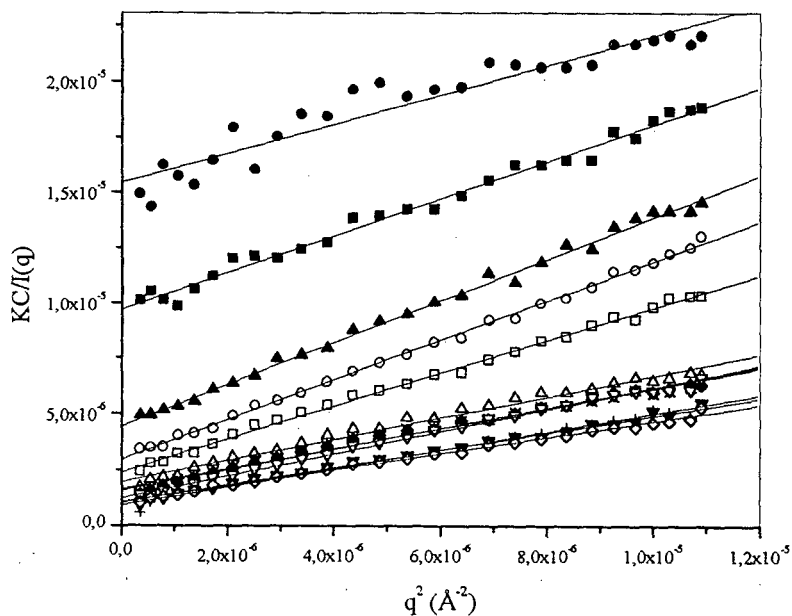


Figura 37: . $KC/I(q)$ versus q^2 para o Na-Hy na $C_p=0,1 \text{ g L}^{-1}$ a diferentes concentrações de sal (C_s): (●) 1, (■) 2, (▲) 5, (○) 8, (□) 10, (Δ) 40, (x) 60, (◆) 80, (▽) 100, (◻) 200, (+) 500 and (◇) 1000 mM.

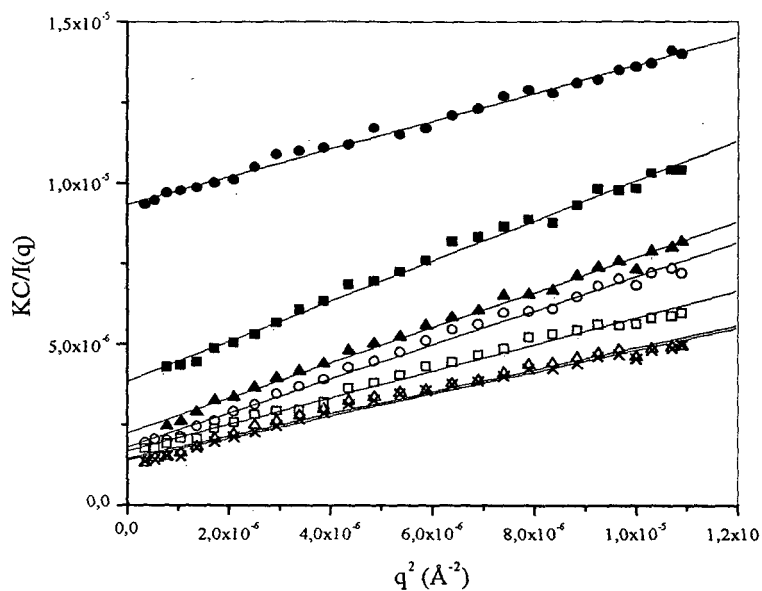


Figura 38: $KC/I(q)$ versus q^2 para o Na-Hy na $C_P=0,1 \text{ g L}^{-1}$ a diferentes concentrações de surfactante (C_i): (●) 1, (■) 4, (▲) 10, (○) 15, (□) 25, (△) 30, (x) 40 mM.

As Figuras 39 e 40 mostram a variação de A_2 e R_g em função da concentração do sal e surfactante. Estes parâmetros foram calculados utilizando-se as Equações 50 e 51.⁹⁷

$$A_2 = \frac{\left(\frac{KC_P}{I(q \rightarrow 0)} - \frac{1}{M_W} \right)}{2C_P} \quad (50)$$

$$R_g^2 = 3M_W \left[\frac{\partial(KC/I(q))}{\partial(q^2)} \right] \quad (51)$$

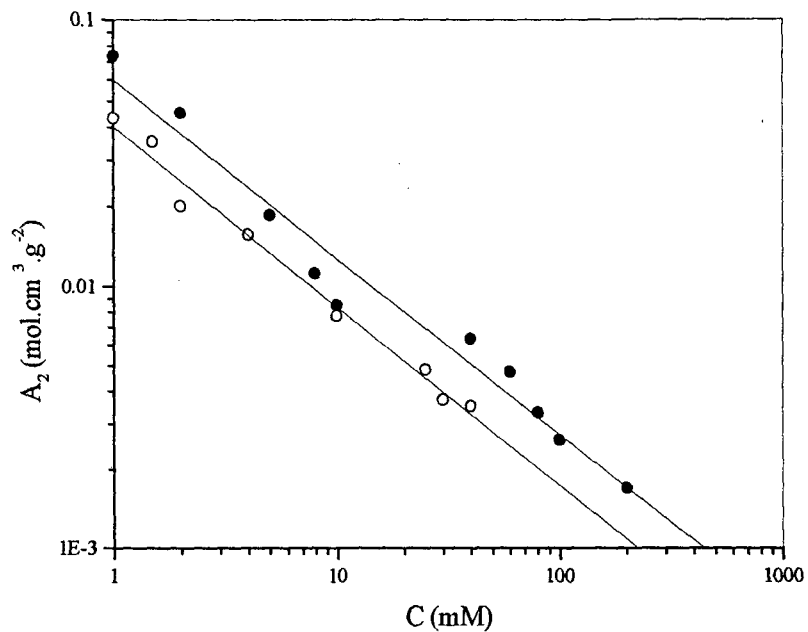


Figura 39: Variação de A_2 com a concentração de sal (●) e de surfactante (○), para o Na-Hy na $C_p=0,1 \text{ g L}^{-1}$.

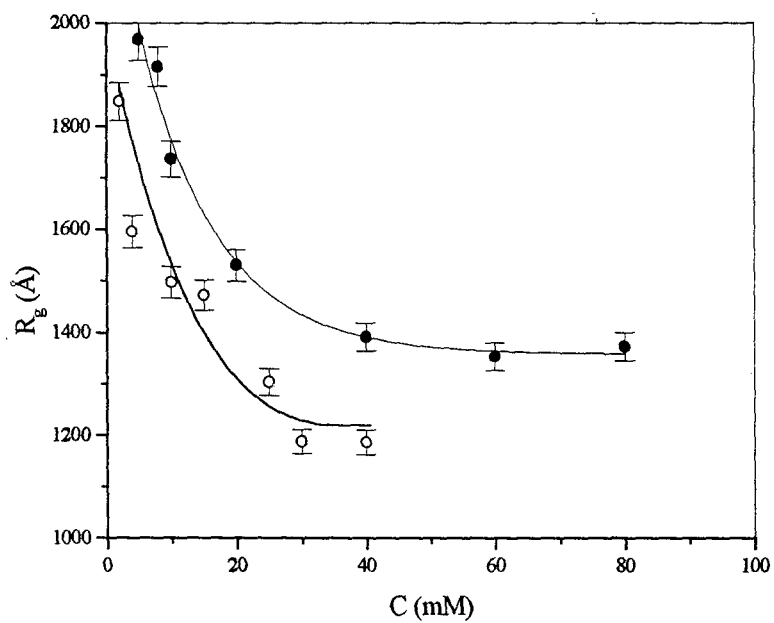


Figura 40: : Variação de R_g com a concentração de sal (●) e de surfactante (○), para o Na-Hy na $C_p=0,1 \text{ g L}^{-1}$.

Um decréscimo de A_2 com o aumento da concentração de sal ou surfactante (Figura 39) é devido a diminuição da carga eletrostática do polieletrólito Na-Hy (diminuição da repulsão intra e intermolecular) indicando um decréscimo na interação polímero/solvente e portanto na solubilidade que controla e dirige o sistema em direção a separação de fase. Para uma dada concentração o valor de A_2 é menor no complexo Na-Hy/ C_{10} TAB que no sistema Na-Hy/NaCl. Separação de fase ocorre no sistema polieletrólito/surfactante quando $C_t > 40\text{mM}$, contudo para o sistema polieletrólito/eletrólito não foi evidenciado separação de fase mesmo para $C_s = 1000\text{mM}$. Comportamento similar foi observado em relação ao R_g quando a força iônica aumenta (ver Figura 40), pois com o aumento de C_s ou C_t temos diminuição da repulsão eletrostática intramolecular, fazendo com que a cadeia do Na-Hy assumam dimensões menores (conformação estendida para enovelada). A diminuição do R_g reflete uma diminuição da rigidez eletrostática das cadeias do Na-Hy. Estes resultados sugerem que as interações eletrostáticas e hidrofóbicas são mais fortes no complexo polieletrólito/surfactante que no sistema polieletrólito/eletrólito. Ambos resultados também evidenciam claramente que a interação entre o poliânion Na-Hy e o surfactante catiônico C_{10} TAB ocorre antes da c.a.c., ou seja, em qualquer valor de concentração de surfactante, confirmando os recentes dados da literatura.^{95,96}

O comprimento de persistência aparente, $L_T' = L_p + L_e$, foi determinado a partir da intensidade angular da luz espalhada ($I(q)$) das soluções do polieletrólito Na-Hy a diferentes forças iônicas (C_s ou C_t). O termo aparente foi utilizado pois não leva em conta os efeitos de volume excluído. Este parâmetro foi calculado utilizando-se a Equação 52⁹⁸

$$L_T' = \frac{6m}{A} \left[\frac{\partial(KC/l(q))}{\partial(q^2)} \right] \quad (52)$$

A Figura 41 mostra a variação do comprimento de persistência aparente (L_T') com o inverso da raiz quadrada da força iônica, para o Na-Hy na $C_p=0,1 \text{ g L}^{-1}$.

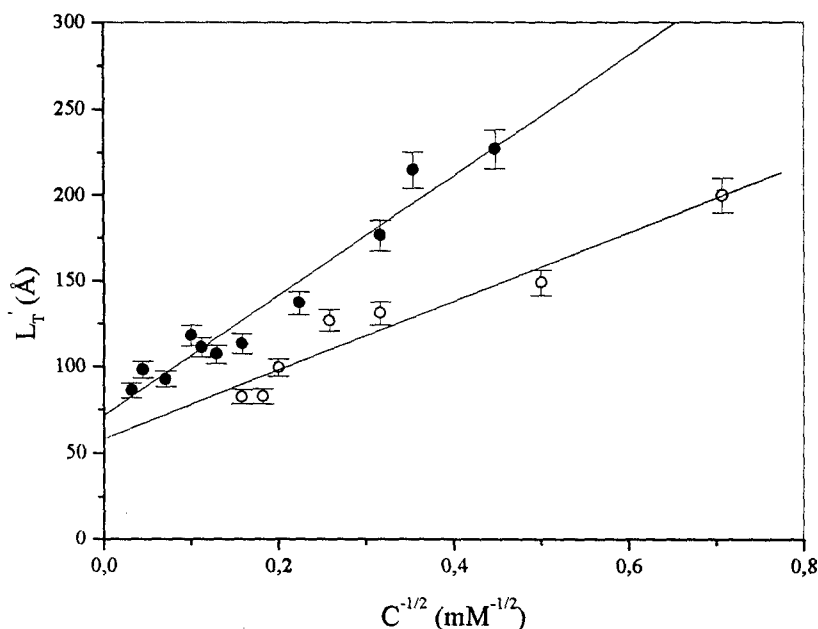


Figura 41: Variação de L_T' com $C^{-1/2}$: (●) sal e (○) surfactante, para o Na-Hy na $C_p = 0,1 \text{ g L}^{-1}$.

Os valores do L_T' extrapolados a força iônica infinita, onde $L_e=0$, foram encontrados serem 71 Å e 58 Å para o sal e surfactante respectivamente. Estes valores indicam que o Na-Hy é um polieletrólito linear flexível, como o NaPSS e o ácido polimetacrílico, ou seja de baixa rigidez, quando comparado aos polieletrólitos semi-flexíveis ou rígidos, e estes valores são consistentes com a noção de rigidez local devido a ligações de hidrogênio intramolecular⁴. Este resultado indica novamente que a cadeia de Na-Hy é menos rígida na presença do $C_{10}TAB$ do que na presença do NaCl. Esta maior

flexibilidade propicia o aumento da interação inter e intramolecular, após eliminação das interações eletrostáticas, o qual tem reflexo no comportamento de fase do sistema.

A Figura 42 mostra a dependência angular da função de autocorrelação da intensidade espalhada $G^2(t)$ para o sistema Na-HY/C₁₀TAB na $C_p=0,5 \text{ g L}^{-1}$ e $C_t=20\text{mM}$, abaixo da separação de fase. Para as soluções de Na-Hy a baixas concentrações de polímero ($C_p=0,1 \text{ g L}^{-1}$ ou $C_p=0,5 \text{ g L}^{-1}$) e a baixas concentrações de polímero e surfactante ($C_p=0,1 \text{ g L}^{-1}$ e $C_t<40\text{mM}$ ou $C_p=0,5 \text{ g L}^{-1}$ e $C_t<5\text{mM}$), nenhuma função de autocorrelação pode ser construída em qualquer escala de tempo, devido a fraca intensidade de espalhamento das soluções. A função de correlação é bimodal como mostrado na Figura 43 onde é mostrado o gráfico da amplitude versus o raio hidrodinâmico $R_h(\text{Å})$, para $\theta=80^\circ$, obtidos pelo método CONTIN. Dois modos de relaxação são observados. O primeiro modo de relaxação (Γ_1), modo lento, está relacionado com a mobilidade translacional do complexo polímero/surfactante (pré-micelas). O segundo modo de relaxação (Γ_2), pode ser associado a mobilidade dos agregados (*clusters*) de pré-micelas, induzidos pela presença de cadeias de polieletrólito na solução. Este último modo de relaxação não pode ser atribuído aos modos de flexão interno da macromolécula pois o produto $q \cdot R_g < 1$ sob todas as condições estudadas. Zanette et al. sugerem que o surfactante SDS forma antes da c.a.c agregados pré-micelares, na presença do polímero neutro (PEO)⁹⁹. Esta evidência experimental justifica a atribuição do segundo modo de relaxação aos aglomerados de pré-micelas, mesmo antes da c.a.c..

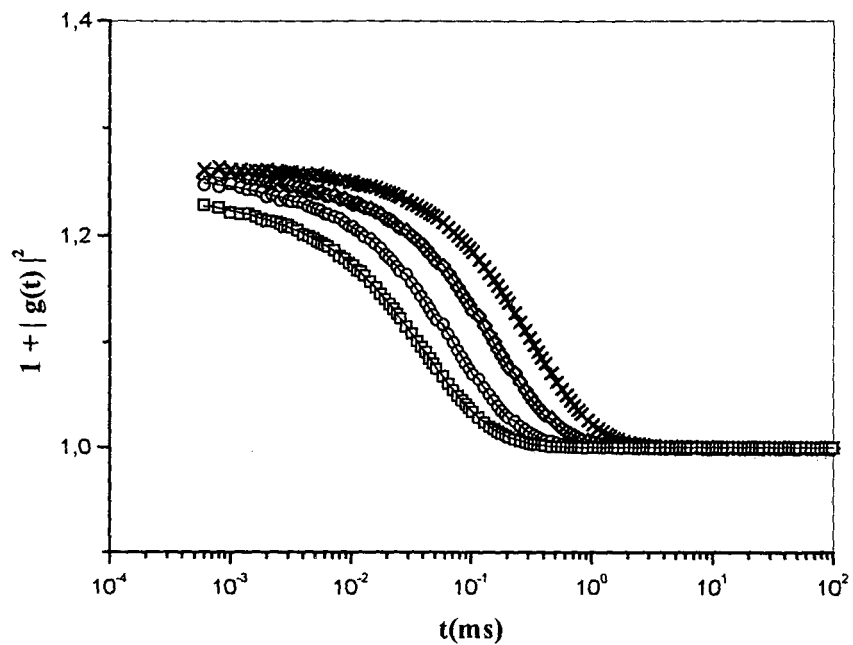


Figura 42: Função de autocorrelação da intensidade espalhada $G^2(t)$ versus t (ms) para o sistema Na-Hy/ C_{10} TAB na $C_p=0,5 \text{ g L}^{-1}$ e $C_t=20\text{mM}$ a diferentes ângulos: (x) 40° , (\diamond) 60° , (\circ) 90° , (\square) 120° .

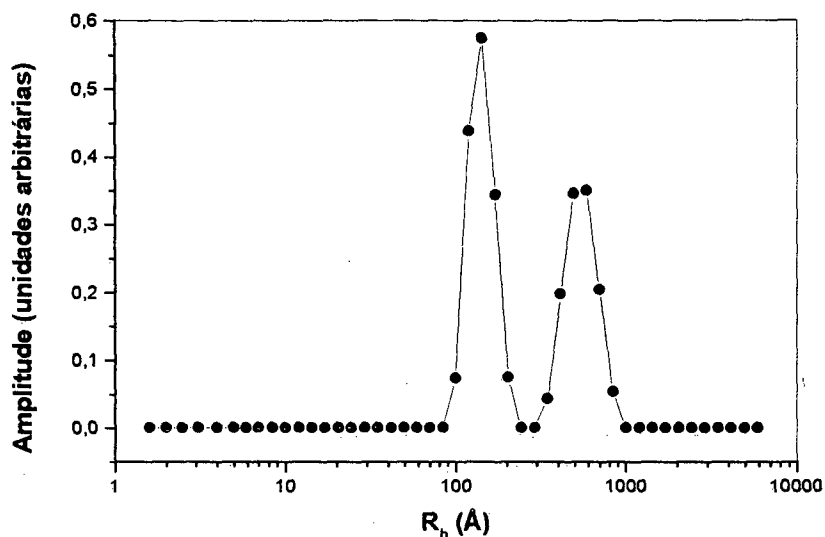


Figura 43: Amplitude versus raio hidrodinâmico (R_h) para o sistema Na-Hy/ C_{10} TAB na $C_p=0,5 \text{ g L}^{-1}$ e $C_t=20\text{mM}$, medidas a 25°C e $\theta=80^\circ$, obtida pelo método CONTIN.

A Figura 44 representa a frequência de relaxação (Γ) em função do quadrado do vetor de onda (q^2) para o sistema Na-Hy/ C_{10} TAB na $C_p=0,5 \text{ g L}^{-1}$ e $C_t=20\text{mM}$. As frequências de relaxação para ambos os modos são linearmente dependentes de q^2 , demonstrando seu caráter difusivo.

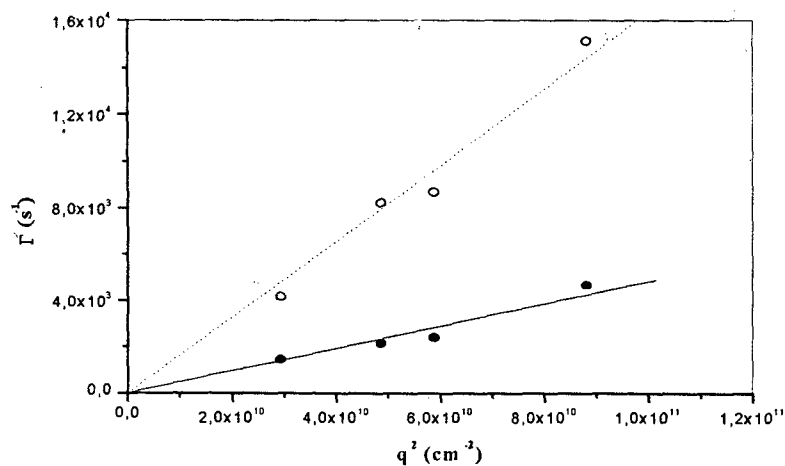


Figura 44: Frequência de relaxação versus q^2 para (●) primeiro (Γ_1) e (○) segundo modos (Γ_2) de relaxação medidos no sistema Na-Hy/ C_{10} TAB com $C_p=0,5 \text{ g L}^{-1}$ e $C_t=20\text{mM}$.

A Tabela 7 mostra a variação do raio hidrodinâmico (R_h), calculado a partir da relação de Stokes-Einstein, para o primeiro e segundo modos de relaxação em função da concentração de surfactante na $C_p = 0,5 \text{ g L}^{-1}$, abaixo da região de separação de fase. O valor do R_{h1} , atribuído ao primeiro modo de relaxação, decresce acentuadamente com o aumento da concentração de surfactante, como mostrado na Figura 45. Esta tendência é devido ao decréscimo da carga líquida do poliânion Na-Hy pela complexação com o surfactante catiônico (pré-micelas), $C_{10}TAB$, o qual resulta na eliminação da repulsão entre as cargas na superfície do polieletrólito e conseqüente redução de seu volume hidrodinâmico. A estabilidade do complexo requer a maximização da superfície de interação entre a cadeia do políon e a pré-micelas, o qual resulta numa conformação compacta do complexo. Este efeito é reforçado pelas interações hidrofóbicas. Esta tendência confirma os resultados de espalhamento de luz estático (SLS), onde o R_g e o L_T diminuem com o aumento da força iônica. O valor do R_{h2} , atribuído ao segundo modo de relaxação, mostra um pequeno aumento com a concentração de surfactante.

Tabela 7: Raio hidrodinâmico para o sistema Na-Hy/ $C_{10}TAB$ na $C_p = 0,5 \text{ g L}^{-1}$, abaixo da região de separação de fase.

C_t (mM)	R_{h2} (Å)	R_{h1} (Å)
5	90	941
10	135	630
20	109	507
30	143	403
40	160	435

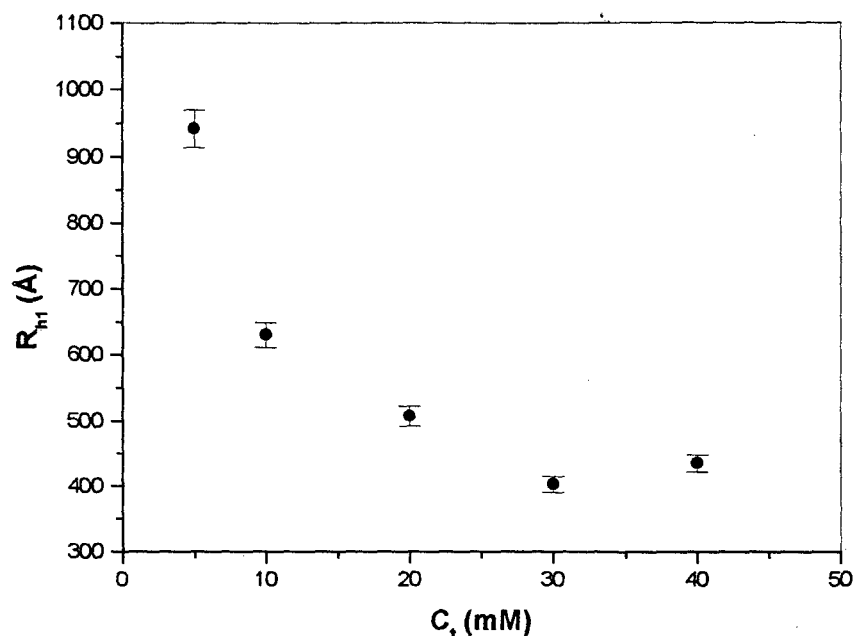


Figura 45: Raio hidrodinâmico (R_{hi}) versus concentração de surfactante (C_t) na $C_p=0,5 \text{ g L}^{-1}$.

A força da interação polieletrólito/surfactante de carga oposta depende da densidade de carga (ξ) do políon, sendo que um aumento de ξ leva a um grande aumento na força de interação do complexo³⁶. O valor da c.a.c para o $C_{12}TAB$ ou $C_{14}TAB$ quando formando complexo com o poliacrilato (PA, $\xi=2,8$) é menor do que no alginato($\xi=1,5$) que por sua vez é menor que o NaHy($\xi=0,7$). Contudo, os estudos de Hayakawa et al¹⁰⁰ mostram que os polieletrólitos NaPSS, PA e sulfato de dextrana (DXS), os quais possuem similar densidade de carga, apresentam diferentes tendências de interação com surfactantes de carga oposta, sendo que o NaPSS interage mais fortemente que o DXS que por sua vez interage mais que o PA. Outros fatores contribuem para a interação, como por exemplo, a hidrofobicidade e a flexibilidade da cadeia, a natureza dos grupos carregados, o

comprimento de cadeia do surfactante (parte hidrofóbica) e o tamanho da parte hidrofílica do surfactante e o tipo de contra-íons.¹⁰¹

Brown et al.¹⁰¹ ao investigarem a interação polieletrólito/surfactante de carga oposta, utilizando-se a técnica de DLS, observaram que o NaPSS contrai fortemente com o aumento da concentração de C₁₆TAB. Este fato foi atribuído a neutralização da carga do políon pelas micelas de carga oposta e também devido a adaptação da conformação do polieletrólito a superfície curva da micela. A redução do volume hidrodinâmico deste políon foi também comprovado pelo menor valor da viscosidade do complexo NaPSS/C₁₂TAB em comparação com a viscosidade da solução do polímero puro¹⁰². No trabalho de Brown foram observados dois modos de relaxação, o primeiro atribuído a mobilidade translacional do complexo Na-PSS/C₁₆TAB e o segundo mais lento atribuído a difusão de agregados (*clusters*) formados por varias cadeia de polieletrólito associado com uma dada micela de C₁₆TAB. Contudo, para o sistema Na-Hy/C₁₀TAB, estudado neste trabalho, não foi observado abaixo da região de separação de fase a existência de um modo de relaxação mais lento, atribuído aos agregados.

Brown et al.¹⁰³ investigaram também a interação entre o polication policloreto de acrilato de etila N,N,N-trimetilamonio e o surfactante aniônico SDS, na presença de NaCl, utilizando-se as técnicas de SLS, DLS e fluorescência. Foi observado que o R_h do complexo polímero/surfactante é menor do que o do polímero puro, devido a combinação das interações eletrostáticas e hidrofóbicas. O R_g e o A_2 também diminuem com o aumento da concentração de SDS, refletindo a redução do potencial de interação polímero/solvente quando o complexo aproxima-se da separação de fase. Os resultados obtido, neste trabalho, para o sistema Na-Hy/C₁₀TAB seguem esta mesma tendência .

3.2.2 DLS das Soluções de Na-Hy Acima da Região de Separação de Fase.

Nesta etapa do trabalho foram realizadas medidas no sistema Na-Hy/C₁₀TAB acima da região de separação de fase pela adição de um excesso de surfactante. A Figura 46(a) mostra a dependência angular da função de autocorrelação da intensidade espalhada $G^2(t)$ para o sistema Na-HY/C₁₀TAB na $C_p=0,5 \text{ g L}^{-1}$ e $C_t=429\text{mM}$, acima da região de separação de fase. Na Figura 47(a) é mostrado o gráfico da amplitude versus raio hidrodinâmico $R_h(\text{\AA})$, para $\theta=90^\circ$, obtidos pelo método CONTIN. Para este sistema são observados três modos de relaxação. O primeiro modo (R_{h1}), modo lento, corresponde a relaxação do complexo polímero-micela. O segundo modo (R_{h2}) pode ser atribuído ao equilíbrio dinâmico de agregados de micelas, já observados abaixo da separação de fase. O terceiro modo (R_{h3}), modo rápido, está associado a relaxação de micelas livres na solução, ou seja aquelas não ligadas ao polímero, pois a concentração de surfactante é bem superior a c.m.c.

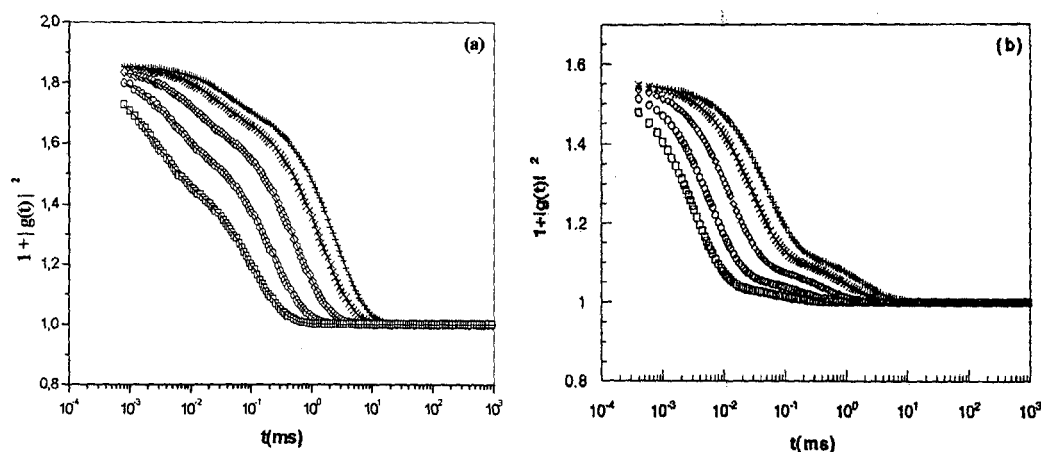


Figura 46: $G^2(t)$ versus $t(\text{ms})$ para o sistema Na-Hy/C₁₀TAB na $C_p=0,5 \text{ g L}^{-1}$ e $C_t=429\text{mM}$: (a) $C_s=0\text{mM}$ e (b) $C_s=200\text{mM}$. Medidas realizadas a diferentes ângulos: (+) 30° , (x) 40° , (\diamond) 60° , (\circ) 90° , (\square) 140°

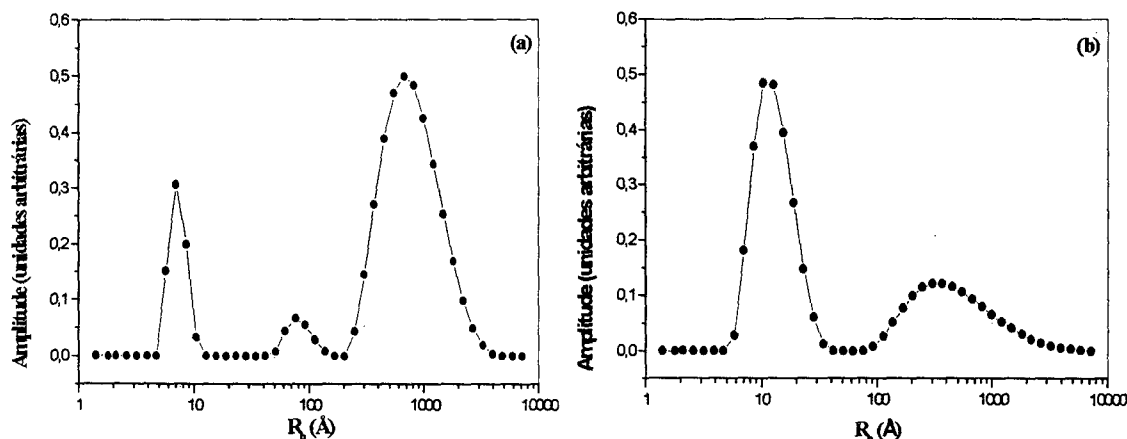


Figura 47: Amplitude versus raio hidrodinâmico para o sistema Na-Hy/C₁₀TAB na C_p=0,5 g L⁻¹ e C_t=429mM: (a) C_s=0mM e (b) C_s=200mM, medida realizada a 25°C e θ=90°, obtida pelo método CONTIN.

A Figura 48(a) mostra a frequência de relaxação (Γ), para o primeiro e segundo modos, em função do quadrado do vetor de onda (q^2) para o sistema Na-Hy/C₁₀TAB na C_p=0,5 g L⁻¹ e C_t=429mM. Nas mesmas condições a Figura 48(b) mostra o gráfico para o terceiro modo de relaxação. As frequências de relaxação para os três modos são linearmente dependentes de q^2 .

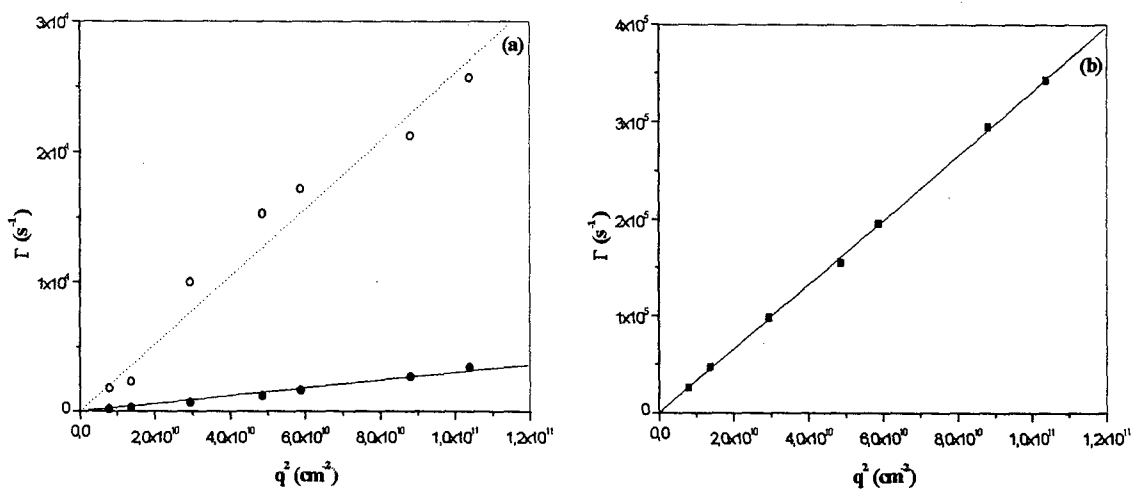


Figura 48: Frequência de relaxação (Γ) versus q^2 para o sistema Na-Hy/C₁₀TAB com C_p=0,5 g L⁻¹ e C_t=429mM. Curva (a): (●) primeiro (Γ_1) e (○) segundo (Γ_2) modos de relaxação. Curva(b): (■) terceiro modo de relaxação (Γ_3).

A Tabela 8(a) apresenta as variações no raio hidrodinâmico (R_h) para os três modos de relaxação, como uma função da concentração do surfactante na $C_p=0,5 \text{ g L}^{-1}$, acima da região de separação de fase. Os valores do R_{h1} atribuído ao primeiro modo permanece aproximadamente constante para todas as concentrações de surfactante (ver Figura 49). Este valor corresponde ao tamanho do complexo polímero-micela acima da separação de fase, pois ocorre solubilização intermolecular quando uma grande quantidade de surfactante é adicionada ao sistema ($C_t > 350 \text{ mM}$), formando estruturas com aproximadamente o mesmo raio. Os valores de R_{h2} ($\approx 94 \text{ \AA}$) e R_{h3} ($\approx 7,7 \text{ \AA}$), atribuídos ao segundo e terceiro modos de relaxação, também permanecem aproximadamente constantes para todas as concentrações de surfactante estudada. Os valores de R_{h3} são aproximadamente iguais ao valores encontrados para o tamanho das micelas a baixa C_s , onde as interações eletrostáticas (repulsão) entre micelas predominam.

Tabela 8: Raios hidrodinâmicos para o sistema Na-Hy na $C_p=0,5 \text{ g L}^{-1}$, acima da região de separação de fase: (a) $C_s=0 \text{ mM}$ e (b) $C_s=200 \text{ mM}$.

(a) $C_{10}\text{TAB}(\text{mM})$	$R_{h3}(\text{\AA})$	$R_{h2}(\text{\AA})$	$R_{h1}(\text{\AA})$	(b) $C_{10}\text{TAB}(\text{mM})$ e $C_s=200 \text{ mM}$	$R_{h3}(\text{\AA})$	$R_{h1}(\text{\AA})$
366	7.7	98	795	366	14.2	601
398	8.0	84	824	398	13.9	598
429	7.4	94	808	429	13.7	616
459	7.6	93	817	459	13.6	602
487	8.0	102	861	487	13.4	586

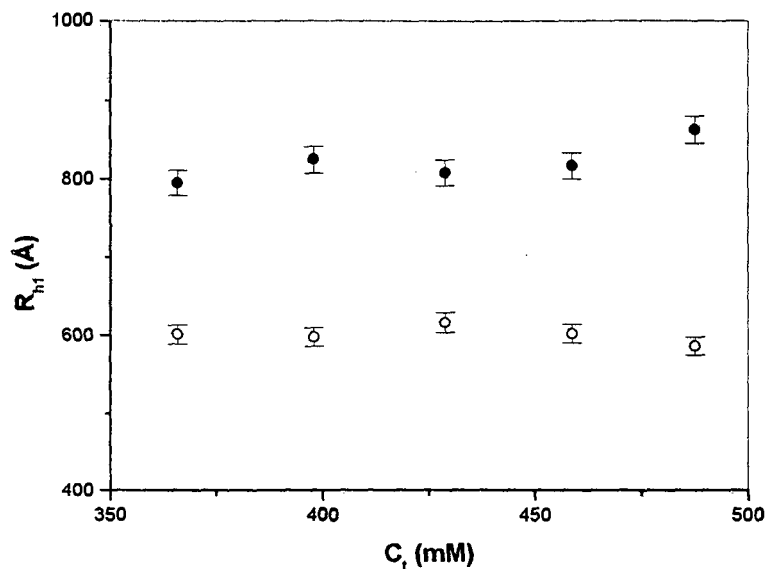


Figura 49: Raio hidrodinâmico (R_{h1}) versus concentração de surfactante na $C_p = 0,5$ g L^{-1} : (●) $C_s = 0$ mM e (○) $C_s = 200$ mM

O efeito do eletrólito monovalente (NaCl) sobre o tamanho do complexo polímero-micela e das micelas foi avaliado acima da região de separação de fase. A Figura 46(b) mostra a função de autocorrelação da intensidade espalhada $G^2(t)$ para o sistema Na-HY/ C_{10} TAB na $C_p = 0,5$ g L^{-1} e $C_t = 429$ mM com $C_s = 200$ mM. Nesta concentração de sal, a função de autocorrelação torna-se bimodal como mostrado na Figura 47(b) onde temos o gráfico de amplitude versus o $R_h(\text{Å})$ para $\theta = 90^\circ$. O primeiro modo de relaxação (Γ_1), modo lento, corresponde a relaxação do complexo polímero-micela. O segundo modo de relaxação (Γ_2) observado na ausência de sal, desaparece pois quando sal é adicionado a associação de micelas (agregados) são rompidas devido a eliminação da forte repulsão eletrostática entre as micelas carregadas. A força iônica alta o potencial eletrostático de repulsão não é suficientemente alto para manter as micelas a uma certa distância e formar agregados de micelas. Nesta concentração de sal somente coexistem

micelas livres em movimento aleatório e micelas ligadas ao polímero. O outro modo observado, modo rápido (Γ_3), corresponde a relaxação de micelas livre (curto tempo de relaxação) estabilizada eletrostaticamente. Com a adição de sal diminui a repulsão eletrostática e a difusão das micelas torna-se mais lenta.

A Tabela 8(b) mostra a variação no R_h , para os modos lento e rápidos, em função da concentração do surfactante para $C_p=0,5 \text{ g L}^{-1}$ e $C_s=200\text{mM}$, acima da região de separação de fase. Observa-se que o valor do R_{h1} atribuído ao complexo polímero-micela permanece aproximadamente constante ($\approx 600\text{\AA}$) para todas as concentrações de surfactante (ver Figura 49) evidenciando uma contração do complexo quando comparado ao sistema na ausência de sal. O valor do R_{h3} , atribuído a relaxação de micelas, permanece constante ($\approx 13,8\text{\AA}$) para todas as concentrações de surfactante, este valor corresponde ao R_h de micelas livre quando as interações eletrostáticas são eliminadas e é consistente com os valores esperados da literatura para as micelas de $C_{10}\text{TAB}$.

Comportamento similar foi observado para o sistema Na-Hy/ $C_{10}\text{TAB}$ na $C_p=1 \text{ g L}^{-1}$, acima da região de separação de fase. Os valores dos raios hidrodinâmicos são sumarizados na Tabela 9.

Tabela 9: Raios hidrodinâmicos para o sistema Na-Hy/ $C_{10}\text{TAB}$ na $C_p=1 \text{ g L}^{-1}$, acima da região de separação de fase: (a) $C_s=0\text{mM}$ e (b) $C_s=200\text{mM}$.

(a) $C_{10}\text{TAB}(\text{mM})$	$R_{h3}(\text{\AA})$	$R_{h2}(\text{\AA})$	$R_{h1}(\text{\AA})$	(b) $C_{10}\text{TAB}(\text{mM})$ e $C_s=200 \text{ mM}$	$R_{h3}(\text{\AA})$	$R_{h1}(\text{\AA})$
366	7.5	108	1083	366	14.6	667
398	7.4	75	1128	398	14.3	658
429	7.5	74	1049	429	14	683
459	7.5	73	1045	459	13.8	658
487	7.4	72	1027	487	13.7	670

A separação de fase no sistema Na-Hy/C₁₀TAB está associado a favorável interação eletrostática entre o poliânion e o surfactante catiônico. No sistema estudado a seguir, a separação de fase foi promovida pela adição do surfactante C₁₀TAB (C_t=221mM) a solução de polieletrólito Na-Hy na C_p=0,5 g L⁻¹ e a redissolução do precipitado ocorreu pela adição de uma determinada quantidade de NaCl (C_s>70mM). A Figura 50 mostra a dependência angular da função de autocorrelação da intensidade espalhada $G^2(t)$ para o sistema Na-Hy/C₁₀TAB na C_p= 0,5 g L⁻¹, C_t=221mM e C_s=100mM. Na Figura 51 é mostrado o gráfico da amplitude versus raio hidrodinâmico $R_h(\text{Å})$, para $\theta=80^\circ$. Para este sistema são observados três modos de relaxação. O primeiro modo corresponde a relaxação do complexo polímero/micela após a redissolução do sistema, o segundo modo pode ser novamente atribuído a relaxação dos agregados de micela e o terceiro modo corresponde a relaxação das micelas livres.

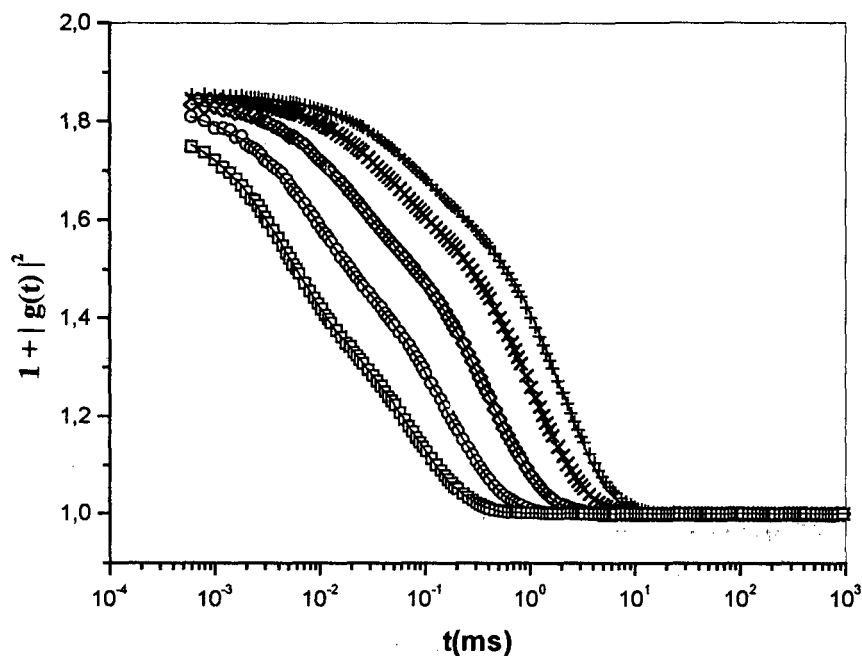


Figura 50: $G^2(t)$ versus $t(\text{ms})$ para o sistema Na-Hy/ $C_{10}\text{TAB}$ na $C_p=0,5 \text{ g L}^{-1}$, $C_t=221\text{mM}$ e $C_s=100\text{mM}$. Medidas realizadas a diferentes ângulos: (+) 30° , (x) 40° , (\diamond) 60° , (\circ) 90° , (\square) 140° .

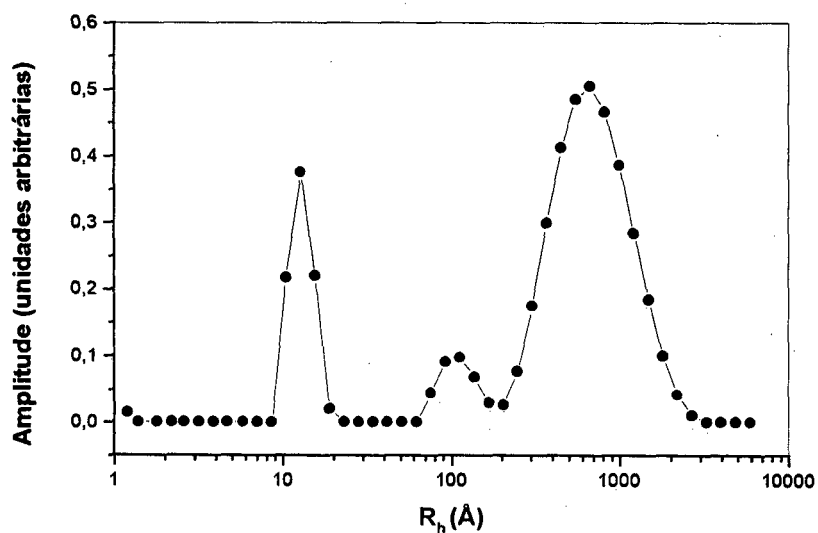


Figura 51: Amplitude versus raio hidrodinâmico para o sistema Na-Hy/ $C_{10}\text{TAB}$ na $C_p=0,5 \text{ g L}^{-1}$, $C_t=221\text{mM}$ e $C_s=100\text{mM}$. Medida realizada a 25°C e $\theta=80^\circ$, obtida pelo método CONTIN.

As Figuras 52 (a) e (b) mostram a frequência de relaxação (Γ) em função do quadrado do vetor de onda (q^2) para o sistema Na-Hy/ C_{10} TAB na $C_p=0,5 \text{ g L}^{-1}$, $C_t=221\text{mM}$ e $C_s=100\text{mM}$, novamente relativos aos três modos de relaxação. As frequências de relaxação para os três modos são linearmente dependentes de q^2 .

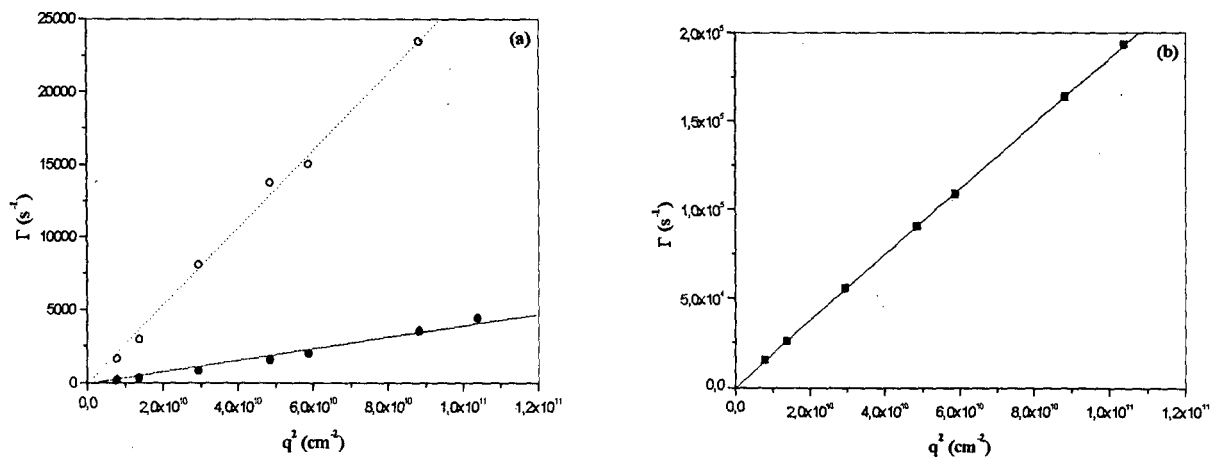


Figura 52: Frequência de relaxação (Γ) versus q^2 para o sistema Na-Hy/ C_{10} TAB com $C_p=0,5 \text{ g L}^{-1}$, $C_t=221\text{mM}$ e $C_s=100\text{mM}$: (a) para o (\bullet) primeiro (Γ_1) e (\circ) segundo modos (Γ_2) de relaxação e (b) para o (\blacksquare) terceiro modo de relaxação (Γ_3).

A Tabela 10 mostra a variação no R_h para o primeiro, segundo e terceiro modos em função da concentração do sal adicionado para $C_p=0,5 \text{ g L}^{-1}$ e $C_t=221\text{mM}$. O valores de R_{h1} atribuído ao primeiro modo de relaxação diminui com o aumento da concentração de sal, i.é., ocorre uma contração do complexo polímero-micela (ver Figura 53). Os valores de R_{h2} atribuídos ao segundo modos de relaxação permanecem constantes até $C_s=200\text{mM}$ e para concentrações de sal maiores este modo de relaxação desaparece, como observado na região acima da separação de fase. O aumento nos valores de R_{h3} evidencia que as micelas livres em solução aumentam um pouco de tamanho com a adição de sal, devido a sua estabilização eletrostática.

Tabela 10: Raios hidrodinâmicos para o sistema Na-HY/C₁₀TAB na C_p=0,5 g L⁻¹ e C_t=221mM, em função da concentração do sal.

C _s (mM)	R _{h3} (Å)	R _{h2} (Å)	R _{h1} (Å)
70	13.4	103	742
100	13.2	92	637
150	14.2	110	523
200	15.0	107	504
250	16.0	-	508
350	16.6	-	504

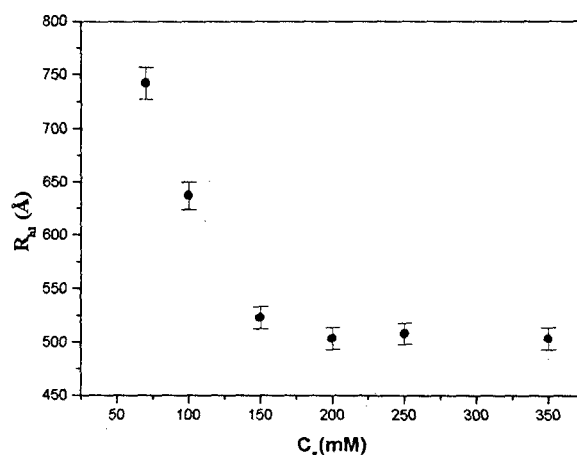


Figura 53: Raio hidrodinâmico (R_{h1}) versus concentração de sal na C_p=0,5 g L⁻¹ e C_t=221mM.

Thalberg et al^{37,42} propõem dois mecanismos para explicar a redissolução do precipitado Na-Hy/C_nTAB, quando uma grande quantidade de surfactante é adicionada. No primeiro modelo a redissolução ocorre devido ao excesso de surfactante que se liga ao complexo Na-Hy/C_nTAB deixando com uma carga líquida positiva (processo de reversão da carga) produzindo repulsão eletrostática e redissolução do complexo. No segundo modelo proposto a redissolução ocorre devido a uma diminuição dos surfactantes ligados ao complexo. Como a concentração de surfactante necessária para redissolver o

precipitado é muito maior que a c.m.c., existem micelas nas duas fases antes da redissolução. Aumentando-se a concentração de surfactante na presença de micelas produz a diminuição da atividade do surfactante (diminui a concentração de surfactantes livres) podendo levar a uma diminuição dos surfactantes ligados ao políon, resultando na redissolução do complexo.

A adição de uma quantidade suficiente de sal pode levar também a redissolução do precipitado Na-Hy/ C_n TAB. O mecanismo esperado neste caso não envolve a reversão da carga do complexo. Quando a concentração de eletrólito é alta as micelas ligadas ao polímero tornam-se menos estáveis que as micelas livres. O aumento da C_s pode diminuir a c.m.c do surfactante e eliminar a interação entre o Na-Hy e as micelas ligadas, promovendo a redissolução do precipitado³⁷.

3.2.3 DLS das Soluções de C_{10} TAB Acima da c.m.c.

O efeito do sal sobre o tamanho (R_h) e mobilidade (D) das micelas foi avaliada na concentração de surfactante acima da c.m.c. A Figura 54 mostra a dependência angular da função de autocorrelação da intensidade espalhada $G^2(t)$ para o sistema C_{10} TAB/NaCl na $C_t=363$ mM e $C_s=400$ mM. A função de correlação é modal como mostrado na Figura 55 pela amplitude versus $R_h(\text{Å})$ a $\theta=90^\circ$. Este modo de relaxação pode ser atribuído a relaxação de micelas livre acima da c.m.c (68mM). A função de autocorrelação da intensidade de luz espalhada informa sobre o movimento *Browniano* das micelas na solução. Além disso podemos ter contribuições devido a movimento *Browniano* de pequenas moléculas, como por exemplo os monômeros de surfactantes e os íons Na^+ e Cl^- , o movimento rotacional das micelas e flutuações associadas ao equilíbrio dinâmico

entre micelas e monômeros de surfactante. Contudo estes efeitos não contribuem de modo mensurável para a função de autocorrelação.¹⁰⁴

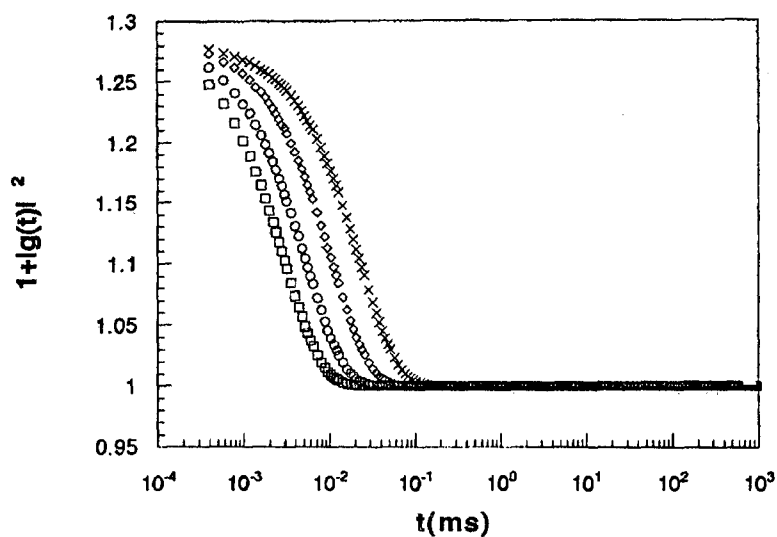


Figura 54: $G^2(t)$ versus $t(\text{ms})$ para o sistema $C_{10}\text{TAB}/\text{NaCl}$ na $C_t=363\text{mM}$ e $C_s=400\text{mM}$. Medidas realizadas a diferentes ângulos: (x) 40° , (\diamond) 60° , (\circ) 90° , (\square) 140° .

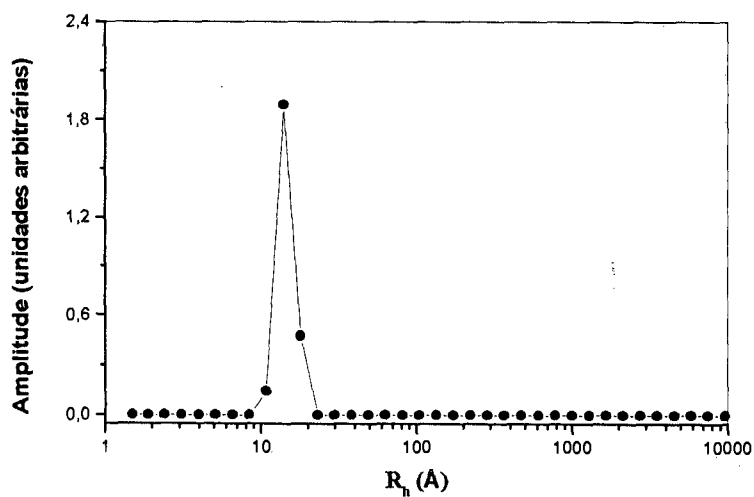


Figura 55: Amplitude versus raio hidrodinâmico para o sistema $C_{10}\text{TAB}/\text{NaCl}$ na $C_t=363\text{mM}$ e $C_s=400\text{mM}$. Medida realizada a 25°C e $\theta=90^\circ$, obtida pelo método CONTIN.

A Figura 56 mostra a frequência de-relaxação (Γ) em função do quadrado do vetor de onda (q^2) para o sistema $C_{10}TAB/NaCl$ na $C_t=363mM$ e $C_s=400mM$. A frequência de relaxação para o único modo observado é linearmente dependente de q^2 .

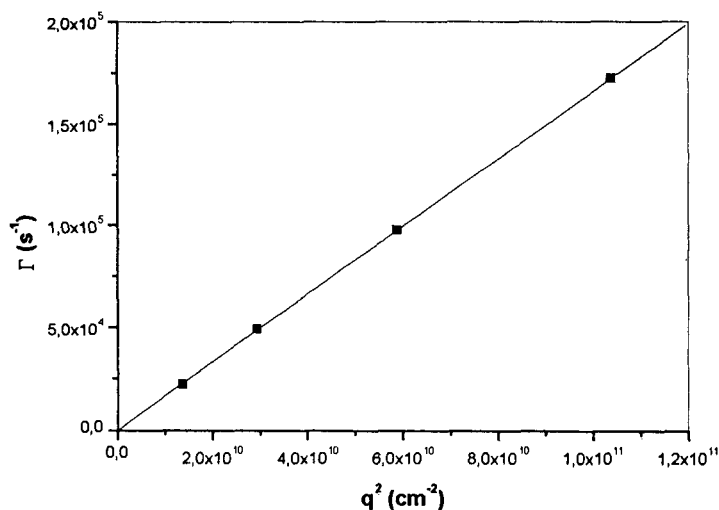


Figura 56: Frequência de relaxação (Γ) versus q^2 para o sistema $C_{10}TAB/NaCl$ com $C_t=363mM$ e $C_s=400mM$ para o único modo de relaxação observado.

A Figura 57 mostra a variação do valor do coeficiente de difusão (D) e no raio hidrodinâmico (R_h) das micelas de $C_{10}TAB$ em função da concentração do sal, na $C_t=363mM$. Para esta alta concentração de surfactante, bem acima da c.m.c, observa-se que a baixas concentrações de $NaCl$ (baixa força iônica) o valores do D são maiores do que a altas concentrações pois a mobilidade é maior devido as fortes interações eletrostáticas (repulsão) entre as micelas carregadas e portanto o valor encontrado para o R_h é menor do que o real R_h da micela. Como as micelas de $C_{10}TAB$ possuem uma carga significativa, os efeitos das interações eletrostáticas sobre o D devem ser considerados. A literatura aponta nesta mesma direção para as micelas do surfactante aniônico SDS acima da c.m.c. e na presença de sal. O valor encontrado para o R_h da micela na $C_s=200mM$ foi de 13 \AA , este

valor é próximo ao encontrado nesta mesma C_s na presença do Na-Hy (ver Tabela 8 e 9). O R_h das micelas de $C_{10}TAB$ aumenta com o aumento da força iônica. Para comparação, estudos de espalhamento de luz mostram que as micelas de $C_{16}TAB$ crescem grandemente com a adição de sal, na ausência de polímero, e acima da c.m.c.⁹⁹

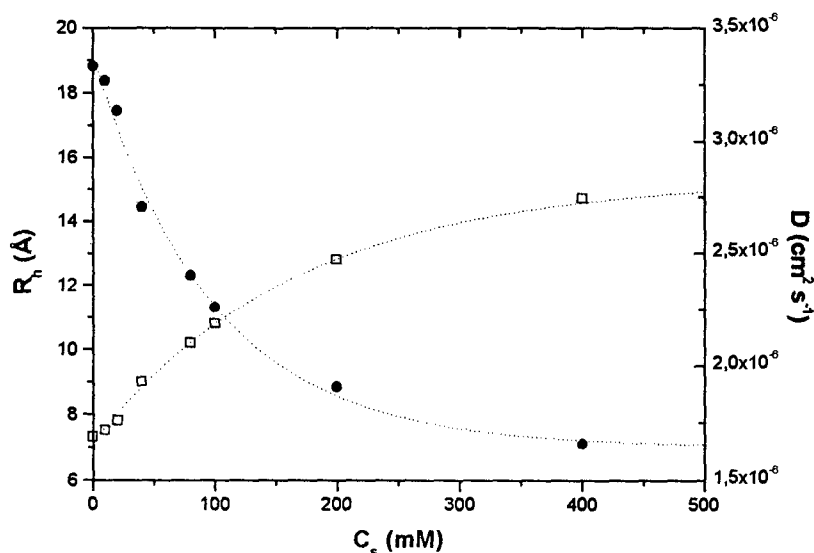


Figura 57: Coeficiente de difusão (●) e raio hidrodinâmico (□) versus concentração de sal na $C_t=363mM$.

Para o sistema estudado $C_{10}TAB/NaCl$ na concentração de sal de 400mM, i.é., a alta força iônica, o valor encontrado para o raio hidrodinâmico das micelas de $C_{10}TAB$ estabilizadas eletrostaticamente foi de 14,7 Å. Este resultado experimental é próximo ao valor obtido por simulação¹⁰⁵ (dinâmica molecular) para o raio médio de uma micela de Cloreto de deciltrimetilamônio ($C_{10}TAC$) em meio aquoso, cujo valor encontrado foi de 14,2 Å. Imae e colaboradores¹⁰⁶, utilizando-se a técnica de espalhamento de luz estático, estudaram o tamanho de uma série homóloga de micelas de Cloreto ou Brometo n-alquiltrimetilamônio em meio aquoso contendo sal monovalente (NaCl ou NaBr), sendo que os valores encontrados para o raio médio foram: 22,6 Å ($C_{16}TAC$), 23,6 Å ($C_{16}TAB$),

19,9 Å (C₁₄TAC), 21,0 Å (C₁₄TAB), 17,1 Å (C₁₂TAC) e 18,4 Å (C₁₂TAB). O resultados obtidos para o R_h das micelas de C₁₀TAB sugerem uma boa concordância com os valores obtidos por Imae e colaboradores levando-se em conta os diferentes comprimentos de cadeia. A título de comparação as micelas do surfactante aniônico SDS tem aproximadamente um R_h de 25Å.

O valor do R_h para as micelas de C₁₀TAB, obtidos neste trabalho, é consistente com a visão clássica de que o raio mínimo de uma micela esférica é aproximadamente o comprimento da cadeia estendida de surfactante. Medidas de RMN⁹⁵ fornecem um valor de $4,2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para o coeficiente de difusão do surfactante C₁₀TA⁺ em D₂O a 25°C, o qual corresponde a um raio hidrodinâmico de 12,6 Å. Existe uma boa concordância deste valor com o R_h obtido neste trabalho utilizando-se DLS.

3.3 Transição Sol-Gel da Metilcelulose.

A MC em solução aquosa gelifica quando aquecida acima da LCST. Esta gelificação térmica ocorre devido a formação de zonas de junção (*crosslinking*) produzidas pelas interações hidrofóbicas intermoleculares entre os grupos metoxi (O-CH₃) presentes ao longo da cadeia da MC. Este gel físico reverte a sua solução aquosa original quando novamente resfriado (gel termoreversível). O mecanismo e a cinética de separação de fase foi acompanhada pela técnica de SALS resolvido no tempo.

Aquecendo-se a amostra de MC, a uma temperatura acima do ponto de névoa, observou-se em poucos segundos o aparecimento de um bem definido halo no padrão de espalhamento, como mostrado na Figura 58, a $I(q,t)$ aumentou muito com o tempo e em poucos segundos o gel tornou-se opaco. A medida que o processo de separação de fase vai ocorrendo o anel de difração vai crescendo. Esta observação é característica de um processo que ocorre por decomposição espinodal.

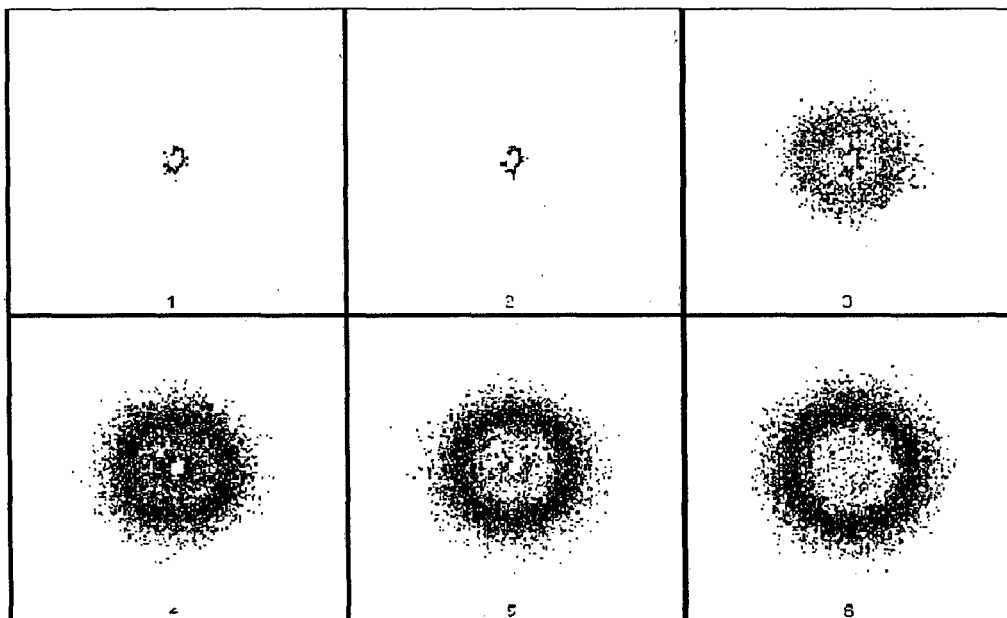


Figura 58: Evolução no tempo do padrão de espalhamento para a solução de MC na $C_p=5 \text{ g L}^{-1}$ e 5% em peso de NaCl, na temperatura de 49°C.

As Figuras 59 e 60 mostram curvas típicas da intensidade de luz espalhada $I(\mathbf{q},t)$ versus \mathbf{q} , a diferentes tempos, depois da amostra de MC ($M_w=3,68 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$) na $C_p=5 \text{ g L}^{-1}$ e 5% em peso de NaCl, ter sido aquecida nas temperaturas de 49 e 51°C, respectivamente, acima da região de separação de fase. Como observado, a posição do vetor de onda no máximo do pico, \mathbf{q}_{\max} , varia com o tempo. Em ambos os casos o pico de espalhamento angular aparece inicialmente a altos vetores de onda (\mathbf{q}) e a medida que o tempo evolui, ou seja, a medida que a separação de fase ocorre, o \mathbf{q}_{\max} desloca-se para baixos vetores de onda, refletindo o aumento do tamanho dos domínios. Igualmente, a intensidade de luz espalhada para $\mathbf{q}=\mathbf{q}_{\max}$, ou seja, a I_{\max} aumenta muito com o tempo, refletindo também um aumento do tamanho do domínios e no gradiente de concentração. Após 100 segundos do início da gelificação o \mathbf{q}_{\max} e a I_{\max} praticamente não variam mais com o tempo, significando que os domínios estão fixos no gel, ou seja, cessam o crescimento. O aumento do comprimento de correlação (Λ) e do gradiente de concentração com o tempo também são evidências de que a separação de fase ocorre pelo mecanismo de decomposição espinodal. Resultados similares foram obtidos nas temperaturas de 48 e 50°C.

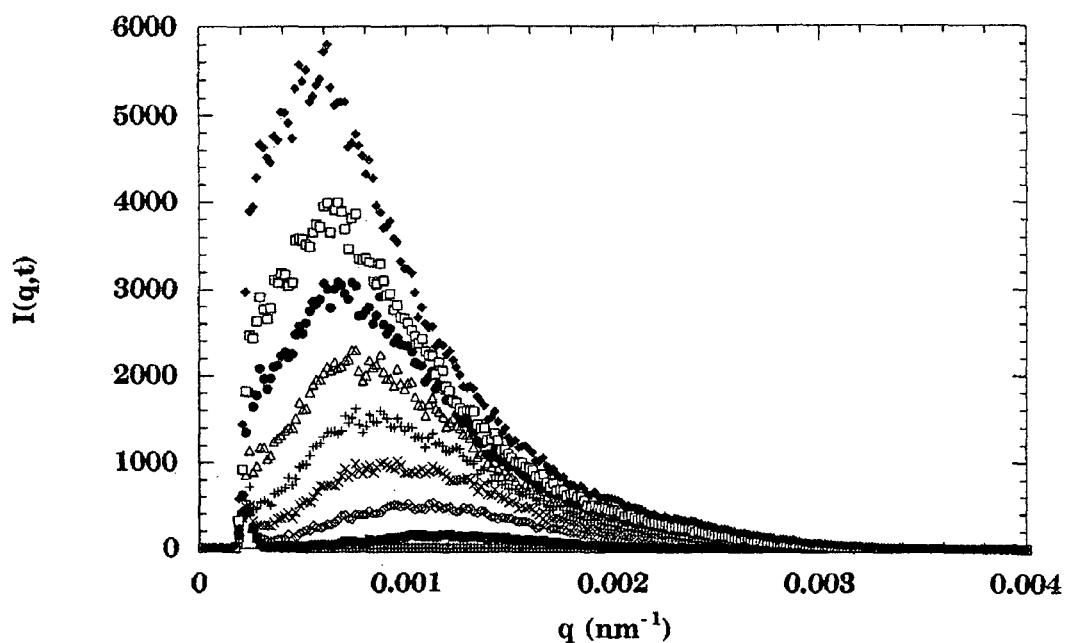


Figura 59: Evolução no tempo da intensidade de luz espalhada $I(q,t)$ versus q , para a amostra de MC na $C_p=5 \text{ g L}^{-1}$ e 5% em peso de NaCl, na temperatura de 49°C : (o) 0 s (■) 6 s (◇) 10 s (x) 14 s (+) 18 s (Δ) 24 s (●) 36 s (□) 58s (◆) 1258 s.

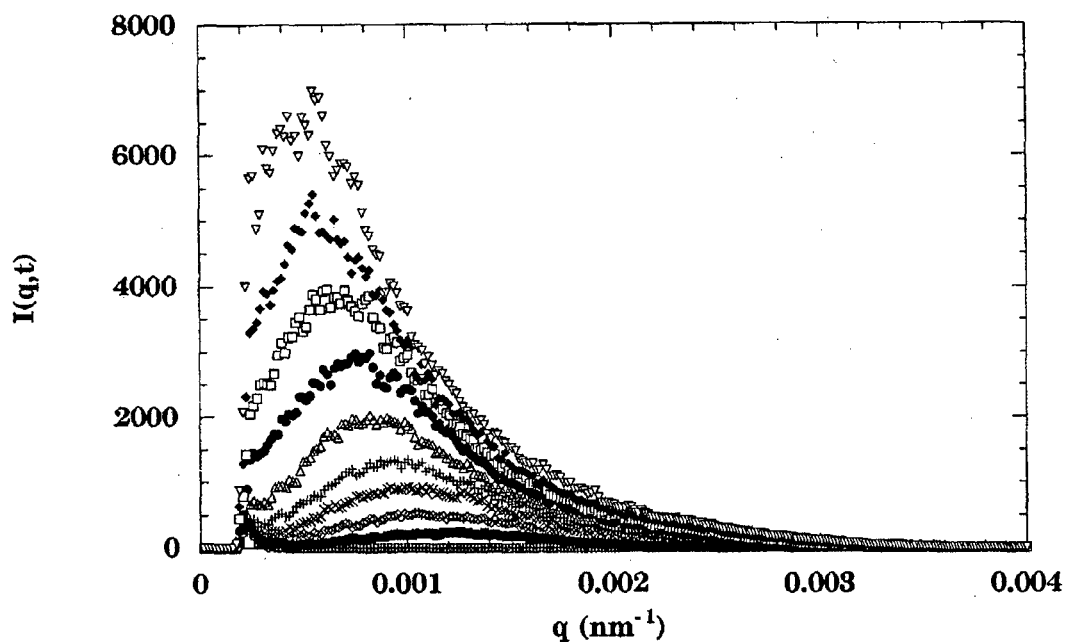


Figura 60: Evolução no tempo da intensidade de luz espalhada $I(q,t)$ versus q , para a amostra de MC na $C_p=5 \text{ g L}^{-1}$ e 5% em peso de NaCl, na temperatura de 51°C : (o) 0 s (■) 4 s (◇) 6 s (x) 8 s (+) 10 s (Δ) 14 s (●) 20 s (□) 30 s (◆) 70 s (∇) 1270 s.

He e colaboradores¹⁰⁷ encontraram dois picos no gráfico do fator de estrutura $S(\mathbf{q},t)$ versus \mathbf{q} , ao estudarem a decomposição espinodal de blendas poliméricas interagindo por ligações de hidrogênio. O primeiro pico é fixo e encontra-se a mais baixos valores de \mathbf{q} do que o segundo, sendo que este desloca-se com o tempo para baixos valores de \mathbf{q} . Como as ligações de hidrogênio na blenda polimérica ocorrem em baixa concentração, podem gerar uma estrutura numa escala de comprimento muito grande, ou seja a baixos valores de \mathbf{q} . Bansil e colaboradores¹⁰⁸ ao estudarem a cinética de decomposição espinodal da gelatina através da técnica de SALS, observaram um grande aumento na $I(\mathbf{q},t)$ para $\mathbf{q} > \mathbf{q}_{\max}$, na $T=297,5\text{K}$, indicando que uma segunda estrutura estaria crescendo a grandes valores de \mathbf{q} . No caso da gelificação da gelatina as ligações de hidrogênio intermoleculares ocorrem em alta concentração possibilitando a formação de uma estrutura em rede numa curta escala de comprimento (correspondendo a estruturas de pequenos tamanhos), ou seja a altos valores de \mathbf{q} . É interessante salientar que não foi observado na gelificação da MC nenhum pico secundario no intervalo de vetor de onda (\mathbf{q}) estudado, apesar de existir a possibilidade da formação de ligações de hidrogênio intermoleculares. As zonas de junção e portanto a rede tridimensional (gel) forma-se através de interações hidrofóbicas intercadeia.

As Figuras 61 e 62 mostram o gráfico de I_{\max} e \mathbf{q}_{\max} versus $t(s)$, respectivamente, para as gelificações isotérmicas da MC a $T=48, 49, 50$ e 51°C . Para todas as temperaturas estudadas, observa-se no estágio inicial da SD um rápido crescimento de I_{\max} e diminuição de \mathbf{q}_{\max} com o tempo, obedecendo uma lei de potência do tipo $I_{\max} \propto t^{0,9}$ e $\mathbf{q}_{\max} \propto t^{-0,3}$, passando a seguir para uma região onde o crescimento é muito lento, na

qual I_{\max} e q_{\max} são aproximadamente constante. Independente da temperatura de gelificação estudada os domínios param de crescer a partir dos 100s.

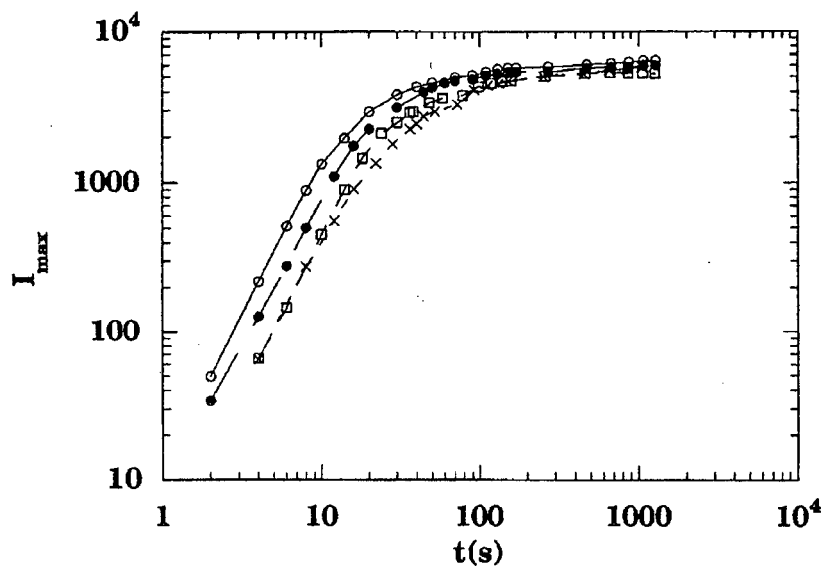


Figura 61: I_{\max} versus $t(s)$ para diferentes temperaturas de gelificação da MC na $C_p=5$ $g L^{-1}$ e 5% em peso de NaCl : (x) $T=48^\circ C$, (\square) $T=49^\circ C$, (\bullet) $T=50^\circ C$, (o) $T=51^\circ C$.

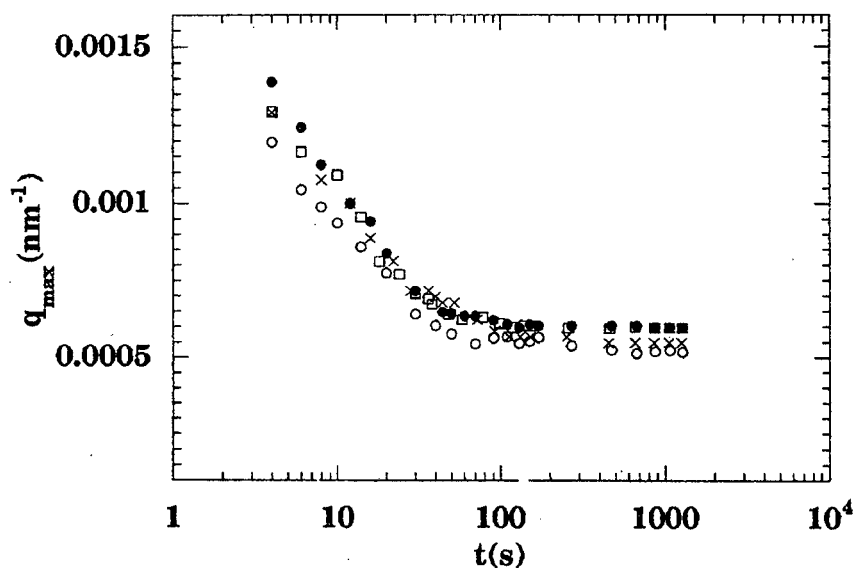


Figura 62: q_{\max} versus $t(s)$ para diferentes temperaturas de gelificação da MC na $C_p=5$ L^{-1} e 5% em peso de NaCl : (x) $T=48^\circ C$, (\square) $T=49^\circ C$, (\bullet) $T=50^\circ C$, (o) $T=51^\circ C$.

As Figuras 63 e 64 mostram a intensidade de luz espalhada $I(q,t)$ em função do $t(s)$, para varios q fixos, para a amostra de MC na $T=49$ e 51 °C, respectivamente. Foi possível analisar os dados de acordo com a teoria linear de Cahn-Hilliard-Cook (CHC) para a cinética de SD, pois a $I(q,t)$ aumenta exponencialmente com o tempo, no estágio inicial da separação de fase. A partir do ajuste linear destas curvas, utilizando-se a Equação 43, foi determinado a taxa de crescimento das flutuações de concentração $R(q)$. Os resultados destes cálculos são apresentados na Figura 65, onde é apresentado o gráfico de $R(q)/q^2$ versus q^2 , nas temperaturas de 48, 49, 50 e 51 °C. A razão $R(q)/q^2$ diminui linearmente com o aumento de q , o qual esta de acordo com a previsões da teoria linear de CHC.

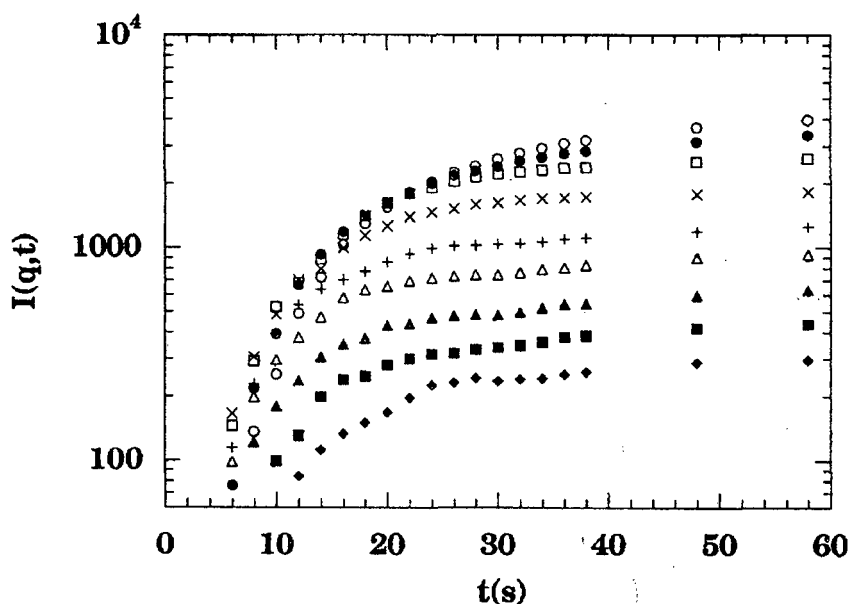


Figura 63: $I(q,t)$ versus $t(s)$ para MC na $C_p=5$ g L^{-1} e 5% em peso de NaCl na $T=49$ °C, a definidos vetores de onda: (o) $q=0,596 \times 10^{-3}$ nm $^{-1}$, (●) $q=0,8029 \times 10^{-3}$ nm $^{-1}$, (□) $q=1,007 \times 10^{-3}$ nm $^{-1}$, (x) $q=1,209 \times 10^{-3}$ nm $^{-1}$, (+) $q=1,394 \times 10^{-3}$ nm $^{-1}$, (Δ) $q=1,594 \times 10^{-3}$ nm $^{-1}$, (▲) $q=1,793 \times 10^{-3}$ nm $^{-1}$ (■) $q=2,007 \times 10^{-3}$ nm $^{-1}$, (◆) $q=2,202 \times 10^{-3}$ nm $^{-1}$.

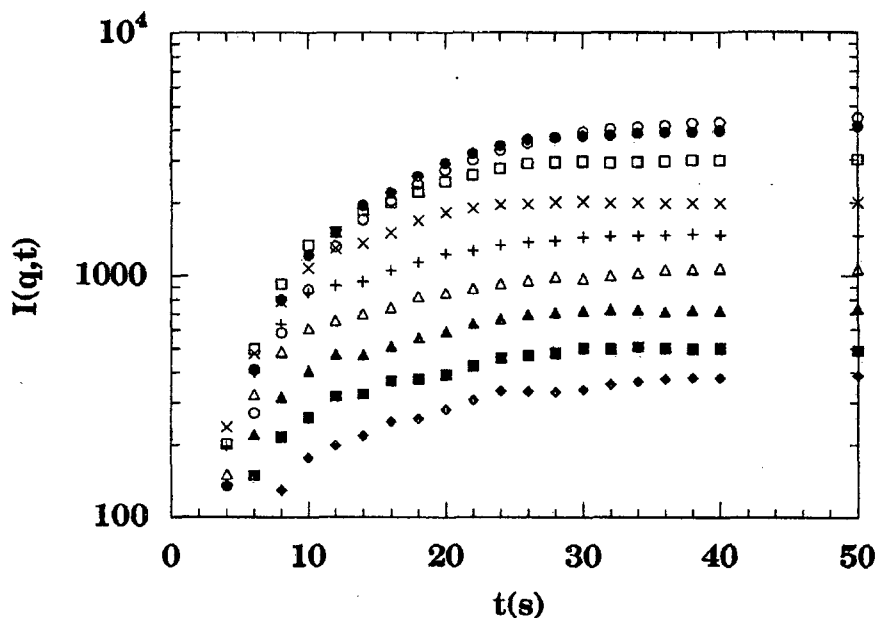


Figura 64: $I(q,t)$ versus $t(s)$ para MC na $C_p=5 \text{ g L}^{-1}$ e 5% em peso de NaCl na $T=51^\circ\text{C}$, a definidos vetores de onda: (o) $q=0,596 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$, (\bullet) $q=0,8029 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$, (\square) $q=1,007 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$, (\times) $q=1,209 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$, (+) $q=1,394 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$, (Δ) $q=1,594 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$, (\blacktriangle) $q=1,793 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$ (\blacksquare) $q=2,007 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$, (\blacklozenge) $q=2,202 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$.

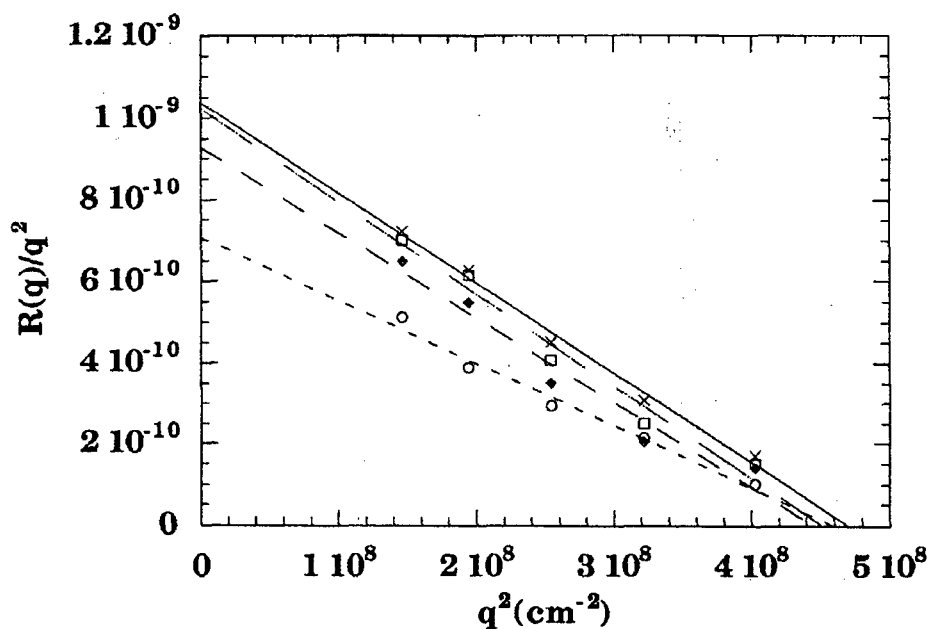


Figura 65: Velocidade de crescimento $R(q)/q^2$ versus q^2 , a diferentes temperaturas: (o) $T=48$, (\blacklozenge) $T=49$, (\square) $T=50$, (\times) $T=51^\circ\text{C}$.

O coeficiente de difusão (D) foi determinado fazendo-se a extrapolação na região linear de $R(q)/q^2$ versus q^2 , para $q=0$ no tempo $t=0$. A dependência do D com a temperatura é mostrado na Figura 66. Como esperado, quanto mais alta a temperatura de gelificação maior a velocidade de separação de fase, sendo que esta é igual a $D \cdot q^2$. A temperatura espinodal (T_s) é obtida por extrapolação do gráfico D versus T , para $D=0$. O valor encontrado foi de $T_s=41,0^\circ\text{C}$ para a MC na $C_p=5 \text{ g L}^{-1}$ e 5% em peso de NaCl..

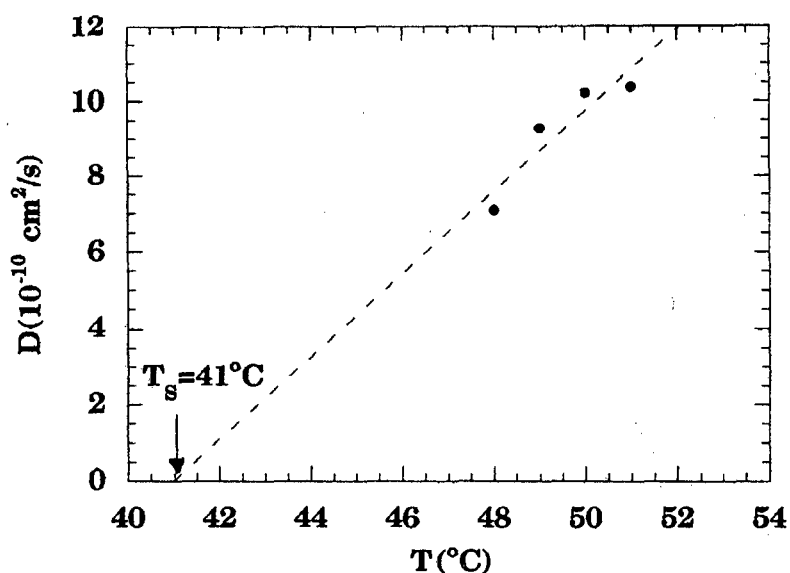


Figura 66: Dependência do coeficiente de difusão (D) com a temperatura.

De acordo com a hipótese de correlação dinâmica, o dados do fator de estrutura traçado como $I(q,t) \cdot q^3_{\text{max}}$ versus q/q_{max} pode colapsar a uma forma universal independente do tempo e da temperatura^{109,110,111,112}. A Figura 67 mostra o fator de estrutura dinâmico correlacionado, $S(q,t)$, a diferentes tempos de gelificação, para a amostra de MC na temperatura de 49°C . Os dados do fator de estrutura dinâmico correlacionado não colapsam para uma única curva na etapa inicial da separação de fase Figura 67a, aumentando e tornando-se mais largo com a evolução do tempo. Contudo, para a região intermediária e final da separação de fase, Figura 67b e Figura 67c,

respectivamente, o $S(q,t)$ torna-se universal com o tempo. Resultados similares foram obtidos para as demais temperaturas de gelificação da MC.

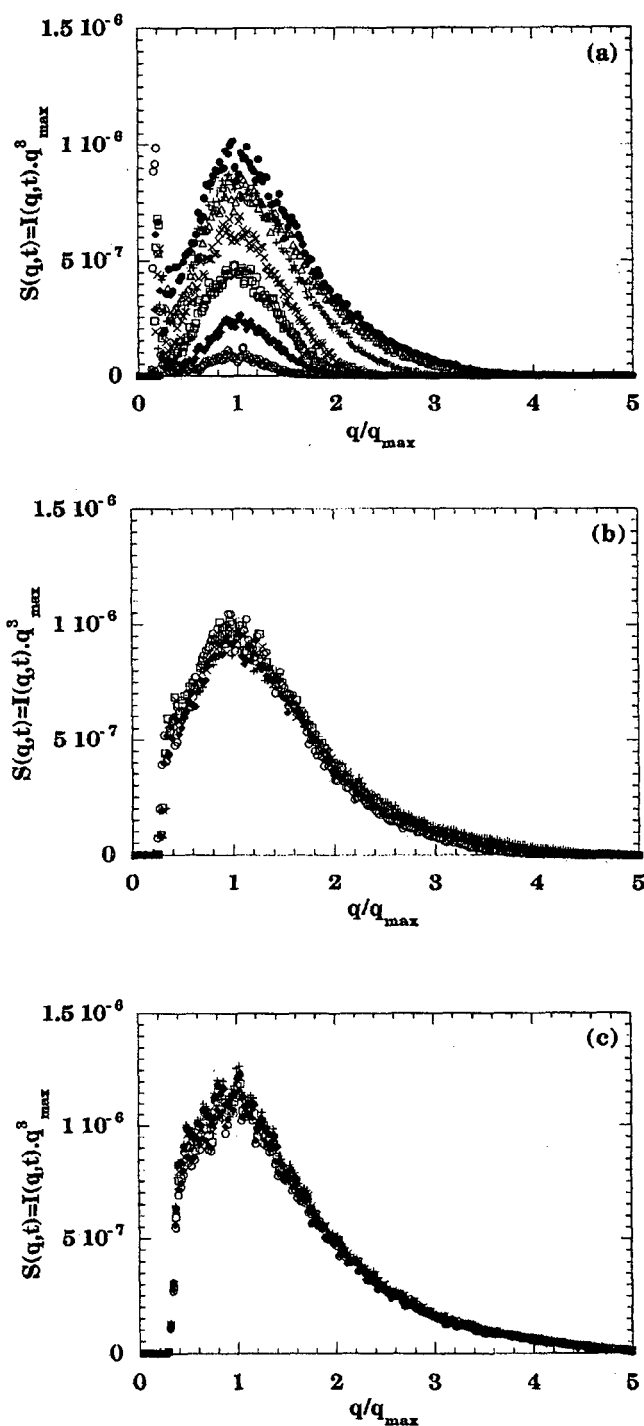


Figura 67: Fator de estrutura dinâmico correlacionado, $S(q,t)$, versus vetor de onda reduzido, q/q_{\max} , a diferentes tempos de gelificação na $T=49^{\circ}\text{C}$. Curva (a): (o) 4 s (◆) 6 s (□) 8 s (x) 10 s (+) 14 s (Δ) 18 s (●) 22 s. Curva (b): (o) 24 s (◆) 30 s (□) 36 s (x) 38 s (+) 48 s. Curva (c): (o) 138 s (◆) 158 s (□) 258 s (x) 458 s (+) 658 s (Δ) 858 s (◇) 1058 s (●) 1258 s.

4. CONCLUSÃO.

1- As soluções do polieletrólito XT, no regime diluído e semidiluído, apresentaram o pico do efeito polieletrólítico, indicando um ordenamento local de curto alcance devido as interações coulombicas de longo alcance. Foi observado uma correlação do tipo $q_{\max} \propto C_p^{1/2}$ sugerindo um empacotamento do tipo hexagonal/cilindrico.

2- A adição de NaCl ou C₁₀TAB as soluções de XT elimina as interações eletrostáticas e destroi a estrutura ordenada da rede de poliions. Este efeito foi observado pelo desaparecimento do pico do efeito polieletrólítico e pelo aumento da razão d/k^{-1} indicando a perda da correlação do tipo líquido.

3- A utilização da técnica de SAXS acoplada ao cisalhamento permitiu evidenciar o caráter polieletrólítico (efeito polieletrólítico) das soluções de Na-Hy. O aumento da velocidade de cisalhamento produz um alinhamento das cadeias do polieletrólito na direção do fluxo. O cisalhamento das soluções de XT produz um pico de segunda ordem no perfil de espalhamento e uma transição isotrópica a anisotrópica na geometria radial.

4- Abaixo da região de separação de fase observa-se uma grande contração do polieletrólito Na-Hy com o aumento da concentração de C₁₀TAB, devido a eliminação das cargas do poliion e das interações hidrofóbicas. Acima da região de separação o complexo polímero/micela tem aproximadamente o mesmo tamanho e a adição de NaCl diminui a estabilidade do complexo.

5- O mecanismo de separação de fase observado para a MC foi o de decomposição espinodal. A cinética de separação de fase é fortemente dependente da temperatura. A velocidade de crescimento inicial do fator de estrutura $S(q,t)$ pode ser

descrito pela teoria linear de Cahn-Hilliard-Cook. A temperatura espinodal obtida para a MC na $C_p=5 \text{ g L}^{-1}$ e 5% em peso de NaCl foi de 41°C .

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- ¹ CLARK, A. H. ROSS-MURPHY, S. B. Structural and mechanical properties of biopolymer gels. **Advanced Polymer Science**, 83, 46, 1987.
- ² KENNEDY, J.F. GRIFFITHS, J.A. ATKINS, D. P. The application of hidrocolloids: recent developments, future trends. In **Gums and Stabilizers for the Food Industry**. Pergamon Press, Oxford parte2, p.417, 1984.
- ³ BEMILLER, J.N. Industrial gums. In: **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. Johns wiley & sons, New York, v.7, 589, 1981.
- ⁴ LAPCIK, L. LAPCIK, L. Jr. Hyaluronan: preparation, structure, properties and applications. **Chemical Reviews**, 98, 8, 2663, 1998.
- ⁵ SEDLAK, M. Polyelectrolytes in Solution. In: **Light Scattering Principles and Development**. Editado por Brown, W. Clarendon Press, Oxford, cap.4, p.120, 1996.
- ⁶ HODGSON, D.F. AMIS, E.J. Polyelectrolyte Dynamics. In: **Polyelectrolytes Science and Technology**. Editado por Masanori Hara. Marcel Dekker, Inc. New York, cap. 3. P.127, 1993.
- ⁷ HERMANS, J.J. OVERBEEK, J.T.G. The dimensions of charged long chain molecules in solutions containing electrolytes. **Recl. Trav. Chim.** 67, 761, 1948.
- ⁸ LIFSON, S. Improved Approximation for the Potential of Spherical Polyelectrolyte Molecules in Solution. **J.Chem. Phys.** 27,700, 1957.
- ⁹ NAGASAWA, M. NODA, I. TAKAHASHI, T. SHIMAMOTO, N. Transport Phenomena of Polyelectrolytes in Solution Under Electric Field. **J.Phys. Chem.** 76, 2286, 1972.
- ¹⁰ MANDEL, M. Polyelectrolytes. In: **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. Johns wiley & sons, New York, v.11, 739, 1981.
- ¹¹ ALFREY, T. Jr. BERG, P.W. MORAWETZ, H. The Counterion Distribution in Solutions of Rod-Shaped Polyelectrolytes. **J.Polym.Sci.** 7, 543, 1951.
- ¹² FUOSS, R.M. KATCHALSKI, A. LIFSON, S. The Potencial of na Infinite Rodlike Molecule and the Distribution of the Counter Ions. **Proc. Natl. Acad. Sci. USA**, 37, 579, 1951.
- ¹³ ALEXANDROWICZ Z. KATCHALSKY, A. Colligative Properties of Solutions in Excess of Salt. **J.Polym.Sci.** A1, 3231, 1963.
- ¹⁴ KATCHALSKY, A. ALEXANDROWICZ, Z. KEDEM, O. Polyelectrolyte Solutions. In: **Chemical Physics of Ionic Solutions**. Editado por Conway, B.E. e Barradas, R.G. Wiley, New York, p. 295, 1966.
- ¹⁵ KOTIN, L. NAGASAWA, M. Chain Models for Polyelectrolytes. VII. Potentiometric Titration and Ion Binding in Solutions of Linear Polyelectrolytes. **J.Chem. Phys.** 36, 873, 1962.
- ¹⁶ MANNING, G. S. **Ann. Ver. Phys. Chem.**, 23, 117, 1972.
- ¹⁷ OOSAWA, F. Polyelectrolytes. Marcel dekker, New York, 1971.
- ¹⁸ MANNING, G.S. Limiting Laws and Counterion Condensation in Polyelectrolyte Solutions. I. Colligative Properties. **J.Chem.Phys.** 51, 924, 1969.
- ¹⁹ ODIJK, T. HOUWAART, A.C. On the Theory of the Excluded-Volume Effect of a Polyelectrolyte in a 1-1 Electrolyte Solution. **J. Polym.Science: Polymer Physics Edition**, 16,627, 1978.
- ²⁰ ODIJK, T. Polyelectrolytes Near the Rod Limit. **J. Polym.Science: Polymer Physics Edition**, 15, 477, 1977.
- ²¹ SKOLNICK, J. FIXMAN, M. Electrostatic Persistence Length of a Wormlike Polyelectrolyte. **Macromolecules**, 10, 944, 1977.
- ²² ODIJK, T. Possible Scaling Relations for Semidilute Polyelectrolyte Solutions **Macromolecules** 12, 688, 1979.
- ²³ LINDNER, P. ZEMB, TH. Neutron, X-Ray and Light Scattering: Introduction to na Investigative Tool for Colloidal and Polymeric Systems. North-Holland, Oxford, 1991.
- ²⁴ PECORA, R. Dynamic Light Scattering: Applications of Photon Correlation Spectroscopy. Plenum Press, New York, 1985.
- ²⁵ HIRATSUKA, R. S. SANTILI, C.V. PULCINELLI, S.H. O Processo Sol-Gel: Uma Visão Físico-Química. **Quimica Nova**, 18, 2, 171, 1995.
- ²⁶ TANFORD, C. Physical Chemistry of Macromolecules, John Wiley and Sons, New York, 1961.
- ²⁷ PECORA, R. BERNE, B.J. Dynamic Light Scattering With Applications to Chemistry, Biology and Physics. John Wiley & Sons, Inc. New York, 1976.

- ²⁸ TROMP, R.H. JONS, R.A.L. Off-Critical Phase Separation and Gelation in Solutions of Gelatin and Dextran. **Macromolecules**, 29, 8109, 1996.
- ²⁹ PARIZEL, N. KEMPKES, F. CIRMAN, C. PICOT, C. WEILL, G. A Direct Comparison of Spinodal Decomposition Analysis by Time and q Resolved Light Scattering and NMR. **Polymer**, 39,2,291, 1998.
- ³⁰ INOUE, T. OUGIZAWA, T. Characterization of Phase Behavior in Polymer Blends by Light Scattering. **J. Macromol. Sci. Chem.**, A(26)1, 147, 1989.
- ³¹ BANSIL, R. LIAO, G. FALUS, P. Kinetics of Spinodal Decompositions in Chemically Crosslinked Gels. **Physica A**, 231, 346, 1996.
- ³² TAKESHITA, H. KANAYA, T. NISHIDA, K. KAJI, K. Ultra Small Angle Neutron Scattering Studies on Phase Separation of Poly(vinyl alcohol) Gels. **Physical Review E**, 61, 2, 2125, 2000.
- ³³ KITA, R. KAKU, T. KUBOTA, K. DOBASHI, T. Pinning of Phase Separation of Aqueous Solution of Hydroxypropylmethylcellulose by Gelation. **Physics Letters A**, 259, 302, 1999.
- ³⁴ TAKESHITA, H. KANAYA, T. NISHIDA, K. KAJI, K. Gelation Process and Phase Separation of PVA Solutions As Studied by a Light Scattering Technique. **Macromolecules**, 32, 7815, 1999.
- ³⁵ HASHIMOTO, T. Structure Formation in Polymer Mixtures by Spinodal Decomposition. In: Current Topics in Polymer Science. Hanser ed., Munique, 199, 1987.
- ³⁶ LINDMAN, B. THALBERG, K. Polymer-Surfactant interactions- recent developments. In: Interactions of Surfactants with Polymers and Proteins. Editado por Goddard, E.D. Ananthapadmanabhan, K.P. Ed. CRC Press, Florida, USA, 1993.
- ³⁷ THALBERG, K. LINDMAN, B. Interaction Between Hyaluronan and Cationic Surfactants. **J. Phys. Chem.**, 93, 1478, 1989.
- ³⁸ LINDMAN, B. JONSSON, B. HOLMBERG, K. KRONBERG, B. Surfactant-Polymer Systems. In: Surfactants and Polymers in aqueous solutions. John Wiley & Sons. New York, 1998.
- ³⁹ GODDARD, E.D. Polymer-Surfactant Interaction. Part II. Polymer and Surfactant of Opposite Charge. **Colloids and Surfaces**, 19, 301, 1986.
- ⁴⁰ THALBERG, K. LINDMAN, B. KARLSTROM, G. Phase Behavior of Cationic Surfactant and Anionic Polyelectrolyte: Influence of Surfactant Chain Length and Polyelectrolyte Molecular Weight. **J. Phys. Chem.** 95, 3370, 1991.
- ⁴¹ THALBERG, K. STAM J. V. LINDBLAD, C. ALMGREN, M. LINDMAN, B. Time-Resolved Fluorescence and Self-Diffusion Studies of a Cationic Surfactant and an Anionic Polyelectrolyte. **J. Phys. Chem.** 95, 8975, 1991.
- ⁴² THALBERG, K. LINDMAN, B. KARLSTROM, G. Phase Diagram of a System of Cationic Surfactant and Anionic Polyelectrolyte: Tetradecyltrimethylammonium Bromide-Hyaluronan-Water. **J. Phys. Chem.**, 94, 4289, 1990.
- ⁴³ THALBERG, K. LINDMAN, B. KARLSTROM, G. Phase Behavior of a System of Cationic Surfactant and Anionic Polyelectrolyte: The Effect of Salt. **J. Phys. Chem.** 95, 6004, 1991.
- ⁴⁴ HERSLOF, A. SUNDELOF, L.O. EDSMAN, K. Interaction Between Polyelectrolyte and Surfactant of Opposite Charge. Hydrodynamic Effects in the Sodium Hyaluronate/Tetradecyltrimethylammonium Bromide/Sodium Chloride/Water System. **J. Phys. Chem.**, 96, 2345, 1992.
- ⁴⁵ BJORLING, A.H. BJORLING, M. SUNDELOF, L.O. The Counter- and Coion Influence on the Interaction Between Dodium Hyaluronate and Tetradecyltrimethylammonium Bromide. **Langmuir** 15, 353, 1999.
- ⁴⁶ THALBERG, K. LINDMAN, B. BERGFELDT, K. Phase Behavior of Systems of Polyacrylate and Cationic Surfactants. **Langmuir** 7, 2893, 1991.
- ⁴⁷ BERNAL, J.D. FRANKUCHEN, I. **J. Gen. Physiol.** 25, 111, 1941.
- ⁴⁸ RILEY, D.P. OSTER, G. **Discuss. Faraday Soc.** 11, 107, 1951.
- ⁴⁹ PECORA, R. BORSALI, R. NGUYEN, H. Small-Angle Neutron Scattering and Dynamic Light Scattering from a Polyelectrolyte Solution: DNA. **Macromolecules**, 31, 1548, 1998.
- ⁵⁰ WANG, L. BLOOMFIELD, V.A. Small Angle X-ray Scattering of Semidilute Rodlike DNA Solutions: Polyelectrolyte Behavior. **Macromolecules**, 24, 5791, 1991.
- ⁵¹ KOCH, M.H. j. SAYERS, Z. SICRE, P. SVERGUN, D. **Macromolecules**, 28,4904, 1995.
- ⁵² KRAUSE, R. MAIER, DEGGELMANN, HAGENBUCHLE, M. SCHULZ WEBER, R. Static Light Scattering of Salt-Free Polyelectrolytes. **Physica A**, 160, 135, 1989.
- ⁵³ DRIFFORD, M. DALBIEZ, J.P. Light Scattering by dilute solutions of salt-free polyelectrolytes **J. Phys. Chem.**, 88,5368, 1984.

- ⁵⁴ MAIER, E.E. KRAUSE, R. DEGGELMANN, M. HAGENBUCHLE, M. WEBER, R. Liquidlike Order of Charged Rodlike Particle Solutions. **Macromolecules**, 25, 1125, 1992.
- ⁵⁵ ISE, N. OKUBO, T. SUGIMURA, M. ITO, K. NOLTE, H.J. Ordered Structure in dilute solutions of Highly Charged Polymer Latices as Studied by Microscopy. I. Interparticle distance as a function of latex concentration. **J.Chem. Phys.**, 78(1), 536, 1983.
- ⁵⁶ ISE, N. OKUBO, T. KUNUGI, S. MATSUOKA, H. YAMAMOTO, K. ISHII, Y. Ordered Structure in Dilute Solutions of Sodium Polystyrenesulfonates as Studied by Small-Angle X-ray Scattering. **J.Chem. Phys.**, 81(7), 3294, 1984.
- ⁵⁷ ISE, N. OKUBO, T. YAMAMOTO, K. MATSUOKA, H. KAWAI, H. HASHIMOTO, T. FUJIMURA, M. **J. Chem. Phys.**, 78, (1), 541, 1983.
- ⁵⁸ BORSALI, R. MORFIN, I. RINAUDO, M. Elastic Scattering from Polyelectrolyte Solutions: Concentrations and Charge Effects. **Polymer Preprint**, 35, 136, 1994.
- ⁵⁹ BORSALI, R. RINAUDO, M. NOIREZ, L. Light Scattering and Small-Angle Neutron Scattering from Polyelectrolyte Solutions: The Succinoglycan. **Macromolecules**, 28, 1085, 1995.
- ⁶⁰ BORSALI, R. MORFIN, I. REED, W.F. RINAUDO, M. Further Evidence of Liquid-like Correlations in Polyelectrolyte Solutions. **J. Phys. II**, 4, 1001, 1994.
- ⁶¹ STOKKE, B.T. CHRISTENSEN B.E. SMIDSRØD, O. Macromolecular Properties of Xanthan. In: **Polysaccharides: Structural Diversity and Functional Versatility**. Marcel Dekker, Inc. New York, Cap.13, 433 1998
- ⁶² MORRIS, V. J. Bacterial Polysaccharides. In: **Food Polysaccharides and Their Applications**. Marcel Dekker, Inc. New York, Cap.11, 341, 1995.
- ⁶³ GAMINI, A. BLEIJSER, J. LEYTE, J.C. Physico-Chemical Properties of Aqueous Solutions of Xanthan: an NMR Study. **Carbohydrate Research**, 220, 33, 1991.
- ⁶⁴ BEMILLER, J.N. WHISTLER, R. L. Cellulosics. In: **Carbohydrate Chemistry for Food Scientists**. Eagan Press, Minnesota, cap.7, 153, 1997.
- ⁶⁵ BERRIAUD, N. MILAS, M. RINAUDO, M. Characterization and Properties of Hyaluronic Acid (hyaluronan). In: **Polysaccharides: Structural Diversity and Functional Versatility**. Marcel Dekker, Inc. New York, cap. 10, 313, 1998.
- ⁶⁶ SARKAR, N. Thermal Gelation Properties of Methyl and Hydroxypropyl Methylcellulose **J. Applied Polymer Science**, 24, 1073, 1979.
- ⁶⁷ NIERLICH, M. WILLIAMS, C.E. BOUE, F. COTTON, J.P. DAOUD M. FARNOUX B. JANNINK G. PICOT C. MOAN, M. WOLF, C. RINAUDO, M. De GENNES, P.G. Small angle neutron scattering by semi-dilute solutions of polyelectrolyte **J. Phys. France** 40, 701, 1979.
- ⁶⁸ RINAUDO, M. MILAS M. JOUON N. BORSALI R. On some original properties of dilute polyelectrolyte solutions at low salt concentration sodium hyaluronate example. **Polymer**, 34,17,1993.
- ⁶⁹ ROURE, I. RINAUDO, M. MILAS, M. FROLINI, E. Viscometric behavior of Polyelectrolytes in the Presence of Low Salt Concentration **Polymer**, 39, 22, 5441, 1998.
- ⁷⁰ DE GENNES, P.G. *Scaling Concepts in Polymer Physics*; Cornell University Press, Ithaca, 1979.
- ⁷¹ DE GENNES, P.G. HAYTER, J. JANNINCK, G. WYART, F.B. Correlations and Dynamics of Polyelectrolyte Solutions **J.Phys.France**, Lett. 41, L-451, 1980.
- ⁷² BENMOUNA, M. WEILL, G. BENOIT, H. AKCASU, Z. Scattering from charged macromolecules. Static structure factor **J.Phys.France**, v.43, p.1679, 1982.
- ⁷³ GRUNER, F. LEHMANN, W. **J. Phys. A**, 15, 2847, 1982.
- ⁷⁴ MAIER, E.E. KRAUSE, R. DEGGELMANN, M. HAGENBUCHLE, M. WEBER, FRADEN, S. Liquidlike order of charged rodlike particle solution **Macromolecules**, 25, 1125, 1992.
- ⁷⁵ WANG L. BLOOMFIELD, V. Small-angle x-ray scattering of semidilute rodlike DNA solutions: polyelectrolyte behavior. **Macromolecules**, 24, 5791, 1991.
- ⁷⁶ KRAUSE, R. MAIER, E. E. DEGGELMANN, M. ANGENBUCHLE, M. SCHULZ, S.F. WEBER, R. Static light scattering by solutions of salt-free polyelectrolytes. **Physica A**, 160, 135, 1989.
- ⁷⁷ ISE, N. Ordering of ionic solutes in dilute solutions through attraction of similarly charged solutes – A change of paradigm in colloid and polymer chemistry **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.** 25, 323, 1986.
- ⁷⁸ ISE, N. OKUBO, T. SUGIMURA, K. ITO, K. NOLTE, H.J. Ordered structure in dilute solutions of highly charged polymer latices as studied by microscopy. I. Interparticle distance as a function of latex concentration **J. Chem. Phys.** 78, 1, 536, 1983.
- ⁷⁹ DRIFORD, M. DALBIEZ, J.P. **Biopolymers**, 24, 1501, 1985.

- ⁸⁰ ISE, N. OKUBO, T. YAMAMOTO, K. MATSUOKA, H. KAWAI, H. HASIMOTO, T. FUJIMURA, M. . **J. Chem. Phys.** 78, 541, 1983.
- ⁸¹ MORFIN, I. REED, W.F. RINAUDO, M. BORSALI, R. Further evidence of liquid-like correlations in polyelectrolyte solutions **J.Phys. II France** 4, 1001, 1994.
- ⁸² XIAO, L. REED, W.F. Polyelectrolyte properties of proteoglycan monomers **J. Chem. Phys.** 94 ,6, 4568, 1991.
- ⁸³ MURRAY C.A. SPRENGER W.O. WENK R.A. Comparison of melting in tree and two dimensions: Microscopy of colloidal spheres **Phys. Rev. B** 42, 688, 1990.
- ⁸⁴ MILAS, M. RINAUDO, M. DUPLESSIX, R.BORSALI, R. LINDNER, P. Small angle neutron scattering from polyelectrolyte solutions: from disordered to ordered xanthan chain conformation **Macromolecules**, 28, 3119, 1995.
- ⁸⁵ BORSALI, R. NGUYEN, H. PECORA, R. Small-angle neutron scattering and dynamic light scattering from a polyelectrolyte solution: DNA **Macromolecules**, 31, 1548, 1998.
- ⁸⁶ ERMI, B.D. AMIS, E.J. Domain structures in low ionic strength polyelectrolyte solutions **Macomolecules**, 31, 7378, 1998.
- ⁸⁷ RAMSAY, J.D.F. LINDNER, P. Small-angle neutron scattering investigations of the structure of thixotropic dispersions of smectite clay colloids **J.Chem.Soc.Faraday Trans.** 89,4207, 1993.
- ⁸⁸ EBERLING, T. PAILLET, M. BORSALI, R. DIAT, O. DUFRESNE, A. CAVAILLE J.Y. CHANZY, H. Shear-induced orientation phenomena in suspensions of cellulose microcrystals, revealed by small angle x-ray scattering **Langmuir**, 15,19, 6123, 1999.
- ⁸⁹ MORFIN, I. LINDNER, P. BOUÉ, F. Temperature and shear rate dependence of small angle neutron scattering from semidilute polymer solutions **Macromolecules**, 32, 7208, 1999.
- ⁹⁰ GAMINI, A De BLEIJSER, J. LEYTE, J.C. Physico-chemical properties os aqueous solutions of xanthan: An n.m.r study **Carbohydrate Research** 220, 33, 1991.
- ⁹¹ STOKKE, B.T. CHRISTENSEN, B.E. SMIDSRØD, O. Macromolecular properties of xanthan. In: Polysaccharides, structural diversity and functional versatility. Editado por Dumitriu, S. Ed. Marcel Dekker Inc. New York, 1998.
- ⁹² MILAS, M. RINAUDO, M. KNIPPER, M. SCHUPPISER, J.L. Flow and viscoelastic properties of xanthan gum solutions **Macromolecules**, 23, 2506, 1990.
- ⁹³ RINAUDO, M. MILAS, M. LAMBERT, F. VINCENDON, M. H^1 and C^{13} NMR investigation of xanthan gum **Macromolecules**, 16, 816, 1983.
- ⁹⁴ FUKADA, K. SUZUKI, E. SEIMIYA, T. Rheological Properties of Sodium Hyaluronate in Decyltrimethylammonium Bromide Aqueous Solutions. **Langmuir**, 15, 4217, 1999.
- ⁹⁵ MINATTI, E. NORWOOD, D.P. REED, W.F. Surfactant/Polymer Assemblies. 2. Polyelectrolyte Properties. **Macromolecules**, 31, 2966, 1998.
- ⁹⁶ MINATTI, E. Tese: Um Novo Modelo Para a Interação Entre Polímeros Neutros Hidrossolúveis e Sulfatantes Evidenciado Por Condutividade Elétrica, Fluorescência e espalhamento de Luz. UFSC, 2000.
- ⁹⁷ BENMOUNA, M. REED, W.F. Theoretical Developments in Static Light Scattering From Polymers. In: Light Scattering Principles and Development. Editado por Wyn Brown. Ed. Clarendon Press, Oxford, 1996.
- ⁹⁸ GHOSH, S. LI, X. REED, C.E. REED, W.F. Apparent Persistence Lengths and Diffusion Behavior of High Molecular Weight Hyaluronate. **Biopolymers**, 30, 1101, 1990.
- ⁹⁹ ZANETTE, D. LIMA, C.F. RUZZA, A.A. BELARMINO, A.T,N. SANTOS, S.F. FRESCURA, V.L.A. MARCONI, D.M.O. FROENER, S. Interactions of Anionic Surfactants With Poly(ethylene oxide) and Bovine Serum Albumin Polymers: Effect of the Counterion Hydrophobicity. **Colloids and Surfaces A**, 147, 89, 1999.
- ¹⁰⁰ HAYAKAWA, K. KWAK, J.C.T. In: Cationic Surfactants. Editores: Rubingh, D.N. e Holland, D.N. Editora Marcel Dekker, p.189, 1991.
- ¹⁰¹ BROWN, W. FUNDIN, J. Polymer/Surfactant Interactions. Sodium Poly(styrenesulfonate) and CTAB Complex Formation. Light Scattering Measurement in Dilute Aqueous Solution. **Macromolecules**, 27, 5024, 1994.
- ¹⁰² ABUIN, E.B. SCAIANO, J.C. **J.Am.Chem.Soc.** 106, 6274, 1984.
- ¹⁰³ FUNDIN, J. BROWN, W VETHAMUTHU, M.S. Poly(N,N,N-trimethylammonio)ethyl acrylate chloride salt(PCMA)-SDS Complex Formation in Dilute Aqueous Solution. Light Scattering and Time-Resolved Fluorescence Quenching Measurements. **Macromolecules**, 29, 1195, 1996.

-
- ¹⁰⁴ MAZER, N.A. BENEDEK, G.B. CAREY, M.C. An investigation of the micellar phase of sodium dodecyl sulfate in aqueous sodium chloride solutions using quasielastic light scattering spectroscopy **J.Phys. Chem.** 80,10, 1075, 1976.
- ¹⁰⁵ BOCKER, J. BRICKMANN, J. BOPP, P. Molecular dynamics simulation study of an n-decyltrimethylammonium chloride micelle in water **J.Phys.Chem.**, 98, 2, 712, 1994.
- ¹⁰⁶ IMAE, T. IKEDA, S. Sphere-rod transition of micelles of tetradecyltrimethylammonium halides in aqueous sodium halide solutions and flexibility and entanglement of long rodlike micelles **J. Phys. Chem.** 90, 21, 5216, 1986.
- ¹⁰⁷ HE, M. LIU, Y. FENG, Y. JIA, M. HAN, C.C. **Macromolecules**, 24, 464, 1991.
- ¹⁰⁸ BANSIL, R. LAI, J. CARVALHO, B.L. Effects of Gelation on Spinodal Decomposition Kinetics in Gelation **Polymer**, 33, 14, 2961, 1992.
- ¹⁰⁹ FURUKAWA, H. Structure Functions of Quenched Off-Critical Binary Mixtures and Renormalization of Mobilities. **Phys. Rev. Lett.** 43,136, 1979.
- ¹¹⁰ FURUKAWA, H. Dynamic Scaling Theory for Phase Separating Unmixing Mixtures Growth Rates of Droplets and Scaling Properties of Auto Correlations Functions. **Physica A**, 123, 497, 1984.
- ¹¹¹ FURUKAWA, H. **Phys. Rev. B, Rapid. Commun.** 33, 638, 1988.
- ¹¹² BINDER, K. STAUFFER, D. Theory for Slowing Down of Relaxation and Spinodal Decomposition of Binary-Mixtures. **Phys. Rev. Lett.** 33,1006, 1974.