

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Arlindo Cristiano Felipe

**COMPLEXOS SUPRAMOLECULARES FORMADOS POR
ASSOCIAÇÃO DO BIOSURFACTANTE COLATO DE SÓDIO
E DO SURFACTANTE DODECIL SULFATO DE SÓDIO COM O
POLÍMERO NEUTRO POLI(ÓXIDO DE ETILENO) E O
POLIELETRÓLITO POLI(ETILENOIMINA)**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Edson Minatti.

Florianópolis

2011

Catálogo na fonte pela Biblioteca Universitária
da
Universidade Federal de Santa Catarina

F313 Felipe, Arlindo Cristiano
Complexos Supramoleculares Formados por Associação do
Biossurfactante Colato de Sódio e do Surfactante Dodecil
Sulfato de Sódio com o Polímero Neutro Poli(óxido de etileno)
e o Polieletrólito Poli(etilenoimina) [tese] / Arlindo
Cristiano Felipe; orientador, Edson Minatti. - Florianópolis,
SC : 2011.
156 p.: il., grafs., tabs.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina,
Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós
Graduação em Química.

Inclui referências

1. Química. 2. Colato de sódio. 3. Dodecilsulfato de sódio.
4. Polímeros. 5. Agentes ativos de superfícies. I. Minatti,
Edson. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de
Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 54

Arlindo Cristiano Felipe

COMPLEXOS SUPRAMOLECULARES FORMADOS POR
ASSOCIAÇÃO DO BISSURFACTANTE COLATO DE SÓDIO E
DO SURFACTANTE DODECÍL SULFATO DE SÓDIO COM O
POLÍMERO NEUTRO POLI(ÓXIDO DE ETILENO) E O
POLIELETRÓLITO POLI(ETILENOIMINA)

Esta tese foi julgada e aprovada para a obtenção do título de **Doutor em Química** no **Programa de Pós-Graduação em Química** da
Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis, 24 de fevereiro de 2011

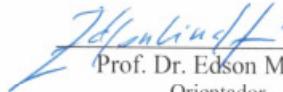


Dr. Almir Spinelli
Coordenador do Programa

BANCA EXAMINADORA



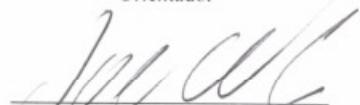
Prof. Dra. Nády P. da Silveira
Relatora (IQ – UFRGS)



Prof. Dr. Edson Minatti
Orientador



Prof. Dr. Fernando C. Giacomelli
(CCNH – UFABC)



Prof. Dr. Valdir Soldi
(UFSC)



Prof. Dr. Pedro L. M. Barreto
(UFSC)



Prof. Dr. Santiago F. Yunes
(UFSC)

Dedico este trabalho com todo carinho a meus pais Aquilino e [†]Nair, aos meus irmãos, Alísio, Adriana e Juliana e a minha esposa Elizabete.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, professor Edson Minatti, por ter me confiado este trabalho, por todos os conhecimentos transmitidos, e acima de tudo pela sincera amizade e apoio.

A banca examinadora formada pelos professores Nádyá P. da Silveira, Fernando C. Giacomelli, Valdir Soldi, Pedro L. M. Barreto e Santiago F. Yunes pelas sugestões expostas para a conclusão da presente tese.

Ao professor Dino Zanette pela amizade adquirida ao longo do tempo.

A todos os professores, que de alguma forma contribuíram para o meu aprendizado.

Ao professor Fernando C. Giacomelli (UFABC), pela colaboração na interpretação dos dados de SAXS.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), onde foram realizados os experimentos de SAXS.

Aos colegas e amigos dos laboratórios 205 e 305, por todos os auxílios prestados e pela amizade.

Aos colegas de Pós-Graduação.

Ao Jadir, a Graça e a Rita pela amizade e serviços prestados.

A minha família, por toda a confiança que foram em mim confinadas.

A Elizabete, pelo amor mais sincero ao longo destes anos.

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

A Deus.

RESUMO

A formação de complexos supramoleculares em solução aquosa pela associação do polímero neutro hidrossolúvel poli(óxido de etileno) (PEO) e do polieletrólito poli(etilenoimina) (PEI) com misturas do biossurfactante colato de sódio (NaC) com o surfactante aniônico dodecil sulfato de sódio (SDS) foi aqui investigada usando as técnicas de condutivimetria, tensiometria, fluorimetria, espalhamento de raios-X a baixos ângulos (SAXS) e medidas de pH. Parâmetros de associação como concentração micelar crítica (*cmc*), concentração de agregação crítica (*cac*) e ponto de saturação do polímero (*psp*), além da morfologia dos complexos supramoleculares foram determinados.

Contrariamente à afinidade que o SDS apresenta quando em presença do polímero PEO, os resultados indicaram que o biossurfactante NaC tem pouca tendência em associar-se cooperativamente com PEO. A formação de micelas mistas de SDS e NaC foi investigada e os resultados levaram à conclusão de que a adição de SDS a soluções contendo NaC e PEO regenera o processo cooperativo de associação formando complexos supramoleculares do tipo PEO-SDS-NaC em altas χ_{SDS} . Observou-se ainda que, à medida que as micelas mistas tornaram-se ricas em NaC, cresceu a tendência de perder a afinidade com o polímero PEO.

Por outro lado, tanto o SDS quanto o NaC apresentaram afinidade com o polieletrólito PEI. Os resultados de fluorimetria, condutivimetria e medidas de pH levaram à conclusão de que os monômeros de NaC e SDS ligam-se primeiramente em sítios específicos das cadeias do polieletrólito PEI via interação eletrostática, e posteriormente o processo de associação cooperativa passa a coexistir. A interação do NaC com o PEI é mais fraca do que a interação do SDS com o PEI, porém, a adição de SDS ao sistema NaC-PEI levou à formação de micelas mistas SDS-NaC que interagiram fortemente com o polieletrólito PEI, e isso pode ser evidenciado pelo deslocamento de ΔG° para valores mais negativos quando a χ_{SDS} foi aumentada. Os resultados de SAXS forneceram informações úteis em relação à morfologia dos agregados contendo PEI e sugeriram que o complexo supramolecular PEI-SDS-NaC possui característica elipsoidal e essa forma não depende da concentração de surfactante nem da χ_{NaC} . Os complexos são menores em maiores concentrações de surfactante, porém, seu tamanho depende apenas ligeiramente da χ_{NaC} . As simulações também evidenciaram mudanças

notáveis na densidade eletrônica do núcleo hidrofóbico em relação a χ_{NaC} , o que é consistente com a formação de diferentes micelas mistas.

Palavras-chave: NaC. SDS. PEO. PEI. Interação polímero-surfactante. Complexos supramoleculares.

ABSTRACT

The formation of supramolecular complexes produced by the association of the poly(ethylene oxide) (PEO) and the polyelectrolyte poly(ethyleneimine) (PEI) with mixtures of the biosurfactant sodium cholate (NaC) and the anionic surfactant sodium dodecyl sulfate (SDS) was investigated by electrical conductivity, surface tension, fluorescence spectroscopy, pH and small angle X-ray scattering (SAXS). Parameters of polymer-surfactant association such as the critical micellar concentration (*cmc*), critical aggregation concentration (*cac*) and polymer saturation point (*psp*), beyond the morphology of supramolecular complexes were determined.

Unlike the SDS shows that the affinity in the presence of polymer PEO, results indicated that the NaC have little tendency to associate cooperatively with PEO. The formation of mixed micelles of SDS and NaC was investigated and the results led to the conclusion that the addition of SDS solutions containing NaC and PEO regenerates the cooperative process of association to form supramolecular complexes of the type PEO-SDS-NaC at high χ_{SDS} . The results lead to the conclusion that, as the mixed micelles become richer in bile salt surfactant, the tendency of losing the reactivity with the polymer PEO increases.

On the other hand, both the SDS and NaC showed the affinity for the polyelectrolyte PEI. The fluorescence linked to previous pH and conductivity measurements led to the conclusion that NaC and SDS molecules firstly bind specifically to sites of the PEI chains via electrostatic interaction and secondly undergo self-assembly through regular cooperative association. The interaction of the biosurfactant NaC with the polyelectrolyte PEI is weaker than that of SDS, however the addition of SDS to the NaC-PEI system led to the formation of mixed NaC-SDS micelles which interact more strongly with the polyelectrolyte PEI, as evidenced by the displacement of ΔG° towards more negative values as χ_{SDS} increases. The SAXS results provided useful information in relation to the morphology of the aggregates and suggested that the supramolecular complexes PEI-SDS-NaC have a considerably ellipsoidal characteristic and the micellar shape is not affected by the surfactant concentration or by χ_{NaC} . The complexes are smaller at higher surfactant concentrations, however, their size is only slightly dependent on χ_{NaC} . The fitting procedures also evidenced remarkable changes in the scattering length density contrast of the hydrophobic core as a

function of χ_{NaC} , which is consistent with the formation of mixed micelles.

Keywords: NaC. SDS. PEO. PEI. Polymer-surfactants interaction. Supramolecular complexes.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Classificação e alguns exemplos de surfactantes..... 34
- Figura 2.** Esquematização dos fenômenos de (A) adsorção líquido-gás; (B) formação de micelas e (C) adsorção líquido-sólido que ocorrem em soluções de surfactantes. Adaptado de [5]. 35
- Figura 3.** Secção transversal de uma micela iônica esférica típica [6]. 36
- Figura 4.** Representação esquemática de (A) micela aquosa e (B) micela reversa. Adaptado de [7]. 36
- Figura 5.** Representação do modelo de Stigter para a estrutura micelar [1].....37
- Figura 6.** Algumas técnicas utilizadas para determinação da *cmc* [1].. 38
- Figura 7.** Representação esquemática de uma micela mista de sal biliar que ocorre em processos biológicos [10]. 39
- Figura 8.** (A) Estrutura do íon colato; (B) estrutura do íon deoxicolato [11]. 39
- Figura 9.** Representação estrutural dos agregados primários e secundários de sais biliares proposta por Small e Carey [20]..... 40
- Figura 10.** Representação do agregado primário e secundário de colato de sódio segundo Bohne e colaboradores [26]. 41
- Figura 11.** Imagem instantânea extraídas das simulações computacionais de dinâmica molecular das soluções contendo 30, 90 e 300 mM de NaC obtidos por Pártay e colaboradores [11]. Os átomos de carbono e oxigênio estão na cor cinza e vermelha respectivamente. Para maior clareza, as moléculas de água, íons Na^+ e átomos de hidrogênio foram omitidos na figura. 42
- Figura 12.** Típico agregado secundário extraída da configuração instantânea do sistema contendo 300 mM de NaD obtida por Pártay [11]. 43

Figura 13. Superfície acessível ao solvente no agregado secundário de colato de sódio obtido no final da simulação computacional. Cada cor indica uma molécula diferente de NaC [30].	43
Figura 14. Representação esquemática de uma solução contendo uma mistura de dois tipos de surfactantes de estruturas moleculares semelhantes [35].	45
Figura 15. Representação estrutural do poli(etilenoimina) (PEI) em sua forma ramificada.	50
Figura 16. Modelo “colar de pérolas” para o complexo supramolecular polímero-surfactante [66].	52
Figura 17. Etapas da associação polímero-surfactante.	53
Figura 18. Perfil de condutividade específica <i>versus</i> [surfactante] indicando a <i>cmc</i> e a estrutura dos agregados.	55
Figura 19. Gráfico de condutividade específica <i>versus</i> [surfactante] em presença de polímero.	56
Figura 20. Gráfico de tensão superficial <i>versus</i> [surfactante] mostrando a definição da <i>cmc</i> de um surfactante puro.	58
Figura 21. Perfis de tensão superficial para SDS na ausência (□) e em presença de polímero (●).	58
Figura 22. Espectros de fluorescência do pireno com o aumento da concentração de SDS.	61
Figura 23. Perfil da curva de I_1/I_3 <i>versus</i> [surfactante].	62
Figura 24. Representação esquemática de um experimento de SAXS. Adaptado de [87].	64
Figura 25. Tensiômetro KRUSS GMBH, modelo K 8 usado na determinação da tensão superficial das soluções aquosas contendo polímero e surfactantes.	70

- Figura 26.** Condutivímetro ATI ORION modelo 170 e bureta semi-automática Metrohm Herisau usado nas titulações condutivimétricas.. 71
- Figura 27.** Espectrofluorímetro Hitachi F-4500 usado na obtenção dos espectros de fluorescência do estado estacionário do pireno nas soluções aquosas contendo polímeros e surfactantes..... 73
- Figura 28.** Linha D11A-SAXS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS - Campinas - Brasil). 74
- Figura 29.** Perfis de tensão superficial do SDS na ausência (●) e em presença (○) de 0,09 % de PEO. 76
- Figura 30.** Perfis de tensão superficial do NaC na ausência (●), e em presença de (○) 0,09 % e (□) 0,44 % de PEO. 77
- Figura 31.** Perfis de condutividade específica (em escala relativa, exceto para a curva A) em função da concentração de SDS: (A) SDS puro; (B) SDS + 0,09 % de PEO; (C) SDS + 0,30 % de PEO; (D) SDS + 0,44 % de PEO. 79
- Figura 32.** (A) Perfis de condutividade específica (em escala relativa, exceto para a curva A) em função da concentração de NaC: Curva (A) NaC puro; Curva (B) NaC + 0,09 % de PEO; Curva (C) NaC + 0,44 % de PEO. (B) Detalhamento da variação da condutividade específica nas regiões diluídas..... 83
- Figura 33.** Perfis de condutividade molar vs. $[\text{surf.}]^{0,5}$ para: NaC (●) e SDS (■) em água deionizada e em soluções contendo 0,09 % de PEO com NaC (○) e SDS (□). 86
- Figura 34.** Perfis da razão I_1/I_3 em função da (A) [SDS] e (B) [NaC] na ausência (●) e em presença de 0,44 % de PEO (○). 88
- Figura 35.** Perfis de condutividade específica (em escala relativa, exceto para a curva A) em função da [surf.] obtidos para diferentes frações molar de SDS: (A) 1,0; (B) 0,8; (C) 0,6; (D) 0,4; (E) 0,2 e (F) NaC puro. A linha pontilhada indica a *cmc* obtida para o NaC por tensão superficial. 90

Figura 36. Variação da *cmc* experimental (●), segundo a teoria da solução ideal (linha pontilhada) e segundo a teoria da solução regular (linha contínua), em função da fração molar de SDS em misturas com NaC. 94

Figura 37. Variação da composição monomérica das micelas mistas segundo a teoria da solução ideal (linha pontilhada) e segundo a teoria da solução regular (linha contínua) em função da fração molar total de surfactante na solução. 95

Figura 38. Razão entre a intensidade de fluorescência em 372,8 nm na ausência (I_0) e em presença (I) de supressor em função da concentração do supressor em soluções contendo 50 mM de surfactante nas seguintes frações molares de SDS: (A) 1,0; (B) 0,8; (C) 0,5; (D) 0,2; (E) NaC puro. 97

Figura 39. Números de agregação para micelas formadas por diferentes misturas de SDS-NaC em função da fração molar de SDS. 98

Figura 40. Perfis de condutividade específica (em escala relativa, exceto para a curva (A) em presença de 0,44 % de PEO em função da [surf.] obtidos para diferentes frações molares de SDS: (A) 1,0; (B) 0,9; (C) 0,8; (D) 0,7; (E) 0,5; (F) 0,3 e (G) NaC puro. As setas indicam a *cac* e as linhas pontilhadas indicam a *cmc* obtida para o NaC por tensão superficial (Fig. 30) e o ponto de saturação do polímero, *psp*. 100

Figura 41. Variação dos coeficientes angulares das regiões abaixo da *cac* ou *cmc* (S_1), entre a *cac* e *psp* (S_2) e acima da *cmc* ou *psp* (S_3) em função da χ_{SDS} na ausência e em presença de 0,44 % de PEO. (□ - S_1 0,44 % PEO), (▲ - S_2 0,44 % PEO), (○ - S_3 0,44 % PEO), (■ - S_1 sem PEO), (● - S_3 sem PEO). 102

Figura 42. Variação do ponto de inflexão na ausência (●) e em presença (○) de 0,44 % de PEO em função da fração molar de SDS para as misturas de SDS-NaC obtidos por condutividade elétrica, exceto para o NaC puro, obtido por tensão superficial. 103

Figura 43. Dependência da razão I_1/I_3 da banda de emissão do pireno com a concentração de surfactante em presença de 0,44 % de PEO nas seguintes condições: (●) SDS; (□) NaC; (Δ) fração molar 0,5 da mistura SDS-NaC; e (■) NaC na ausência de PEO. As linhas pontilhadas

indicam a *cmc* para o NaC e a *cac* para os sistemas SDS-PEO e SDS-NaC-PEO..... 105

Figura 44. Perfis da razão I_1/I_3 dos espectros de fluorescência do pireno em função da fração molar de SDS nas misturas SDS-NaC. (A) [surf.] = 100 mM, na ausência (■) e em presença (□) de 0,44 % de PEO. (B) [surf.] = 20 mM, na ausência (●) e em presença (○) de 0,44 % de PEO. (C) Na ausência de PEO, [surf.] = (■) 10 mM, (□) 12,5 mM, (Δ) 15 mM, (○) 20 mM, (●) 25 mM e (▲) 100 mM. 107

Figura 45. Modelo para misturas de PEO-SDS-NaC para diferentes χ_{SDS} . (a) Fração de NaC muito alta: não ocorre agregação com o polímero; micelas primárias e secundárias ricas em NaC são formadas, dependendo da concentração total de surfactante; (b) em baixas χ_{SDS} , onde micelas mistas de SDS-NaC são formadas; não ocorre agregação com o polímero; (c) em $\chi_{SDS} \approx 0,8$, inicia-se o processo de agregação polímero-surfactante; (d) micelas muito ricas em SDS associam-se com PEO. Em (c) e (d), a formação de micelas livres pode ocorrer se a concentração total de surfactante exceder o *psp*..... 109

Figura 46. Variação da condutividade específica (□) e do pH (○) durante a titulação de uma solução aquosa contendo 0,20 % de PEI com SDS (A). Os perfis em baixas concentrações de surfactante são mostrados em (B). 112

Figura 47. Variação da condutividade específica (□) e do pH (○) durante a titulação de uma solução aquosa contendo 0,20 % de PEI com NaC (A). Os perfis em baixas concentrações de surfactante são mostrados em (B). 113

Figura 48. Representação esquemática da formação dos complexos supramoleculares. 115

Figura 49. Perfis da razão I_1/I_3 do espectro de emissão de fluorescência do pireno em função da [surf.] na ausência (●) e em presença de 0,2 % de PEI (○). (A - SDS, B - NaC, C - $\chi_{NaC} = 0,90$). 116

Figura 50. Variação da *cmc* (●) para misturas de SDS-NaC e da *cac* (○) para misturas de PEI-SDS-NaC em função da fração molar de SDS obtidos dos perfis de I_1/I_3 vs. [surf.]. 118

Figura 51. Variação de ΔG^o em função da χ_{NaC} para diferentes misturas de SDS-NaC..... 119

Figura 52. Perfis da razão I_1/I_3 dos espectros de fluorescência do pireno em função χ_{SDS} nas misturas SDS-NaC para soluções aquosas contendo [PEI] = 0,2 % e [surf.] = (■) 5 mM, (□) 10 mM, (●) 20 mM, (○) 100 mM..... 120

Figura 53. Representação esquemática do complexo supramolecular PEI-SDS-NaC..... 122

Figura 54. Perfis das medidas de SAXS para $\chi_{NaC} = 0,25$, [PEI] = 0,2 % em diferentes concentrações de surfactante: 5 mM (A), 10 mM (B), 20 mM (C). 124

Figura 55. Perfis de SAXS para [surfactante] = 15 mM, [PEI] = 0,2 % em diferentes χ_{NaC} : 0,75 (A), 0,50 (B), 0,25 (C). 127

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1.** Parâmetros obtidos por condutividade elétrica para o SDS em diferentes concentrações de PEO.....80
- Tabela 2.** Parâmetros obtidos por condutividade elétrica para o NaC em diferentes concentrações de PEO (Fig. 32).....82
- Tabela 3.** Parâmetros micelares obtidos das curvas da Figura 35 para as misturas SDS-NaC na ausência de polímero. Os coeficientes angulares são obtidos das regiões lineares abaixo e acima da *cmc*. O grau de ionização (α_1) é dado pela razão S_3/S_191
- Tabela 4.** Parâmetros obtidos através das teorias da solução ideal e solução regular para diferentes frações molares da mistura SDS-NaC.....93
- Tabela 5.** Número de agregação (N_{agg}) para diferentes frações molares da mistura SDS-NaC em soluções contendo 50 mM de surfactante.....97
- Tabela 6.** Valores de *cac*, *psp* e coeficientes angulares da região linear abaixo da *cac* (S_1), entre a *cac* e o *psp* (S_2) e acima do *psp* (S_3) obtido dos perfis da Figura 40 para misturas SDS-NaC em presença de 0,44 % de PEO. α_1 e α_2 são determinados a partir das razões S_3/S_1 e S_2/S_1 , respectivamente.....101
- Tabela 7.** Parâmetros de micelização obtidos das misturas de PEI-SDS-NaC.....118
- Tabela 8.** Parâmetros micelares obtidos diretamente das curvas de SAXS para $\chi_{NaC} = 0,25$, [PEI] = 0,2 % em diferentes concentrações de surfactante.....125
- Tabela 9.** Parâmetros micelares obtidos diretamente dos perfis de SAXS para [surfactante] = 15 mM, [PEI] = 0,2 % em

diferentes χ_{NaC}128

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

A	Maior Eixo do Núcleo Hidrofóbico do Complexo Supramolecular Elipsoidal
Å	Ângstrom (10^{-10} m)
A	Grau de Ionização
α_1	Grau de Ionização das Micelas (S_3/S_1)
α_2	Grau de Ionização dos Complexos Polímero-Surfactante (S_2/S_1)
B	Menor Eixo do Núcleo Hidrofóbico do Complexo Supramolecular Elipsoidal
B	Parâmetro Empírico de Interação
c^*	Concentração Crítica
Cac	Concentração de Agregação Crítica
cmc	Concentração Micelar Crítica
cmc_A	Concentração Micelar Crítica do Surfactante A
cmc_B	Concentração Micelar Crítica do Surfactante B
cmc_{Exp}	Concentração Micelar Crítica Experimental para uma Mistura de Surfactante
cmc_{Ideal}	Concentração Micelar Crítica Segundo a Teoria da Solução Ideal
$cmc_{Regular}$	Concentração Micelar Crítica Segundo a Teoria da Solução Regular
D	Espessura da Coroa Polar do Complexo Supramolecular Elipsoidal
f_A	Coefficiente de Atividade do Surfactante A
f_B	Coefficiente de Atividade do Surfactante B
ΔG°	Energia Livre Padrão por Mol de Surfactante
HDPyCl	Cloreto de Hexadecil Piridina
I_1	Intensidade de Fluorescência do Pireno obtido em $\lambda = 372,8$ nm
I_3	Intensidade de Fluorescência do Pireno obtido em $\lambda = 384,0$ nm
I	Intensidade de Fluorescência em Presença de Supressor
I_0	Intensidade de Fluorescência na Ausência de Supressor
$I(q)$	Intensidade de Espalhamento
κ	Condutividade Específica
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
M	Molaridade (mol.L^{-1})

mM	Milimolar (mmol.L^{-1})
M_w	Massa Molar Ponderal Média
MAS	Aproximação Esférica Média
NaC	Colato de Sódio
NaD	Deoxicolato de Sódio
Nm	Nanômetro (10^{-9} metros)
N_A	Número de Avogadro
N_{agg}	Número de Agregação Micelar
N	Densidade Numérica de Partícula
$[\eta]$	Viscosidade Intrínseca
P	Pressão
PEI	Poli(etilenoimina)
PEO	Poli(óxido de etileno)
P_{sp}	Ponto de Saturação do Polímero
$P(q)$	Fator Forma da Partícula
$p(r)$	Função de Distribuição da Partícula
P	Densidade Eletrônica
$\rho_{\text{água}}$	Densidade Eletrônica da Água
$\rho_{\text{núcleo}}$	Densidade Eletrônica do Núcleo Hidrofóbico da Partícula
ρ_{coroa}	Densidade Eletrônica da Coroa Polar da Partícula
Q	Vetor de Espalhamento
R	Constante Universal dos Gases
R_g	Raio de Giro da Partícula Espalhadora
$S(q)$	Fator Estrutura da Partícula
SAXS	Espalhamento de Raios-X a Baixos Ângulos
SDS	Dodecil Sulfato de Sódio
Surf.	Surfactante
S_1	Coefficiente Angular do Perfil de Condutividade Específica vs. [surf] Abaixo da <i>cmc</i> e/ou <i>cac</i> quando em Presença de Polímero
S_2	Coefficiente Angular do Perfil de Condutividade Específica vs. [surf] entre a <i>cac</i> e o <i>psp</i>
S_3	Coefficiente Angular do Perfil de Condutividade Específica vs. [surf] Acima da <i>cmc</i> e/ou <i>psp</i> quando em Presença de Polímero
T	Temperatura (Kelvin)
Tris	Tris(Hidroximetil)-Aminometano
Γ	Tensão Superficial
X	Fração Molar
χ_A	Fração Molar do Surfactante A na Solução

χ_B	Fração Molar do Surfactante B na Solução
x_A	Fração de Monômeros do Surfactante A na Micela
x_B	Fração de Monômeros do Surfactante B na Micela
[]	Concentração Molar (mol.L^{-1})
[Q]	Concentração Molar de Supressor de Fluorescência (mol.L^{-1})
Λ	Condutividade Molar
Λ^∞	Condutividade Molar a Diluição Infinita
$\Lambda^\infty_{\text{Na}^+}$	Condutividade Molar a Diluição Infinita do Íon Sódio
$\Lambda^\infty_{\text{SD}^-}$	Condutividade Molar a Diluição Infinita do Íon Dodecil Sulfato
$\Lambda^\infty_{\text{C}^-}$	Condutividade Molar a Diluição Infinita do Íon Colato
Λ	Comprimento de Onda da Radiação

SUMÁRIO

1. MOTIVAÇÃO	29
2. OBJETIVOS	31
2.1. Objetivos Gerais	31
2.2. Objetivos Específicos	31
3. REVISÃO DA LITERATURA	33
3.1. Surfactantes	33
3.2. Micelas	34
3.3. Sais Biliares	38
3.4. Misturas de Surfactantes	44
3.5. Polímeros	48
3.6. Polieletrólitos	49
3.6.1. Poli(etilenoimina) (PEI)	49
3.7. Interação Polímero-Surfactante	50
3.7.1. Interação Polímero Neutro vs. Surfactante Aniônico	52
3.7.2. Interação Polieletrólito vs. Surfactante de carga oposta	53
3.8. Definições das Técnicas	54
3.8.1. Condutivimetria	54
3.8.2. Tensiometria	57
3.8.3. Fluorimetria	59
3.8.4. Espalhamento de Raios-X a Baixos Ângulos (SAXS)	63
4. METODOLOGIAS	69

4.1. Os reagentes	69
4.2. Os equipamentos	70
4.2.1. Medidas de pH.....	70
4.2.2 Tensiômetro	70
4.2.3. Condutivímetro	71
4.2.4. Fluorímetro.....	72
4.2.5. Espalhamento de Raios - X a Baixos Ângulos (SAXS).....	73
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	75
5.1. Sistemas com PEO	75
5.1.1. Tensão Superficial de Misturas de SDS e PEO	75
5.1.2. Tensão Superficial de Misturas de NaC e PEO.....	77
5.1.3. Condutividade Elétrica de Misturas de SDS e PEO	78
5.1.4. Condutividade Elétrica de Misturas de NaC e PEO	82
5.1.5. A Ausência do Processo de Ligação Cooperativa no Sistema NaC-PEO	84
5.1.6. Condutividade Elétrica de Misturas de SDS e NaC na Ausência de Polímero	89
5.1.7. Tratamento Teórico dos Valores de cmc Obtidos nas Misturas de SDS e NaC	92
5.1.8. Número de Agregação das Micelas Mistas de SDS-NaC	96
5.1.9. Condutividade Elétrica de Misturas de SDS e NaC em Presença de PEO	99
5.1.10. Comparação entre Valores de cmc e cac dos Sistemas SDS-NaC e PEO-SDS-NaC.....	103
5.1.11. Fluorescência do Pireno para o Sistema PEO-SDS-NaC	104
5.1.12. Modelo Micelar para o Sistema PEO-SDS-NaC.....	109
5.2. Sistemas com PEI	111
5.2.1. Condutividade Elétrica e pH para os Sistemas PEI-SDS, PEI-NaC e PEI-SDS-NaC	111
5.2.2. Fluorescência do Pireno para os Sistemas PEI-SDS, PEI-NaC e PEI-SDS-NaC	115
5.2.3. Espalhamento de Raios - X a Baixos Ângulos (SAXS) para o Sistema SDS-NaC-PEI.....	121
5.2.3.1. SAXS: Soluções Aquosa, [PEI] = 0,2 %, $\chi_{NaC} = 0,25$, [Surf.] = 5, 10 e 20 mM.....	123

5.2.3.2. SAXS: Soluções Aquosa, [PEI] = 0,2 %, [Surf.] = 15 mM, (χ_{NaC} = 0,25; 0,50; 0,75)	126
6. CONCLUSÕES	131
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	133
8. PRODUÇÃO CIENTÍFICA.....	147

1. MOTIVAÇÃO

Nas últimas décadas, muita atenção tem-se dado ao estudo da chamada “matéria mole” (*soft matter*), devido à crescente demanda por vários setores industriais, sobretudo os associados ao desenvolvimento de nanomateriais ou materiais com controle morfológico na escala nanométrica.

As aplicações são muito amplas, indo desde a indústria médico-farmacêutica, onde os agregados são utilizados em sistemas de liberação controlada de fármaco, até à indústria eletrônica, onde os agregados nanometricamente espaçados são utilizados para desenvolver circuitos e dispositivos também na escala nanométrica. Além disso, sistemas coloidais poliméricos são largamente empregados nas indústrias de cosmético e tintas, devido ao grande potencial de controle reológico nestes sistemas.

Complexos supramoleculares como as micelas poliméricas (feitas a partir de copolímeros) e os agregados poliméricos (feitos a partir de associação dos polímeros com moléculas anfifílicas) são os principais destaques nesta nova frente. Com isso, a físico-química de colóides e nanopartículas é uma das mais importantes áreas da pesquisa química moderna.

Mistura de surfactantes tem sido objeto de estudos há várias décadas, uma vez que o desempenho, sob o ponto de vista prático, de sistemas formados por misturas de surfactantes é frequentemente superior àquele dos sistemas formados por um único surfactante. Em aplicações práticas, sempre se usa uma mistura, devido a efeitos sinérgicos de propriedades físico-químicas, ou por causa da dificuldade e custo de sintetizá-los isomericamente puros.

Sais biliares são moléculas anfifílicas de ocorrência natural, e por isso podemos chamá-los de biosurfactantes. Suas funções fisiológicas são solubilização e transporte de gorduras e lipídeos. Estudos sobre o processo de micelização dos sais biliares contribuem para um melhor entendimento de seus processos fisiológicos como interação com membrana biológica, secreção biliar, hidrólise enzimática e solubilização do colesterol. A estrutura dos sais biliares na água tem sido extensivamente investigada. Apesar de serem comparáveis á surfactantes comuns, a conclusão geral é de que estes biosurfactantes associam-se formando agregados diferentes dos surfactantes comuns. A simples busca na literatura sobre o processo de micelização de sal de biliar e propriedades tais como, concentração micelar crítica, número de

agregação, mecanismo de auto-associação e morfologia, é suficiente para demonstrar a inconsistência de opiniões. Estudos envolvendo misturas de surfactantes com sais biliares tem sido alvo de muito interesse, pois simulam o processo biológico. Alguns estudos existem, entretanto, na influência de macromoléculas, tais como polímeros neutros hidrossolúveis, polieletrólitos e biopolímeros como proteínas.

Curiosamente, interações entre polímeros neutros hidrossolúveis e surfactantes aniônicos foram largamente investigados por diversas décadas, mas poucos estudos foram realizados sobre interações de misturas de sais biliares com polímeros neutros ou polieletrólitos. Já está bem documentado que a estabilização dos agregados micelares no complexo supramolecular formado pelo surfactante aniônico dodecil sulfato de sódio (SDS) com o polímero neutro hidrossolúvel poli(óxido de etileno) (PEO), é devido à contribuição na energia livre diminuindo a repulsão entre as cabeças polares. Assim, o comportamento dos sistemas polímero-sais biliares pode refletir na estabilidade dos agregados.

Neste trabalho, iremos estudar a morfologia de agregados feitos a partir de uma classe de polímeros recente na literatura científica. Investigaremos a associação de surfactantes com poli(etilenoimina) (PEI). Este polímero é formado por repetições do grupo ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}-$), sendo que possuímos uma versão ramificada, onde cerca de 50% dos grupos aminos são ramificados. Então, este polímero possui – na versão comercial – aminas primárias, secundárias e terciárias. Quando em solução aquosa, tal polímero se comporta como um polication de carga moderada, pois os grupos aminos têm caráter básico. A carga deste polieletrólito pode ser ajustada pelo pH da solução; em soluções bastante básicas, o polímero é praticamente neutro.

A associação dos polímeros PEO e PEI com diferentes misturas do biossurfactante colato de sódio (NaC) com o surfactante SDS é investigada aqui com o intuito de que a ordenação nanométrica imposta pela formação de complexos supramoleculares possa ampliar a sua aplicabilidade devido à crescente demanda por vários setores industriais, sobretudo os associados ao desenvolvimento de nanomateriais.

2. OBJETIVOS

2.1. *Objetivos Gerais*

Este trabalho tem como objetivo investigar a associação de misturas do biossurfactante colato de sódio (NaC) e do surfactante dodecil sulfato de sódio (SDS) ao polímero neutro hidrossolúvel poli(óxido de etileno) (PEO), e também ao polieletrólito poli(etilenoimina) (PEI). A proposta principal é a de monitorar e interpretar a variação de parâmetros como concentração micelar crítica (*cmc*), concentração de agregação crítica (*cac*) e ponto de saturação do polímero (*psp*) nestes complexos supramoleculares. Assim, será proposto um modelo micelar para os complexos supramoleculares PEO-SDS-NaC e PEI-SDS-NaC.

2.2. *Objetivos Específicos*

- ✓ Conduzir experimentos de condutivimetria, tensiometria e fluorimetria com soluções aquosas contendo o biossurfactante NaC e o surfactante SDS com o polímero neutro PEO e com o polieletrólito PEI visando determinar as concentrações críticas de associação entre os polímeros e os surfactantes.
- ✓ Realizar experimentos de condutivimetria e fluorimetria com soluções aquosas contendo misturas do biossurfactante NaC com o surfactante SDS visando entender o processo de micelização neste sistema misto.
- ✓ Comparar os valores de *cmc* nas diferentes misturas de SDS e NaC com os valores sugeridos pelas teorias da solução ideal e da aproximação regular da solução no processo de micelização para assim poder classificar esta mistura de surfactantes como ideal ou regular.
- ✓ Conduzir experimentos de condutivimetria e fluorimetria com soluções aquosas contendo misturas de SDS e NaC com o polímero neutro PEO e com o polieletrólito PEI visando determinar os valores de *cac* e *psp* nestes sistemas.
- ✓ Acompanhar a mudança de pH de soluções aquosas de PEI frente à adição de surfactantes.
- ✓ Determinar através de experimentos de espalhamento de raios-X a baixos ângulos (SAXS) a morfologia dos agregados formados por misturas de SDS e NaC com o polieletrólito PEI.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. *Surfactantes*

Surfactantes são agentes superficiais ativos (tensoativos), conhecidos popularmente como sabões e detergentes. São moléculas anfifílicas cujas estruturas moleculares caracterizam-se por apresentar, no mínimo, duas regiões distintas, uma hidrofílica (polar) que tem afinidade com a água e outra parte hidrofóbica (apolar) que tem afinidade com moléculas de gordura [1].

Os surfactantes têm a capacidade e a tendência de adsorverem-se em interfaces ar-água, óleo-água e em sólidos. Em presença de polímeros formam estruturas moleculares ordenadas. Assim, em muitas formulações de produtos comerciais estão presentes em diferentes tipos de interfaces conferindo melhoramento de propriedades de materiais para fins práticos e industriais. Exemplos bastante conhecidos são as tintas na base de água, detergentes e materiais de limpeza. Sob o ponto de vista coloidal, formam sistemas estruturalmente complicados porque podem estar em equilíbrio entre ambas as fases, nos casos como sólido-líquida (quando tem partículas de pigmento dispersas) e líquido-líquida (látex). De qualquer forma, a tendência em acumular-se em interfaces é a propriedade fundamental dos surfactantes [2].

Assim, agregados formados por surfactantes tais como micelas, vesículas, monocamadas e complexos polímero-surfactante são amplamente estudados porque possuem interfaces anisotrópicas que separam uma região aquosa, portanto hidrofílica, de uma região hidrofóbica cujas características são tipicamente de um óleo. O aspecto relevante destas interfaces é de que estas podem controlar propriedades físicas e induzir mudanças de reatividade química e biológica. Estes sistemas têm sido usados com frequência para mimetizar reações químico-biológicas uma vez que, essencialmente *in vivo*, as reações ocorrem em interfaces, e estes constituem sistemas menos complexos do que membranas biológicas [2].

Os surfactantes são classificados conforme a natureza do grupo hidrofílico em:

a) Catiônicos: possuem a parte hidrofílica da molécula constituída por um átomo ou grupo carregado positivamente.

b) Aniônicos: apresentam na parte hidrofílica da molécula um átomo ou grupo carregado negativamente.

c) Zwitteriônicos: possuem em sua estrutura cargas positivas e negativas. Estes grupos com características ácido-básicas podem ter comportamento aniônico ou catiônico, dependendo do pH do meio no qual se encontram.

d) Não-iónicos: não possuem carga em sua estrutura. Apresenta na estrutura molecular uma parte polar que interage fortemente com a água, principalmente por ligações de hidrogênio.

Alguns exemplos de surfactantes, classificados de acordo com o grupo polar, podem ser vistos na Figura 1.

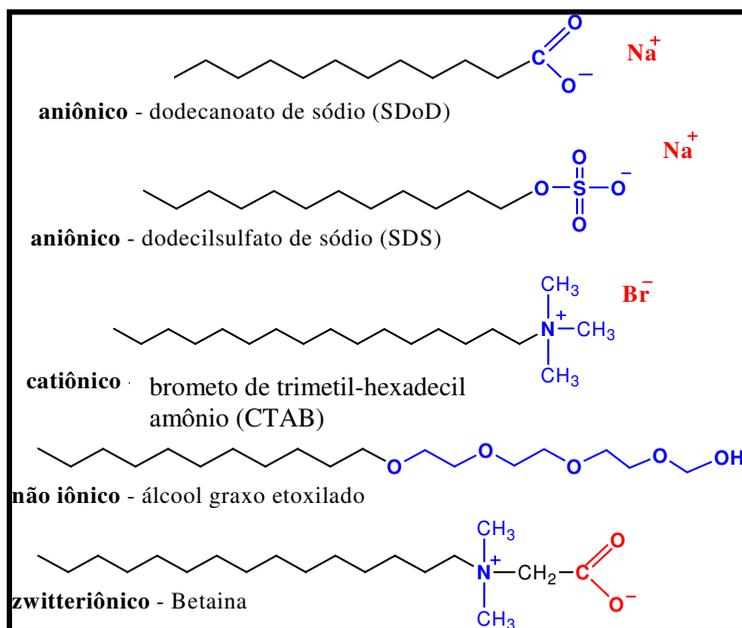


Figura 1. Classificação e alguns exemplos de surfactantes.

3.2. Micelas

As moléculas de surfactante podem associar-se formando uma variedade de possíveis microestruturas que dependem da estrutura molecular, da concentração e da composição do sistema. Em uma

concentração mais elevada de surfactante, começam a surgir em solução agregados estruturalmente organizados denominados micelas [1]. Este fenômeno deve-se à ação do efeito hidrofóbico, isto é, a alta organização das moléculas de água que, espontaneamente, promovem a associação das caudas hidrofóbicas dos monômeros, resultando na formação de agregados.

Em soluções diluídas, os surfactantes atuam como eletrólitos fortes, porém quando a concentração de surfactante é aumentada, o início da formação do agregado é detectado através da variação brusca da propriedade analisada, pois as micelas atuam como eletrólitos fracos. Esta concentração é denominada *concentração micelar crítica (cmc)*. A *cmc* é, portanto, a menor concentração de surfactante na qual as micelas se formam. Em contrapartida, a *cmc* é também vista como a solubilidade máxima do monômero em água. A *cmc* é fortemente influenciada por fatores como hidrofobicidade da cadeia hidrocarbônica, natureza da cabeça polar, o contra-íon e pelo tipo e concentração do eletrólito adicionado à solução. Depende ainda da temperatura e pouco da pressão [3, 4]. Cada surfactante tem, portanto, um valor de *cmc* em uma dada condição experimental.

Abaixo da concentração micelar crítica (*cmc*), o tensoativo está predominantemente na forma de monômeros, porém próximo da *cmc*, existe um equilíbrio dinâmico entre monômeros e micelas. A combinação destas propriedades distintas confere à molécula características únicas na dissolução aquosa como mostrado na Figura 2.

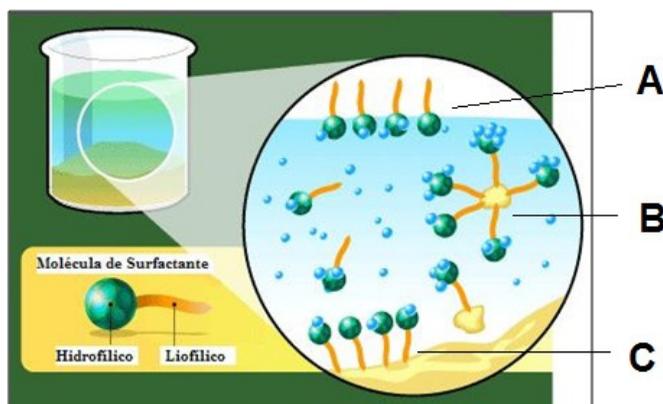


Figura 2. Esquemática dos fenômenos de (A) adsorção líquido-gás, (B) formação de micelas e (C) adsorção líquido-sólido que ocorrem em soluções de surfactantes [5].

A estrutura de micelas tem sido objetivo de controvérsias, embora muitos pesquisadores concordem com uma forma aproximadamente esférica, em concentrações de surfactante que não exceda muito a *cmc*. Em soluções concentradas, diferentes formas podem ser encontradas e identificadas. Assim a Figura 3 mostra um exemplo típico de uma micela iônica esférica.

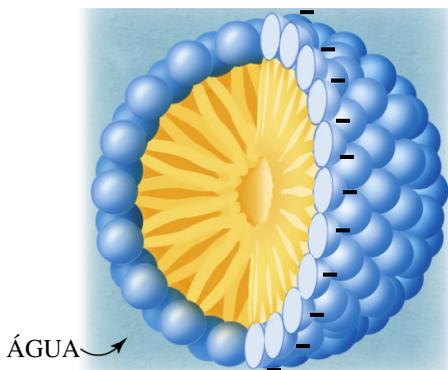


Figura 3. Secção transversal de uma micela iônica esférica típica [6].

A estrutura da micela é sensível ao meio em que se encontra. Em solventes polares como a água, ocorre a formação de micelas aquosas (Fig. 3 e Fig. 4A). A formação de micelas, pode também ocorrer em vários solventes apolares. Neste caso, os agregados micelares são denominados “*micelas reversas*” ou “*micelas invertidas*”, como pode ser visto na Figura 4B. Nos sistemas de micelas reversas, as cabeças polares dos anfífilicos estão concentradas no interior do agregado e por esta razão formam um núcleo central hidrofílico [2].

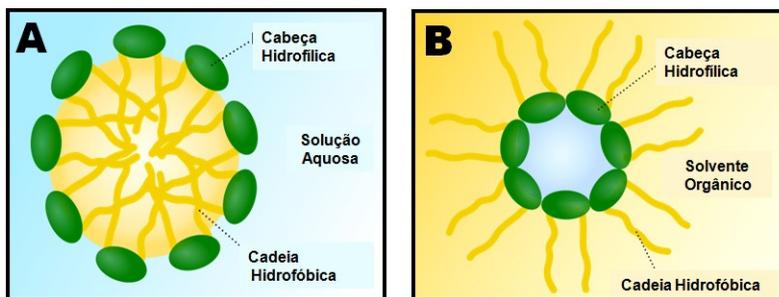


Figura 4. Representação esquemática de (A) micela aquosa e (B) micela reversa [7].

Diversos são os modelos que descrevem a estrutura e o comportamento de micelas. Dentre os mais aceitos destaca-se o modelo de Stigter (Fig. 5). No modelo, os monômeros organizam-se em forma esférica, onde todas as porções hidrofóbicas do surfactante estão voltadas para o centro, formando o núcleo, e os grupamentos hidrofílicos na superfície da esfera formando uma interface com a água. O diâmetro do núcleo micelar varia com o tamanho da cauda do surfactante. Para o SDS é cerca de 3,6 nm [1, 8]. O raio é aproximadamente igual ao comprimento da cadeia carbônica. O número de monômeros de surfactante que se agrega para formar as micelas é chamado de número de agregação que geralmente varia de 50-100 unidades monoméricas (íons ou moléculas de surfactantes). O núcleo é formado pela parte apolar, cuja cadeia carbônica pode ter tamanho com 8 a 18 átomos de carbono. O interior das micelas tem, essencialmente, as propriedades de um solvente orgânico, isto confere à micela a habilidade de solubilizar muitas moléculas orgânicas. A camada de Stern é formada pelas cabeças iônicas do surfactante e seus respectivos contra-íons não dissociados (Fig. 5). A camada de Stern compreende a parte compacta da dupla camada elétrica que circunda a superfície externa da esfera micelar. A camada de Gouy-Chapman seria a camada mais difusa que contém os contra-íons remanescentes distribuídos, conforme o potencial iônico da superfície, e se estende até na fase aquosa [3].

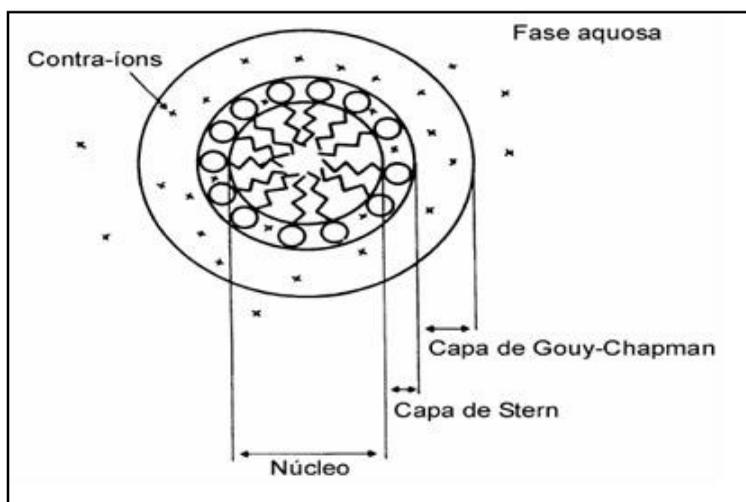


Figura 5. Representação do modelo de Stigter para a estrutura micelar [1].

A formação de micelas pode ser detectada através de medidas da variação de propriedades físicas em função da concentração do surfactante. As propriedades mais utilizadas para tal são tensão superficial, condutividade elétrica, espalhamento de luz, pH e solubilidade. É importante salientar que a mudança das propriedades físicas na *cmc*, ocorre em uma faixa de concentração e não em um ponto exato, e a grandeza desta faixa pode variar de acordo com a propriedade física medida. No entanto, a *cmc* é sempre definida por um ponto de inflexão no perfil, conforme a ilustração da Figura 6.

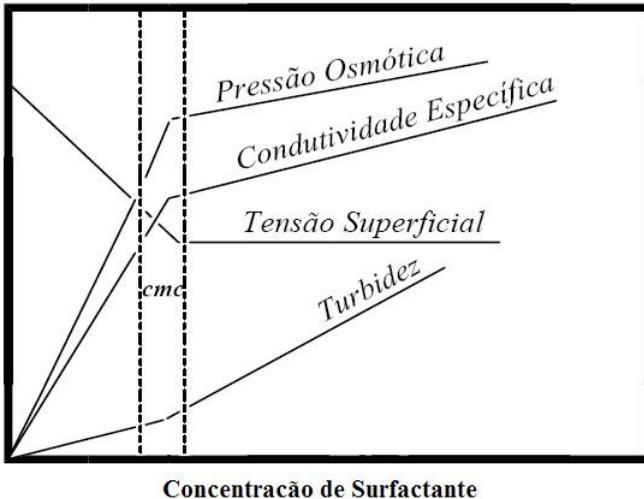


Figura 6. Algumas técnicas utilizadas para determinação da *cmc* [1].

3.3. Sais Biliares

Sais biliares são compostos anfífilicos naturais produzidos na vesícula biliar. Nos mamíferos, suas principais funções fisiológicas são a emulsificação e o transporte de gorduras hidrolisadas e lipídios provenientes dos alimentos. Neste processo metabólico, a principal estrutura micelar ativa é muito mais complexa porque os agregados são micelas mistas estabilizadas por componentes tais como anfífilicos e gorduras, incluindo mono e triglicerídeos, e proteínas [9] como mostra a Figura 7.

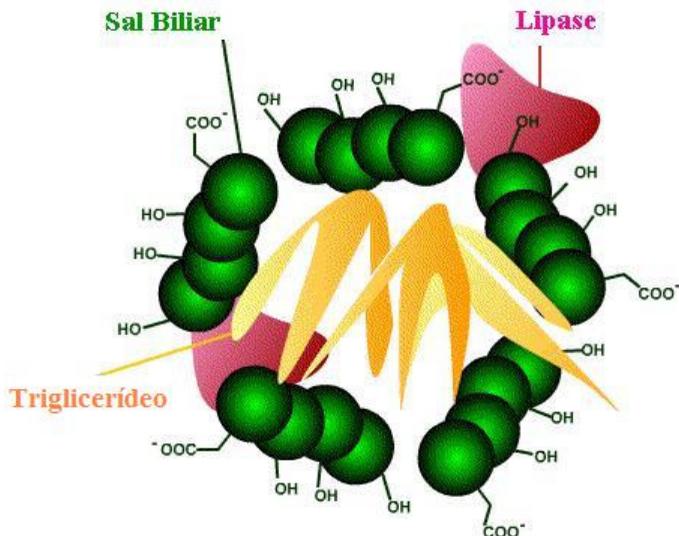


Figura 7. Representação esquemática de uma micela mista de sal biliar que ocorre em processos biológicos [10].

A Figura 8 mostra a estrutura dos íons colato e deoxicolato. Note que os grupos polares estão voltados para o mesmo lado da estrutura colestérica.

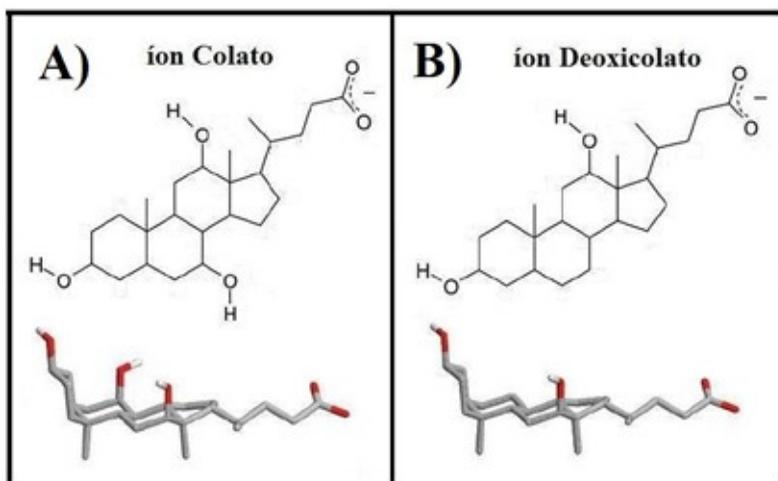


Figura 8. (A) Estrutura do íon colato; (B) estrutura do íon deoxicolato [11].

A simulação e o entendimento dos processos de micelização dos sais biliares em misturas com polímeros e anfífilos são relevantes sob o ponto de vista da estabilização e propriedades físico-químicas dos agregados micelares considerando que, na ausência deles, a micelização somente ocorre em altas concentrações do sal e em etapas que ainda são controvertidas em termos da caracterização estrutural [9].

A estrutura dos sais biliares em água foi investigada extensivamente [12-25]. Embora sejam comparáveis a surfactantes comuns, a conclusão geral é que estes biossurfactantes associam-se, formando agregados diferentemente dos surfactantes clássicos. As propriedades físico-químicas em solução como concentração micelar crítica e número de agregação foram determinados através de vários métodos, mas ainda é assunto de controvérsia [12-25].

Small e colaboradores [19, 20] propuseram a formação de agregados primários e secundários. Eles concluíram que, na *cmc* somente agregados primários com números de agregação até 10 monômeros são formados, presumivelmente por interações hidrofóbicas entre as faces apolares dos monômeros. Com o aumento da concentração, agregados secundários são formados por ligações de hidrogênio dos grupos hidroxila localizadas na superfície externa dos agregados primários. A Figura 9 representa a estrutura dos agregados primários e secundários de sais biliares proposta por Small e Carey [20].

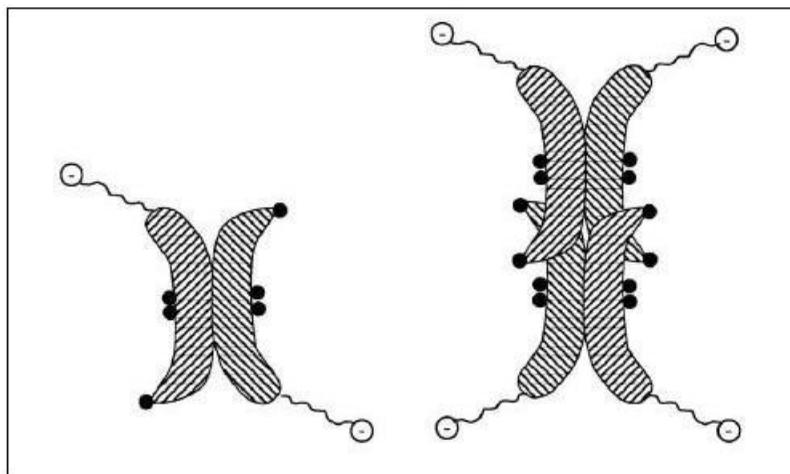


Figura 9. Representação estrutural dos agregados primários e secundários de sais biliares proposta por Small e Carey [20].

Estes fundamentos foram questionados por vários autores. Conforme Oakenfull e Fisher [14, 22, 23] são as ligações de hidrogênio que promovem a força motriz para a formação dos agregados primários. Usando técnicas de espalhamento de luz, Kratochvil e colaboradores [17] determinaram o número de agregação na *cmc* em diferentes concentrações de sal e os resultados são consistentes com a formação de espécies de dímeros por ligações de hidrogênio. Os autores presumiram também que, com o aumento da concentração de sal biliar, a formação de agregados maiores ocorre por interações hidrofóbicas.

Bohne e colaboradores [26-28] realizaram diversos estudos com o objetivo de investigar a formação dos agregados de sais biliares e afirmaram que a estrutura destes agregados altera-se continuamente quando a concentração de monômeros é alterada. Isto faz com que não se observe uma nítida *cmc* para os agregados formados por sais biliares. Em baixas concentrações os monômeros interagem formando agregados primários. Segundo os autores, experimentos de fluorimetria sugerem que a interação ocorre através dos sítios hidrofóbicos e que estes agregados primários são polidispersos. Com o aumento da concentração de sal biliar, os agregados primários aglomeram-se formando grandes estruturas chamadas de agregados secundários como pode ser visto na Figura 10. Afirmam ainda que a formação dos agregados secundários de colato de sódio e deoxicolato de sódio ocorre em concentrações em torno de 20 mM [26].

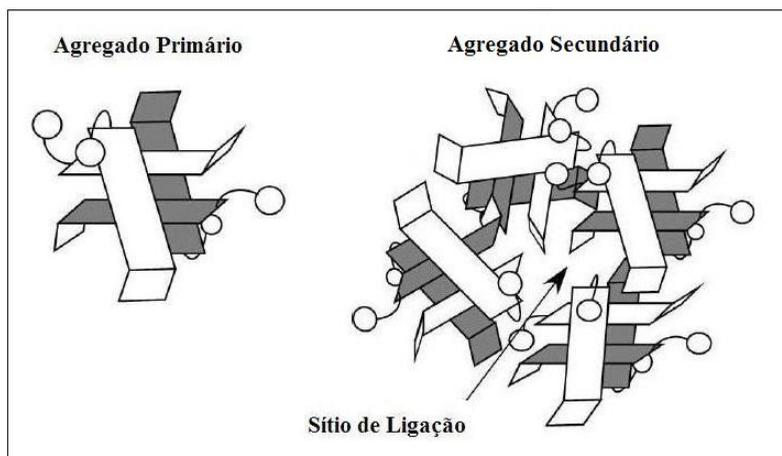


Figura 10. Representação do agregado primário e secundário de colato de sódio segundo Bohne e colaboradores [26].

Recentemente, Pártay e colaboradores [11, 29] realizaram estudos de simulação computacional de dinâmica molecular para soluções aquosas contendo três diferentes concentrações (30, 90, 300 mM) de colato de sódio e deoxicolato de sódio. A Figura 11 mostra a disposição das moléculas de NaC nas diferentes concentrações obtidas em seus estudos [11].

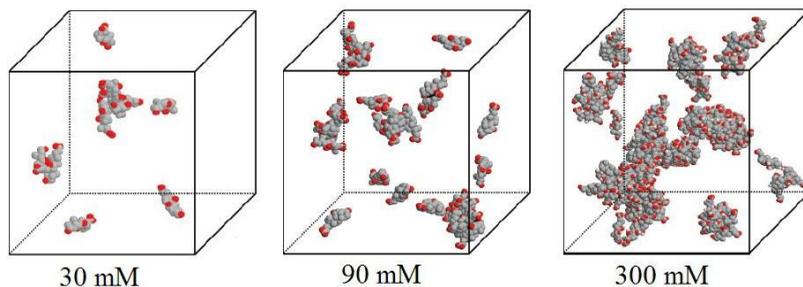


Figura 11. Imagem instantânea extraídas das simulações computacionais de dinâmica molecular das soluções contendo 30, 90 e 300 mM de NaC obtidos por Pártay e colaboradores [11]. Os átomos de carbono e oxigênio estão na cor cinza e vermelha respectivamente. Para maior clareza, as moléculas de água, íons Na^+ e átomos de hidrogênio foram omitidos na figura.

Segundo Pártay e colaboradores [11], devido a sua estrutura molecular, que é bem diferente dos surfactantes formados por cadeias alifáticas, os íons de sais biliares formam agregados bastante diferentes do que as micelas esféricas comuns. Na mais baixa concentração estudada por Pártay [11] (30 mM) os íons de bÍlis somente formam pequenos oligômeros. No caso do deoxicolato, estes oligômeros, tais como as micelas comuns, são formados por interações hidrofóbicas. No sistema contendo colato de sódio os agregados formados por interações hidrofóbicas prevalecem, porém, alguns agregados podem também ser formados por ligações de hidrogênio (geralmente estes são dímeros). Os autores afirmam ainda que no sistema contendo alta concentração de sal biliar (300 mM) os íons de bÍlis formam grandes agregados secundários, na qual coexistem interações hidrofóbicas e hidrofílicas (ligações de hidrogênio). Normalmente, os agregados secundários são formados através de ligação de hidrogênio que ocorre entre as faces hidrofílicas dos pequenos agregados primários.

A Figura 12 demonstra a estrutura do agregado secundário de deoxicolato de sódio (NaD) proposta por Pártay e colaboradores [11] onde estão presentes os dois diferentes tipos de interação, a interação

hidrofóbica e a hidrofílica, marcada por círculos e linhas duplas respectivamente.

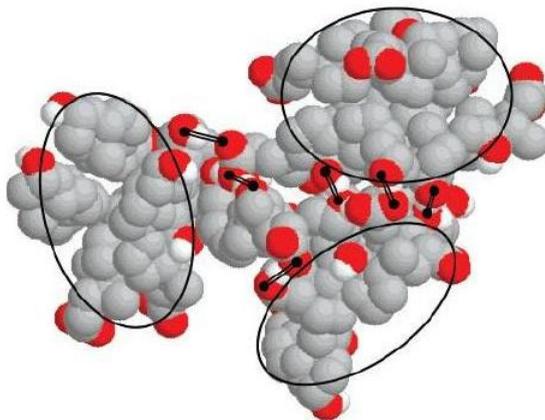


Figura 12. Típico agregado secundário extraída da configuração instantânea do sistema contendo 300 mM de NaD obtida por Pártay [11].

Warren e colaboradores [30] também estudaram a agregação espontânea de sais biliares através de simulação computacional de dinâmica molecular. A Figura 13 mostra através da superfície acessível ao solvente o arranjo instantâneo das moléculas no final da simulação computacional para o NaC.

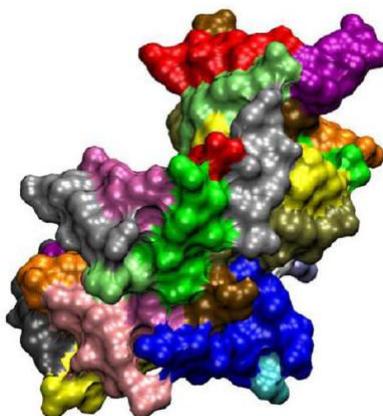


Figura 13. Superfície acessível ao solvente no agregado secundário de colato de sódio obtido no final da simulação computacional. Cada cor indica uma molécula diferente de NaC [30].

A revisão da literatura mostra que vários métodos foram utilizados para a determinação de propriedades físico-químicas em solução de sais biliares, mas mesmo assim são motivos de controvérsias. Em particular, o uso de sondas fluorescentes hidrofóbicas [9, 15, 21, 31], e sondas de “spin” (baseadas em ressonância eletrônica de spin-ESR) [32] e outras técnicas [14, 16-18, 33, 34] frequentemente conduzem a resultados contrastantes (obviamente por causa da participação efetiva da sonda no processo de análise). A existência da *cmc* permanece como assunto de controvérsia.

3.4. Misturas de Surfactantes

Sistemas constituídos por misturas de surfactantes são utilizados em muitas aplicações práticas devido ao baixo custo, comparativamente àqueles com surfactantes puros, além de favorecer a formação de materiais com propriedades físico-químicas superiores do que quando aplicados individualmente. Do ponto de vista teórico, é relevante o entendimento da formação estrutural e termodinâmica de micelas mistas porque estas estão presentes em processos práticos e tecnológicos, tais como em processos de detergência, em emulsões e na recuperação terciária do petróleo [35-37].

Uma solução contendo dois tipos de surfactantes é ilustrada na Figura 14, mostrando a formação de micelas mistas e uma monocamada na interface ar/solução. A distribuição de cada surfactante na fase micelar e na fase monomérica varia de acordo com a estrutura dos surfactantes e com a composição total da solução.

Misturas de surfactantes que pertencem à mesma classe hidrofílica e hidrofóbica, possuem propriedades que podem ser previstas a partir de propriedades dos componentes individuais. Tal mistura é chamada de *sistema ideal*. Considerando a micela como uma “fase condensada” em equilíbrio com seu monômero dissociado, considerado a “fase gasosa”, a *cmc* é considerada a pressão de vapor do sistema, sendo este tratamento chamado de *modelo da pseudofase*. Logo, a *cmc* está para o equilíbrio monômero-micela assim como a pressão de vapor está para o equilíbrio líquido-vapor. Então a *cmc* da mistura é intermediária a *cmc* de cada um dos surfactantes puros, processo análogo à variação da pressão de vapor de uma mistura ideal de líquidos.

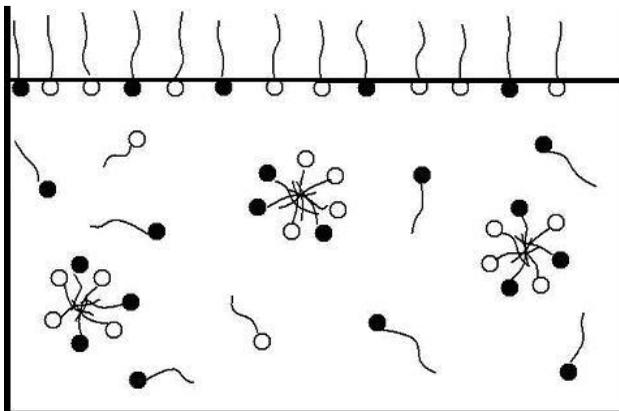


Figura 14. Representação esquemática de uma solução contendo uma mistura de dois tipos de surfactantes de estruturas moleculares semelhantes [35].

Numa mistura binária formada pelos surfactantes A e B , a cmc da mistura de um sistema ideal pode ser determinada pela fração molar de um dos componentes da mistura e a cmc dos surfactantes individuais, conforme mostra a Equação (1):

$$cmc_{\text{Ideal}} = \frac{(cmc_A \cdot cmc_B)}{(\chi_A \cdot cmc_B) + (\chi_B \cdot cmc_A)} \quad (1)$$

onde, cmc_{Ideal} é a concentração micelar crítica segundo a teoria da solução ideal, cmc_A e cmc_B é a concentração micelar crítica dos surfactantes A e B respectivamente, e χ_A e χ_B é a fração molar do surfactante A e B respectivamente na solução.

A Equação (2) pode ser usada para estimar a composição das micelas mistas que seguem a teoria da solução ideal na forma de fração molar dos monômeros em qualquer mistura [35]:

$$x_A = \chi_A \cdot \left(\frac{cmc_{\text{Ideal}}}{cmc_A} \right) \quad (2)$$

onde x_A é a fração de monômeros do surfactante A na micela.

Para misturas que formam sistemas não ideais, sendo geralmente misturas de surfactantes constituídos por classes hidrofílicas ou hidrofóbicas diferentes, tais como misturas de catiônicos com aniônicos

ou cada um destes com surfactantes não iônicos, o tratamento matemático se torna mais complexo. Para estes sistemas não-ideais, o *modelo da pseudofase* também pode ser usado, mas neste caso as equações da aproximação regular da solução são usadas e as interações surfactante/surfactante devem ser consideradas assim como os coeficientes de atividades de cada surfactante. Assim o modelo requer um parâmetro empírico para predizer o comportamento observado [35-37].

Estas misturas geralmente mostram desvios negativos da idealidade. Logo a *cmc* da mistura é menor do que aquela prevista pela Equação (1). Assim, se a interação entre os surfactantes *A* e *B* na micela mista pode ser descrita pelo modelo da aproximação regular da solução, as Equações (3 – 7) (Equações de Rubingh) fornecem as informações sobre o comportamento da formação de micelas mistas que apresentam desvios da idealidade [36, 37].

A Equação (3) prevê a composição da micela mista, ou seja, a fração molar de cada surfactante na micela:

$$\left[x_A^2 \cdot \ln \left(\frac{cmc_{Exp} \cdot \chi_A}{cmc_A \cdot x_A} \right) \right] = \left[(1 - x_A)^2 \cdot \ln \left(\frac{cmc_{Exp} \cdot (1 - \chi_A)}{cmc_B \cdot (1 - x_A)} \right) \right] \quad (3)$$

onde cmc_{Exp} é a concentração micelar crítica experimental para uma mistura de surfactante.

O parâmetro empírico de interação (β) é atribuído às interações surfactante/surfactante e está relacionado à entalpia de formação da micela. Se a *cmc* da mistura é conhecida, as Equações (3) e (4) podem ser usadas para determinar β e, então, o modelo pode prever o equilíbrio monômero-micela. De outro lado, se forem conhecidos os valores de *cmc* para várias frações molares da mistura, utiliza-se o valor médio de β .

$$\beta = \left(\frac{\ln \left(\frac{cmc_{Exp} \cdot \chi_A}{cmc_A \cdot x_A} \right)}{(1 - x_A)^2} \right) \quad (4)$$

O parâmetro β indica se há sinergismo ($\beta < 0$) ou antagonismo ($\beta > 0$) nas interações entre surfactantes [35]. Com os valores de β determinados, pode-se calcular os coeficientes de atividade f_A e f_B para os surfactantes A e B respectivamente, de acordo com as Equações (5) e (6).

$$f_A = e^{\left[\beta(1-x_A)^2\right]} \quad (5)$$

$$f_B = e^{\left(\beta \cdot x_A^2\right)} \quad (6)$$

Então, com a Equação (7), determina-se o valor da $cmc_{Regular}$ que é a concentração micelar crítica segundo a aproximação regular da solução para qualquer fração molar da mistura.

$$\frac{1}{cmc_{Regular}} = \left(\frac{\chi_A}{(f_A \cdot cmc_A)} \right) + \left(\frac{\chi_B}{(f_B \cdot cmc_B)} \right) \quad (7)$$

De acordo com a teoria, quanto mais negativo for o valor de β , maior o desvio do comportamento ideal na formação da micela mista. De outro lado, quando $\beta = 0$, o sistema é ideal e as Equações (7) e (3) reduzem-se para as Equações (1) e (2), respectivamente.

O desvio da idealidade para misturas binárias de surfactantes aumenta na seguinte ordem: catiônico/não-iônico < aniônico/não-iônico < aniônico/catiônico [35]. Os valores médios de β encontrados na literatura são: catiônico/não-iônico (- 2,7), aniônico/não-iônico (- 3,4) e para aniônico/catiônico (- 19,0) [35].

Uma interpretação físico-química apresentada para o mecanismo da formação não ideal é que, quando um surfactante não-iônico é misturado com um iônico, os grupos hidrofílicos do surfactante não-iônico separam as cargas do surfactante iônico reduzindo a repulsão eletrostática da Camada de Stern. Portanto, a densidade de carga na superfície da micela é reduzida. Assim, precisa-se de menos “trabalho” para inserir um monômero de surfactante iônico na micela mista do que na micela iônica pura porque a repulsão elétrica é menor. Este efeito de separação das cargas favorece a formação de micelas mistas e o valor da cmc é menor que no caso de micelas mistas ideais. Baseando-se nesta premissa, no caso de micelas contendo mistura de surfactante aniônico e

catiônico, espera-se que a atração eletrostática faça com que a *cmc* diminua muito mais acentuadamente [35-37].

A aproximação regular da solução, desenvolvida originalmente para misturas líquidas, tem tido sucesso em tratamento não ideal de micelas mistas. Neste tratamento, a estrutura micelar é ignorada e as interações entre as diferentes moléculas dos surfactantes são explicadas por um único parâmetro, o parâmetro empírico de interação (β). Os surfactantes iônicos e, particularmente, as misturas de surfactantes iônicos e não iônicos, parecem ter sido tratados adequadamente, mesmo que o modelo negligencie os efeitos da ligação dos contra-íons [35-37].

3.5. Polímeros

O primeiro contato do homem com materiais poliméricos se deu na Antiguidade, com os egípcios e os romanos, que usavam resinas e graxas extraídas e refinadas para carimbar, colar documentos e vedar vasilhames. No século XVI, com o advento dos descobrimentos, espanhóis e portugueses tiveram o primeiro contato com o produto extraído de uma árvore natural das Américas (*Havea brasiliensis*). Esse extrato, produto da coagulação e secagem do látex, apresentava alta elasticidade e flexibilidade desconhecida até então. Sua utilização foi bem restrita até a descoberta da vulcanização por *Charles Goodyer*, em 1839, que tornou o biopolímero mais duro e resistente a oxidação. Em 1846 o químico alemão *Christian Schönbien*, deu origem a nitrocelulose, sendo o primeiro polímero semi-sintético. Em 1912 foi produzido o primeiro polímero sintético por *Leo Baekeland*, obtido pela reação entre fenol e formaldeído, resultando em um produto sólido conhecido hoje por “*bakelite*”. Desde então, a indústria e o uso de polímeros não pára de crescer e hoje em dia fazem parte do nosso cotidiano [38].

A palavra polímero origina-se do grego *poli* (muitos) e *mero* (unidade de repetição). Assim os polímeros são macromoléculas formadas pela repetição de unidades moleculares (os monômeros) que são unidas por ligações covalentes. Estas macromoléculas podem ser caracterizadas por seu tamanho, sua estrutura química e interações intra e intermoleculares. Podem ser naturais, como seda, proteínas, celulose, fibras de algodão, entre outros, ou sintéticos, como poli(propileno) (PP), poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(etileno) (PE), poli(cloreto de vinila) (PVC), entre outros [38].

3.6. Polieletrólitos

O termo polieletrólito denota de uma classe de compostos macromoleculares que, quando dissolvidos em um solvente polar (geralmente água), adquire espontaneamente, ou pode adquirir um número de cargas elementares, distribuídas ao longo da cadeia macromolecular [39].

Experimentalmente é confirmado que os polieletrólitos exibem propriedades relacionadas às macromoléculas bem como propriedades relacionadas à natureza eletrolítica. Portanto, nas soluções de polieletrólitos ocorre uma interferência entre ambos os tipos de propriedades, o que faz com que estas soluções apresentem um comportamento específico [39].

Devido à forte repulsão eletrostática entre suas cadeias carregadas, os polieletrólitos tendem a excluir uma grande fração de volume da solução à sua volta, evitando a aproximação com outras cadeias. Esta propriedade é explorada na estabilização de emulsões e suspensões: os polieletrólitos estão entre os estabilizantes e emulsificantes mais largamente utilizados.

Outra propriedade interessante é a tendência que os polieletrólitos têm em adsorver em sua superfície íons de carga oposta. Como exemplo, a adição de um surfactante catiônico pode levar à coagulação de uma solução aquosa de um polieletrólito negativo, como a xantana. Por outro lado, a adição de um surfactante aniônico pode levar a coagulação de uma solução aquosa de poli(etilenoimina).

3.6.1. Poli(etilenoimina) (PEI)

Poli(etilenoimina) (PEI) consiste em uma larga família de poliaminas solúveis em água, com peso molecular e modificação química variável. O PEI apresenta em sua forma linear somente grupos aminos secundários e em sua forma ramificada grupos aminos primários, secundários e terciários como mostra a Figura 15, que funcionam como bases fracas e exibem um caráter catiônico dependendo do grau de protonação.

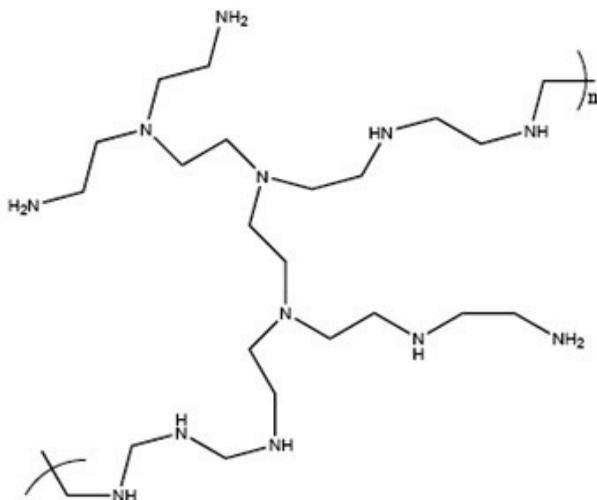


Figura 15. Representação estrutural do poli(etilenoimina) (PEI) em sua forma ramificada.

Estudos com os sistemas compostos por polieletrólitos e surfactantes foram extensamente investigados para polímeros lineares, no entanto menos atenção foi dada aos ramificados. O PEI em sua forma ramificada despertou interesse especial devido ao seu uso intenso na formulação de fármacos, espessantes, agentes floculantes, produtos de cuidados pessoais, produtos alimentícios, detergentes, adesivos e papel. É utilizado também para finalidades biológicas. A fim de purificar proteínas solúveis, podem ser aplicados para flocular contaminadores celulares como ácidos nucleicos e lipídios. Além disso, PEI tem se mostrado uma valiosa ferramenta na biotecnologia [40, 41] e, também, em catálise como enzima artificial [42].

3.7. Interação Polímero-Surfactante

Polímeros e surfactantes podem formar complexos supramoleculares em solução aquosa. O controle morfológico destes complexos permite sua aplicação na nanotecnologia. Nos últimos anos, sistemas micelares poliméricos, tanto pela formação de micelas de copolímeros [43-47] como através da auto-associação com surfactantes

[48-58] foi alvo de muitos estudos. Uma grande quantidade de trabalhos foi publicada envolvendo uma vasta coleção de polímeros sintéticos e biopolímeros (tal como polissacarídeos e polipeptídios) [54-56], surfactantes e biosurfactantes (tal como derivados de sais biliares) [54, 55].

A interação entre surfactantes iônicos e polímeros tem sido tema de intensa investigação nas últimas décadas com a finalidade de identificar em solução as propriedades físicas e químicas, acompanhadas de possíveis mecanismos que interpretem a associação do surfactante ao polímero. O entendimento dessas interações é interessante tanto do ponto de vista acadêmico como por suas aplicações em processos industriais. Do ponto de vista fundamental, as interações polímero-surfactante podem resultar em mudanças na conformação do polímero e no desdobramento de proteínas globulares [59, 60].

Polímeros e surfactantes em solução aquosa associam-se formando complexos termodinamicamente estáveis, com propriedades físico-químicas diferentes daquelas observadas em soluções micelares [61-63]. Assim, recentemente, as pesquisas têm focado os aspectos moleculares da interação para entender diagramas de fase e as propriedades reológicas [55-58, 62, 63].

Os principais interesses sobre estudos de associação polímero-surfactante são o de mimetizar sistemas biológicos, como em interações entre proteínas e membranas celulares, e o de identificar propriedades que justifiquem aplicações industriais, tais como na formulação de sistemas usados para aumentar a extração de petróleo (extração terciária), solubilização de corantes, formulação de tintas, na indústria de cosméticos, fármacos e alimentos e em agrotóxicos.

Sendo assim, cada vez mais se torna necessário o melhor entendimento dos fenômenos que ocorrem em solução. A mistura promove a diminuição da concentração micelar crítica quando comparada com o valor para o surfactante puro. Neste caso, é possível preparar formulações em concentrações menores resultando, por conseguinte, na redução da quantidade de surfactante mínima necessária para sua operacionalidade e com melhoramento prático de formulações.

Questionamentos são feitos com relação à natureza da estabilização da interação entre o surfactante e o polímero. Apesar do grande número de trabalhos publicados, a morfologia precisa do complexo supramolecular polímero-micela, e particularmente a natureza das forças que governam o processo de complexação ainda não são bem entendidas. No entanto, algumas explicações aparecem na literatura e diferentes modelos foram sugeridos com o intuito de explicar o

mecanismo de interação. A mais aceita entre a comunidade científica refere-se ao caráter hidrofóbico, tanto do surfactante como de seções da cadeia do polímero [59, 60].

3.7.1. Interação Polímero Neutro vs. Surfactante Aniônico

Um sistema bastante estudado é a interação PEO-SDS, onde tem sido mostrado que a cadeia polimérica se envolve ao redor da micela (ver Fig. 16) e que as interações variam de acordo com o tamanho da cadeia do polímero [61, 64, 65].

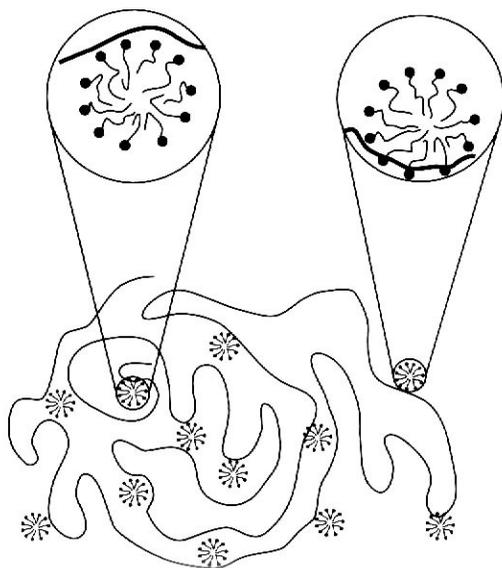


Figura 16. Modelo “colar de pérolas” para o complexo supramolecular polímero-surfactante [66].

A interação cooperativa polímero-surfactante é normalmente interpretada em termos de um modelo onde o surfactante e o polímero contribuem para formar o complexo misto [67].

A interação polímero-surfactante inicia-se na concentração de surfactante denominada *concentração de agregação crítica (cac)* e finaliza-se ao chegar numa determinada concentração denominada *ponto*

de saturação do polímero (*psp*), sendo tal concentração diretamente proporcional à concentração do polímero. Acima do *psp*, formam-se micelas regulares do surfactante em equilíbrio com o complexo supramolecular polímero-surfactante como mostra a Figura 17.

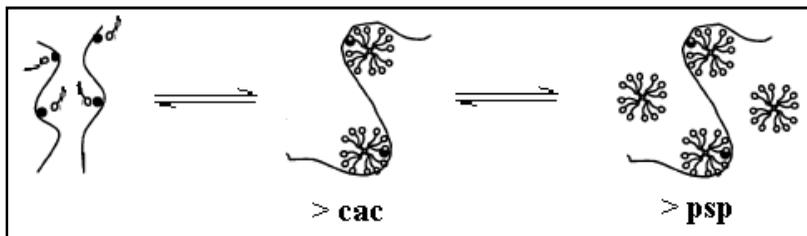


Figura 17. Etapas da associação polímero-surfactante.

3.7.2. Interação Polieletrólito vs. Surfactante de carga oposta

Sistemas formados por polieletrólitos e surfactantes de carga oposta são mais difíceis de serem estudados devido ao problema de separação de fase ocorrer em baixas concentrações dos componentes [59, 60]. Devido à forte ligação entre as duas espécies que é impelida por forças eletrostáticas, a interação começa freqüentemente em concentrações cuja magnitude é muito menor do que a *cmc* do surfactante na ausência do polieletrólito.

Os polieletrólitos tais como poli(etilenoimina) (PEI), podem interagir com surfactantes formando complexos supramoleculares. A estrutura deste complexo depende dos diferentes tipos de interações que o polieletrólito e o surfactante realizam. Podem ser inclusas interações puramente eletrostáticas, características estruturais dos diferentes tipos de grupos carregados, e outros fatores tais como flexibilidade do polímero e a sua arquitetura e os tipos de contra-íons presentes [68].

Algumas investigações sugerem que a formação do complexo supramolecular polieletrólito-surfactante é acompanhada de mudanças conformacionais na cadeia polimérica. Várias técnicas têm sido utilizadas para monitorar estas mudanças estruturais, tais como condutivimetria, fluorimetria, viscosimetria e espalhamento de luz [68].

Recentemente, alguns estudos foram realizados com o sistema constituído pelo polieletrólito PEI e o surfactante aniônico SDS [40, 68-76]. Wang e colaboradores [69] investigaram a ligação de SDS com PEI

de cadeia linear e ramificada em soluções aquosas com diferentes valores de pH. Winnik e colaboradores [68, 71, 72] estudaram a interação PEI-SDS através de técnicas de condutivimetria, espalhamento de luz, ressonância magnética nuclear (NMR) e microcalorimetria. Acompanharam também a mudança do pH do meio com o incremento na concentração de surfactante. Mészáros e colaboradores [40, 73] também estudaram este sistema. Todos os autores citados acima concluíram em seus estudos que a interação ocorre em dois estágios. No primeiro estágio do processo, ocorre ligação específica dos íons dodecil sulfato (DS^-) na forma de monômeros aos grupos amina protonados (NH_4^+), e isso pode ser evidenciado com o aumento do pH do meio. Isso ocorre até o momento em que todos os sítios de ligação específica são preenchidos. A partir deste momento, o polieletrólito passa a se comportar como um polímero neutro, e então se inicia o segundo estágio do processo de associação, através de interação cooperativa, de caráter hidrofóbico.

3.8. Definições das Técnicas

Nesta etapa, serão abordados os fundamentos teóricos das técnicas utilizadas nesta tese para a investigação dos sistemas formados pelas misturas de polímeros e surfactantes. São elas: condutivimetria, tensiometria, fluorimetria e espalhamento de raios-X a baixos ângulos (SAXS)

3.8.1. Condutivimetria

A condutividade é a medida da mobilidade das espécies iônicas em solução. A condutividade de uma solução depende do número de íons presente. Para eletrólitos fortes, a concentração de íons na solução é diretamente proporcional à concentração de eletrólito adicionado à solução, enquanto que para eletrólitos fracos, a concentração de íons na solução depende de seu equilíbrio de dissociação: a condutividade depende do número de íons presente e, portanto, do grau de ionização (α) do eletrólito. A condutividade molar Λ (expressa em $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) medida na solução de um eletrólito fraco é, na verdade, a condutividade

resultante da fração α da concentração total de eletrólito adicionado mais a contribuição do agregado micelar.

A Figura 18 mostra um gráfico típico da condutividade específica *versus* concentração molar de surfactante. Observa-se que a *cmc* é definida na concentração do surfactante correspondente à mudança repentina do perfil de condutividade específica. O aumento linear da condutividade abaixo da *cmc*, observado no perfil da Figura 18, é característico de eletrólitos fortes e a inclinação depende da condutividade molar das espécies em solução, isto é, do contra-íon e do radical orgânico. Após a micelização, cada monômero adicionado contribui para a formação de micelas. As micelas iônicas, necessariamente não são totalmente ionizadas, mas apenas uma fração α de íons fica livre na solução, comportamento esperado para um eletrólito fraco. A quebra brusca do perfil na *cmc* é porque no agregado micelar formado nem todos os monômeros estão ionizados e uma fração de contra-íons permanece ligada. Esta mudança de propriedade da solução é observada em uma titulação condutivimétrica. Portanto, acima da *cmc*, o incremento da condutividade da solução com a adição de surfactante é menor.

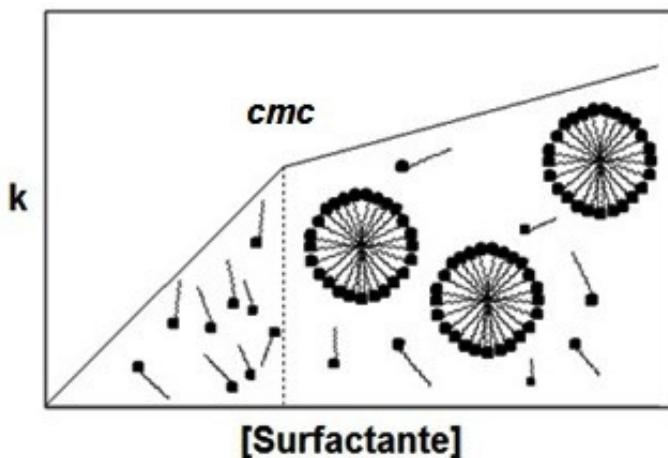


Figura 18. Perfil de condutividade específica *versus* [surfactante] indicando a *cmc* e a estrutura dos agregados.

Assim, a partir do gráfico da Figura 18, é possível estimar o grau de ionização α de micelas iônicas como sendo a razão entre a inclinação da região linear acima S_2 e abaixo S_1 da *cmc*. A medida e o

conhecimento de α são importantes porque estão relacionados com o conteúdo de contra-íons ligados na superfície da micela e com o potencial zeta, portanto, com as propriedades físico-químicas da interface micelar. O ponto de encontro das duas regiões lineares do perfil de condutividade específica *versus* concentração de surfactante, experimentalmente corresponde a *cmc* [58].

Uma das formas de analisar a interação polímero-surfactante é através de medidas de condutividade elétrica, através da qual é possível observar diferentes regiões, que indicam mudanças no seio da solução, relacionadas com a interação do polímero com o surfactante. A Figura 19 ilustra um perfil clássico de uma curva de condutividade específica *versus* concentração de surfactante em presença de polímero. Diferentes regiões lineares podem ser observadas. Os dois pontos de descontinuidade são conhecidos como concentração de agregação crítica (*cac*) e ponto de saturação do polímero (*psp*), respectivamente. A *cac* é interpretada como sendo o início da associação cooperativa entre o surfactante e o polímero. A região localizada entre a *cac-psp* é geralmente aceita e definida como a etapa de formação de agregados que encerra no *psp* onde ocorre a saturação da cadeia polimérica por surfactante. Após o *psp* apenas micelas regulares são formadas, com o aumento da concentração de surfactante.

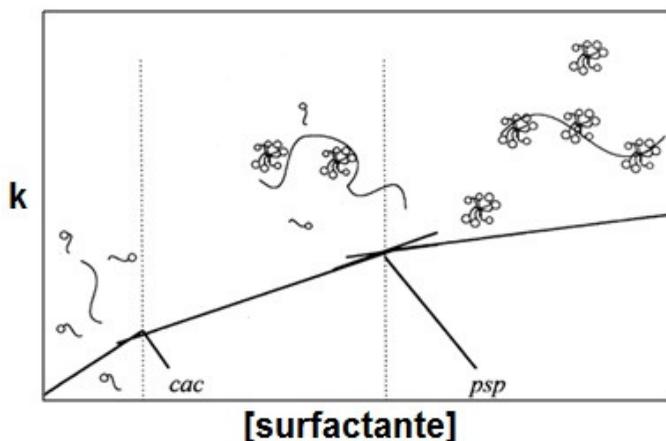


Figura 19. Gráfico de condutividade específica *versus* [surfactante] em presença de polímero.

3.8.2. Tensiometria

Os líquidos tendem a adotar uma forma que minimize sua área superficial, numa tentativa de manter as moléculas com um maior número possível de vizinhos semelhantes. As gotas de líquidos tendem a assumir a forma esférica, pois a esfera é a forma com a menor razão superfície/volume. Entretanto, podem existir outras forças presentes no sistema que competem contra a formação de superfícies ideais, tais como a força gravitacional, que pode achatar as esferas em formas mais planas [1].

Tensão superficial, ainda que uma técnica indireta, é usada para obter informações quantitativas no estudo de interações entre surfactantes e polímeros. Por causa da baixa solubilidade do surfactante em água, quando este é adicionado à água, suas moléculas tentam a arranjarem-se de modo a minimizar a repulsão entre grupos hidrofóbicos e a água. Em consequência, os monômeros tendem a se orientar na superfície de tal forma que os grupos polares do surfactante ficam na solução aquosa, próxima da superfície, e os grupos apolares ficam na interface água-ar minimizando o contato com a água. Esta primeira forma de arranjo é uma tentativa das cadeias alquílicas escaparem do efeito da repulsão da água, estabelecendo-se na fase gasosa por que são mais solúveis nesta fase. Este fenômeno, termodinamicamente espontâneo, gerando diminuição na tensão superficial da água, provoca uma desorganização das moléculas de água na sua superfície. Nota-se que nesta propriedade dos anfifílicos baseia-se a maioria das suas aplicações na indústria.

Acima da *cmc*, as micelas, ao contrário dos monômeros, ficam dispersas em toda a solução, sem efeito adicional sobre a tensão superficial da solução [1]. A Figura 20 ilustra o comportamento da tensão superficial à medida que a concentração de surfactante é aumentada.

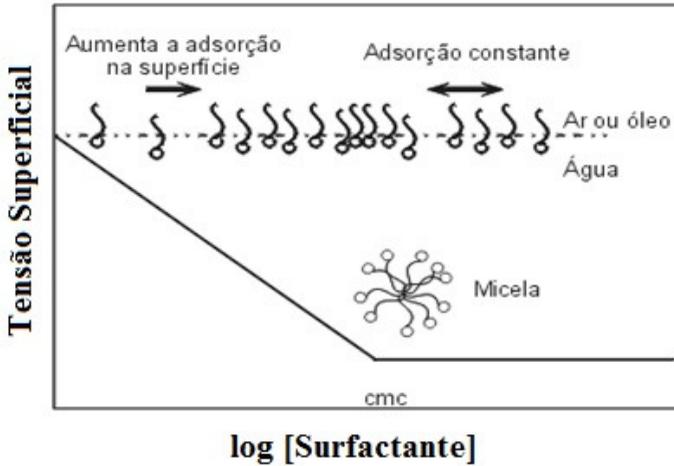


Figura 20. Gráfico de tensão superficial *versus* [surfactante] mostrando a definição da *cmc* de um surfactante puro.

A Figura 21 mostra os perfis de tensão superficial de soluções aquosas de dodecil sulfato de sódio (SDS) na ausência e em presença de polímero. Note a única inflexão característica representada pela *cmc* no perfil na ausência de polímero e as duas inflexões características representadas por *cac* e *psp* no perfil em presença de polímero.

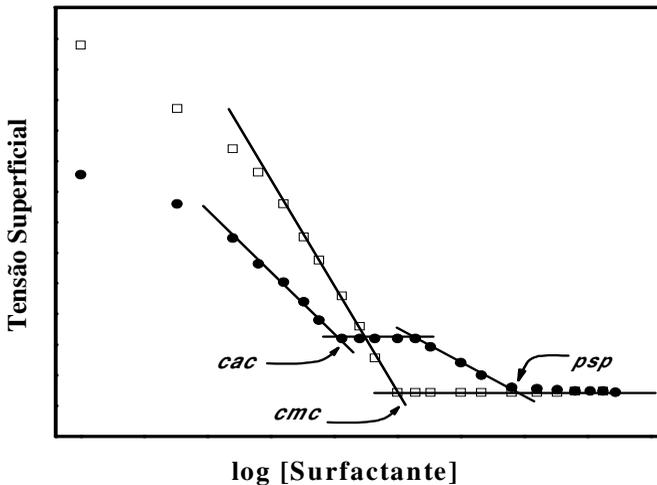


Figura 21. Perfis de tensão superficial para SDS na ausência (□) e em presença de polímero (●).

3.8.3. Fluorimetria

Luminescência é a emissão de fótons por elétrons eletronicamente excitados. Durante o processo de absorção de radiação eletromagnética no ultravioleta ou visível, as moléculas são elevadas a um estado eletronicamente excitado. Muitas moléculas dissipam este excesso de energia na forma de calor pela colisão com outras moléculas e depois emitem energia como luz num comprimento de onda diferente daquele correspondente à radiação absorvida. A técnica de fluorescência tem sido utilizada nos campos da química, bioquímica e medicina, trazendo numerosas contribuições em análise de proteínas, membranas, ácidos nucleicos e complexos supramoleculares [77].

Sondas luminescentes referem-se a uma variedade de moléculas e íons que, sob apropriada excitação eletromagnética, emitem luz. Na prática, as características da banda de emissão estão atreladas a fatores como polaridade do meio. Este fato fez com que a técnica tomasse importância em estudos de sistemas coloidais formados por surfactantes. Esta sensibilidade, de outro lado, é explorada para fins de monitoramento de microambiente de sistemas moleculares organizados [77].

O primeiro uso de sondas fluorescentes na área de surfactantes em solução foi para medir número de agregação das micelas [78] e a concentração micelar crítica [79-81]. O uso de sondas luminescentes em sistemas micelares ganhou interesse pelo fato que micelas e bicamadas têm sido usadas como um modelo simplificado de proteínas globulares e de membranas celulares, respectivamente.

Em princípio, como em sistemas biológicos, muitas moléculas luminescentes foram testadas na tentativa de obter informações sobre micropolaridade e microviscosidade de partículas micelares.

Considerando o caráter anisotrópico dos agregados micelares, é conveniente esperar que a distribuição dos reagentes, sonda e moléculas supressoras de fluorescência, não devam estar distribuídas uniformemente nos mesmos ambientes ao longo de todo o volume da solução. Na prática, considera-se a solução composta por duas pseudofases, a micelar e a aquosa. Na pseudofase micelar existem diferentes microambientes. Assim, a escolha adequada da sonda depende de qual propriedade deseja-se acompanhar. Para efeitos de medida de *cmc*, a sonda deve ser hidrofóbica para que se identifique com clareza, na propriedade analisada, a rápida associação ao agregado micelar quando da ocorrência do processo de micelização.

Em concentrações próximas da *cmc*, a concentração de micelas é apenas discreta. Considerando o número de soluto dissolvido nestas condições, podem-se ter situações de mais de uma molécula dissolvida por agregado. No caso do pireno, as moléculas associam-se e formam dímeros chamados de excímeros. Neste caso, a emissão de fluorescência ocorre em comprimentos de onda maiores do que quando para o monômero. Para evitar que isso aconteça, a concentração de pireno na solução deve ser da ordem de 10^{-6} mol.L⁻¹. De qualquer forma, a distribuição de solutos nos agregados micelares ocorre estatisticamente.

Considerando a natureza dinâmica da associação micelar, outro requisito é de que a sonda seja hidrofóbica para que seu tempo de resistência no agregado aproxime-se ao tempo de meia-vida, sabendo que, em média o tempo de troca do monômero é na ordem de micro segundos. Portanto, a condição de excitação é de que, sempre que o tempo de meia-vida do singlete excitado é menor que micro segundos, a fluorescência é considerada estacionária (estática). Neste caso, a transição eletrônica está ocorrendo num tempo menor e as condições de emissão de fluorescência estão relacionadas com o microambiente micelar. Em poucas palavras, a sonda está permanentemente incorporada no agregado. O processo de luminescência, neste caso, diz-se *de emissão e/ou supressão estacionária*.

O pireno, sem dúvida, é a sonda fluorescente mais usada. A particularidade é que o espectro de emissão exibe bandas de vibração finas cujas intensidades relativas são sensíveis à polaridade do meio. Enumerando as bandas de vibração de 1 a 5, que são observadas na temperatura ambiente, a banda I_3 em 384,0 nm mostra pouca sensibilidade aos solventes, enquanto que a banda I_1 em 372,8 nm muda a intensidade em função do solvente, aumentando em solventes polares.

A Figura 22 mostra os espectros que são obtidos para o pireno à medida que se adiciona surfactante à solução. Notem o crescimento relativo da intensidade de fluorescência da banda I_3 em relação à banda I_1 . Isto mostra que o pireno está mudando de ambiente químico, ou seja, está passando da solução para o interior das micelas.

A medida da polaridade relativa é expressa em termos da relação I_1/I_3 (ou o inverso I_3/I_1) e é utilizada como critério para avaliar a micropolaridade de meios e de microambientes de agregados micelares. Tipicamente, o valor da razão I_1/I_3 para água é de $\approx 1,84$ e em hidrocarbonetos $\approx 0,6$. Em micelas, I_1/I_3 varia entre 0,8 a 1,4 dependendo do surfactante [81].

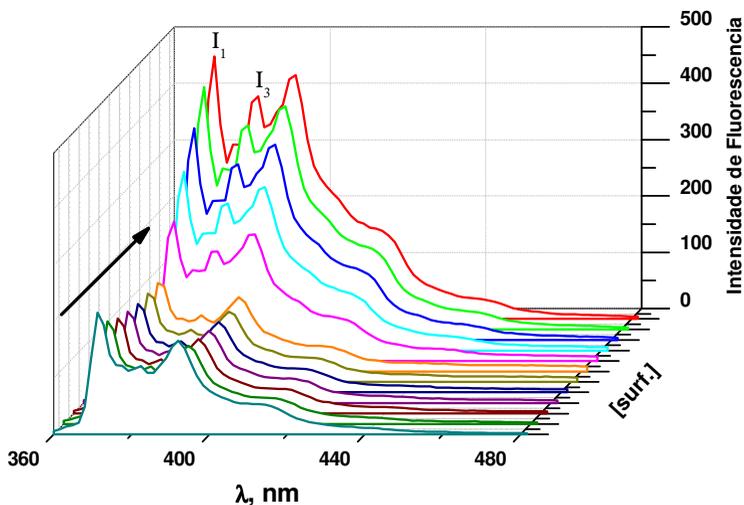


Figura 22. Espectros de fluorescência do pireno com o aumento da concentração de SDS.

Os grupos de N. J. Turro [78, 80] e de R. Zana [79] são os maiores responsáveis pelo desenvolvimento de metodologias contendo sondas fluorescentes em sistemas micelares. Este método foi primeiramente usado por Turro e colaboradores [80] para acompanhar o processo de ligação do SDS com polímeros neutros, PEO e poli(vinilpirrolidona) (PVP). Os perfis de I_1/I_3 em função da concentração de surfactante demonstraram ser um método conveniente para medir interações de polímero-surfactante e, além disso, fornecer informações sobre o mecanismo de solubilização por agregados de polímero-surfactante [82].

Esta técnica, no entanto, tem sido amplamente usada sem muitas restrições. O problema reside no fato que, dependendo em qual sistema de surfactante tem sido usada, não existe um critério geral para definir a *cmc* no perfil obtido assim como existe para os perfis obtidos por técnicas como condutividade elétrica e tensão superficial. Em princípio, seria razoável tomar a *cmc* como o início da associação do pireno quando I_1/I_3 começa variar bruscamente. Em muitos casos o perfil I_1/I_3 vs. [surf.] necessita de maiores evidências para interpretar a *cmc*.

Assim, enfatizando as restrições sobre a técnica, a Figura 23 mostra as características clássicas dos perfis para um surfactante. A *cmc*

é aqui definida como sendo o início da associação do pireno quando I_1/I_3 começa a variar bruscamente.

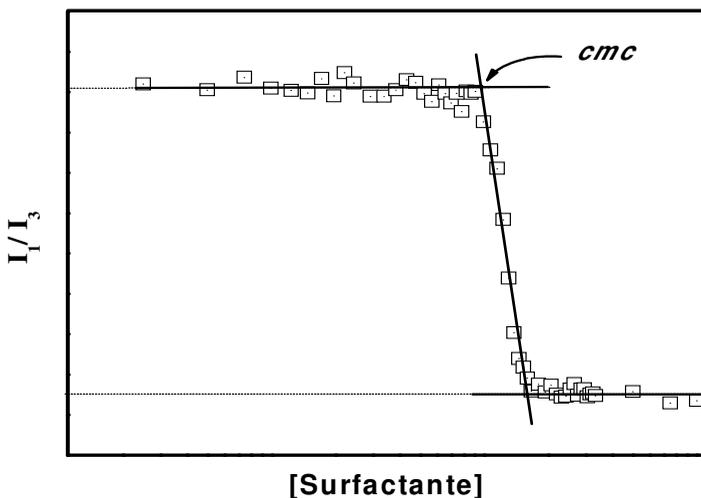


Figura 23. Perfil da curva de I_1/I_3 versus [surfactante].

Métodos de supressão de sondas fluorescentes estão entre as mais utilizadas para as medições de número de agregação, oferecendo muitas vantagens sobre técnicas clássicas, como espalhamento de luz e de raios-X ou cromatografia de permeação em gel. Eles são baseados na supressão da sonda fluorescente por um supressor adicionado em quantidades crescentes na solução contendo uma concentração conhecida de surfactante e de sonda [81, 83, 84].

O número de agregação micelar (N_{agg}) é obtido a partir de medidas de supressão de fluorescência. Assume-se que a molécula da sonda fluorescente e a do supressor são dissolvidas no interior das micelas e obedece a distribuição de Poisson entre micelas e que a sonda é fluorescente somente em micelas livres do supressor. Então a razão entre as intensidades de fluorescência na presença (I) e na ausência (I_0) do supressor é dada pelo Método de Turro [78], Equação (8):

$$\ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = \frac{[Q]}{[M]} \quad (8)$$

onde [Q] é a concentração do supressor e [M] é uma concentração desconhecida da micela que possa ser relacionada ao número de agregação, N_{agg} , usando uma concentração mensurável do surfactante ($[surf.]$), então temos a Equação (9):

$$[M] = \frac{[Surf.] - [monômero livre]}{N_{agg}} \quad (9)$$

Desde que a $[monômero livre]$ seja aproximadamente igual a cmc , podemos reescrever a Equação (9) e substituí-la na Equação (8), obtendo a Equação (10):

$$\ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = \left(\frac{N_{agg}}{[Surf.] - cmc}\right) \cdot [Q] \quad (10)$$

O coeficiente angular de um gráfico $\ln(I_0/I)$ versus [Q] obtido através da Equação (10) pode ser usado para a determinação do número de agregação (N_{agg}) para cada concentração de surfactante [78].

3.8.4. Espalhamento de Raios-X a Baixos Ângulos (SAXS)

Os princípios das técnicas de espalhamento de luz, raios-X e nêutrons são os mesmos, estando relacionados com a interação da radiação com a matéria. Quando um feixe de luz atinge uma solução ou dispersão coloidal, parte da luz poderá ser absorvida, parte sofre espalhamento e o restante é transmitido através da solução sem outras perturbações. A intensidade, polarização e distribuição angular da luz espalhada por uma dispersão coloidal, dependem do tamanho e da forma das partículas, das interações entre as partículas e da diferença entre os índices de refração das partículas e do meio [1]. As medidas de espalhamento de luz, portanto, são de grande importância na determinação de tamanho, forma e interações de partículas, e uma de suas mais importantes aplicações é encontrada no estudo de substâncias macromoleculares em solução. As técnicas de espalhamento de luz, raio-X e nêutrons são, certamente, muito apropriadas para estudar a estrutura de tais sistemas. No caso de luz e raio-X, a interação ocorre entre o campo elétrico da radiação incidente e as cargas eletrônicas do

material investigado: a principal diferença entre estas duas técnicas é o comprimento de onda (λ), tipicamente da ordem de 1 \AA para raio-X e em torno de 5.000 \AA para a luz visível. Já o feixe de nêutrons interage quase que exclusivamente com o núcleo dos átomos [85].

A Luz Síncrotron é uma luz de altíssima intensidade que abrange as faixas do infravermelho a dos raios-X, incluindo, as faixas da luz visível e a do ultravioleta. Os raios-X são produzidos quando elétrons, que viajam num anel próximos à velocidade da luz, são desacelerados (isso acontece quando eles são defletados pelos ímãs dipolares). Os raios-X que são ejetados da máquina de síncrotron são capazes de perfurar uma chapa de aço de 10 cm de espessura em apenas 20 milissegundos .

Na técnica de espalhamento de raios-X a baixos ângulos (SAXS – *small-angle X-ray scattering*), os ângulos de espalhamento acessados são muito pequenos (entre $0,5^\circ$ e 4°) e detalhes estruturais de sistemas com comprimentos de correlação na região entre $0,5$ e 50 nm podem ser estudados. Nesta técnica, a intensidade de espalhamento de raios-X está relacionada com a diferença na densidade eletrônica entre diferentes partes do sistema em estudo [86].

A Figura 24 mostra esquematicamente um experimento de SAXS.

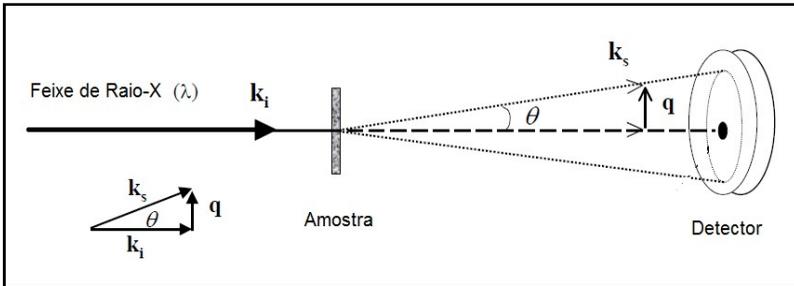


Figura 24. Representação esquemática de um experimento de SAXS [87].

A Figura 24 mostra um feixe de raios-X com vetor de onda incidente k_i altamente colimado e monocromático com comprimento de onda da radiação λ variável incidindo sobre uma amostra e o espalhamento resultante (feixe espalhado, com vetor de onda k_s) sendo coletado por um detector. Neste experimento, o número de fótons como função do ângulo de espalhamento θ é determinado. O módulo do vetor de espalhamento q é dado pela Equação (11) [88] e permite a

observação de nanopartículas, como complexos supramoleculares formados por interação entre polímero e surfactantes.

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \operatorname{sen} \left(\frac{\theta}{2} \right) \quad (11)$$

A intensidade de raios-X espalhada por uma determinada amostra em função de q é dada pela Equação (12) [89]:

$$I_s(q) = \frac{N_s(q)}{t_s} = I_0(\lambda) A_s \Delta\Omega \varepsilon T t \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega} \right) (q) + BG \quad (12)$$

onde $I_s(q)$ é a intensidade medida durante um experimento e corresponde ao número de fótons (N_s) espalhados para um ângulo θ , que chega a uma pequena área do detector por unidade de tempo t_s . O parâmetro $I_0(\lambda)$ corresponde ao fluxo incidente, A_s é a área iluminada pelo feixe, $\Delta\Omega$ é o ângulo sólido definido pelo tamanho do pixel do detector, ε é a eficiência do detector, T e t são respectivamente a transmitância e a espessura da amostra e BG é o ruído (*background*). Finalmente, $d\Sigma/d\Omega (q)$ é o espalhamento diferencial da seção transversal, dado em cm^{-1} .

O parâmetro intensidade absoluta $d\Sigma/d\Omega (q)$ pode ser usado para a comparação de intensidades de espalhamento entre diferentes amostras investigadas em diferentes instrumentos ou para diferentes volumes de espalhamento. Seu uso é muito importante nos ajustes de perfis de espalhamento experimentais por modelos teóricos encontrados na literatura [86].

A intensidade de raios-X espalhada $I(q)$ por uma solução isotrópica de partículas esféricas, ou esferóides de baixa anisometria (razão entre os eixos maior e menor da elipsóide), monodispersas incorporada em uma matriz com uma densidade eletrônica constante após a normalização com o espalhamento de fundo do solvente é dada pela multiplicação dos fatores forma $P(q)$ e estrutura $S(q)$ de acordo com a Equação (13) [90]:

$$I(q) = N \cdot P(q) \cdot S(q) \quad (13)$$

onde N é a densidade numérica de partícula (número de partículas por unidade de volume). $P(q)$ é chamado de fator forma e está relacionado com a forma e o tamanho de uma partícula simples isolada. $S(q)$ é denominado fator estrutura e é proveniente de interações entre partículas [85, 90-92].

Para a maioria das soluções diluídas onde não ocorre interação entre as partículas ($S(q) = I$), o espalhamento total resulta da soma dos espalhamentos de partículas individuais que não interagem. Pode-se então, obter informações importantes sobre a forma e o tamanho das partículas espalhadoras. Porém, quando o sistema é composto por um número muito maior de partículas, a intensidade de espalhamento conterà contribuições dos fatores $P(q)$ e $S(q)$. Neste caso, pode-se separar os fatores $P(q)$ e $S(q)$ de um mesmo espectro de espalhamento aplicando-se um tratamento matemático que inclua o perfil teórico de uma das contribuições [86].

Em uma solução diluída com densidade numérica de partícula N , o fator $S(q)$ pode ser desprezado e a intensidade de espalhamento de raios-X é dependente apenas da forma e do tamanho das partículas como mostra a Equação (14) [87]:

$$I(q) = N|F(q)|^2 \quad (14)$$

onde $F(q)$ é a soma das amplitudes de espalhamento de centros espalhantes individuais dentro de uma dada partícula. $F(q)$ é dado pela transformada de Fourier da distribuição de densidade eletrônica. A densidade eletrônica é definida pela Equação (15) [87]:

$$\rho = \frac{n_e d_M N_A}{M_W} r_e \quad (15)$$

onde n_e é o número de elétrons em uma molécula, d_M é a densidade da molécula, N_A é o número de Avogadro, M_W é a massa molar e r_e é o raio clássico do elétron ($2,818 \times 10^{-15}$ m). Para a água, ($d_M = 10^3$ Kg/m³), $\rho \approx 9,4 \times 10^{-4}$ nm⁻² [87]. Em medidas de SAXS, a densidade eletrônica pode ser aproximada como uma função contínua e assim, a amplitude de espalhamento de uma partícula é definida pela Equação (16):

$$F(q) = \int \rho(r) e^{iqr} dV_p \quad (16)$$

onde V_p é o volume da partícula e $\rho(r)$ é a densidade eletrônica da partícula. Como as partículas estão imersas em um solvente, o contraste de densidade eletrônica ($\Delta\rho = \rho - \rho_M$) é o parâmetro que determina o poder de espalhamento da amostra. ρ é a densidade eletrônica da partícula e ρ_M é a densidade eletrônica do meio (solvente). Assim tem-se a Equação (17):

$$F(q) = \int (\rho(r) - \rho_M) e^{iqr} dV_p \quad (17)$$

Inserindo-se a média espacial do fator fase para partículas isotrópicas na Equação (17), a transformada de Fourier se reduz a Equação (18):

$$F(q) = 4\pi \int_0^{\infty} \Delta\rho(r) \frac{\text{sen}(qr)}{qr} r^2 dr \quad (18)$$

Para partículas espalhadoras orientadas aleatoriamente, a intensidade será isotrópica no plano azimutal. Exemplificando-se, para partículas esféricas uniformes com raio R e volume V_p , a Equação (18) transforma-se na Equação (19):

$$|F(q)|^2 = V_p^2 \Delta\rho^2 \left(\frac{3[\text{sen}(qR) - qR \cos(qR)]}{(qR)^3} \right)^2 = V_p^2 \Delta\rho^2 P(q, R) \quad (19)$$

A forma da partícula é descrita pela função de Bessel entre parênteses e $P(q, R)$ é o fator forma para uma esfera. Um detalhamento das funções $P(q, R)$ para diferentes formas de partículas que freqüentemente aparecem no espalhamento de sistemas compostos por matéria mole pode ser encontrado na literatura [87, 93, 94].

Quando o sistema em estudo se torna mais concentrado, o parâmetro $I(q)$ envolve o termo adicional relacionado com a interação entre as partículas. O parâmetro de interação entre partículas é o fator estrutura $S(q)$ que se torna mais pronunciado à medida que se aumenta a concentração de partículas na amostra. Através da incidência de um feixe de raios-X, o conjunto de planos de espalhamento de estruturas tridimensionalmente organizadas pode ser acessados através de medidas de SAXS. Os feixes refletidos por dois planos subsequentes

apresentaram o fenômeno da difração. Se a diferença entre seus caminhos óticos for um número inteiro de comprimento de onda, haverá superposição construtiva dos feixes incidentes, resultando em um pico no perfil de espalhamento. Caso contrário, haverá superposição destrutiva e não se observará sinal de raios-X que possa ser discutido [86].

A Lei de Bragg expressa em termos do vetor de espalhamento q , é dada pela Equação (20):

$$q = n \left(\frac{2\pi}{d} \right) \quad (20)$$

onde d é a distância ente dois planos paralelos formados por um conjunto de objetos. Esta lei pode ser usada para se determinar a estrutura de arranjos formados por sistemas supramoleculares como os formados por interação entre surfactantes e copolímeros em bloco [95].

4. METODOLOGIAS

4.1. Os reagentes

Os surfactantes dodecil sulfato de sódio (SDS) e colato de sódio (NaC) assim como os polímeros poli(óxido de etileno) (PEO) ($M_w = 10000 \text{ g.mol}^{-1}$) e a poli(etilenoimina) (PEI) ($M_w = 25000 \text{ g.mol}^{-1}$), todos com pureza maior que 99% foram procedentes da Sigma-Aldrich. Para preparação da solução tampão, tris(hidroximetil)-aminometano (tris) foi procedente da Aldrich e ácido clorídrico (HCl) foi procedente da Merck. Pireno e cloreto de hexadecil piridina (HDPyCl) usados nos experimentos de fluorimetria, tinham pureza maior que 99% e foram procedentes da Sigma-Aldrich. O etanol HPLC usado para solubilizar o pireno foi procedente da Merck.

Os parâmetros de micelização das misturas de NaC e SDS foram determinados na ausência e em presença de diferentes concentrações de PEO e PEI. Na ausência dos polímeros e em presença de PEO os experimentos foram realizados em condições de 20 mM de tampão tris/HCl, pH 9,00. Na presença do polímero PEI os experimentos foram realizados em solução aquosa. As soluções estoque do tampão 20 mM de tris/HCl, pH 9,00, foram preparados a partir de água destilada e tris(hidroximetil)-aminometano ajustando o pH da solução com adição de solução diluída de HCl. A temperatura durante todos os experimentos foi igual a $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

As soluções estoques de PEO foram preparadas dissolvendo-o em solução tampão 20 mM de tris/HCl sob agitação magnética suave durante, no mínimo, 12 horas. O mesmo procedimento foi realizado com as soluções contendo PEI, porém ao invés da solução tampão, usou-se água destilada. A concentração de PEO e PEI nas soluções foi expressa na forma de porcentagem massa/volume (% *m/v*) (gramas por 100 mL). Estas soluções foram usadas para preparar aquelas contendo SDS, NaC e misturas SDS-NaC.

4.2. Os equipamentos

4.2.1. Medidas de pH

As medidas de pH foram realizadas num pHmetro Beckman modelo ϕ 71, equipado com um eletrodo de vidro combinado.

4.2.2 Tensiômetro

As medidas de tensão superficial foram realizadas utilizando um tensiômetro interfacial KRUSS GMBH, modelo K 8, com escala de divisão de 0,1 mN/m equipado com um anel de Pt-Ir-20 e frasco termostatzado para conter a amostra como pode ser visto na Figura 25. Foram usados volumes de 10,0 mL de solução do correspondente surfactante ou misturas, previamente preparada para cada medida. Os valores apresentados são uma média de três coletas de dados. A temperatura foi mantida a $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ através de um termostato.



Figura 25. Tensiômetro KRUSS GMBH, modelo K 8 usado na determinação da tensão superficial das soluções aquosas contendo polímero e surfactantes.

4.2.3. Condutivímetro

As medidas de condutividade específica em função da concentração de surfactante, na ausência e em presença dos polímeros PEO e PEI, foram assim executadas: pequenos volumes de solução estoque de SDS, NaC ou da mistura SDS-NaC, eram adicionados através de uma bureta, sobre um volume conhecido de solução tampão contido numa célula de diluição, previamente termostatzada a $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$. O cálculo da concentração resultante, após cada adição, era corrigido considerando o volume total na célula. Com o eletrodo de condutividade (constante de célula 1,0) mergulhado na solução, fazia-se a leitura da condutividade específica a cada adição da solução estoque. A mudança da condutividade específica foi acompanhada geralmente de 0 até 50 mM de surfactante.

O sistema de titulação consistia de um condutivímetro ATI-ORION, modelo 170, equipado com eletrodo de platina e acoplado a uma bureta semi-automática da Metrohm Herisau tipo Multi-Bürette, modelo E-485, com capacidade para 20,0 mL como pode ser visto na Figura 26.



Figura 26. Condutivímetro ATI ORION modelo 170 e bureta semi-automática Metrohm Herisau usado nas titulações condutivimétricas.

4.2.4. Fluorímetro

Uma solução aquosa de pireno $\approx 10^{-6}$ mol.L⁻¹ foi preparada a partir de uma solução estoque 10^{-3} mol.L⁻¹ de pireno em etanol. A solução contendo polímero foi preparada a partir da solução contendo pireno. Para certificar-se de que os dados experimentais eram determinados em uma situação de equilíbrio do sistema, todas as soluções estoques de PEO e PEI foram preparadas rotineiramente com agitação magnética suave por 12 horas. Então, as soluções estoques de SDS, NaC e misturas SDS-NaC foram preparadas na solução contendo pireno e polímero (PEO ou PEI) e deixadas atingir o equilíbrio pelo menos por 6 horas antes de registrar o espectro de emissão. Este procedimento minimiza erros na intensidade da emissão que ocorre em metodologias alternativas.

Os espectros de fluorescência do estado estacionário do pireno foram determinados em um espectrofluorímetro HITACHI F-4500 (Fig. 27) equipado com uma cela de quartzo de 10 milímetros termostalizada a 25,0 °C sob agitação magnética. As fendas de excitação e emissão do monocromador foram ajustadas para 2,5 nm. As amostras foram excitadas em 336 nm e os espectros de emissão foram corridos de 360 a 500 nm. Tipicamente, os espectros de fluorescência foram realizados após a adição de volumes conhecidos da solução estoque de surfactante. Para cada leitura, a concentração era corrigida devido à diluição ocorrida na cela que previamente continha 2,0 mL da solução contendo pireno. A razão I_1/I_3 foi estimada analisando a relação da intensidade máxima do pico em 372,8 nm (I_1) e 384,0 nm (I_3).

A supressão de fluorescência do pireno pelo cloreto de hexadecil piridina (HDPyCl) foi utilizado para determinar os valores aproximados dos número de agregação (N_{agg}) para as micelas de SDS, de NaC e misturas de SDS-NaC. Era determinada a razão de intensidade total de fluorescência do pireno sem o supressor e com o supressor nas concentrações do supressor que variaram de 0,0 a 0,70 mM.



Figura 27. Espectrofluorímetro Hitachi F-4500 usado na obtenção dos espectros de fluorescência do estado estacionário do pireno nas soluções aquosas contendo polímeros e surfactantes.

4.2.5. Espalhamento de Raios - X a Baixos Ângulos (SAXS)

Os experimentos de SAXS foram realizados na linha D11A-SAXS (Fig. 28) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas, SP, Brasil. Foram executadas a temperatura ambiente (≈ 25 °C) e o comprimento de onda (λ) do feixe incidente foi definido como 0,1488 nm. As amostras foram injetadas em um suporte de 1,0 mm de espessura, especialmente desenvolvidos para a linha de SAXS do LNLS [96]. A luz do feixe incidente cruzou as amostras através de um tubo evacuado ($P < 0,1$ mBar) e foi espalhada para um detector 2D CCD marCCD com área ativa de 16 cm^2 . A distância entre a amostra e o detector foi ajustada em 809 mm (Behenoato de prata foi usado como padrão de calibração para a distância entre amostra e detector, pois possui uma estrutura lamelar bem conhecida, com $d = 58,48 \text{ \AA}$). Nestas condições, a faixa de cobertura do vetor de espalhamento q foi de $0,18$ a $4,5 \text{ nm}^{-1}$. Em todos os casos, as imagens 2D foram consideradas isotrópicas e foram normalizadas levando em consideração o decréscimo da intensidade do feixe incidente durante a medida experimental. O procedimento acima foi realizado utilizando o software FIT2D desenvolvido por A. Hammersley [97]. Além disso, os resultados das curvas $I(q)$ vs. q foram corrigidas pela subtração do espalhamento da água utilizada como solvente.

Os perfis de espalhamento dos agregados foram modelados considerando o fator forma $P(q)$ de um objeto elipsoidal com um núcleo hidrofóbico e uma coroa polar, com diferentes densidades eletrônicas. O fator estrutura $S(q)$ foi ajustado com o modelo da aproximação esférica média (MSA) de acordo com Hayter e Penfold [90]. O ajuste das curvas que melhor se aproximam aos dados experimentais foi realizado utilizando o software SASfit que usa a aproximação dos mínimos quadrados, método que consiste em minimizar o quadrado chi (χ^2). O software SASfit foi desenvolvido por J. Kohlbrecher e está disponível on-line [98]. Estes estudos foram realizados em colaboração com o Professor Fernando Carlos Giacomelli, do Centro de Ciências Naturais e Humanas da UFABC, São Paulo.

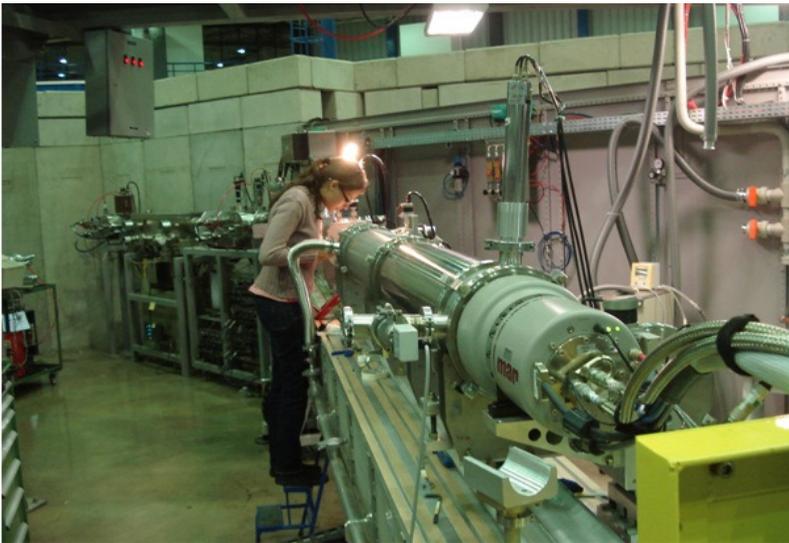


Figura 28. Linha D11A-SAXS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS - Campinas - Brasil).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Sistemas com PEO

Em solução aquosa, os sais de bÍlis são conhecidos por se associarem formando agregados cujas características dependem das condições experimentais tais como concentrações de sal e do sal de bÍlis [15, 17, 18, 21, 31, 99]. Estudando o efeito da concentração de sais biliareos em solução, Zana e Guvelli [15] sugeriram a ocorrência de transição de fase onde micelas pequenas (micelas primárias) cresciam para uma fase de micelas grandes denominadas de micelas secundárias. Enfatizamos que este estudo foi feito em condições experimentais onde existiam apenas micelas primárias.

Paralelamente aos trabalhos com misturas de PEO-NaC, PEI-SDS e PEI-NaC foram acompanhados também, nas mesmas condições, trabalhos com misturas de dodecil sulfato de sódio e PEO (PEO-SDS). O objetivo desta metodologia é o de usar este sistema como referência durante a discussão das características dos perfis de tensão superficial e de condutividade elétrica, uma vez que este sistema já foi largamente divulgado na literatura [51, 57, 58, 61, 65, 66]. A idéia é o de usá-lo como suporte para discutir os resultados dos sistemas focalizados neste trabalho.

5.1.1. Tensão Superficial de Misturas de SDS e PEO

Diferente da técnica de condutividade elétrica que analisa uma propriedade da solução, a tensão superficial é, provavelmente, a mais difundida no controle de propriedades de soluções micelares. A diferença é de que esta analisa uma propriedade da superfície, da interface água/ar.

A Figura 29 mostra o perfil de tensão superficial do SDS em solução tampão 20 mM de tris/HCl, pH 9,00, na ausência e em presença de 0,09 % de PEO. Observa-se que no perfil com SDS puro ocorre uma quebra em 38,5 dina cm⁻¹, com *cmc* = 6,0 mM. Já para a mistura SDS-PEO, o estilo do perfil exibe dois pontos de descontinuidade acompanhada por duas regiões constantes [4, 61, 65, 100]. O início do

primeiro platô por volta de $43,0 \text{ dina cm}^{-1}$, cuja extensão depende da concentração do polímero, representa o início do processo de associação do SDS ao polímero, *cac*, que ocorre em $4,2 \text{ mM}$ de SDS. O platô representa uma etapa em que a concentração do surfactante na interface ar/água é mantida constante à medida que se adiciona surfactante a solução. Esta região constante termina em $\approx 7,1 \text{ mM}$ de SDS. Além deste ponto, a tensão superficial diminui e o processo de associação termina no segundo ponto de descontinuidade, aqui chamado de *psp*. O *psp*, em $20,0 \text{ mM}$ de SDS, representa a concentração na qual ocorre a saturação das cadeias do polímero pelos monômeros do surfactante [61, 65]. Nota-se que a tensão superficial adquiriu valor constante de $38,5 \text{ dina . cm}^{-1}$ na *cmc* e no *psp*. Este resultado implica que acima do *psp* ocorre somente a formação de micelas regulares de SDS em equilíbrio com os complexos PEO-SDS.

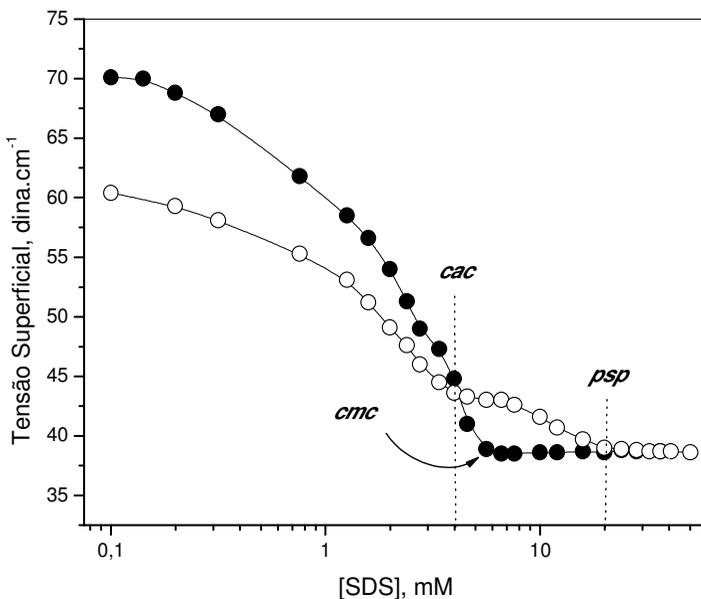


Figura 29. Perfis de tensão superficial do SDS na ausência (●) e em presença (○) de 0,09 % de PEO.

Pode-se observar ainda que o primeiro ponto de transição, *cac*, ocorre abaixo da *cmc* do SDS, uma vez que o PEO exerce um efeito de estabilização dos agregados micelares ligados. O abaixamento da *cmc* tem sido usado como critério de estabilização termodinâmica, critério

e/ou evidência experimental da ocorrência de ligação entre o surfactante e o polímero [59].

5.1.2. Tensão Superficial de Misturas de NaC e PEO

Fundamentado nos critérios acima, a Figura 30 apresenta perfis de tensão superficial do colato de sódio na ausência e em presença de 0,09 % e 0,44 % de PEO. Na ausência de polímero, o perfil indica claramente uma quebra que ocorre em $\gamma = 51,0 \text{ dina.cm}^{-1}$ com uma nítida *cmc* em 10,0 mM de NaC. Note que o SDS é um agente tensoativo muito melhor do que o NaC (veja Fig. 29). Embora se saiba que a *cmc* do colato de sódio depende da técnica usada, aqui o valor concorda com aqueles já relatados, por exemplo, por tensão superficial (10,3 mM) [25], por potenciometria (10,8 mM) [101] ou por calorimetria (10,0 mM, em presença de 100 mM de NaCl) [33].

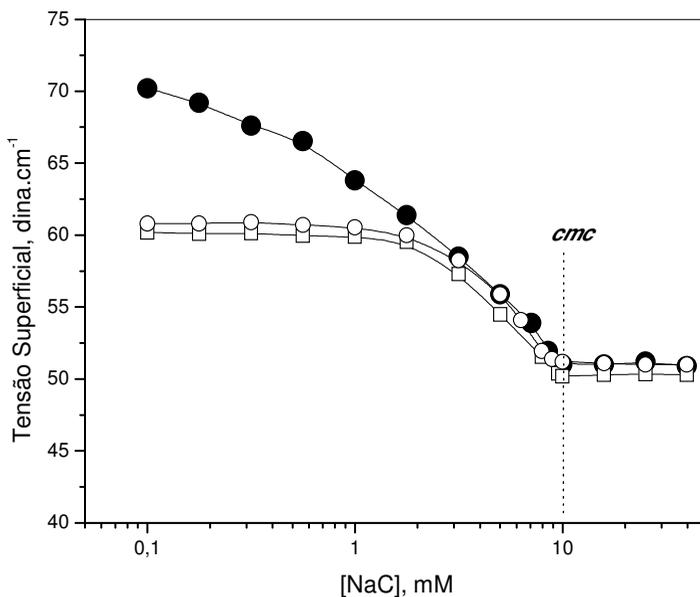


Figura 30. Perfis de tensão superficial do NaC na ausência (●), e em presença de (○) 0,09 % e (□) 0,44 % de PEO.

As análises dos perfis de tensão superficial da Figura 30, na *cmc* e acima dela, mostram fortes evidências que suportam a ausência de ligação cooperativa entre agregados de NaC com PEO.

(i) Considerando a existência da *cac* como uma exigência fundamental para a ocorrência de ligação [59] observa-se que ela inexistente no perfil para as misturas PEO-NaC. As descontinuidades dos perfis em 0,09 e 0,44 % de PEO ocorrem exatamente na concentração da *cmc* do colato de sódio.

(ii) O sistema ignora as mudanças na concentração do polímero. Com base nas propriedades do sistema PEO-SDS, os gráficos de [PEO] vs. [SDS] no ponto de saturação do polímero, mostram um perfil linear [49, 100]. Este é um comportamento adicional do sistema que indica que o surfactante interage de maneira cooperativa.

(iii) Acima do ponto de inflexão caracterizado como *cmc*, a diferença entre os valores de tensão superficial para os perfis na ausência e em presença de PEO é menor que 2 %, corroborando com o item (ii), cujos comportamentos, com e sem polímero, são idênticos. Note que a Figura 29, acima do *psp*, mostra o mesmo comportamento.

5.1.3. Condutividade Elétrica de Misturas de SDS e PEO

O método de condutividade elétrica tem sido usado extensivamente para estimar o grau de ionização (α) de micelas iônicas [102, 103], assim como para estudar processos de auto-associação de micelas [104], incluindo a associação de sais biliares [22, 23]. Por ser um método versátil em identificação de processos de interação entre polímeros e surfactantes, recentemente Zana e colaboradores [105] usaram esta técnica para estender a discussão sobre o efeito da hidrofobicidade dos contra-íons do surfactante dodecil sulfato no processo de interação com PEO.

Neste estudo, os resultados de condutividade serão apresentados usando perfis de condutividade específica *versus* [surfactante]. Então, é importante destacar as características de condutividade quando é aplicada a soluções contendo uma mistura de surfactante com um polímero neutro hidrossolúvel como PEO:

(i) Em geral, soluções de eletrólitos fortes apresentam perfis lineares, e os coeficientes angulares em unidades $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ representam a condutividade molar das espécies iônicas em solução.

(ii) Polímeros como PEO não interferem significativamente na condutividade elétrica da solução, então, quando estes se encontram em presença de um surfactante iônico, as mudanças na condutividade representam ligação de surfactante e processo de auto-associação [61, 65].

(iii) Descontinuidades no comportamento linear de condutividade estão relacionadas com o processo de associação cooperativa e a existência da *cmc*, ou a *cac* quando o polímero estiver presente. Quando o monômero do surfactante e seu contra-íon estão ligados sobre o polímero não existe qualquer contribuição para a condutividade elétrica da solução. Por outro lado, a mobilidade do surfactante iônico agregado como micelas e complexos de polímero-surfactante depende de variáveis como o tamanho e carga superficial contribuindo para o aparecimento da descontinuidade no perfil.

A Figura 31 mostra a variação da condutividade específica com a adição de SDS em diferentes concentrações de PEO.

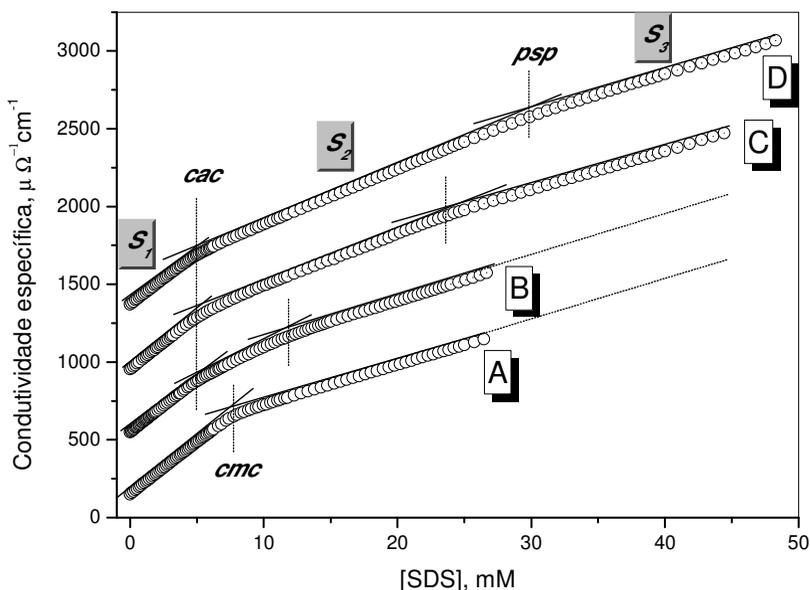


Figura 31. Perfis de condutividade específica (em escala relativa, exceto para a curva A) em função da concentração de SDS: (A) SDS puro; (B) SDS + 0,09 % de PEO; (C) SDS + 0,30 % de PEO; (D) SDS + 0,44 % de PEO.

Os parâmetros obtidos dos perfis da Figura 31 estão listados na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros obtidos por condutividade elétrica para o SDS em diferentes concentrações de PEO.

[PEO] % (m/V)	<i>cmc</i> mM	<i>cac</i> mM	<i>psp</i> mM	$10^3 S_1$ $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	$10^3 S_2$ $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	$10^3 S_3$ $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
0,00	7,8	-	-	67	-	26
0,09	-	5,0	12,5	66	-	26
0,30		5,0	24,5	67	34	25
0,44	-	5,1	31,2	66	35	25

Para o SDS puro (curva A) observa-se que, em baixas concentrações de SDS, à medida que a concentração é aumentada, a condutividade específica também aumenta linearmente, até atingir o ponto de inflexão em 7,8 mM de SDS onde a *cmc* é definida. Acima da *cmc*, a condutividade aumenta também linearmente, mas com uma taxa de variação menor do que abaixo dela. Observa-se que o aumento linear é forte indicação de que os agregados micelares que se formam possuem propriedades interfaciais idênticas. O uso do tampão tris/HCl tem uma vantagem em relação a outros tampões porque, praticamente, não interfere no valor da *cmc* do SDS em água pura (8,0 a 9,0 mM dependendo do método usado) [103].

As inclinações das regiões lineares dos perfis de condutividade abaixo (S_1) e acima (S_3) da *cmc*, possuem valores de 67 e 26 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivamente. Desde que a grandeza das inclinações das regiões lineares represente a condutividade molar das espécies iônicas em solução, S_1 pode ser definido como sendo a contribuição das espécies iônicas em solução, isto é, Na^+ , DS^- e o tampão. Para o SDS, por exemplo, S_1 pode ser representado pela soma da condutividade molar a diluição infinita do ânion e do cátion, como mostra a Equação (21):

$$S_1 = \Lambda_{\text{DS}^-}^{\infty} + \Lambda_{\text{Na}^+}^{\infty} \quad (21)$$

Acima da *cmc*, a interpretação é mais difícil porque é necessário levar em conta a contribuição dos contra-íons dissociados, além da contribuição da micela.

Seguindo a metodologia aplicada acima na discussão das medidas de tensão superficial, a Figura 31 também mostra os perfis para misturas de SDS e PEO, em 0,09, 0,30 e 0,44 % de PEO. Observa-se que todos os perfis exibem comportamento clássico [61, 65], dois pontos de descontinuidade indicados por *cac* e *psp* e três regiões lineares entre as descontinuidades.

A primeira região linear ocorre em concentrações abaixo da *cmc* do surfactante quando puro geralmente denominado de *cac*. Este primeiro ponto de inflexão caracteriza o início da associação cooperativa entre SDS e o PEO. O coeficiente angular S_1 , quando mantidas todas as condições experimentais constantes, é numericamente idêntico àquele quando na ausência do polímero [58]. Este fato indica que não deva ocorrer nenhum processo de ligação abaixo da concentração de agregação crítica.

A segunda região, localizada entre os pontos de descontinuidades *cac* e *psp* (Fig. 31), é definida como uma etapa de formação de agregados com diferentes características das micelas regulares de SDS. É notável que a linearidade nesta região dependa das condições experimentais, principalmente da concentração do polímero [50]. Note que em 0,09 % de PEO (Fig. 31 curva B), o coeficiente angular varia paulatinamente. Duas possíveis interpretações são:

(i) Neste intervalo pode estar ocorrendo desenvolvimento somente de complexos PEO-SDS, mas, se assim ocorrer, é necessário que estes agregados mudem continuamente as propriedades interfaciais. Uma delas seria o grau de ionização.

(ii) Desenvolvimento de mais de um tipo de agregado, o complexo PEO-SDS e micelas livres. Sabe-se que complexos PEO-SDS têm grau de ionização maior do que micelas de SDS [50]. Neste caso, como micelas de SDS têm grau de ionização menor ($\alpha_{\text{SDS}} = 0,25$) [50], estas se ionizam menos, contribuindo assim, com uma taxa menor para a condutividade da solução. Assim, a variação do coeficiente angular, basicamente dependeria da composição da mistura. Em presença de 0,30 e 0,44 % de PEO, o coeficiente angular desta região é bem definido (Fig. 31 curvas C e D, respectivamente).

A terceira região acima do *psp* é geralmente linear e é bem caracterizada na literatura [61]. É interpretada como sendo uma região onde somente micelas de SDS são formadas em equilíbrio dinâmico

com os complexos formados até o *psp*. Uma forte evidência para esta conclusão provém do fato que, acima do *psp*, os coeficientes angulares são idênticos àquele acima da *cmc* do SDS (Fig. 31 curva A).

5.1.4. Condutividade Elétrica de Misturas de NaC e PEO

A Figura 32 mostra os perfis de condutividade específica para o NaC na ausência e em presença de 0,09 % e 0,44 % de PEO.

Diferentemente do caso onde ocorre interação entre polímero e surfactante, observa-se na Figura 32A que até 40 mM de NaC, aparentemente os perfis exibem comportamentos lineares. Curiosamente, os perfis não mostram nenhuma descontinuidade na concentração de *cmc* correspondente àquela medida por tensão superficial ($\approx 10,0$ mM, ver detalhes na Figura 30). Entretanto, uma análise mais detalhada nas regiões de concentrações diluídas (Fig. 32B), revela um pequeno desvio da linearidade. A Figura 32B amplia esta região e, obviamente, observa-se a existência de uma pequena descontinuidade. As descontinuidades representam um desvio de aproximadamente 10 % que podem ser testados verificando os valores dos coeficientes angulares denotados na Tabela 2 por S_{11} e por S_{12} . Observa-se, ainda, que os coeficientes angulares S_{11} e S_{12} para os três perfis são praticamente iguais, independentemente da concentração de PEO. A descontinuidade ocorre em [NaC] entre 1,0 a 3,0 mM.

Tabela 2. Parâmetros obtidos por condutividade elétrica para o NaC em diferentes concentrações de PEO (Fig. 32).

[PEO] % (m/V)	Dimerização mM	$10^3 S_{11}$ $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	$10^3 S_{12}$ $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	α
0,00	1,0 - 3,0	59	56	0,95
0,09	1,0 - 3,0	59	55	0,93
0,44	1,0 - 3,0	59	55	0,93

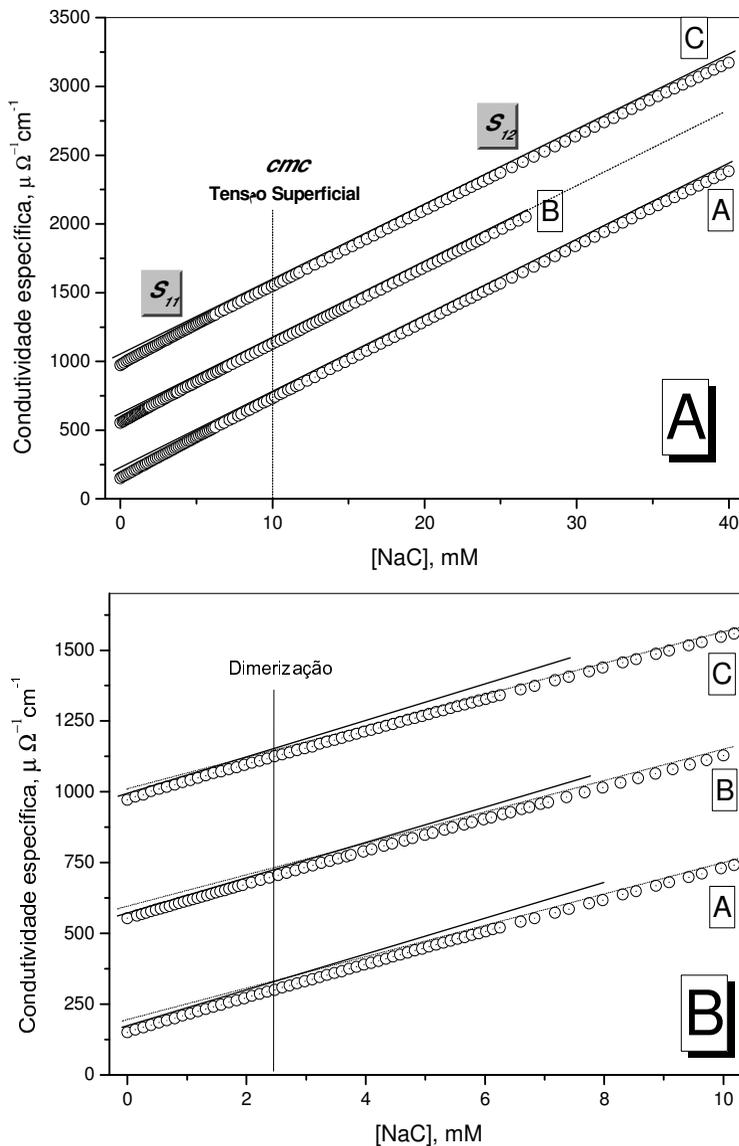


Figura 32. (A) Perfis de condutividade específica (em escala relativa, exceto para a curva A) em função da concentração de NaCl: Curva (A) NaCl puro; Curva (B) NaCl + 0,09 % de PEO; Curva (C) NaCl + 0,44 % de PEO. (B) Detalhamento da variação da condutividade específica nas regiões diluídas.

Embora não seja o objetivo principal desenvolver uma interpretação mais profunda destes pequenos desvios da linearidade que ocorre abaixo da *cmc* do NaC, pode-se antecipar que esteja relacionado com a formação de dímeros de colato de sódio. Esta pequena descontinuidade nos perfis de condutividade específica ocorre em concentrações de NaC onde Oakenfull e Fisher [14, 22, 23] observaram um desvio dos perfis de condutividade molar previsto pela Equação (22) conhecida como equação de Onsager:

$$\Lambda = \Lambda^\infty - (A + B \Lambda^\infty) \sqrt{I} \quad (22)$$

Os autores indicam que a explicação mais provável para este desvio está relacionada à pré-agregação de ânions de sais de bñis, formando dímeros.

5.1.5. A Ausência do Processo de Ligação Cooperativa no Sistema NaC-PEO

Os resultados obtidos nas Figuras 32A e 32B mostram as seguintes evidências em prol da ausência do processo de ligação cooperativa em misturas de NaC e PEO nestas condições experimentais:

(i) Como os coeficientes angulares S_1 para o SDS (Fig. 31 curva A) e SDS e o polímero PEO (Fig. 31 curvas B, C e D) são praticamente idênticos, estes resultados concordam com a teoria de que a condutividade específica abaixo da *cac* ou *cmc* depende apenas da contribuição da condutividade molar a diluição infinita do íon Na^+ ($\Lambda^\infty_{\text{Na}^+} = 50,11 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) [106] e DS^- ($\Lambda^\infty_{\text{DS}^-} = 21,59 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) [104] e não do polímero PEO. Dubin e colaboradores [107] propuseram que o cátion interagiria simultaneamente com a micela através de forças eletrostáticas e, com o polímero, via coordenação de um complexo. O cátion na dupla camada coordenaria com o polímero para formar um pseudopolicátion, [107, 108] induzindo eletrostaticamente a ligação do monômero à cadeia polimérica. No entanto, nossos resultados de condutivimetria não apresentam suficiente sensibilidade analítica para identificar cada um dos processos. Por outro lado, as mesmas comparações e conclusões podem ser estendidas na interpretação dos

valores dos coeficientes angulares obtidos para o NaC (Fig. 32 curva A) e também para a mistura de NaC-PEO (Fig. 32 curvas B e C) (Tabela 2). Naturalmente, este fato reforça novamente a evidência da ausência de ligação NaC-PEO nestas condições experimentais.

Finalmente, os valores similares entre os coeficientes angulares S_{11} do NaC e S_1 do SDS são compreensíveis porque os valores da condutividade molar a diluição infinita do ânion dodecil sulfato, ($\Lambda_{DS}^{\infty-} = 21,59 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) [104] e do ânion colato, dependendo do método considerado ($\Lambda_C^{\infty-} = 14,2 \pm 0,2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) [23]; ($24,5 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) [13] e ($22,3 \pm 2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) [24], são similares.

(ii) A variação da condutividade elétrica de soluções que contêm surfactante pode ser representada em termos dos perfis de condutividade molar *versus* a raiz quadrada da concentração molar do surfactante. Este tipo de perfil foi usado extensivamente para soluções diluídas de surfactante na aplicação da equação de Onsager, Equação (22) [22, 104, 106]. A Figura 33 mostra experiências adicionais de condutividade elétrica em água deionizada (sem tampão), com gráficos em termos de condutividade molar *versus* a raiz quadrada da concentração de surfactante para SDS e NaC na ausência e em presença de 0,09 % de PEO.

Para o sistema SDS e PEO, os perfis exibem uma nítida *cmc* em 8,1 mM e uma *cac* em 4,8 mM. Nota-se que com a adição de PEO, a formação de complexos de SDS-PEO, induz mudanças significativas na condutividade molar. Por outro lado, o mesmo não pode ser dito para a mistura de NaC e PEO pois, as diferenças em valores de condutividade molar (Fig. 33) para cada [NaC] entre as experiências com e sem PEO não excede 1%. Se o complexo NaC-PEO estivesse formando, necessariamente seriam observadas mudanças significativas na condutividade da solução porque a mobilidade dos complexos certamente diminuiria em relação às pequenas micelas de NaC que se formam na *cmc* [104].

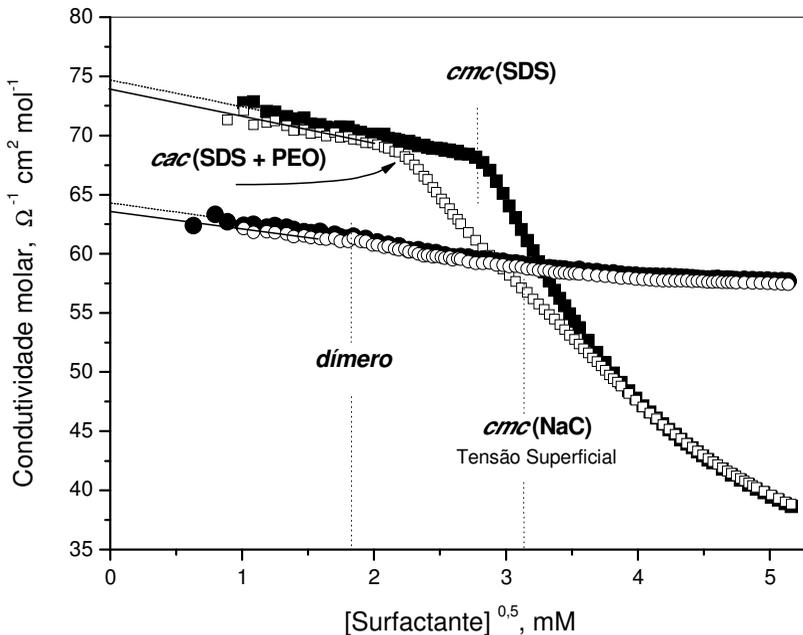


Figura 33. Perfis de condutividade molar vs. $[\text{surf.}]^{0,5}$ para: NaC (●) e SDS (■) em água deionizada e em soluções contendo 0,09 % de PEO com NaC (○) e SDS (□).

A qualidade dos resultados em (ii) é suportada pelos seguintes pontos:

(a) Do perfil de condutividade molar *versus* a raiz quadrada da $[\text{NaC}]$, em concentrações diluídas, a extrapolação da condutividade molar para a $[\text{NaC}]$ igual à zero, $\Lambda_{\text{NaC}}^{\infty}$, fornece uma estimativa da condutividade molar a diluição infinita do ânion colato de acordo com a Equação (23):

$$\Lambda_{\text{C}^-}^{\infty} = \Lambda_{\text{NaC}}^{\infty} - \Lambda_{\text{Na}^+}^{\infty} = 64,0 - 50,1 = 13,9 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \quad (23)$$

onde, $\Lambda_{\text{Na}^+}^{\infty}$ é a condutividade molar a diluição infinita do íon sódio. Apesar das controvérsias sobre o valor experimental já relatado ($14,2 \pm 0,2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) [23]; ($24,5 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) [13] e ($22,3 \pm 2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) [24], o valor aqui obtido é similar àquele relatado por Oakenfull e Fischer ($14,2 \pm 0,2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) [23]. Além disso, do

perfil em presença de 0,09 % de PEO, o valor obtido foi de $\Lambda_{C}^{\infty} = 13,1 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$. Nota-se que as diferenças na ausência e em presença de PEO concordam com a explicação (i).

(b) Utilizando o mesmo procedimento usado em (a), dos perfis de SDS e aqueles para a mistura de SDS e PEO (Fig. 33), valores de $\Lambda_{DS}^{\infty} = 24,7$ e $23,8 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ foram obtidos, respectivamente, que são também similares aqueles relatado na literatura ($\Lambda_{DS}^{\infty} = 21,59 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) [104].

(c) O valor de *cmc* igual a 8,1 mM obtido pelo perfil de condutividade molar (Fig. 33), é o mesmo já relatado por Mukerjee e colaboradores usando o perfil de Onsager (*cmc* = 8,1 mM) [104], e isto é um argumento adicional que justifica a qualidade destes resultados.

(iii) A capacidade da mistura polímero-surfactante diminuir a *cmc* foi usada como um parâmetro para avaliar a força da interação entre o polímero e o surfactante [60, 105, 107]. Isto é verdadeiro somente para SDS e PEO (Tabela 1, *cmc* = 7,8 mM, *cac* = 5,1 mM para 0,44 % de PEO; da Figura 33, *cmc* = 8,1 mM, e em presença de 0,09 % de PEO, *cac* = 4,8 mM).

(iv) Técnicas utilizando sondas fluorescentes tais como o pireno, foram utilizadas extensivamente para monitorar a formação de agregados de surfactante e também para determinar a *cmc* das micelas [9, 79] e a *cac* de agregados micelares associados a polímeros [80, 81]. Estes métodos, entretanto, foram assuntos de críticas em termos da exatidão dos valores de *cmc* ou *cac* obtidos nos perfis da razão I_1/I_3 do pireno vs. [surf.]. Os pontos considerados eram uma possível perturbação da estrutura das micelas e a posição do pireno nas micelas. Uma consequência da baixa solubilidade da sonda é indução de formação de agregados pré-micelares.

Apesar das controvérsias da metodologia, utilizamos neste estudo, gráficos da razão I_1/I_3 do pireno vs. [surf.] como um argumento adicional para identificar o comportamento do colato de sódio quando em presença de 0,44 % de PEO.

Na ausência e em presença de PEO, a Figura 34 mostra os perfis da razão I_1/I_3 vs. [SDS] (Fig. 34A) e I_1/I_3 vs. [NaC] (Fig. 34B). Em concentrações baixas de NaC e de SDS, as razões I_1/I_3 variam de 1,80 a 1,85, consistente com a indicação de polaridade da água [109].

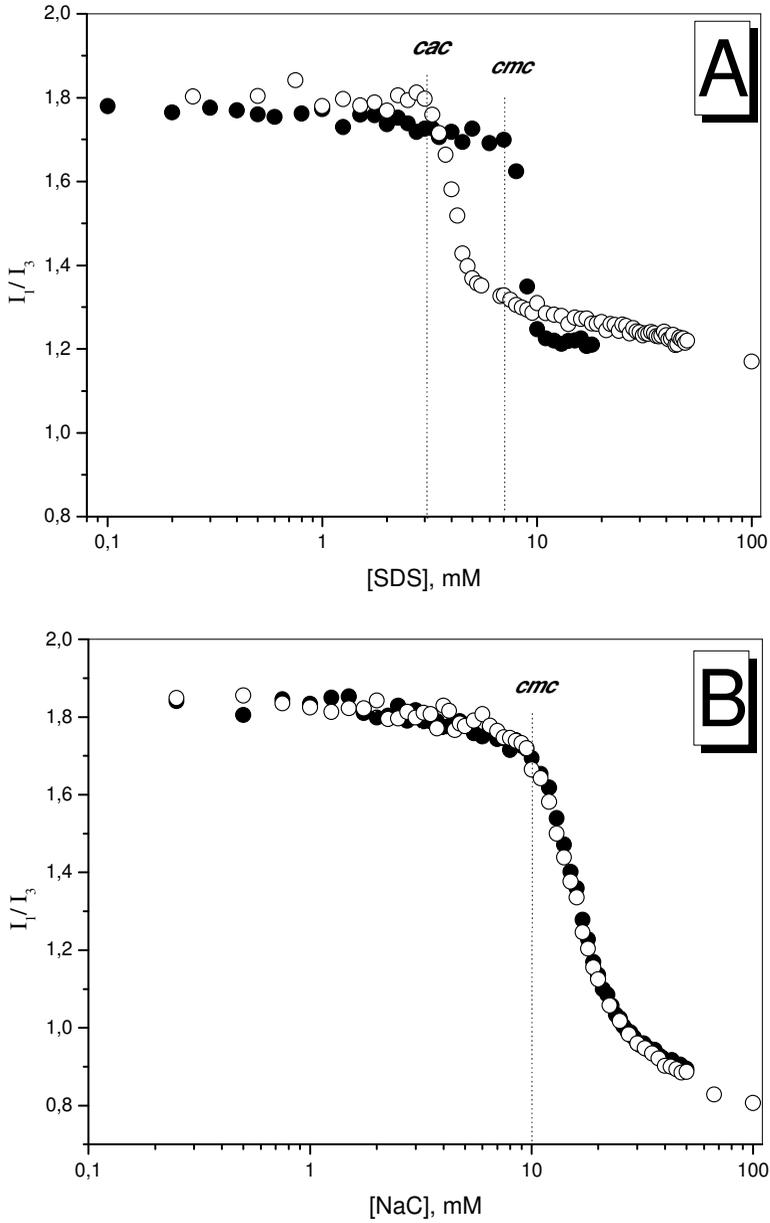


Figura 34. Perfis da razão I_1/I_3 em função da (A) [SDS] e (B) [NaC] na ausência (●) e em presença de 0,44 % de PEO (○).

A atribuição mais razoável do valor de *cmc* nos perfis da Figura 34 refere-se à concentração de surfactante onde o primeiro platô termina. Baseando-se nesta metodologia, os valores de *cmc* para o NaC e SDS ocorrem em $\approx 10,0$ e $\approx 7,0$ mM, respectivamente, concordando com aqueles obtidos por tensão superficial (10 mM para o NaC e 6,0 mM para o SDS) e por condutividade elétrica (7,8 mM para o SDS). Enfatiza-se ainda que a adição de PEO à solução contendo SDS (Fig. 34A) desloca o perfil para baixas concentrações de SDS e exhibe uma nítida *cac* em $\approx 3,1$ mM.

Diferentemente da atividade do SDS em presença de PEO, a Figura 34B mostra que a sonda não reconhece o polímero PEO em solução uma vez que o perfil é idêntico àquele quando em presença de NaC somente. Enfatiza-se que a premissa da existência de uma *cac*, implica na existência de um processo de estabilização termodinâmica dos agregados quando surfactante e polímero estão em solução [60].

Portanto, a ausência de *cac* é característica de uma mistura de polímero e surfactante onde o processo de associação cooperativa é inexistente. Além disso, em concentrações mais elevadas de NaC, a razão I_1/I_3 atinge o valor de 0,8 consistente com o valor obtido por Zana e Guveli [15]. Nota-se que esta razão I_1/I_3 é significativamente mais baixa do que aquela para as micelas de SDS que ocorre em $I_1/I_3 \approx 1,2$. Este fato está de acordo com o que já foi publicado, isto é, em agregados primários de sais biliares, o microambiente químico sentido pelo pireno é muito mais apolar do que em micelas clássicas de surfactantes tal como para o SDS [15].

5.1.6. Condutividade Elétrica de Misturas de SDS e NaC na Ausência de Polímero

A Figura 35 mostra a variação da condutividade específica em função da concentração de misturas de NaC e SDS na ausência de polímero. Observa-se que, para o SDS (curva A), o perfil exhibe uma nítida *cmc* em 7,8 mM cujos coeficientes angulares das regiões lineares abaixo (S_1) e acima (S_3) da *cmc* são 67 e 26 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivamente.

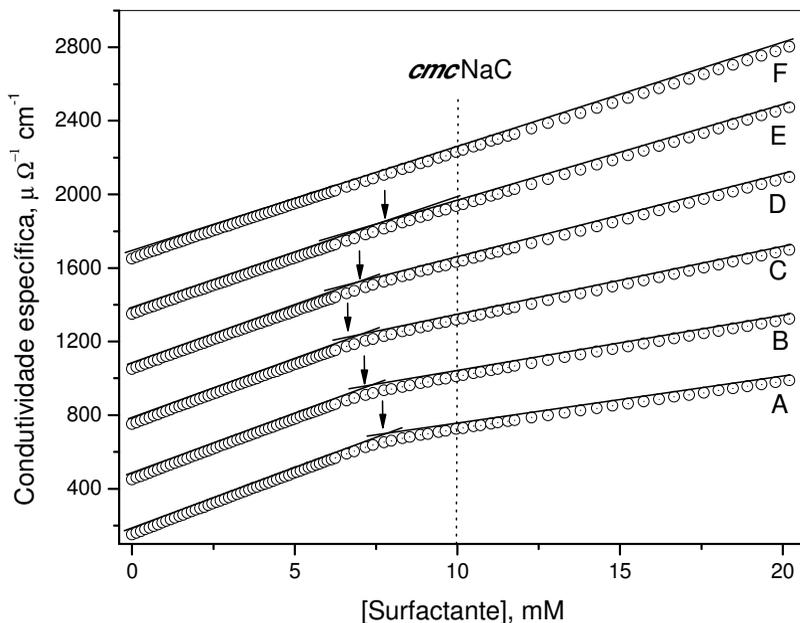


Figura 35. Perfis de condutividade específica (em escala relativa, exceto para a curva A) em função da [surf.] obtidos para diferentes frações molar de SDS: (A) 1,0; (B) 0,8; (C) 0,6; (D) 0,4; (E) 0,2 e (F) NaC puro. A linha pontilhada indica a cmc obtida para o NaC por tensão superficial.

Diferentemente das características já apresentadas para soluções contendo SDS, relembramos que o perfil de condutividade específica vs. [NaC] não é sensível na indicação da cmc (Fig. 35 curva F), enquanto que no gráfico de tensão superficial vs. [NaC] é definida por uma transição abrupta (veja Fig. 30). Estas diferenças e características estão relacionadas com os diferentes processos de micelização e estruturas dos surfactantes. Em nossa metodologia foram usadas estas discrepâncias como argumentos para explorar o efeito da adição de SDS nas soluções de NaC.

A análise dos resultados da Figura 35 mostra que, quando é adicionado SDS às soluções contendo NaC as curvas recuperam o estilo convencional, isto é, exibem descontinuidade tipicamente de cmc , que se torna mais evidente em misturas quando a fração de SDS é alta.

Da análise da Figura 35, destacam-se os seguintes pontos:

(i) Aumentando a fração molar de NaC, os valores de S_3 aumentam proporcionalmente tendendo para um coeficiente angular equivalente daquele do NaC.

(ii) A adição de NaC na mistura é seguida por uma pequena diminuição da *cmc* e torna a aumentar em frações molares altas de NaC.

(iii) Para todos os perfis da Figura 35, os valores de S_1 são apenas ligeiramente dependentes da composição da mistura. Uma conclusão preliminar é que os resultados são típicos de um sistema no qual os agregados micelares são mistos assim como já relatado em misturas de um surfactante não-iônico com colato de sódio [25, 110] e deoxicolato de sódio [111].

A Tabela 3 apresenta os valores de *cmc*, dos coeficientes angulares S_1 e S_3 e do grau de ionização (α_1). Observa-se que α_1 diminui com o aumento da fração molar de SDS indicando que o agregado misto de SDS-NaC tende a adquirir as características do SDS puro.

Tabela 3. Parâmetros micelares obtidos das curvas da Figura 35 para as misturas SDS-NaC na ausência de polímero. Os coeficientes angulares são obtidos das regiões lineares abaixo e acima da *cmc*. O grau de ionização (α_1) é dado pela razão S_3 / S_1 .

χ_{SDS}	<i>cmc</i> mM	$10^3 S_1$ $\Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$	$10^3 S_3$ $\Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$	α_1
1,0	7,8	67	26	0,38
0,9	7,5	67	28	0,41
0,8	7,2	66	30	0,46
0,7	7,0	65	33	0,51
0,6	7,0	65	37	0,58
0,5	6,9	64	41	0,65
0,4	6,9	63	46	0,73
0,3	7,2	62	50	0,80
0,2	7,4	60	53	0,88
0,1	7,9	60	55	0,92
0,0	10,0 ^a	59 ^b	56 ^c	0,94

^a Valor de *cmc* obtido por tensão superficial.

^b Coeficiente angular S_{11} e ^c S_{12} do perfil de condutividade específica vs. [NaC].

5.1.7. Tratamento Teórico dos Valores de *cmc* Obtidos nas Misturas de SDS e NaC

A variação da *cmc* para simular o comportamento das micelas mistas de SDS-NaC, foi aqui tratada aplicando as teorias da solução ideal e da aproximação regular da solução.

Primeiramente aplicou-se a teoria da solução ideal para o sistema SDS-NaC, determinando-se a *cmc* ideal a partir da Equação (1) e a composição das micelas mistas, ou seja, a fração molar de cada surfactante na micela através da Equação (2). Verificou-se que este tratamento não se adequou a esse sistema. Então foi usada a teoria da aproximação regular da solução e determinou-se a composição das micelas mistas através da Equação (3). Em seguida, determinou-se o valor do parâmetro empírico de interação β com a Equação (4) para cada fração molar da mistura SDS-NaC para assim determinar o seu valor médio. Calculou-se, em seguida, os coeficientes de atividade f para o SDS e o NaC conforme Equações (5) e (6), respectivamente. Assim, com os valores dos coeficientes de atividade estimados, determinou-se os valores de *cmc* através da Equação (7) para o sistema SDS-NaC segundo a teoria da aproximação regular da solução. Os resultados obtidos através do tratamento teórico estão listados na Tabela 4.

Tabela 4. Parâmetros obtidos através das teorias da solução ideal e solução regular para diferentes frações molares da mistura SDS-NaC.

χ_{SDS}	<i>cmc</i> Experimental <i>mM</i>	<i>cmc</i> Ideal <i>mM</i>	x_{SDS} <i>Micela Ideal</i>	x_{SDS} <i>Micela Regular</i>	β	f_{SDS}	f_{NaC}	<i>cmc</i> Regular <i>mM</i>
0,0	10,0	10,0	0,000	0,000	--	0,363	1,000	10,0
0,1	7,9	9,7	0,124	0,231	-1,39	0,549	0,947	8,45
0,2	7,4	9,5	0,244	0,327	-1,20	0,632	0,897	7,71
0,3	7,2	9,2	0,354	0,401	-1,03	0,695	0,849	7,26
0,4	6,9	9,0	0,462	0,475	-1,07	0,756	0,795	6,98
0,5	6,9	8,8	0,564	0,542	-0,97	0,808	0,742	6,82
0,6	7,0	8,6	0,662	0,614	-0,88	0,860	0,682	6,75
0,7	7,0	8,4	0,754	0,687	-0,91	0,905	0,619	6,78
0,8	7,2	8,2	0,841	0,770	-0,79	0,948	0,548	6,91
0,9	7,5	8,0	0,923	0,877	-0,88	0,985	0,458	7,19
1,0	7,8	7,8	1,000	1,000	--	1,000	0,363	7,80
					$\beta_{Médio}$ - 1,01			

Como pode ser visto na Tabela 4, o valor médio obtido para o parâmetro empírico de interação foi negativo ($\beta_{Médio} = - 1,01$). Este resultado indica um desvio negativo da idealidade, pois, segundo a teoria da solução ideal, β deveria ser igual a zero. Isso pode ser observado claramente na Figura 36, onde os valores de cmc obtidos experimentalmente são sempre menores que os previstos pela teoria da solução ideal. Existe uma contribuição energética favorável no sistema para a micelização das misturas de SDS-NaC. Quanto mais negativo for o valor de β , mais favorável é o processo de micelização.

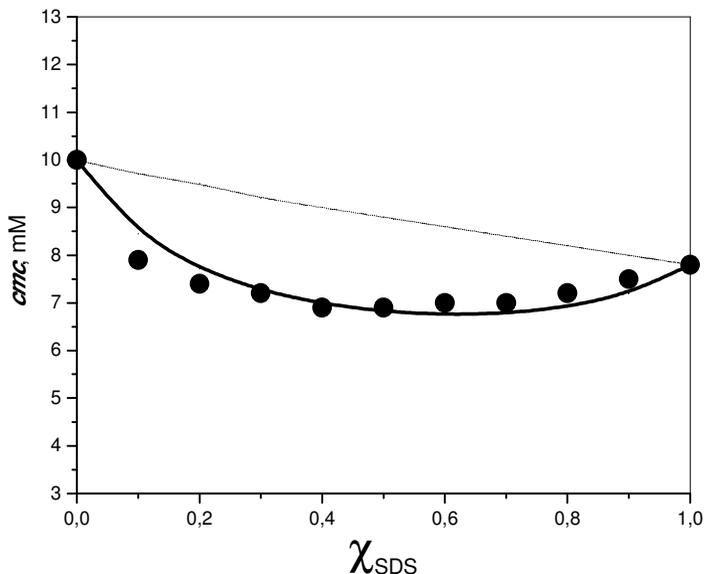


Figura 36. Variação da cmc experimental (●), segundo a teoria da solução ideal (linha pontilhada) e segundo a teoria da solução regular (linha contínua), em função da fração molar de SDS em misturas com NaC.

A Figura 37 mostra, segundo a teoria da solução ideal (linha pontilhada), Equação (2), e segundo a teoria da aproximação regular da solução (linha contínua), Equação (3), a variação da composição das micelas mistas para diferentes misturas de SDS-NaC, em função da fração molar total de surfactante na solução. Estes valores estão listados na Tabela 4. Observa-se na Figura 37 que, conforme a teoria da solução ideal, a variação da composição da micela seria praticamente igual à variação da composição total da solução e isso se deve aos valores

semelhantes de *cmc* obtidos para o SDS e o NaC (7,8 mM e 10,0 mM respectivamente).

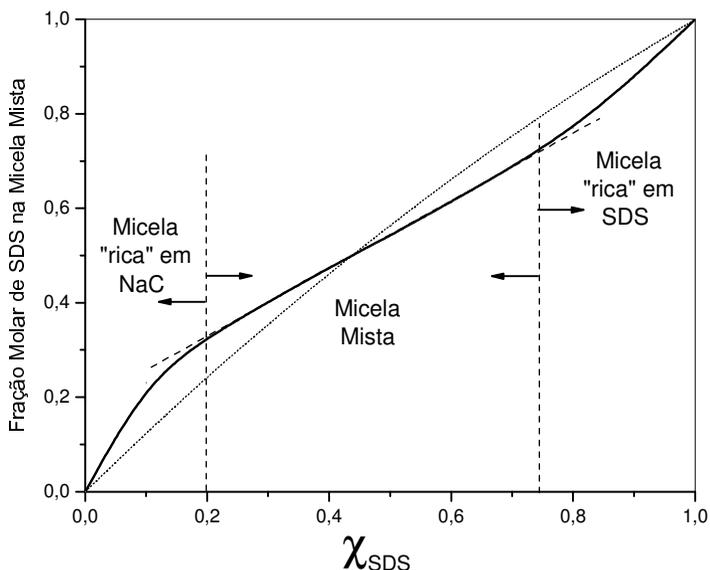


Figura 37. Variação da composição monomérica das micelas mistas segundo a teoria da solução ideal (linha pontilhada) e segundo a teoria da solução regular (linha contínua) em função da fração molar total de surfactante na solução.

A composição das micelas é igual de acordo com as duas teorias para a fração molar total de SDS na solução igual a 0,44 (Fig. 37). No entanto, de acordo com a teoria da solução regular, que neste sistema foi aplicada com sucesso, observa-se que a quantidade de monômeros de SDS na micela mista para $\chi_{\text{SDS}} < 0,44$ é superior do que prevê a teoria da solução ideal. Já para $\chi_{\text{SDS}} > 0,44$ a quantidade de monômeros de SDS na micela mista é inferior daquela prevista pela teoria da solução ideal.

Ainda, conforme a teoria da aproximação regular da solução, na Figura 37 destacam-se três regiões distintas:

(i) Primeiro, para frações molares totais de SDS menores que 0,2, observa-se uma mudança rápida no perfil da composição das micelas, indicando a formação de micelas ricas em NaC.

(ii) Segundo, em frações molares de SDS entre 0,2 e 0,75, a composição varia gradativamente, em concordância com um sistema de formação de micelas mistas.

(iii) Por fim, em frações molares de SDS superior a 0,75, observa-se que micelas típicas ricas em SDS estão sendo formadas.

5.1.8. Número de Agregação das Micelas Mistas de SDS-NaC

O número de agregação é um importante parâmetro na caracterização morfológica de agregados micelares. A determinação do número de monômeros por agregado micelar presente em solução, estaria aqui apresentada como uma possibilidade adicional para monitorar o tamanho das micelas mistas e, então, relacioná-las com o tipo de agregado presente quando se varia a fração molar da mistura SDS-NaC. Ele indica o número de monômeros de surfactante por unidade micelar.

Neste trabalho, para se determinar o número de agregação micelar N_{agg} , foi utilizado o método das mudanças de intensidade de fluorescência da sonda luminescente pireno, seguindo a supressão da fluorescência por adição de cloreto de hexadecil piridina (HDPyCl). Este é um método usual na literatura científica [78, 83, 84]. A escolha do método foi feita com base nas vantagens de que (i) a sonda, por ser hidrofóbica, tende a se localizar no interior das micelas e (ii) o supressor de fluorescência HDPyCl é um surfactante catiônico e tende a se localizar na superfície aniônica da micela através de atração eletrostática. Isso faz com que a intensidade de fluorescência da sonda pireno diminua gradativamente com a adição do supressor.

A Figura 38 mostra o perfil das curvas de $\ln(I_0/I)$ versus [HDPyCl]. As intensidades de fluorescência na ausência (I_0) e em presença (I) de supressor foram obtidas em 372,8 nm. Na Figura 38 observa-se a dependência da intensidade de fluorescência com a concentração de supressor em diferentes frações molares da mistura SDS-NaC. Observa-se que com o aumento da fração molar de NaC, a intensidade de supressão de fluorescência é aumentada. O supressor por ser um surfactante catiônico liga-se de forma mais acentuada nas micelas aniônicas de NaC. Isso pode ser explicado devido ao fato de que as micelas de NaC são mais ionizadas ($\alpha \approx 0,94$) do que as micelas de SDS ($\alpha \approx 0,38$) como visto anteriormente na Tabela 3.

Através do coeficiente angular obtido do perfil da Figura 38 para cada fração molar da mistura SDS-NaC e com o uso da Equação (10), determinou-se o número de agregação para micelas de SDS, NaC e

também micelas mistas formadas por misturas de diferentes frações molares destes surfactantes, para soluções contendo 50,0 mM de surfactante. Os valores obtidos para N_{agg} encontram-se na Tabela 5.

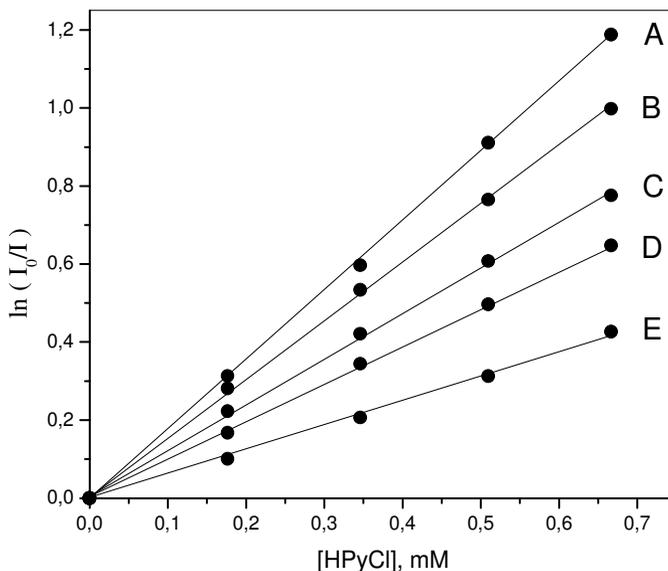


Figura 38. Razão entre a intensidade de fluorescência em 372,8 nm na ausência (I_0) e em presença (I) de supressor em função da concentração do supressor em soluções contendo 50 mM de surfactante nas seguintes frações molares de SDS: (A) 1,0; (B) 0,8; (C) 0,5; (D) 0,2; (E) NaC puro.

Tabela 5. Número de agregação (N_{agg}) para diferentes frações molares da mistura SDS-NaC em soluções contendo 50 mM de surfactante.

χ_{SDS}	<i>cmc</i> mM	Coefficiente Angular mM^{-1}	N_{agg}
1,0	7,8	1,78	75
0,9	7,5	1,63	69
0,8	7,2	1,49	64
0,7	7,0	1,36	58
0,5	6,9	1,16	50
0,3	7,2	1,05	45
0,2	7,4	0,97	41
0,1	7,9	0,85	36
0,0	10,0	0,64	26

Sabe-se que micelas de SDS regulares e esféricas, $N_{agg} = 60$, só existem em água pura e nas proximidades da *cmc* ($\approx 8,0$ mM) [112]. Com o aumento da concentração de SDS, aumenta a força iônica na fase aquosa por causa dos incrementos de contra-íons Na^+ dissociados. Este fato suprime o potencial de superfície, estabiliza as micelas e o resultado deste efeito é o crescimento dos agregados [112]. Isto pode ser observado na Tabela 5 onde a concentração de surfactante foi fixada em 50 mM e para a $\chi_{\text{SDS}} = 1,0$, $N_{agg} = 75$ monômeros, valor superior àquele encontrado nas proximidades da *cmc*.

Através da Figura 39 pode-se observar que o número de agregação das micelas varia de acordo com a fração molar de surfactante na mistura. Observa-se um aumento de N_{agg} quando se aumenta a fração molar de SDS na mistura.

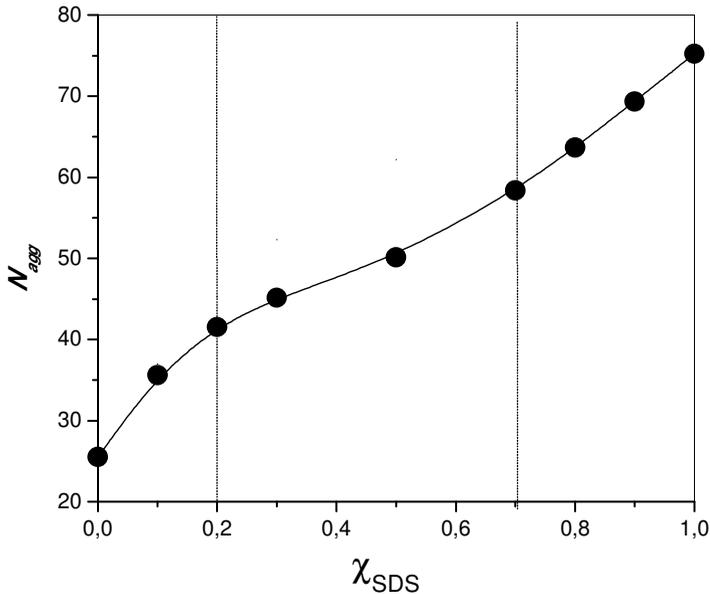


Figura 39. Números de agregação para micelas formadas por diferentes misturas de SDS-NaC em função da fração molar de SDS.

Três regiões distintas são observadas na Figura 39.

(i) Na primeira região, para $\chi_{\text{SDS}} > 0,7$ observa-se que as micelas mistas possuem número de agregação típico de uma micela de SDS. Os valores de N_{agg} encontrados para $\chi_{\text{SDS}} = 0,80$ e $0,90$ foram $N_{agg} = 64$ e

69 monômeros respectivamente. As micelas puras de SDS são formadas por 75 monômeros, resultado similar ao encontrado por H. P. M. de Oliveira [113] e B. Schweitzer [112].

(ii) Em frações molares intermediárias da mistura SDS-NaC ($0,20 < \chi_{\text{SDS}} < 0,70$) as micelas possuem número de agregação intermediário às micelas contendo os surfactantes puros. Para $\chi_{\text{SDS}} = 0,3$ e $0,5$ os valores encontrados foram $N_{\text{agg}} = 45$ e 50 monômeros respectivamente.

(iii) Por fim, em frações molares de NaC menores que $0,2$, as micelas mistas possuem número de agregação típico de uma micela de NaC. Para a $\chi_{\text{SDS}} = 0,10$ o valor encontrado foi de $N_{\text{agg}} = 36$ monômeros enquanto que para as micelas formadas por NaC puro, $N_{\text{agg}} = 26$ monômeros, valor semelhante ao determinado por H. Sugioka [114].

Estas variações no número de agregação das diferentes micelas mistas devem-se às diferenças estruturais tanto na parte hidrofóbica como na porção hidrofílica dos dois monômeros (SDS e NaC). À medida que a solução fica mais rica em monômero de SDS, as micelas aumentam o número de agregação.

5.1.9. Condutividade Elétrica de Misturas de SDS e NaC em Presença de PEO

O efeito de adição de PEO em misturas de SDS-NaC depende das frações molares dos surfactantes. A Figura 40 mostra o perfil das curvas de condutividade específica em função das concentrações da mistura SDS-NaC em presença de $0,44\%$ de PEO.

A Figura 40 mostra que as características típicas dos perfis de condutividade para a formação de complexos polímero-surfactante (veja Fig. 31 e comentários) estão exclusivamente limitadas para altas frações molares de SDS. Observe que em fração molar de SDS $\approx 0,7$, o perfil não é claro na indicação do segundo ponto de descontinuidade. Além disso, para frações molares de SDS menores do que $\approx 0,7$, os perfis na ausência (Fig. 35) e em presença (Fig. 40) de PEO exibem as mesmas tendências e características. Este fato sugere que, mesmo em presença de PEO, em frações molares de SDS menores do que $0,7$, não deva ocorrer formação de complexos, mas somente de micelas mistas. Os parâmetros *cac*, *psp*, coeficientes angulares e grau de ionização obtidos das curvas da Figura 40, estão listados na Tabela 6 e serão mais bem discutidos abaixo.

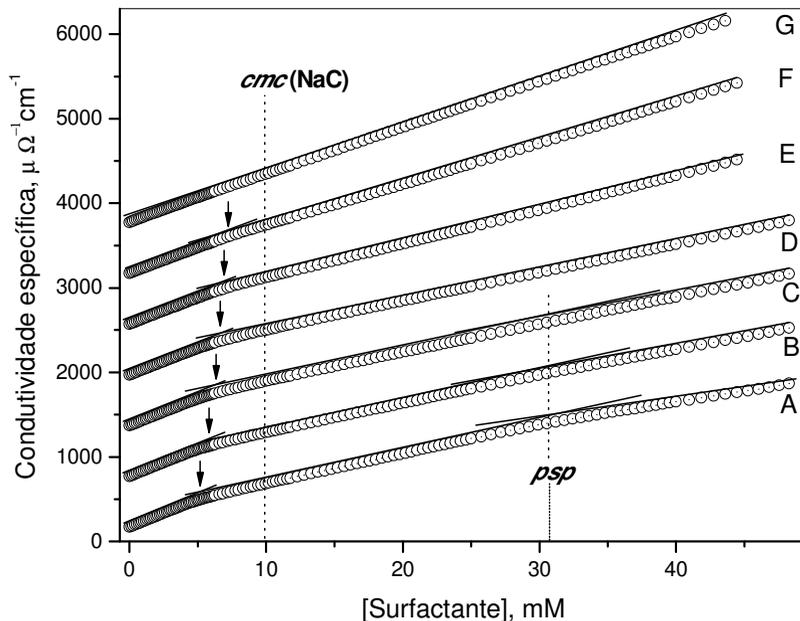


Figura 40. Perfis de condutividade específica (em escala relativa, exceto para a curva (A) em presença de 0,44 % de PEO em função da [surf.] obtidos para diferentes frações molares de SDS: (A) 1,0; (B) 0,9; (C) 0,8; (D) 0,7; (E) 0,5; (F) 0,3 e (G) NaC puro. As setas indicam a cac e as linhas pontilhadas indicam a cmc obtida para o NaC por tensão superficial (Fig. 30) e o ponto de saturação do polímero, psp .

Comparando os valores de α (Tabelas 3 e 6), observa-se que estes diminuem com o aumento da fração molar de SDS, indicando que o agregado misto do complexo, agora formado por PEO-SDS-NaC, tende a adquirir as características do agregado PEO-SDS

Tabela 6. Valores de *cac*, *psp* e coeficientes angulares da região linear abaixo da *cac* (S_1), entre a *cac* e o *psp* (S_2) e acima do *psp* (S_3) obtido dos perfis da Figura 40 para misturas SDS-NaC em presença de 0,44 % de PEO. α_1 e α_2 são determinados a partir das razões S_3/S_1 e S_2/S_1 , respectivamente.

χ_{SDS}	<i>cac</i>	<i>psp</i>	$10^3 S_1$	$10^3 S_2$	$10^3 S_3$	α_1	α_2
	mM	mM	$\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$				
1,0	5,1	31,2	66	35	25	0,38	0,53
0,9	5,7	31,2	65	34	29	0,45	0,53
0,8	6,3	31,2	64	33	32	0,49	0,52
0,7	6,6		64	34	34	0,53	0,53
0,6	6,7		64		36	0,57	
0,5	6,9		62		40	0,64	
0,4	7,0		61		44	0,73	
0,3	7,0		60		49	0,80	
0,2	7,5		60		52	0,87	
0,1	7,8		59		54	0,91	
0,0	10,0 _a		59 ^b		55 ^c	0,93	

^a Valor de *cmc* obtido por tensão superficial.

^b Coeficiente angular S_{11} e ^c S_{12} do perfil de condutividade específica vs. [NaC].

Apesar das várias aproximações, os valores dos coeficientes angulares e as razões S_2/S_1 e S_3/S_1 listados na Tabela 3 e Tabela 6 podem ser qualitativamente racionalizados em termos de seus valores relativos como segue:

(i) Comparando os valores de S_1 na ausência e em presença de PEO, pode-se observar que estes são independentes do polímero, mas diminuem ligeiramente com o aumento da fração molar de NaC (veja Fig. 41). Esta mudança pode ser racionalizada em termos da condutividade molar a diluição infinita dos ânions DS^- e C^- e contra-íons Na^+ . De fato, o valor informado para o ânion dodecil sulfato ($\Lambda_{DS^-}^\infty = 21,59 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) [104] é maior que a do ânion colato ($\Lambda_{C^-}^\infty = 14,2 \pm 0,2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) [23]. Além disso, este valor concorda com nossos resultados onde foram determinados em água valores de $\Lambda_{C^-}^\infty = 13,9 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ e $\Lambda_{C^-}^\infty = 13,1 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ na ausência e em presença de 0,09 % de PEO, respectivamente.

(ii) O grau de ionização (α_1) das micelas mistas de SDS-NaC (Tabela 3) aumenta de 0,38 para micelas de SDS até aproximadamente 1,0 para micelas de NaC. O resultado mais significativo é que estes valores dependem da fração molar de NaC e não da concentração de PEO. De fato, comparando os valores de α_1 obtidos em presença de PEO (Tabela 6) percebe-se que são numericamente idênticos àqueles obtidos na ausência do polímero.

A Figura 41 resume o efeito da fração molar do SDS nos coeficientes angulares S_1 , S_2 e S_3 para misturas de SDS-NaC e PEO-SDS-NaC.

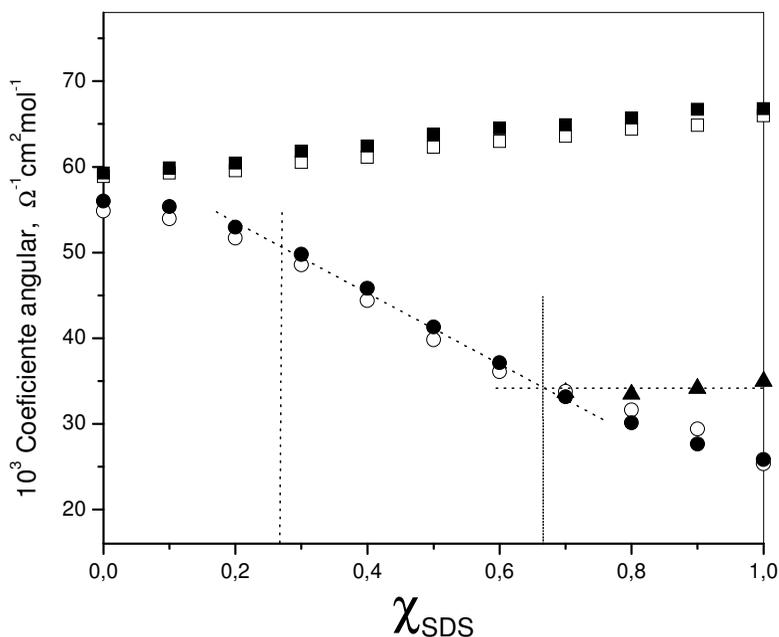


Figura 41. Variação dos coeficientes angulares das regiões abaixo da *cac* ou *cmc* (S_1), entre a *cac* e *psp* (S_2) e acima da *cmc* ou *psp* (S_3) em função da χ_{SDS} na ausência e em presença de 0,44 % de PEO. (□ - S_1 0,44 % PEO), (▲ - S_2 0,44 % PEO), (○ - S_3 0,44 % PEO), (■ - S_1 sem PEO), (● - S_3 sem PEO).

As observações (i) e (ii) descritas anteriormente podem ser vistas claramente. Porém, o ponto principal enfatizado aqui é a convergência das linhas S_2 e S_3 quando $\chi_{SDS} \approx 0,7$, representando o limite onde os perfis de condutividade ainda indicam um processo de associação polímero-surfactante.

5.1.10. Comparação entre Valores de *cmc* e *cac* dos Sistemas SDS-NaC e PEO-SDS-NaC

O segundo argumento que apóia as considerações descritas acima, são os parâmetros *cmc* e *cac* nas misturas de SDS-NaC e PEO-SDS-NaC respectivamente, obtidos das Tabelas 3 e 6 e graficados na Figura 42.

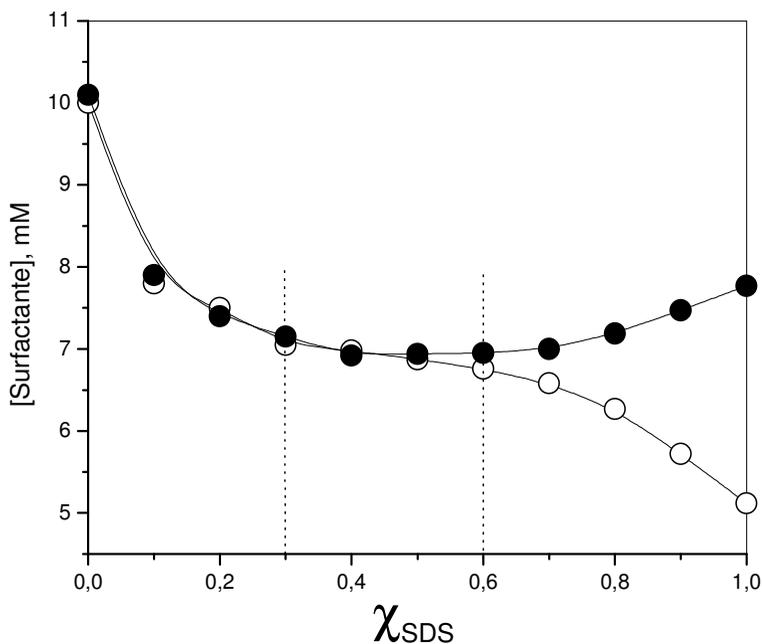


Figura 42. Variação do ponto de inflexão na ausência (●) e em presença (○) de 0,44 % de PEO em função da fração molar de SDS para as misturas de SDS-NaC obtidos por condutividade elétrica, exceto para o NaC puro, obtido por tensão superficial.

Na ausência de PEO, o perfil de *cmc versus* χ_{SDS} apresenta um comportamento típico de uma mistura não-ideal como visto anteriormente. O comportamento da *cmc* em alta fração molar de SDS até $\approx 0,6$, sugere um sistema no qual micelas típicas de SDS são estabilizadas pela adição de pequenas frações de NaC. A curva tende a um mínimo entre 0,7 a 0,4 de fração molar de SDS e, em seguida, a *cmc*

umenta indicando um processo de micelização onde formam-se micelas mistas ricas em NaC.

Para a *cac*, no entanto, em baixas frações molares de NaC, ocorre um efeito contrário daquele observado para a *cmc*. Uma explicação razoável deste efeito, é a que a adição de uma pequena quantidade de NaC desestabiliza os complexos mistos de PEO-SDS-NaC. Este efeito pode ser descrito como segue: a ocorrência de uma *cac* em misturas de polímero e surfactante pressupõe a existência de uma força motriz semelhante àquela de um processo de micelização normal, fortemente cooperativa. A extensão pela qual a *cac* é mais baixa do que a *cmc*, depende da magnitude da interação do surfactante e do polímero. Além disso, de acordo com o modelo de separação de fase para formação de micelas [115], a energia livre por mol de surfactante para o equilíbrio de micelas livres e complexos polímero-surfactante, pode ser expressa em termos da Equação (24) que representa a força da interação entre surfactante e polímero. Este argumento foi recentemente usado por Zana e colaboradores [105] para explicar o efeito da hidrofobicidade do contra-íon no processo de interação entre PEO e surfactantes com o ânion dodecil sulfato.

$$\Delta G^{\circ} = RT \ln(cac/cmc) \quad (24)$$

Baseando-se na descrição micelar descrita pela Equação (24), pode-se afirmar que a fração molar de SDS-NaC na qual a *cac* tende ser igual a *cmc*, representa o limite para a existência de micelas mistas de SDS-NaC associadas ao polímero e, neste caso, ΔG° tende a zero.

5.1.11. Fluorescência do Pireno para o Sistema PEO-SDS-NaC

A Figura 43 mostra os perfis de I_1/I_3 versus [surfactante] em presença de 0,44 % de PEO para SDS, NaC e para uma mistura de fração molar 0,5 dos surfactantes.

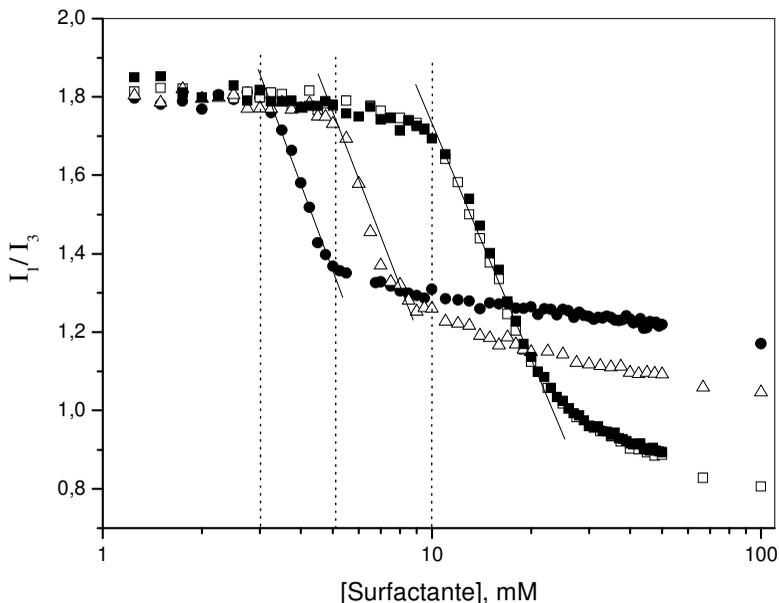


Figura 43. Dependência da razão I_1/I_3 da banda de emissão do pireno com a concentração de surfactante em presença de 0,44 % de PEO nas seguintes condições: (●) SDS; (□) NaC; (△) fração molar 0,5 da mistura SDS-NaC; e (■) NaC na ausência de PEO. As linhas pontilhadas indicam a *cmc* para o NaC e a *cac* para os sistemas SDS-PEO e SDS-NaC-PEO.

Observa-se, inicialmente, que o perfil obtido para a mistura PEO-SDS é idêntico ao descrito por Turro e colaboradores [80]. Na verdade, a *cac*, indicada ao final do primeiro platô (linha pontilhada na Fig. 43), ocorre em 3,1 mM de SDS, enquanto os autores determinaram em 3,0 mM. Estes valores são ligeiramente menores que aqueles obtidos por condutividade elétrica (Tabela 6 e Fig. 40). Por outro lado, a *cmc* do NaC ocorre em ≈ 10 mM valor idêntico ao medido por tensão superficial. Para a fração molar 0,5 de surfactante, a *cac* ocorre em uma concentração de surfactante intermediária em $\approx 5,0$ mM.

Analisando os perfis da Figura 43, pode-se afirmar que a sonda sente uma forte variação de polaridade que depende do surfactante e fração molar. Por outro lado, em concordância com os resultados de condutividade elétrica (Fig. 40), o deslocamento observado nos perfis para concentrações mais baixas de surfactante e, por conseqüência, a existência de *cac*, é também aqui uma indicação da formação de complexos mistos de PEO-SDS-NaC. Os perfis mostram que o pireno

sente fortes variações de polaridade. Assim, em baixas concentrações de NaC e SDS, independente da presença de PEO, as razões I_1/I_3 são idênticas (1,80 - 1,83), sugerindo que a maioria do pireno está disperso na fase aquosa [80, 109]. Em altas [NaC], I_1/I_3 tende para valores $\approx 0,80$ consistentes com aqueles determinados por Ueno e colaboradores [25]. Estes baixos valores da razão I_1/I_3 , são parecidos com aqueles obtidos em solventes derivados de hidrocarbonetos, e levaram aos autores concluírem que a molécula de pireno localiza-se “*prensada*” entre as faces apolares de duas moléculas de colato de sódio. Este fato implica que a solubilização da sonda ocorre em uma região apolar das micelas de NaC [15, 25].

Diferente do microambiente sentido pela sonda em micelas de NaC, para 100 mM de SDS, I_1/I_3 é $\approx 1,20$, típico valor que ocorre em micelas de surfactantes clássicos [116], como também é idêntico para misturas de PEO e SDS em 100 mM de SDS [80]. Enfatizamos que esta grande diferença em polaridade, de 0,80 a 1,20, pode ser aplicada como uma ferramenta adicional para acompanhar mudanças na composição das misturas de SDS-NaC. Tal metodologia foi aplicada por Ueno e colaboradores [25] para misturas de colato de sódio e surfactante não-iônico.

A Figura 44 mostra a variação da razão I_1/I_3 na ausência e em presença de 0,44 % de PEO para misturas contendo 100 mM (Fig. 44A) e 20 mM (Fig. 44B) de SDS-NaC.

A concentração de surfactante mais alta (Fig. 44A) foi escolhida para simular as condições na qual $I_1/I_3 = 0,80$ para NaC, foi o valor determinado por Ueno e colaboradores [25]. Nota-se, no entanto, que esta concentração é bastante superior à concentração de saturação do polímero predita ($psp = 31,2$ mM, Tabela 6), sendo que nestas condições, em solução o pireno está distribuído entre complexos de PEO-surfactante e micelas mistas regulares. Em contraste, em 20 mM de surfactante (Fig. 44B), espera-se que existam em solução somente complexos. Observa-se que nestas condições as moléculas de polímero ainda não estão saturadas de moléculas dos surfactantes e, variação da razão I_1/I_3 deveria ser resultado da solubilização do pireno nos complexos somente.

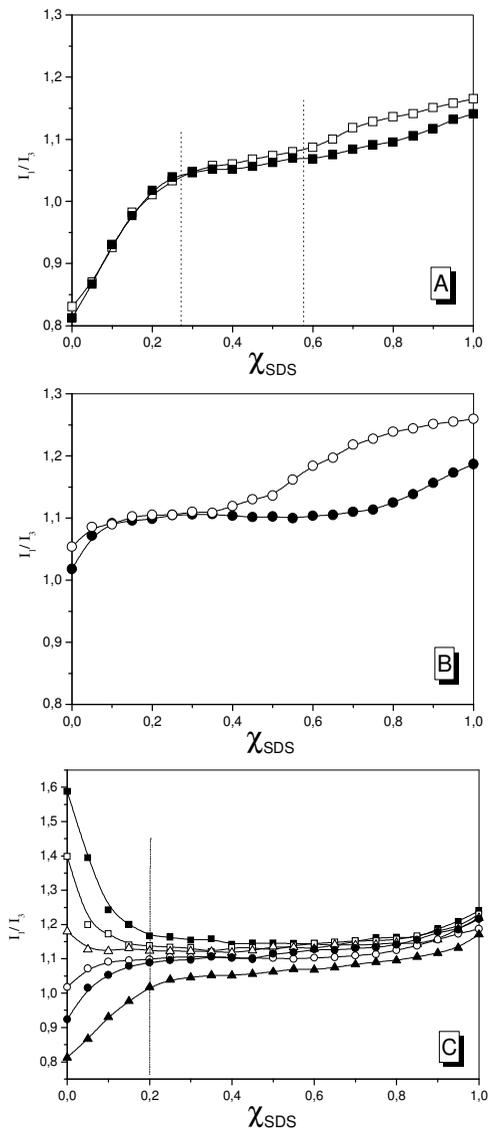


Figura 44. Perfis da razão I_1/I_3 dos espectros de fluorescência do pireno em função da fração molar de SDS nas misturas SDS-NaC. (A) [surf.] = 100 mM, na ausência (■) e em presença (□) de 0,44 % de PEO. (B) [surf.] = 20 mM, na ausência (●) e em presença (○) de 0,44 % de PEO. (C) Na ausência de PEO, [surf.] = (■) 10 mM, (□) 12,5 mM, (Δ) 15 mM, (○) 20 mM, (●) 25 mM e (▲) 100 mM.

Como nos perfis das Figuras 36, 37, 39, 41 e 42, os da Figura 44 exibem também três regiões distintas:

(i) Em altas frações molares de SDS, a razão I_1/I_3 é consistente com a solubilização de monômeros de NaC nos agregados micelares de SDS. Na $\chi_{\text{SDS}} = 1$, o valor da razão I_1/I_3 fica em torno de 1,18 consistente com os valores encontrados para micelas de SDS [116]. No entanto, a sonda é sensível à presença de PEO e isso é consistente com a existência dos complexos mistos de SDS-NaC-PEO. Este comportamento é mais pronunciado para 20 mM de surfactante (Fig. 44B). Os valores mais altos da razão I_1/I_3 obtidos em presença de PEO podem ser explicados com base nos sítios de solubilização da sonda. Em presença de micelas de SDS, tem sido sugerido que hidrocarbonetos aromáticos como o pireno localizam-se preferencialmente na interface hidratada, comumente denominada de Camada de Stern [117]. Desde que os complexos polímero-surfactante são normalmente agregados menores do que micelas normais [118], as razões I_1/I_3 mais altas sugerem que o pireno esteja mais exposto à água do que em micelas regulares.

(ii) Na segunda região (região central), a taxa de variação de I_1/I_3 é pequena. Este comportamento é consistente com a região de mínimo e constante do perfil de cmc vs. χ_{SDS} observado na Figura 42. De acordo com a previsão sobre a composição monomérica das micelas (veja Fig. 37), e os números de agregação obtidos na Figura 39, a variação da razão I_1/I_3 é consistente com a formação de micelas mistas dirigidas pelo SDS, embora sejam cada vez mais ricas em monômeros de NaC a medida que a fração deste surfactante aumenta em solução.

(iii) Finalmente, na terceira região, quando $\chi_{\text{SDS}} < 0,2$ encontra-se os resultados mais interessantes onde diferentes perfis são visualizados, pois a razão I_1/I_3 é sensível à concentração total de surfactante. De fato, a razão I_1/I_3 aumenta para baixas concentrações de surfactante (10, 12,5 e 15 mM), enquanto que diminui para 20, 25 e 100 mM de surfactante (ver Fig. 44C). Esse comportamento oposto está relacionado com a polidispersibilidade da solução contendo agregados micelares típicos de NaC, ou seja, micelas primárias e secundárias. Portanto, espera-se que os agregados de colato de sódio tenha vários sítios de ligação com propriedades diferentes. A mudança brusca nos valores da razão I_1/I_3 que ocorre entre 15 e 25 mM de surfactante está de acordo com as conclusões de Bohne e colaboradores [26, 27] que sugeriram a existência de somente agregados primários de NaC em concentrações inferiores a 20 mM deste surfactante. Acima desta concentração, os agregados secundários também são formados [26, 27]. Nota-se também

nesta região, que a sonda não sente nenhuma diferença de polaridade com a adição do polímero (Fig. 44 A e B). Este fato seguramente sugere que, nesta terceira região, a sonda está sentindo microambientes típicos de micelas de NaC. A mesma explicação foi atribuída à variação de *cac* e *cmc* na Figura 42, com a particularidade que a *cac* não foi observada.

5.1.12. Modelo Micelar para o Sistema PEO-SDS-NaC

A Figura 45 ilustra um esquema das várias fases do sistema PEO-SDS-NaC derivado dos resultados de condutivimetria, tensiometria e fluorimetria.

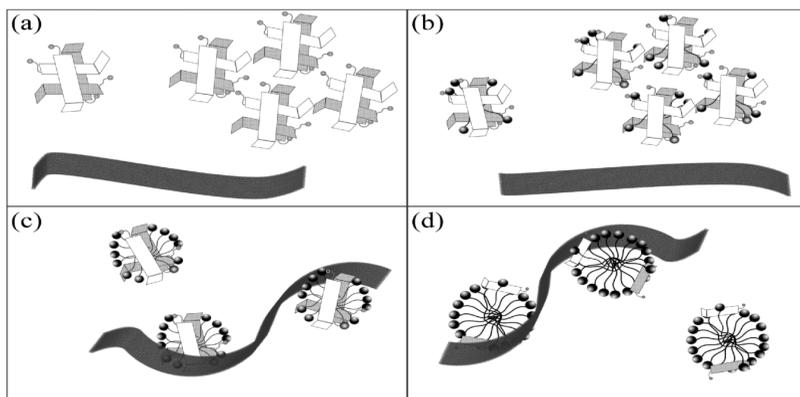


Figura 45. Modelo para misturas de PEO-SDS-NaC para diferentes χ_{SDS} . (a) Fração de NaC muito alta: não ocorre agregação com o polímero; micelas primárias e secundárias ricas em NaC são formadas, dependendo da concentração total de surfactante; (b) em baixas χ_{SDS} , onde micelas mistas de SDS-NaC são formadas; não ocorre agregação com o polímero; (c) em $\chi_{\text{SDS}} \approx 0,8$, inicia-se o processo de agregação polímero-surfactante; (d) micelas muito ricas em SDS associam-se com PEO. Em (c) e (d), a formação de micelas livres pode ocorrer se a concentração total de surfactante exceder o *psp*.

A interpretação pode ser assim resumida:

(i) Em baixas frações molares de NaC, ou seja, $\chi_{\text{SDS}} > 0,7$, predomina o complexo PEO-surfactante rico em monômeros de SDS. As forças que orientam a existência da ligação cooperativa do surfactante ao PEO são apoiadas pela existência de um agregado misto tipicamente de SDS. Para $\chi_{\text{SDS}} > 0,7$ o processo cooperativo é descrito

pelos perfis das curvas de condutividade elétrica mostrada na Figura 40. Nesta mesma região, os perfis de I_1/I_3 da Figura 44 indicam que o pireno é solubilizado em um agregado de maneira diferente daquela quando o polímero está ausente. Este fato é demonstrado claramente pelos resultados da Figura 44B, pois, de acordo com as condições experimentais, presume-se que estão desenvolvendo-se os complexos mistos de PEO-SDS-NaC. Além disso, os complexos são mistos de SDS e NaC, mas são desestabilizados por incrementos sucessivos de NaC comprovados pelo aumento progressivo da *cac* (veja Fig. 42).

(ii) Na segunda região definida por $0,3 < \chi_{\text{SDS}} < 0,7$, sugere-se o desenvolvimento de micelas tipicamente mistas definido por valores constantes de *cmc* (Fig. 42). Desde então, na ausência e em presença de PEO, os perfis de condutividade elétrica são idênticos (Figs. 35 e 40). Este fato exclui a possibilidade da existência do complexo e é reforçado pelos valores semelhantes de coeficientes angulares obtidos dos perfis de condutividade mostrados na Figura 41. Nesta fase da discussão, pode-se especular que os incrementos de surfactante contribuem somente para o aumento da concentração de micelas mistas. Deve-se recordar que os valores constantes de *cmc* das misturas implicam na existência de agregados com estruturas micelares semelhantes. Além disso, as razões I_1/I_3 na ausência e em presença de PEO (Fig. 44 A e B) tendem a serem idênticas, confirmando a explicação acima e indicando que o pireno é solubilizado em sítios idênticos de polaridade. Baseado na variação de I_1/I_3 de 1,07 a 1,03 observados na Figura 44A, estes valores são consistentes com sítios típicos de micelas mistas que armazenam cargas na interface [25]. Naturalmente, observa-se que as transições entre as regiões não são abruptas.

(iii) Na terceira região, em altas frações molares de NaC, ou seja, $\chi_{\text{SDS}} < 0,3$, o modelo é consistente com aquele já descrito por Ueno e colaboradores [25] para misturas de NaC e surfactante não-iônico. Aqui também, no sistema binário SDS-NaC e ternário PEO-SDS-NaC, os agregados de NaC são descritos por uma geometria que contém a estrutura rígida do anel esteroidal com os grupos hidroxilas voltados à fase aquosa e as moléculas de pireno e os grupos alquilas do SDS incorporados dentro das micelas primárias típicas de NaC. Em presença de polímero, nesta região e também na região intermediária, o polímero em solução é descrito como estando livre dos agregados micelares.

5.2. Sistemas com PEI

A interação polímero-surfactante nos processos de associação entre polieletrólitos e surfactantes de carga oposta começa frequentemente em concentrações muito menor do que a *cmc* do surfactante na ausência do polieletrólito devido à atração eletrostática existente entre as espécies em solução. Os objetivos desta etapa são determinar os parâmetros de micelização e a morfologia dos complexos supramoleculares formados em solução para o sistema constituído pelas misturas de SDS e NaC em presença do polieletrólito poli(etilenoimina) (PEI).

5.2.1. Condutividade Elétrica e pH para os Sistemas PEI-SDS, PEI-NaC e PEI-SDS-NaC

A variação da condutividade específica e do pH durante a titulação de uma solução aquosa contendo 0,2% de PEI quando se adiciona os surfactantes SDS e NaC são mostradas nas Figuras 46A e 47A, respectivamente. As Figuras 46B e 47B mostram os perfis de condutividade específica e pH no início de cada titulação, em baixas concentrações de surfactante.

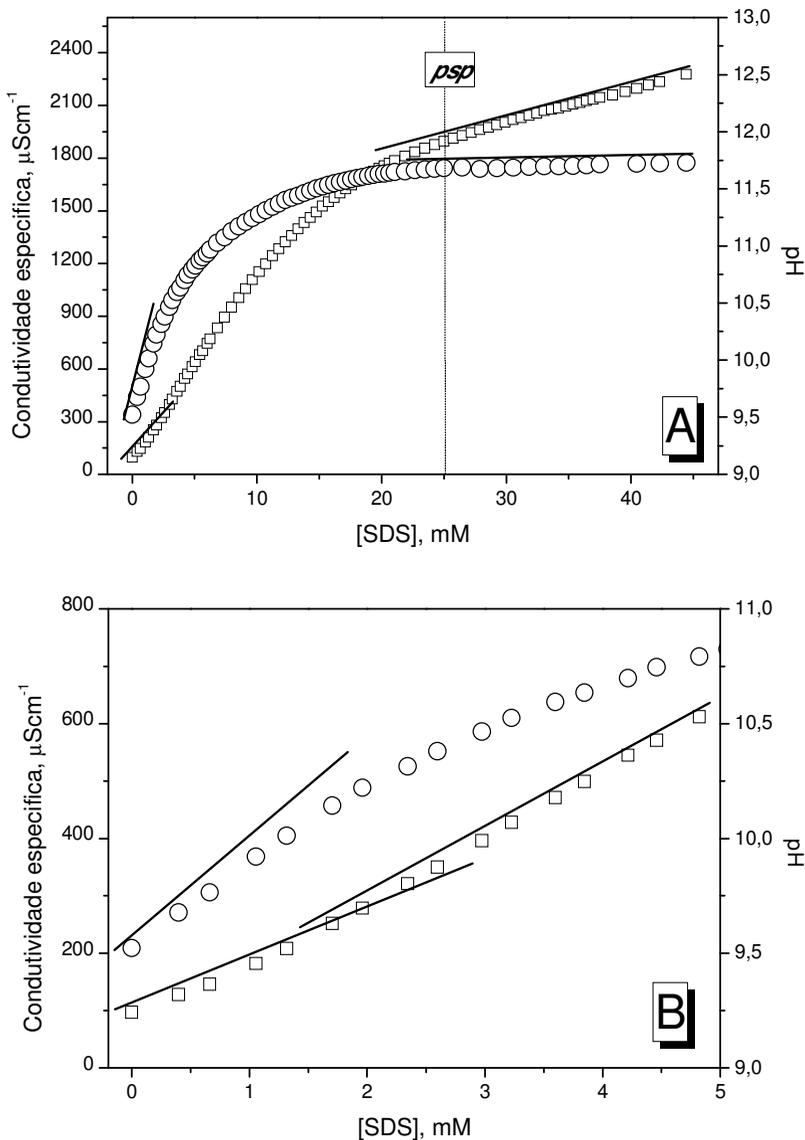


Figura 46. Variação da condutividade específica (□) e do pH (○) durante a titulação de uma solução aquosa contendo 0,20 % de PEI com SDS (A). Os perfis em baixas concentrações de surfactante são mostrados em (B).

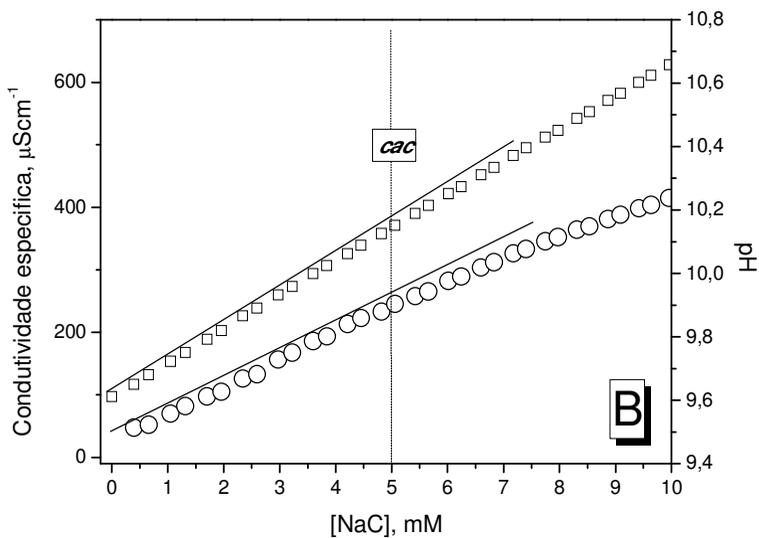
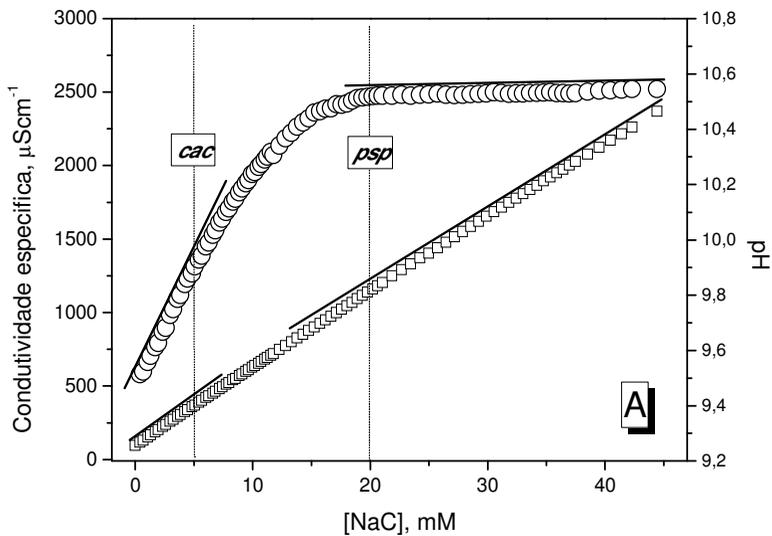
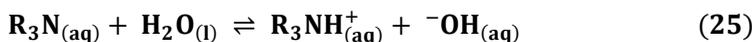


Figura 47. Variação da condutividade específica (\square) e do pH (\circ) durante a titulação de uma solução aquosa contendo 0,20 % de PEI com NaCl (A). Os perfis em baixas concentrações de surfactante são mostrados em (B).

Três diferentes regiões podem ser claramente distinguidas nos perfis de condutividade e pH apresentados nas Figuras 46 e 47.

(i) *Concentrações de surfactante inferiores a cac:*

O pH de uma solução aquosa contendo 0,20 % de PEI é básico (pH \approx 9,5), pois os grupos amina do polímero atuam como uma base fraca como pode ser visto na Equação (25). Pode-se observar que o pH da solução aumenta rapidamente de 9,5 para 10,0 com a adição de \sim 1,0 mM de SDS (Fig. 46) e de 9,5 para 9,9 com a adição de \sim 5,0 mM de NaC (Fig. 47). A adição de pequenas quantidades de um surfactante aniônico (como SDS ou NaC) promovem a estabilização do ácido fraco conjugado (R_3NH^+), elevando o pH da solução. A ligação específica do ânion dodecil sulfato (DS^-) ou do ânion colato (C^-) nos sítios de carga positiva das cadeias de PEI desloca o equilíbrio ácido-base para o lado direito da Equação (25), isto é, no sentido da formação do íon hidroxila.



Nesta mesma região, o aumento da condutividade elétrica da solução está relacionado à maior condutividade molar do íon hidroxila ($198,6 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) [106] comparado com a do íon dodecil sulfato ($21,59 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) [104] e a do íon colato ($14,20 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) [23]. Na medida em que os sítios de ligação específica do polieletrólito vão sendo preenchido, o processo de interação eletrostática passa a coexistir, juntamente com o processo de associação cooperativa. Assim, a interação do PEI com os surfactantes SDS e NaC passa a ocorrer também através de processo cooperativo, semelhante ao sistema constituído pelo surfactante SDS e o polímero neutro poli(óxido de etileno) (PEO) amplamente discutido na literatura [57, 58]. O início da associação cooperativa entre polímero e surfactante definida aqui como *cac* é marcada pela primeira descontinuidade nos perfis de condutividade específica vs. concentração de surfactante, portanto, em \sim 5,0 mM para o sistema PEI-NaC. Para o sistema PEI-SDS o perfil não mostra claramente a *cac*, indicando que esta técnica é limitada em sua determinação para baixas concentrações de surfactante. As Figuras 46B e 47B mostram detalhadamente estas regiões.

(ii) *Concentrações de surfactante entre a cac e o psp:*

A partir da *cac*, com o aumento da concentração de surfactante nota-se que o pH da solução aumenta menos abruptamente do que no início da titulação. Isto ocorre até cerca de 25,0 mM, quando o pH da solução é aproximadamente 11,7 para o sistema PEI-SDS (Fig. 46A)

considerando que o mesmo fenômeno é observado até cerca de 20 mM onde a solução possui $\text{pH} \sim 10,5$ para o sistema PEI-NaC (Fig. 47A). Estas concentrações marcam o segundo ponto de descontinuidade nos perfis de condutividade específica *vs.* concentração de surfactante, denotado aqui por ponto de saturação do polímero, *psp*. Na região entre a *cac* e o *psp*, ocorre a formação dos complexos supramoleculares polímero-surfactante.

(iii) *Concentrações de surfactante superiores ao psp:*

Finalmente, em concentrações superiores ao *psp*, o pH da solução é independente da concentração de surfactante. O pH permanece constante em $\sim 11,7$ para o sistema PEI-SDS (Fig. 46A) e $\sim 10,5$ para o sistema PEI-NaC (Fig. 47A). Isso caracteriza a terceira região do perfil de agregação. Este comportamento pode ser atribuído a formação de micelas livres de SDS e NaC que estão em equilíbrio com o complexo supramolecular PEI-SDS e PEI-NaC respectivamente.

A Figura 48 representa esquematicamente os passos comuns da associação do polieletrólito PEI com surfactantes aniônicos.

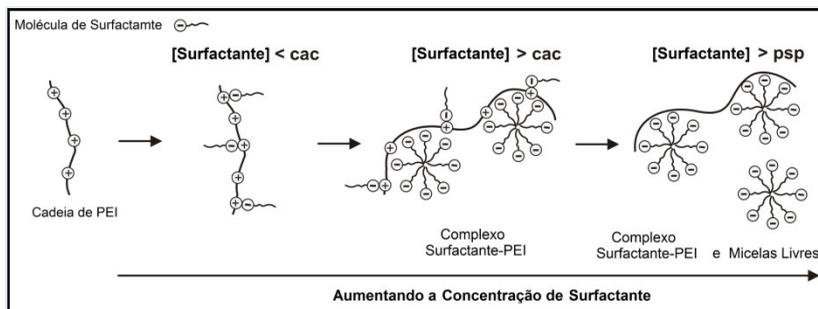


Figura 48. Representação esquemática da formação dos complexos supramoleculares.

5.2.2. Fluorescência do Pireno para os Sistemas PEI-SDS, PEI-NaC e PEI-SDS-NaC

Os perfis da razão I_1/I_3 do espectro de emissão do pireno *versus* [SDS] e [NaC] na ausência e em presença de PEI são mostrados nas Figuras 49A e 49B respectivamente. Em concentrações baixas de SDS e de NaC, as razões I_1/I_3 variam de 1,80 a 1,85, consistente com a indicação de polaridade da água [15].

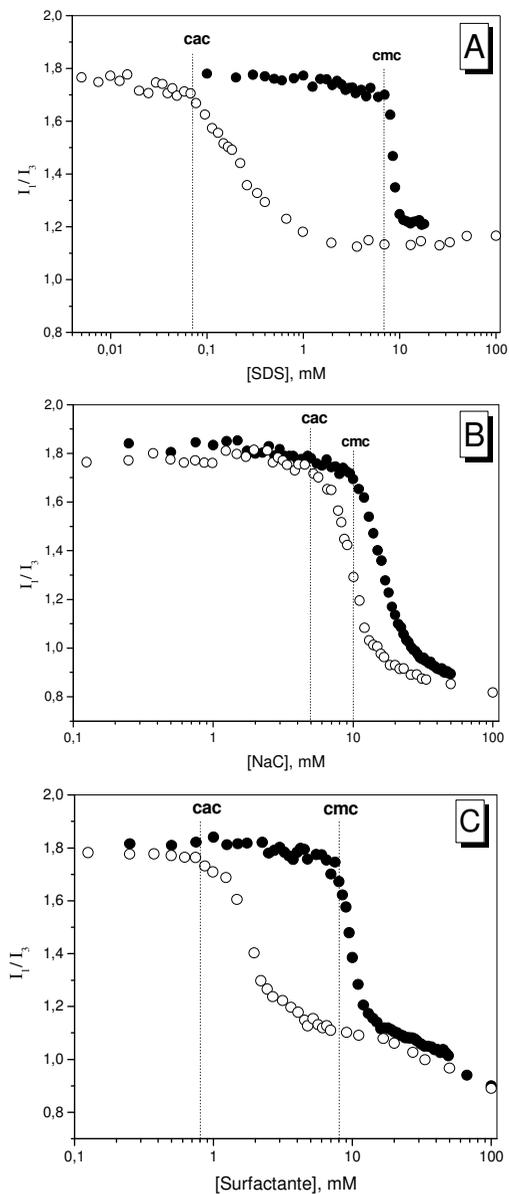


Figura 49. Perfis da razão I_1/I_3 do espectro de emissão de fluorescência do pireno em função da [surf.] na ausência (●) e em presença de 0,2 % de PEI (○). (A - SDS, B - NaC, C - $\chi_{\text{NaC}} = 0,90$).

A atribuição mais razoável do valor de *cmc* nos perfis da Figura 49 refere-se à concentração de surfactante onde o primeiro platô termina. Baseando-se nesta metodologia, os valores de *cmc* para o SDS e NaC ocorrem em 7,0 e 10,0 mM, respectivamente, concordando com valores determinados anteriormente por tensão superficial (6,0 mM para o SDS e 10 mM para o NaC) e por condutividade elétrica (7,8 mM para o SDS). A adição de PEI à solução de SDS (Fig. 49A) muda o perfil consideravelmente e o platô superior termina em concentração de SDS notavelmente menor. A solução contendo o polímero PEI, exibe uma nítida *cac* em 0,07 mM. Da mesma forma, a adição de PEI a solução de NaC (Fig. 49B) levou a uma mudança no perfil para uma menor concentração de NaC, porém, não tão baixa como que para o sistema PEI-SDS. Para o sistema PEI-NaC, observa-se uma nítida *cac* em 5,0 mM. Portanto, a presença de uma *cac* em ambos os sistemas pode ser utilizada como argumento para comprovar a formação dos complexos supramoleculares PEI-SDS e PEI-NaC através de um processo de associação cooperativa.

A determinação de uma *cac* em misturas de polímero e surfactante pressupõe a existência de uma força motriz semelhante àquela de um processo de micelização normal. A extensão pela qual a *cac* é mais baixa do que a *cmc*, depende da magnitude da interação do surfactante e do polímero, que pode ser avaliada quantitativamente utilizando o modelo de separação de fase para formação de micelas [115]. A energia livre por mol de surfactante para o equilíbrio de micelas livres e complexo polímero-surfactante pode ser expressa em termos da Equação (24) vista anteriormente.

Os resultados de pH, condutividade específica e fluorescência mostraram que o sal biliar NaC liga-se nas cadeias de PEI menos intensamente do que o surfactante aniônico SDS, pois para este o valor da *cac* é cem (100) vezes menor que a *cmc*, enquanto que para o sistema PEI-NaC, a *cac* é somente duas (2) vezes menor que a *cmc*. Portanto, a razão *cac/cmc* é menor no sistema PEI-SDS e, conseqüentemente, ΔG° é mais negativo.

A fim de promover o processo de associação do biossurfactante NaC com o PEI em concentrações menores de surfactante, quantidades conhecidas de SDS foram adicionados à mistura. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 7 e foram graficados na Figura 50.

Tabela 7. Parâmetros de micelização obtidos das misturas de PEI-SDS-NaC.

χ_{NaC}	<i>cmc</i> mM	<i>cac</i> mM	<i>cac/cmc</i>	ΔG° kJ.mol ⁻¹
0,00	7,0	0,07	0,010	-11,42
0,10	6,5	0,10	0,015	-10,35
0,25	6,1	0,15	0,025	-9,19
0,50	6,4	0,20	0,031	-8,59
0,75	7,9	0,25	0,032	-8,56
0,90	8,0	0,80	0,100	-5,71
1,00	10,0	5,00	0,500	-1,72

De acordo com a Tabela 7, a adição de pequenas quantidades de SDS ao sistema PEI-NaC foi suficiente para estabilizar o complexo supramolecular PEI-SDS-NaC. Isto pode ser evidenciado a partir da $\chi_{\text{NaC}} = 0,9$ onde a *cac* determinada foi de 0,8 mM, bastante inferior a *cmc* de 8,0 mM como pode ser observado na Figura 49C e Tabela 7. Além disso, através da redução da χ_{NaC} um decréscimo gradual no parâmetro *cac/cmc* pode ser notado.

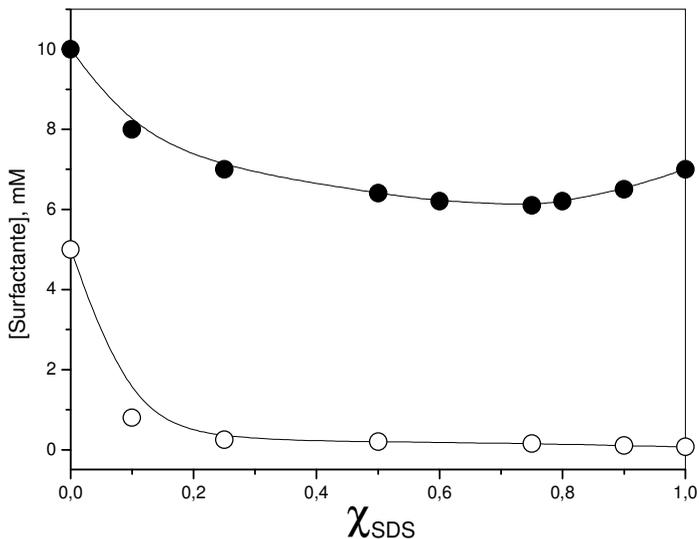


Figura 50. Variação da *cmc* (●) para misturas de SDS-NaC e da *cac* (○) para misturas de PEI-SDS-NaC em função da fração molar de SDS obtidos dos perfis de I_1/I_3 vs. [surf.].

Diferentemente do sistema contendo misturas de SDS e NaC com o polímero PEO vistos anteriormente, a Figura 50 mostra que para todas as frações molares da mistura SDS-NaC, existe a formação de complexo PEI-surfactante, pois os valores de *cac* são sempre inferiores aos valores de *cmc*. No sistema contendo misturas de SDS e NaC com PEO, somente em $\chi_{\text{SDS}} > 0,70$ observava-se a *cac*, como visto na Figura 42, sugerindo que somente micelas ricas em SDS associavam-se ao PEO.

Também pode ser observado na Tabela 7 que, para $\chi_{\text{NaC}} > 0,75$, a interação entre micelas mistas e PEI é relativamente fraca (ΔG° é menos negativo), pois estas micelas são ricas em NaC e este surfactante interage fracamente com o PEI. Em frações molares intermediárias da mistura SDS-NaC ($0,25 \leq \chi_{\text{NaC}} \leq 0,75$), observa-se que a intensidade de interação entre micelas mistas e PEI é aumentada, e isso pode ser observado pela redução da *cac*, e a clara formação de um platô no perfil ΔG° versus χ_{NaC} (Fig. 51). Finalmente, em $\chi_{\text{NaC}} < 0,25$ o processo de interação ocorre fortemente, pois estas micelas mistas são ricas em SDS e este surfactante apresenta maior habilidade de interação com o PEI.

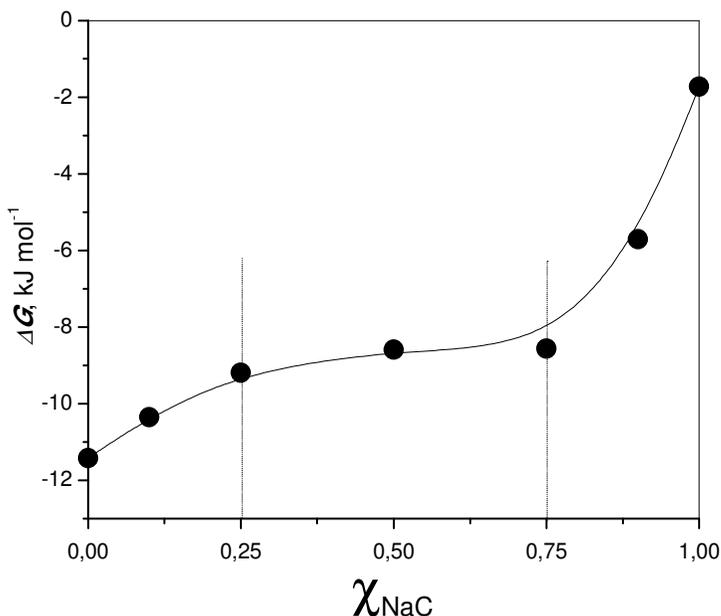


Figura 51. Variação de ΔG° em função da χ_{NaC} para diferentes misturas de SDS-NaC.

Baseando-se na descrição micelar descrita pela Equação (24), pode-se afirmar que a fração molar de SDS-NaC na qual a cac tende ser menor que a cmc , representa um aumento da existência de micelas mistas de SDS-NaC associadas ao PEI e, neste caso, ΔG^o tende a valores mais negativos. A energia livre por mol de surfactante para o equilíbrio de micelas livre e complexo polímero-surfactante tende a valores mais negativos quando a fração de SDS é aumentada nas misturas SDS-NaC.

Com o objetivo de monitorar o microambiente químico dos complexos supramoleculares PEI-SDS-NaC, a Figura 52 mostra a variação da razão I_1/I_3 do espectro de emissão do pireno para soluções aquosas contendo 0,2 % de PEI em diferentes χ_{SDS} e concentrações de surfactante.

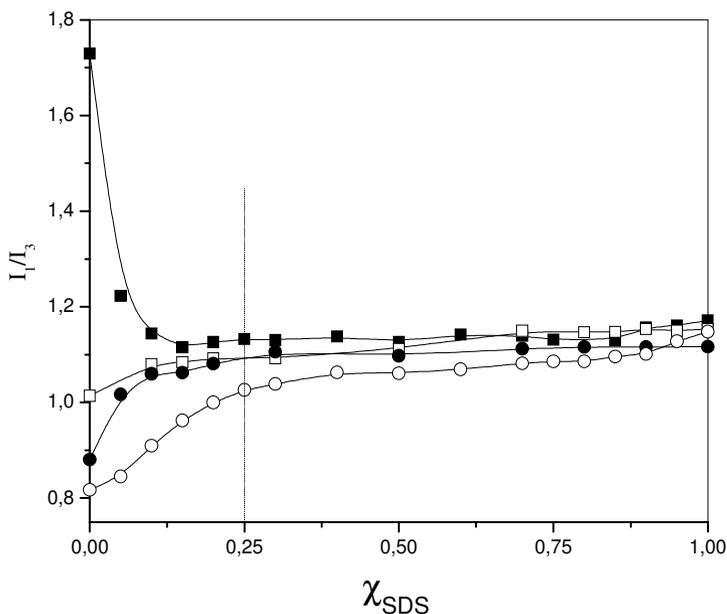


Figura 52. Perfis da razão I_1/I_3 dos espectros de fluorescência do pireno em função χ_{SDS} nas misturas SDS-NaC para soluções aquosas contendo [PEI] = 0,2 % e [surf.] = (■) 5 mM, (□) 10 mM, (●) 20 mM, (○) 100 mM.

Para $\chi_{SDS} > 0,25$ a taxa de variação da razão I_1/I_3 é pequena nas diferentes concentrações de surfactante e também nas diferentes frações molares da mistura. De acordo com a previsão sobre a composição monomérica das micelas (veja Fig. 37), e os números de agregação obtidos na Figura 39, a variação da razão I_1/I_3 é consistente com a

formação de micelas mistas de SDS-NaC que aqui estão associadas ao polieletrólito PEI. O microambiente químico sentido pela sonda é praticamente constante nestas condições, o que nos leva a concluir que o núcleo destes complexos supramoleculares possuem polaridade semelhante.

Quando a $\chi_{SDS} < 0,25$, diferentes perfis são visualizados, pois nesta região a razão I_1/I_3 é sensível à concentração total de surfactante devido a polidispersibilidade da solução que contém agregados micelares típicos de NaC, ou seja, micelas primárias e secundárias. De fato, a razão I_1/I_3 aumenta para a mais baixas concentração de surfactante (5 mM), enquanto que diminui para as demais (10, 20 e 100 mM). Para as concentrações de surfactante iguais a 10 e 20 mM a razão I_1/I_3 nesta região é semelhante, pois nestas condições a sonda está sentido principalmente o microambiente químico do complexo supramolecular PEI-surfactante, enquanto que em 100 mM de surfactante, micelas secundárias de NaC coexistem com o complexo supramolecular.

5.2.3. Espalhamento de Raios - X a Baixos Ângulos (SAXS) para o Sistema SDS-NaC-PEI

Experimentos de SAXS são interessantes para se conhecer dimensões como o tamanho do núcleo e da coroa micelar e assim pode-se determinar a forma micelar.

A intensidade de espalhamento $I(q)$ de uma solução isotrópica de partículas monodispersas incorporada em uma matriz com uma densidade eletrônica constante após a normalização com o espalhamento de fundo do solvente foi descrito pela Equação (13) (item 3.8.4 da revisão da literatura). Os fatores forma $P(q)$ e estrutura $S(q)$ estão relacionados com o tamanho/forma da partícula e com as interações entre as partículas espalhadoras respectivamente. Neste estudo, os agregados micelares foram modelados geometricamente como objetos elipsoidais contendo um núcleo hidrofóbico e uma coroa polar com diferentes densidades eletrônicas [91-94]. A Figura 53 mostra uma representação esquemática do complexo supramolecular.

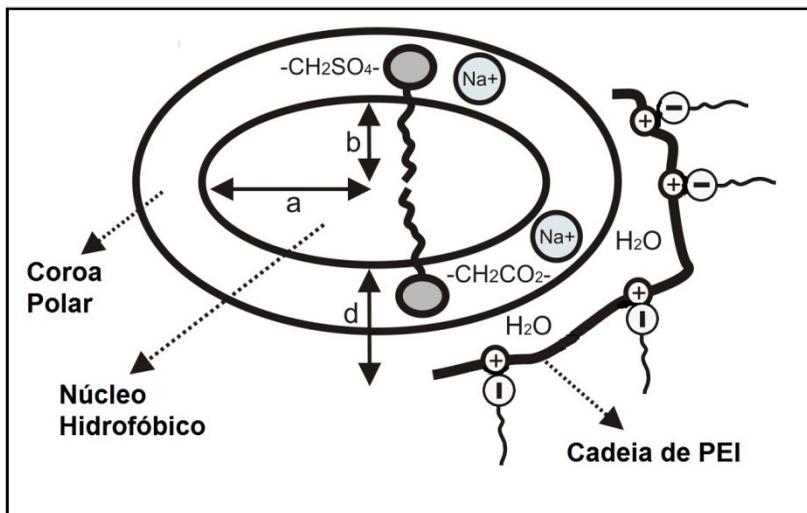


Figura 53. Representação esquemática do complexo supramolecular PEI-SDS-NaC.

Foi assumido que os agregados são formados por um núcleo hidrofóbico elipsoidal com os eixos a e b ($a > b$), que contém a cauda hidrofóbica dos surfactantes. Na coroa polar de espessura d , se localiza a cabeça polar do surfactante, as primeiras unidades de metileno [119], as moléculas de água de hidratação, uma fração de contra íons, e possivelmente, uma fração da cadeia de PEI ligada à coroa polar [120]. A densidade eletrônica do solvente ($\rho_{\text{água}}$) foi um parâmetro fixo ($\rho_{\text{água}} = 9,40 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$) [87]. Além de a , b e d , a densidade eletrônica da coroa polar (ρ_{coroa}) e a densidade eletrônica do núcleo hidrofóbico ($\rho_{\text{núcleo}}$) foram parâmetros de ajuste de $P(q)$.

O fator estrutura $S(q)$ foi simulado usando a aproximação esférica média (MSA) desenvolvida por Hayter e Penfold [90]. $S(q)$ descreve a função de interferência dos objetos carregados em um meio dielétrico e combinado com o fator forma $P(q)$ permite a inclusão de efeitos de interação entre partículas devido à repulsão de Coulomb existente entre partículas carregadas. Sendo assim, $P(q).S(q)$ é uma aproximação. A concentração de sal usada para calcular a força iônica da solução, que por sua vez é usado para calcular a densidade de blindagem de Debye, foi fixada como sendo igual à concentração molar de monômeros de surfactante. A carga efetiva da partícula (Z) foi um parâmetro independente de $S(q)$.

Os experimentos de SAXS foram realizados em concentrações de surfactante na região entre a *cac* e o *psp* (5 - 20 mM) e em $0,25 < \chi_{\text{NaC}} < 0,75$, portanto, na região onde existem apenas os complexos supramoleculares PEI-surfactante, inexistindo micelas livres. Isto foi determinado inicialmente através das medidas de pH, condutividade elétrica e fluorescência.

5.2.3.1. SAXS: Soluções Aquosa, [PEI] = 0,2 %, $\chi_{\text{NaC}} = 0,25$, [Surf.] = 5, 10 e 20 mM

Os experimentos de SAXS foram realizados para avaliar a evolução morfológica do complexo supramolecular na medida em que se variava a concentração e a fração molar dos surfactantes nas misturas SDS-NaC. A Figura 54 mostra os perfis das curvas de SAXS obtidos para $\chi_{\text{NaC}} = 0,25$, [PEI] = 0,2 % em diferentes concentrações de surfactante.

Visualmente, os perfis de SAXS da Figura 54 são semelhantes em toda faixa de concentração. Há sempre um ombro largo em torno de $q \sim 1,5 - 2,0 \text{ nm}^{-1}$ e um pico de espalhamento pronunciado e nítido na região de baixos valores de q ($q \sim 0,36 \text{ nm}^{-1}$). O ombro largo está relacionado ao fator forma $P(q)$ da partícula, enquanto que o pico de espalhamento é próprio do fator estrutura $S(q)$ que está relacionado à interação entre os centros de espalhamento das micelas carregadas [92]. Qualitativamente, pode-se observar que a intensidade do fator forma $P(q)$ da partícula aumenta com o aumento da concentração de surfactante, o que ocasiona aumento do N_{agg} das micelas. O ombro também se move na direção da região de altos valores de q . O fator estrutura $S(q)$ é sempre visível nos gráficos. A interação eletrostática entre as cadeias de PEI (positivamente carregada) e a coroa micelar (negativamente carregada) e a formação de complexos PEI-surfactantes não são capazes de extinguir completamente a interação entre as partículas.

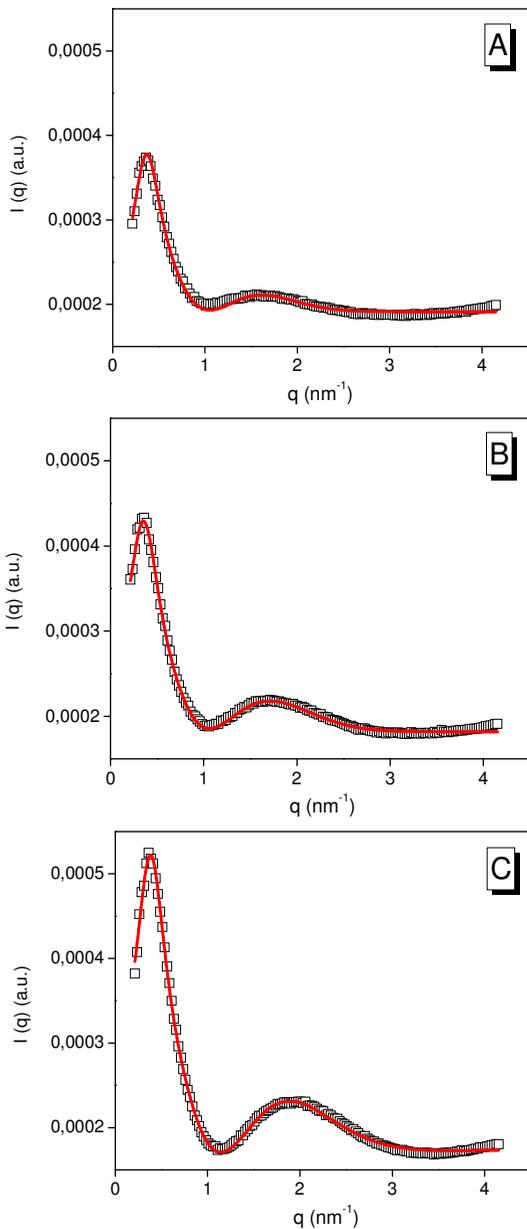


Figura 54. Perfis das medidas de SAXS para $\chi_{\text{NaC}} = 0,25$, $[\text{PEI}] = 0,2 \%$ em diferentes concentrações de surfactante: 5 mM (A), 10 mM (B), 20 mM (C).

Deve-se notar que, embora $I(q)$ seja dado em unidades arbitrárias (u.a.), os perfis de SAXS foram normalizados pela intensidade de raios-X integrada transmitida ao longo do tempo e, portanto, podem ser comparados qualitativamente. Pode-se observar que com o aumento da concentração de surfactante, a intensidade do pico na região de baixos valores de q também aumenta. Isso significa que as forças de repulsão entre os objetos carregados são reforçadas devido à maior carga efetiva das micelas (maior concentração de entidades carregadas negativamente formando agregados micelares). Por outro lado, a posição do pico não é fortemente afetada pela concentração de surfactante e continua próximo da região de $q \sim 0,36 \text{ nm}^{-1}$.

A linha sólida vermelha na Figura 54 mostra o resultado obtido através da modelagem usando os fatores $P(q)$ e $S(q)$ conforme detalhado acima. Os ajustes matemáticos descrevem razoavelmente bem os resultados experimentais. Na Tabela 8 estão resumidos os parâmetros extraídos para este conjunto de medidas.

Tabela 8. Parâmetros micelares obtidos diretamente das curvas de SAXS para $\chi_{\text{NaC}} = 0,25$, $[\text{PEI}] = 0,2 \%$ em diferentes concentrações de surfactante.

[surf] mM	a nm	b nm	d nm	$a + d$ nm	alb	$\rho_{\text{núcleo}}$ 10^{-6} \AA^{-2}	ρ_{coroa} 10^{-6} \AA^{-2}	Z
5,0	2,69	1,11	1,63	4,32	2,4	7,77	9,66	17,4
10,0	2,66	1,05	1,65	4,31	2,5	7,73	9,68	17,7
12,5	2,58	1,04	1,51	4,09	2,5	7,82	9,67	18,4
15,0	2,51	1,02	1,40	3,91	2,4	7,70	9,69	18,8
20,0	2,44	0,96	1,29	3,73	2,5	7,66	9,68	19,0

Para a fração molar de NaC ($\chi_{\text{NaC}} = 0,25$) a densidade eletrônica do núcleo hidrofóbico ($\rho_{\text{núcleo}}$) e a densidade eletrônica da coroa polar (ρ_{coroa}) permaneceram praticamente constante, com ρ_{coroa} sendo superior ao $\rho_{\text{água}}$, como já foi demonstrado para outros complexos de SDS [92, 121]. A razão a/b fornece uma avaliação qualitativa sobre a morfologia micelar e pode-se notar que o núcleo micelar tem aqui uma considerável característica elipsoidal, pois $a/b \sim 2,5$. Para efeito de comparação, a característica elipsoidal de micelas de CTAC interagindo com TPPS₄

encontrada na literatura é ainda mais pronunciada, com uma razão axial $a/b \sim 3,0$ [122]. Em nosso estudo, a proporção a/b manteve-se praticamente constante em toda a faixa de concentração, indicando que a forma micelar não é afetada pela concentração de surfactante.

Conseqüentemente, as alterações em $P(q)$ (Fig. 54) devem estar relacionadas às mudanças no tamanho micelar. Com o aumento da concentração de surfactante, observa-se o deslocamento do ombro para a região de altos valores de q e isso é uma indicação qualitativa de que os complexos supramoleculares são menores em concentrações mais elevadas, como visto quantitativamente na Tabela 8. Na faixa de concentração investigada, observa-se uma redução sistemática na dimensão $(a + d)$ (de 4,32 nm para 3,73 nm, há uma redução de $\sim 15\%$). Uma análise mais aprofundada dos resultados revela que as dimensões hidrofóbicas foram reduzidas em cerca de 10%, enquanto que uma redução mais pronunciada é percebida na região da coroa polar ($\sim 20\%$) quando a concentração de surfactante vai de 5 para 20 mM. Uma vez que a densidade eletrônica do núcleo hidrofóbico é maior do que a densidade eletrônica da coroa polar do agregado micelar ($\rho_{\text{núcleo}} - \rho_{\text{água}} > \rho_{\text{coroa}} - \rho_{\text{água}}$), o anterior ($\rho_{\text{núcleo}} - \rho_{\text{água}}$), contribui de forma mais acentuada na região do fator forma do perfil. Com o aumento da concentração de surfactante, embora que ambas as dimensões tenham sido reduzidas (a ou b e d), a pequena redução nas dimensões do núcleo hidrofóbico levaram a uma contribuição relativamente maior no fator forma $P(q)$.

A espessura da coroa polar (d) observada pode ser considerada extremamente grande. No entanto, isto não é surpreendente, uma vez que provavelmente inclui uma série de entidades diferentes, como descrito anteriormente. Finalmente, a carga superficial efetiva das micelas (Z) também é influenciada pela concentração de surfactante. A maior quantidade de surfactante levou a um maior valor de Z , devido à presença de mais íons livres na região da coroa polar.

5.2.3.2. SAXS: Soluções Aquosa, [PEI] = 0,2 %, [Surf.] = 15 mM, ($\chi_{\text{NaC}} = 0,25; 0,50; 0,75$)

A Figura 55 mostra os perfis de SAXS obtidos para [surf.] = 15 mM, [PEI] = 0,2 % em diferentes χ_{NaC} . A linha sólida vermelha corresponde o melhor ajuste obtido com o modelo descrito acima. Os parâmetros extraídos dos ajustes estão resumidos na Tabela 9.

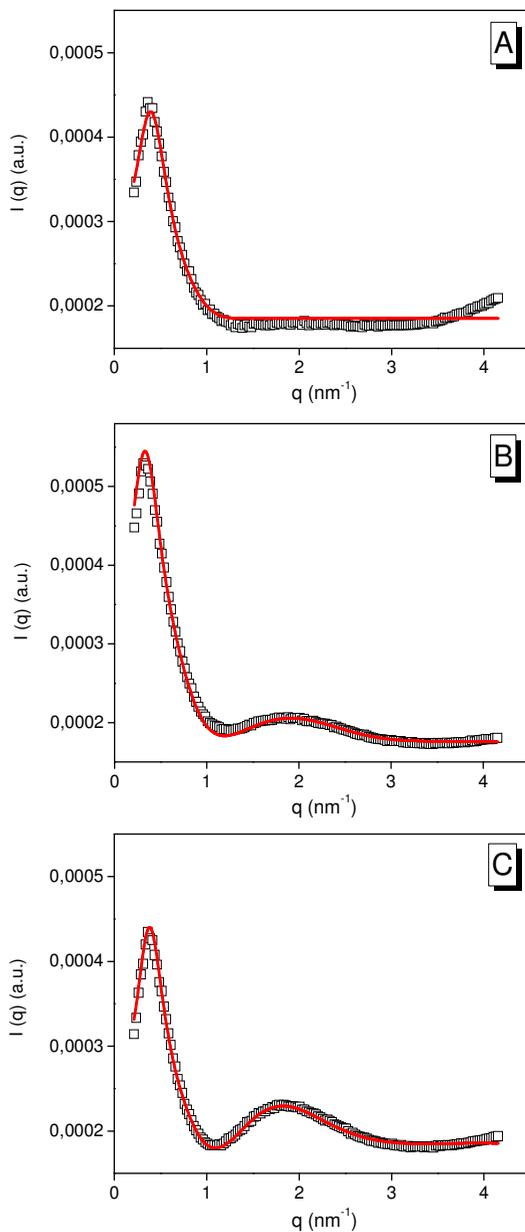


Figura 55. Perfis de SAXS para [surfactante] = 15 mM, [PEI] = 0,2 % em diferentes χ_{NaAc} : 0,75 (A), 0,50 (B), 0,25 (C).

Tabela 9. Parâmetros micelares obtidos diretamente dos perfis de SAXS para [surfactante] = 15 mM, [PEI] = 0,2 % em diferentes χ_{NaC} .

χ_{NaC}	<i>a</i> nm	<i>b</i> nm	<i>d</i> nm	<i>a + d</i> nm	<i>a/b</i>	$\rho_{\text{núcleo}}$ 10^{-6} \AA^{-2}	ρ_{coroa} 10^{-6} \AA^{-2}	<i>Z</i>
0,75	2,39	1,09	1,35	3,74	2,2	8,58	9,67	19,0
0,50	2,42	1,02	1,38	3,80	2,4	8,04	9,72	18,7
0,25	2,51	1,02	1,40	3,91	2,4	7,70	9,69	18,8

O fator forma $P(q)$ da partícula é claramente mais visível apenas quando $\chi_{\text{NaC}} < 0,75$. A forma dos complexos supramoleculares (*a/b*) e a carga superficial efetiva (*Z*) não são afetadas pela χ_{NaC} . O tamanho micelar é ligeiramente dependente da χ_{NaC} . Diminuindo a fração molar de NaC de $\chi_{\text{NaC}} = 0,75$ para $\chi_{\text{NaC}} = 0,25$ o crescimento micelar é de apenas 0,17 nm (*a+d*). Na Figura 55, pode-se observar qualitativamente, um pequeno deslocamento do ombro relacionado ao fator forma $P(q)$ da partícula em direção da região de baixos valores de *q*. No entanto, sua intensidade é fortemente influenciada pela χ_{NaC} . O ombro mais pronunciado está relacionado ao aumento do N_{agg} das micelas mistas quando a fração molar de SDS aumenta como pode ser visto na Figura 39.

Considerando que as primeiras unidades das cadeias de metileno do surfactante fazem parte coroa polar, o núcleo hidrofóbico dos agregados micelares compreende o fragmento $C_{11}H_{23}$ das cadeias lineares do SDS e o fragmento $C_{22}H_{37}O_3$ do NaC. Uma vez que a densidade eletrônica é proporcional à $\sum n_i z_i$ (que é o número de elétrons de cada segmento apolar), $C_{22}H_{37}O_3$ têm aproximadamente 2,0 vezes mais elétrons do que a região apolar do SDS - $C_{11}H_{23}$ ($89e^-$ - SDS; $193e^-$ - NaC). Portanto, é evidente que, quando se aumenta χ_{NaC} , $\rho_{\text{núcleo}}$ aumenta (Tabela 9) e aproxima-se do $\rho_{\text{água}}$ ($9,40 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$) [87]. Assim, o contraste entre a densidade eletrônica do núcleo hidrofóbico e ($\rho_{\text{coroa}} - \rho_{\text{água}}$), que é o principal contribuinte para o sinal de $P(q)$, é reduzido, tornando difícil (quase impossível) de se observar o fator forma $P(q)$ da partícula devido a um inadequado contraste partícula-solvente.

Para resumir, o tamanho e a forma dos agregados são apenas ligeiramente dependentes da χ_{NaC} , apesar de grandes diferenças nos perfis de SAXS serem observadas, principalmente relacionadas as

alterações na densidade eletrônica do núcleo hidrofóbico. Além disso, o pico do fator estrutura $S(q)$ na região de baixos valores de q não mostra nenhuma tendência sistemática em função da χ_{NaC} , permanecendo basicamente na mesma posição e com aproximadamente a mesma intensidade.

6. CONCLUSÕES

Sistema Formado por Misturas de PEO-SDS-NaC

Tanto por condutivimetria como por tensiometria e fluorimetria, observou-se a inexistência do processo de associação cooperativa entre micelas primárias do biossurfactante NaC com o polímero PEO.

Os resultados apresentados aqui para misturas de PEO-SDS-NaC mostrados por condutivimetria, tensiometria e fluorimetria sugerem que, quando as micelas mistas ficam mais ricas no biossurfactante NaC, a tendência de perder a afinidade com o polímero aumenta, e a consequência mais razoável é a falta de qualquer processo de associação cooperativa. A adição de SDS, no entanto, regenera o processo associativo formando complexos supramoleculares do tipo PEO-SDS-NaC cujas características dos agregados são fortemente dependentes da fração molar de cada surfactante.

Em todos os casos, os resultados indicam que a extensão da formação do complexo PEO-SDS-NaC é monitorada pela quantidade de SDS presente. Assim, em frações altas de SDS, o estilo do perfil de condutividade específica *versus* concentração total de surfactante é semelhante ao já conhecido perfil para misturas de PEO-SDS, enquanto que em altas frações de NaC, o perfil aproxima-se daquele quando na ausência de SDS. Os resultados dos perfis de *cmc vs. χ_{SDS}* , associados aos de micropolaridade, que indicam que o pireno ocupa diferentes microambientes quando χ_{SDS} é alterada, são provenientes de fortes mudanças estruturais. Este fato é atribuído à diferente natureza química e estrutural dos componentes nos sistemas PEO-SDS-NaC.

Sistema Formado por Misturas de PEI-SDS-NaC

A associação do biossurfactante colato de sódio (NaC), do surfactante aniônico dodecil sulfato de sódio (SDS) e das misturas destes dois surfactantes com o polieletrólito poli(etilenoimina) (PEI) foi investigado por meio de pH, condutividade elétrica, fluorescência e medidas de SAXS. Os resultados de fluorescência, pH, e condutividade sugeriram que a associação polieletrólito-surfactante se dá através de

duas etapas: i) NaC e SDS ligam-se especificamente em sítios das cadeias de PEI via interação eletrostática e ii) auto-associação cooperativa através de interações hidrofóbicas.

A intensidade da interação PEI-NaC é mais fraca do que a do sistema PEI-SDS, no entanto, pode ser potencializada pela adição de SDS ao sistema PEI-NaC, levando à formação de micelas mistas NaC-SDS que interagem mais fortemente com o polieletrólito PEI, como evidenciado pelas medidas de fluorescência e também pela determinação de ΔG^o em função da χ_{NaC} .

Os resultados de SAXS sugeriram que os agregados micelares apresentam característica elipsoidais independentemente da concentração de surfactante ou χ_{NaC} . Os agregados supramoleculares são menores em maiores concentrações de surfactante e seu tamanho e forma são apenas ligeiramente dependentes da χ_{NaC} .

Os resultados de SAXS também evidenciaram alterações no contraste de densidade eletrônica do núcleo hidrofóbico em função da χ_{NaC} , fato que evidencia a existência de micelas mistas de NaC-SDS formando complexos supramoleculares com o PEI.

Muitos estudos têm sido realizados para compreender os fenômenos de auto-associação entre polímeros e surfactantes. Sob o ponto de vista dos processos biológicos, onde sais biliares participam e têm funções importantes, no nosso entendimento, o conhecimento do comportamento e propriedades dos complexos supramoleculares formados em associação com polímeros, encara-se como de suma importância porque este fato está relacionado com a capacidade de emulsificação em processos biológicos. Assim, os testes desenvolvidos aqui visando compreender o processo de associação entre o polímero neutro PEO e o polieletrólito PEI com surfactantes e biossurfactantes levam a acreditar que a ordenação nanométrica imposta pela formação dos complexos supramoleculares possa ampliar a sua aplicabilidade devido à crescente demanda por vários setores industriais, sobretudo os associados ao desenvolvimento de nanomateriais.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] D.J. Shaw, Introduction to colloid and surface chemistry, 4 ed., Oxford: Butterworth Heinemann, 1992.
- [2] J.H. Fendler, Reactivity Control In Membrane Mimetic Systems, Pure And Applied Chemistry, 54 (1982) 1809-1817.
- [3] T. Rabocai, Físico-Química de Superfície., Organização dos Estados Americanos, Washington, 1979.
- [4] B. Cabane, Structure Of Some Polymer Detergent Aggregates In Water, Journal Of Physical Chemistry, 81 (1977) 1639-1645.
- [5] Disponível em: <<http://entertainment.howstuffworks.com/play-doh.htm>>. Acesso em: 01 Março 2011.
- [6] Disponível em: <http://cwx.prenhall.com/bookbind/pubbooks/mcmurrygob/medi/medialib/FG24_0302.JPG>. Acesso em: 20 Junho 2009.
- [7] Disponível em: <<http://www.thefullwiki.org/Micelles>>. Acesso em: 01 Março 2011.
- [8] N. Maniasso, Micellar media in analytical chemistry, Quimica Nova, 24 (2001) 87-93.
- [9] S. Gouin, X.X. Zhu, Fluorescence and NMR studies of the effect of a bile acid dimer on the micellization of bile salts, Langmuir, 14 (1998) 4025-4029.
- [10] Disponível em: <<http://toosogie-medical-images.blogspot.com/2009/11/forming-of-mixed-micelle.html>>. Acesso em: 01 Março 2011.
- [11] L.B. Partay, P. Jedlovszky, M. Sega, Molecular aggregates in aqueous solutions of bile acid salts. Molecular dynamics simulation study, Journal Of Physical Chemistry B, 111 (2007) 9886-9896.

- [12] D.M. Small, S.A. Penkett, D. Chapman, Studies On Simple And Mixed Bile Salt Micelles By Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, *Biochimica Et Biophysica Acta*, 176 (1969) 178-&.
- [13] B.W. Barry, G.M.T. Gray, Mixed Micelle Formation In Aqueous-Solutions Of Alkyltrimethylammonium Cholates, *Journal Of Colloid And Interface Science*, 52 (1975) 314-326.
- [14] L.R. Fisher, D.G. Oakenfull, The Role Of Hydrogen-Bonding In The Formation Of Bile-Salt Micelles .2. A Demonstration Of Geometric Effects On The Stabilizing Role Of Hydrogen-Bonding, *Journal Of Physical Chemistry*, 84 (1980) 936-937.
- [15] R. Zana, D. Guveli, Fluorescence Probing Study Of The Association Of Bile-Salts In Aqueous-Solutions, *Journal Of Physical Chemistry*, 89 (1985) 1687-1690.
- [16] A. Djavanbakht, K.M. Kale, R. Zana, Ultrasonic-Absorption And Density Studies Of Aggregation In Aqueous-Solutions Of Bile-Acid Salts, *Journal Of Colloid And Interface Science*, 59 (1977) 139-148.
- [17] J.P. Kratochvil, W.P. Hsu, D.I. Kwok, How Large Are The Micelles Of Di-Alpha-Hydroxy Bile-Salts At The Critical Micellization Concentrations In Aqueous-Electrolyte Solutions - Results For Sodium Taurodeoxycholate And Sodium Deoxycholate, *Langmuir*, 2 (1986) 256-258.
- [18] A. Coello, F. Meijide, E.R. Nunez, J.V. Tato, Aggregation Behavior Of Sodium Cholate In Aqueous-Solution, *Journal Of Physical Chemistry*, 97 (1993) 10186-10191.
- [19] D.M. Small, Size And Structure Of Bile Salt Micelles - Influence Of Structure Concentration Counterion Concentration Ph And Temperature, *Advances In Chemistry Series*, (1968) 31-&.
- [20] M.C. Carey, D.M. Small, Micelle Formation By Bile-Salts - Physical-Chemical And Thermodynamic Considerations, *Archives Of Internal Medicine*, 130 (1972) 506-&.

- [21] U. Subuddhi, A.K. Mishra, Micellization of bile salts in aqueous medium: A fluorescence study, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 57 (2007) 102-107.
- [22] D.G. Oakenfull, L.R. Fisher, Role Of Hydrogen-Bonding In Formation Of Bile-Salt Micelles, *Journal Of Physical Chemistry*, 81 (1977) 1838-1841.
- [23] D.G. Oakenfull, L.R. Fisher, The role of hydrogen bonding in the formation of bile salt micelles. Reply to comments, *The Journal of Physical Chemistry*, 82 (1978) 2443-2445.
- [24] R. Zana, The role of hydrogen bonding in the formation of bile salt micelles. Comments, *The Journal of Physical Chemistry*, 82 (1978) 2440-2443.
- [25] M. Ueno, Y. Kimoto, Y. Ikeda, H. Momose, R. Zana, Study on the aggregation number of mixed micelles in aqueous binary mixtures of the bile salts and nonionic surfactant, *Journal Of Colloid And Interface Science*, 117 (1987) 179-186.
- [26] C. Ju, C. Bohne, Dynamics of probe complexation to bile salt aggregates, *Journal Of Physical Chemistry*, 100 (1996) 3847-3854.
- [27] O. Rinco, M.C. Nolet, R. Ovans, C. Bohne, Probing the binding dynamics to sodium cholate aggregates using naphthalene derivatives as guests, *Photochemical & Photobiological Sciences*, 2 (2003) 1140-1151.
- [28] O.L. Waissbluth, M.C. Morales, C. Bohne, Influence of planarity and size on guest binding with sodium cholate aggregates, *Photochemistry And Photobiology*, 82 (2006) 1030-1038.
- [29] L.B. Partay, M. Sega, P. Jedlovszky, Morphology of bile salt micelles as studied by computer simulation methods, *Langmuir*, 23 (2007) 12322-12328.
- [30] D.B. Warren, D.K. Chalmers, K. Hutchison, W.B. Dang, C.W. Pouton, Molecular dynamics simulations of spontaneous bile salt aggregation, *Colloids And Surfaces A-Physicochemical And Engineering Aspects*, 280 (2006) 182-193.

- [31] M. Christoff, N.P. da Silveira, D. Samios, Fluorescence and Light Scattering Studies on the Aggregation of Sodium Cholate in the Presence of Low Molecular Weight Poly(ethylene oxide), *Langmuir*, 17 (2001) 2885-2888.
- [32] H. Kawamura, Y. Murata, T. Yamaguchi, H. Igimi, M. Tanaka, G. Sugihara, J.P. Kratochvil, Spin-Label Studies Of Bile-Salt Micelles, *Journal Of Physical Chemistry*, 93 (1989) 3321-3326.
- [33] P. Garidel, A. Hildebrand, R. Neubert, A. Blume, Thermodynamic characterization of bile salt aggregation as a function of temperature and ionic strength using isothermal titration calorimetry, *Langmuir*, 16 (2000) 5267-5275.
- [34] M. Dalagni, A.A. Darchivio, L. Galantini, E. Giglio, Structural study of the micellar aggregates of sodium chenodeoxycholate and sodium deoxycholate, *Langmuir*, 13 (1997) 5811-5815.
- [35] J.F. Scamehorn, Phenoma in Mixed Surfactant Systems- Chapter 1 American Chemical Society, Washington, 1986.
- [36] P.M. Holland, D.N. Rubingh, Mixed Surfactants Systems - Chapter 1, American Chemical Society, Washington, 1992.
- [37] P.M. Holland, D.N. Rubingh, Nonideal Multicomponent Mixed Micelle Model, *Journal Of Physical Chemistry*, 87 (1983) 1984-1990.
- [38] S.V. Canevarolo Jr, *Ciência dos Polímeros*, Ed. Artliber, São Paulo, 2002.
- [39] Kirk-Otmer., *Encyclopedia of Chemical technology*, 5, 20 e 22.
- [40] R. Meszaros, I. Varga, T. Gilanyi, Adsorption of poly(ethyleneimine) on silica surfaces: Effect of pH on the reversibility of adsorption, *Langmuir*, 20 (2004) 5026-5029.
- [41] Y.S. Nam, H.S. Kang, J.Y. Park, T.G. Park, S.H. Han, I.S. Chang, New micelle-like polymer aggregates made from PEI-PLGA diblock copolymers: micellar characteristics and cellular uptake, *Biomaterials*, 24 (2003) 2053-2059.

- [42] X.T. Shuai, T. Merdan, F. Unger, T. Kissel, Supramolecular gene delivery vectors showing enhanced transgene expression and good biocompatibility, *Bioconjugate Chemistry*, 16 (2005) 322-329.
- [43] E. Minatti, R. Borsali, J.L. Putaux, M. Schappacher, A. Deffieux, P. Viville, R. Lazzaroni, T. Narayanan, From "sunflower-like" assemblies toward giant wormlike micelles, *Langmuir*, 19 (2003) 6-9.
- [44] E. Minatti, P. Viville, R. Borsali, M. Schappacher, A. Deffieux, R. Lazzaroni, Micellar morphological changes promoted by cyclization of PS-*b*-PI copolymer: DLS and AFM experiments, *Macromolecules*, 36 (2003) 4125-4133.
- [45] N. Ouarti, P. Viville, R. Lazzaroni, E. Minatti, M. Schappacher, A. Deffieux, R. Borsali, Control of the morphology of linear and cyclic PS-*b*-PI block copolymer micelles via PS addition, *Langmuir*, 21 (2005) 1180-1186.
- [46] N. Ouarti, P. Viville, R. Lazzaroni, E. Minatti, M. Schappacher, A. Deffieux, J.L. Putaux, R. Borsali, Micellar aggregation in blends of linear and cyclic poly(styrene-*b*-isoprene) diblock copolymers, *Langmuir*, 21 (2005) 9085-9090.
- [47] J.L. Putaux, E. Minatti, C. Lefebvre, R. Borsali, M. Schappacher, A. Deffieux, Vesicles made of PS-PI cyclic diblock copolymers: In situ freeze-drying cryo-TEM and dynamic light scattering experiments, *Faraday Discussions*, 128 (2005) 163-178.
- [48] A.A. Ruzza, S.J. Froehner, E. Minatti, F. Nome, D. Zanette, Quantitative Treatment Of Ketal Hydrolysis In Aqueous-Solutions Containing Polymer Surfactant Complexes Using A Pseudophase Kinetic-Model, *Journal Of Physical Chemistry*, 98 (1994) 12361-12366.
- [49] D. Zanette, A.A. Ruzza, S.J. Froehner, E. Minatti, Polymer-surfactant interactions demonstrated by a kinetic probe: Degree of ionization, *Colloids And Surfaces A-Physicochemical And Engineering Aspects*, 108 (1996) 91-100.
- [50] E. Minatti, D. Zanette, Salt effects on the interaction of poly(ethylene oxide) and sodium dodecyl sulfate measured by

conductivity, *Colloids And Surfaces A-Physicochemical And Engineering Aspects*, 113 (1996) 237-246.

[51] D. Zanette, S.J. Froehner, E. Minatti, A.A. Ruzza, Effects of polymer and salt concentrations on ketal acid hydrolysis in solutions of sodium dodecyl sulfate and poly(vinyl pyrrolidone) or poly(ethylene oxide), *Langmuir*, 13 (1997) 659-665.

[52] D.P. Norwood, E. Minatti, W.F. Reed, Surfactant/polymer assemblies. 1. Surfactant binding properties, *Macromolecules*, 31 (1998) 2957-2965.

[53] E. Minatti, D.P. Norwood, W.F. Reed, Surfactant/polymer assemblies. 2. Polyelectrolyte properties, *Macromolecules*, 31 (1998) 2966-2971.

[54] B. Schweitzer, A.C. Felipe, A. Dal Bo, E. Minatti, D. Zanette, A. Lopes, Sodium dodecyl sulfate promoting a cooperative association process of sodium cholate with bovine serum albumin, *Journal Of Colloid And Interface Science*, 298 (2006) 457-466.

[55] B. Schweitzer, A.C. Felipe, A. Dal Bo, E. Minatti, D. Zanette, Competitive process of binding between the anionic surfactants sodium dodecyl sulfate and sodium cholate in bovine serum albumin, *Macromolecular Symposia*, 229 (2005) 208-216.

[56] A. Dal Bo, B. Schweitzer, A.C. Felipe, D. Zanette, B. Lindman, Ethyl(hydroxyethyl)cellulose-sodium dodecanoate interaction investigated by surface tension and electrical conductivity techniques, *Colloids And Surfaces A-Physicochemical And Engineering Aspects*, 256 (2005) 171-180.

[57] D. Zanette, A.A. Ruzza, A.T.N. Belarmino, S. Santos, C.F. Lima, S.J. Froehner, V.L.A. Frescura, Dodecyl, sulfate premicelles stabilizing interaction with poly(ethylene oxide): The role of surfactant headgroup, *Abstracts Of Papers Of The American Chemical Society*, 213 (1997) 265-COLL.

[58] D. Zanette, V.L.A. Frescura, Ideal mixing of polymer-surfactant complexes of polyethylene oxide and sodium dodecyl sulfate plus

sodium dodecanoate, *Journal Of Colloid And Interface Science*, 213 (1999) 379-385.

[59] E.D. Goddard, *Polymer/surfactant interaction: Interfacial aspects*, *Journal Of Colloid And Interface Science*, 256 (2002) 228-235.

[60] B. Lindman, K. Thalberg, in: E.D. Goddard, K.P. Ananthapadmanabhan (Eds.) *Interactions of Surfactants with Polymers and Proteins*, CRC Press, Boca Raton, 1993, pp. 203.

[61] M.N. Jones, *Interaction Of Sodium Dodecyl Sulfate With Polyethylene Oxide*, *Journal Of Colloid And Interface Science*, 23 (1967) 36-&.

[62] G. Karlstrom, B. Lindman, *Organized Solutions: Surfactants in Science and Technology*, Marcel Dekker, New York, 1992.

[63] E. Lomax, *The practical importance of surfactant monomer concentrations*, *Soap Perfumery and Cosmetics*, 69 (1996) 39 - 40.

[64] J. Jansson, K. Schillen, G. Olofsson, R.C. da Silva, W. Loh, *The interaction between PEO-PPO-PEO triblock copolymers and ionic surfactants in aqueous solution studied using light scattering and calorimetry*, *Journal Of Physical Chemistry B*, 108 (2004) 82-92.

[65] M.J. Schwuger, *Mechanism Of Interaction Between Ionic Surfactants And Polyglycol Ethers In Water*, *Journal Of Colloid And Interface Science*, 43 (1973) 491-498.

[66] B.L. Jonsson, B.; Holmberg, K.; Kronberg, B., *Surfactants and polymers in aqueous solution*, John Wiley & Sons, New York, 1998

[67] C. Holmberg, S. Nilsson, L.O. Sundelof, *Thermodynamic properties of surfactant/polymer/water systems with respect to clustering adsorption and intermolecular interaction as a function of temperature and polymer concentration*, *Langmuir*, 13 (1997) 1392-1399.

[68] M.A. Winnik, S.M. Bystryak, C. Chassenieux, V. Strashko, P.M. Macdonald, J. Siddiqui, *Study of interaction of poly(ethylene imine) with sodium dodecyl sulfate in aqueous solution by light scattering*,

conductometry, NMR, and microcalorimetry, *Langmuir*, 16 (2000) 4495-4510.

[69] H. Wang, Y.L. Wang, H. Yan, J. Zhang, R.K. Thomas, Binding of sodium dodecyl sulfate with linear and branched polyethyleneimines in aqueous solution at different pH values, *Langmuir*, 22 (2006) 1526-1533.

[70] L.Y. Zakharova, F.G. Valeeva, D.B. Kudryavtsev, A.R. Ibragimova, L.A. Kudryavtseva, A.P. Timosheva, V.E. Kataev, Catalytic effect of multicomponent supramolecular systems in phosphoryl-group transfer reactions, *Kinetics And Catalysis*, 44 (2003) 547-551.

[71] M.A. Winnik, S.M. Bystryak, J. Siddiqui, Interaction of pyrene-labeled poly(ethylene imine) with sodium dodecyl sulfate in aqueous solution, *Macromolecules*, 32 (1999) 624-632.

[72] S.M. Bystryak, M.A. Winnik, J. Siddiqui, Unusual conductivity changes for sodium dodecyl sulfate solutions in the presence of polyethyleneimine and polyvinylamine, *Langmuir*, 15 (1999) 3748-3751.

[73] R. Meszaros, L. Thompson, M. Bos, I. Varga, T. Gilanyi, Interaction of sodium dodecyl sulfate with polyethyleneimine: Surfactant-induced polymer solution colloid dispersion transition, *Langmuir*, 19 (2003) 609-615.

[74] L.Y. Zakharova, F.G. Valeeva, D.B. Kudryavtsev, A.V. Bilalov, A.Y. Tret'yakova, L.A. Kudryavtseva, A.I. Kononov, V.P. Barabanov, Sodium dodecyl sulfate-polyethyleneimine-water system. Self-organization and catalytic activity, *Russian Chemical Bulletin*, 54 (2005) 641-649.

[75] R. Windsor, D.J. Neivandt, P.B. Davies, Adsorption of sodium dodecyl sulfate in the presence of poly(ethylenimine) and sodium chloride studied using sum frequency vibrational spectroscopy, *Langmuir*, 17 (2001) 7306-7312.

- [76] R. Windsor, D.J. Neivandt, P.B. Davies, Temperature and pH effects on the coadsorption of sodium dodecyl sulfate and poly(ethylenimine), *Langmuir*, 18 (2002) 2199-2204.
- [77] J.R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Plenum Press, New York, 1983.
- [78] N.J. Turro, A. Yekta, Luminescent probes for detergent solutions. A simple procedure for determination of the mean aggregation number of micelles, *Journal Of The American Chemical Society*, 100 (1978) 5951-5952.
- [79] R. Zana, S. Yiv, C. Strazielle, P. Lianos, Effect of alcohol on the properties of micellar systems: I. Critical micellization concentration, micelle molecular weight and ionization degree, and solubility of alcohols in micellar solutions, *Journal Of Colloid And Interface Science*, 80 (1981) 208-223.
- [80] N.J. Turro, B.H. Baretz, P.L. Kuo, Photoluminescence probes for the investigation of interactions between sodium dodecylsulfate and water-soluble polymers, *Macromolecules*, 17 (1984) 1321-1324.
- [81] F.M. Winnik, S.T.A. Regismond, Fluorescence methods in the study of the interactions of surfactants with polymers, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 118 (1996) 1-39.
- [82] M.d.G. Miguel, H.D. Burrows, S.J. Formosinho, B. Lindman, Fluorescence studies of polymer-surfactant association, *Journal of Molecular Structure*, 563-564 (2001) 89-98.
- [83] P. Hansson, B. Jonsson, C. Strom, O. Soderman, Determination of Micellar Aggregation Numbers in Dilute Surfactant Systems with the Fluorescence Quenching Method, *The Journal of Physical Chemistry B*, 104 (2000) 3496-3506.
- [84] M.M. Velazquez, S.M.B. Costa, Fluorescence quenching of pyrene by N-hexadecyl pyridinium chloride in mixed anionic micelles, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 86 (1990) 4043-4048.

[85] O. Glatter, O. Kratky, *Small Angle X-ray Scattering*, Academic Press, London, New York, 1982.

[86] F.C. Giacomelli, *Estruturação e Comportamento Físico-Químico de Sistemas Coloidais sob Efeito de Campo Elétrico Externo como Perspectiva para a Ciência Macromolecular*, in, Tese de Doutorado - Instituto de Química da UFRGS, Porto Alegre, 2009, pp. 148.

[87] T. Narayanan, *Soft-Matter Characterization*, Borsali, R. and Pecora, R. ed., Springer, New York, 2008.

[88] B.J. Berne, R. Pecora, *Dynamic Light Scattering*, John Wiley & Sons ed., New York, 1976.

[89] C.A. Dreiss, K.S. Jack, A.P. Parker, *J. Appl. Cryst.*, 39 (2006) 32.

[90] J.B. Hayter, J. Penfold, *An analytic structure factor for macroion solutions*, *Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics*, 42 (1981) 109 - 118.

[91] R. Itri, L.Q. Amaral, *Micellar-shape anisometry near isotropic-liquid-crystal phase transitions*, *Physical Review E*, 47 (1993) 2551.

[92] W. Caetano, E.L. Gelamo, M. Tabak, R. Itri, *Chlorpromazine and Sodium Dodecyl Sulfate Mixed Micelles Investigated by Small Angle X-Ray Scattering*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 248 (2002) 149.

[93] J.S. Pedersen, *Analysis of small-angle scattering data from colloids and polymer solutions: modeling and least-squares fitting*, *Advances in Colloid and Interface Science*, 70 (1997) 171-210.

[94] J.S. Pedersen, in *Neutrons, X-rays and Light: Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter*, Lindner, P. and Zemb, T., Eds., Elsevier, Amsterdam, 2002.

[95] I.W. Hamley, *Nanostructure fabrication using block copolymers*, *Nanotechnology*, 14 (2003) 39 - 54.

[96] L.P. Cavalcanti, I.L. Torriani, T.S. Plivelic, C.L.P. Oliveira, G. Kellermann, R. Neuenschwander, *Two new sealed sample cells for*

small angle x-ray scattering from macromolecules in solution and complex fluids using synchrotron radiation, *Review of Scientific Instruments*, 75 (2004) 4541.

[97] A.P. Hammersley, Scientific software FIT2D in, 2009.

[98] J. Kohlbrecher, Software package SASfit for fitting small-angle scattering curves, in, 2010.

[99] D.G. Oakenfull, L.R. Fisher, The role of hydrogen bonding in the formation of bile salt micelles, *Journal of Physical Chemistry*, 81 (1977) 1838 - 1841.

[100] D.F. Evans, H. Wennerstrom, *The Colloidal Domain: Where Physics, Chemistry, Biology and Technology Meet*, VCH Publishers, New York, 1994.

[101] Y.-C. Chiu, K.-M. Yu, Simultaneous Determination of Micellar Dissociation Concentration and Critical Micellar Concentration of Bile Salts by pH Measurements, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 13 (1992) 587 - 609.

[102] P. Mukerjee, K. Mysels, P. Kapauan, Counterion Specificity in the Formation of Ionic Micelles - Size, Hydration, and Hydrophobic Bonding Effects, *The Journal of Physical Chemistry*, 71 (1967) 4166-4175.

[103] P. Mukerjee, K.J. Mysels, *Critical Micelle Concentrations of Aqueous Surfactant Systems*, National Standard Reference Data Series, National of Standards, Washington (U. S.), 1971.

[104] P. Mukerjee, K.J. Mysels, C.I. Dulin, Dilute Solutions of Amphipathic Ions. I. Conductivity of Strong Salts and Dimerization, *The Journal of Physical Chemistry*, 62 (1958) 1390-1396.

[105] M. Benraou, B. Bales, R. Zana, Effect of the nature of the counterion on the interaction between cesium and tetraalkylammonium dodecylsulfates and poly(ethylene oxide) or poly(vinylpyrrolidone), *Journal of Colloid and Interface Science*, 267 (2003) 519.

[106] H.S. Hamed, B.B. Owen, *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1958.

[107] P.L. Dubin, J.H. Gruber, J. Xia, H. Zhang, The effect of cations on the interaction between dodecylsulfate micelles and poly(ethyleneoxide), *Journal Of Colloid And Interface Science*, 148 (1992) 35-41.

[108] R. Sartori, L. Sepulveda, F. Quina, E. Lissi, E. Abuin, Binding of electrolytes to poly(ethylene oxide) in aqueous solutions, *Macromolecules*, 23 (1990) 3878-3881.

[109] K. Kalyanasundaram, J.K. Thomas, Environmental effects on vibronic band intensities in pyrene monomer fluorescence and their application in studies of micellar systems, *Journal Of The American Chemical Society*, 99 (1977) 2039-2044.

[110] M. Ueno, H. Asano, N. Gotoh, S. Uchida, H. Sasamoto, Micellar properties and solubilization of cholesterol in aqueous binary mixed solutions consisting of sodium cholate and non-ionic surfactant, *Colloids and Surfaces*, 67 (1992) 257-264.

[111] Y. Yunomiya, T. Kunitake, T. Tanaka, G. Sugihara, T. Nakashima, Micellization of Mixed System of Bile Salt and Nonionic Surfactant: Sodium Deoxycholate and Decanoyl-N-methylglucamide, *Journal Of Colloid And Interface Science*, 208 (1998) 1-5.

[112] B. Schweitzer, D. Zanette, R. Itri, Bovine serum albumin (BSA) plays a role in the size of SDS micelle-like aggregates at the saturation binding: the ionic strength effect, *Journal Of Colloid And Interface Science*, 277 (2004) 285-291.

[113] H.P. Moisés de Oliveira, M.H. Gehlen, Characterization of Mixed Micelles of Sodium Dodecyl Sulfate and Tetraoxyethylene Dodecyl Ether in Aqueous Solution, *Langmuir*, 18 (2002) 3792-3796.

[114] H. Sugioka, K. Matsuoka, Y. Moroi, Temperature effect on formation of sodium cholate micelles, *Journal Of Colloid And Interface Science*, 259 (2003) 156-162.

- [115] B. Lindman, H. Wennerström, Micelles. Amphiphile Aggregation in Aqueous Solution, in: *Top. Curr. Chem.*, 1980, pp. 1-87.
- [116] M. Chen, M. Gratzel, J.K. Thomas, Kinetic studies in bile acid micelles, *Journal Of The American Chemical Society*, 97 (1975) 2052-2057.
- [117] P. Mukerjee, J.R. Cardinal, Benzene derivatives and naphthalene solubilized in micelles. Polarity of microenvironments, location and distribution in micelles, and correlation with surface activity in hydrocarbon-water systems, *The Journal of Physical Chemistry*, 82 (1978) 1620-1627.
- [118] D. Zanette, V. Soldi, A.P. Romani, M.H. Gehlen, The role of the carboxylate head group in the interaction of sodium dodecanoate with poly(ethylene oxide) investigated by electrical conductivity, viscosity, and aggregation number measurements, *Journal Of Colloid And Interface Science*, 246 (2002) 387-392.
- [119] T. Zemb, P. Charpin, Micellar structure from comparison of X-ray and neutron small-angle scattering, *J. Phys. France*, 46 (1985) 249-256.
- [120] G. Colafemmina, D. Fiorentino, A. Ceglie, E. Carretti, E. Fratini, L. Dei, P. Baglioni, G. Palazzo, Structure of SDS Micelles with Propylene Carbonate as Cosolvent: a PGSE-NMR and SAXS Study, *The Journal of Physical Chemistry B*, 111 (2007) 7184.
- [121] A.P. Romani, M.H. Gehlen, R. Itri, Surfactant-Polymer Aggregates Formed by Sodium Dodecyl Sulfate, Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone), and Poly(ethylene glycol), *Langmuir*, 21 (2004) 127.
- [122] P.S. Santiago, D.d.S. Neto, L.R.S. Barbosa, R. Itri, M. Tabak, Interaction of meso-tetrakis (4-sulfonatophenyl) porphyrin with cationic CTAC micelles investigated by small angle X-ray scattering (SAXS) and electron paramagnetic resonance (EPR), *Journal of Colloid and Interface Science*, 316 (2007) 730.

8. PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Artigos Completos Publicados em Periódicos

1. FELIPPE, A. C.; BELLETTINI, I.; EISING, R.; MINATTI, E.; GIACOMELLI, F. C. Supramolecular Complex Formed by the Association of Poly (ethyleneimine) (PEI), Sodium Cholate (NaC) and Sodium Dodecyl Sulfate (SDS). *Journal of the Brazilian Chemical Society*, (Artigo Submetido), 2011.
2. FELIPPE, A. C.; DAL-BO, A. G.; LAUS, R. ; MINATTI, E.; ZANETTE, D. Association of Anionic Surfactant Mixed Micelles with Hydrophobically Modified Ethyl(hydroxyethyl) Cellulose. *Colloids and Surfaces. A, Physicochemical and Engineering Aspects* (Print), 2011.
3. FELIPPE, A. C.; EISING, R.; DOMINGOS, J. B. Physico-Chemical Investigation of the Association of the Biosurfactants Sodium Cholate and Sodium Dodecanoate with Poly(ethyleneoxide). *Artigo Aceito: Journal of Dispersion Science and Technology*, 2010.
4. FELIPPE, A. C.; MODOLIN, S.; DAL-BO, A. G.; ZANETTE, D.; MINATTI, E. Auto-Associação do Dodecilsulfato de Sódio (SDS) com o Polímero Hidrofobicamente Modificado Etil(Hidroxietil) Celulose (EHEC). *Química Nova* (Impresso), v. 32, p. 2046 - 2050, 2009.
5. FELIPPE, A. C.; EISING, R.; DAL-BO, A. G.; BELLETTINI, I.; ZANETTE, D., MORÉS, S. Formação de Micelas Mistas entre o Sal Biliar Colato de Sódio e o Surfactante Aniônico Dodecanoato de Sódio. *Química Nova* (Impresso), v. 31, p. 2065 - 2070, 2008.
6. FELIPPE, A. C.; MINATTI, E.; ZANETTE, D.; EISING, R.; DAL-BO, A. G.; SCHWEITZER, B. Self-Association of Sodium Cholate with Poly(ethylene oxide) Cooperatively Induced by Sodium Dodecyl Sulfate. *Colloids and Surfaces. A, Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 294, p. 247 - 253, 2007.

7. FELIPPE, A. C.; SCHWEITZER, B.; DAL-BO, A. G.; ZANETTE, D.; MINATTI, E.; LOPES, A. Sodium Dodecyl Sulfate Promoting a Cooperative Association Process of Sodium Cholate on the Bovine Serum Albumin. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 298, p. 457 - 466, 2006.
8. FELIPPE, A. C.; ZANETTE, D.; DAL-BO, A.; SCHWEITZER, B.; LOPES, A. The Absence of Cooperative Binding in Mixtures of Sodium Cholate and Poly(ethylene oxide) as Indicated by Surface Tension, Steady-State Fluorescence and Electrical Conductivity Measurements. *Colloids and Surfaces. A, Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 279, p. 87 - 95, 2006.
9. FELIPPE, A. C.; ZANETTE, D.; MINATTI, E.; SCHWEITZER, B.; DAL-BO, A. Competitive Process of Binding Between the Anionic Surfactants Sodium Dodecyl Sulfate and Sodium Cholate in Bovine Serum Albumin. *Macromolecular Symposia*, v. 229, p. 208 - 216, 2005.
10. FELIPPE, A. C.; DAL-BO, A.; SCHWEITZER, B.; LINDMAN, B.; ZANETTE, D. Ethyl(hydroxyethyl)cellulose-Sodium Dodecanoate Interaction Investigated by Surface Tension and Electrical Conductivity Techniques. *Colloids and Surfaces. A, Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 256, p. 171 - 180, 2005.

Trabalhos Publicados em Anais de Eventos

1. FELIPPE, A. C.; DAL-BO, A. G.; MINATTI, E.; ZANETTE, D. Association of Anionic Surfactant Mixed Micelles with Hydrophobically Modified Ethyl(Hydroxyethyl) Cellulose. In: XII International Macromolecular Colloquium / 7th International Symposium on Natural Polymers and Composites, 2010, Gramado - RS. XII International Macromolecular Colloquium / 7th International Symposium on Natural Polymers and Composites, 2010.
2. FELIPPE, A. C., DAL-BO, A. G., BELLETTINI, I., EISING, R., MINATTI, E. Association of anionic surfactant mixed micelles with hydrophobically modified In: 2nd French-Brazilian Meeting on Polymers (FBOL2008), 2008, Florianópolis, SC.
3. FELIPPE, A. C., BELLETTINI, I., EISING, R., LIMA, D. C., MINATTI, E., DOMINGOS, J. B. Atividade catalítica de complexos supramoleculares de poli(etilenoimina) e surfactantes em substituição nucleofílica aromática In: XVI Encontro de Química da Região Sul, 2008, Blumenau - SC.
4. FELIPPE, A. C., DAL-BO, A. G., MODOLON, S, BELLETTINI, I., EISING, R., FONTANA, K. B., MINATTI, E. Auto-Associação de uma Mistura de Surfactantes Aniônicos com o Polímero Etil(Hidroxietil)Celulose (EHEC) In: XVI Encontro de Química da Região Sul, 2008, Blumenau - SC.
5. FELIPPE, A. C., BELLETTINI, I., EISING, R., MINATTI, E., MODOLON, S. Condutividade de Soluções Aquosas de Poli(etilenoimina) com Dodecil Sulfato de Sódio e Dodecanoato de Sódio In: XVI Encontro de Química da Região Sul, 2008, Blumenau - SC.
6. FELIPPE, A. C., BELLETTINI, I., EISING, R., FONTANA, K. B., MODOLON, S, MINATTI, E. Estudo de Micelas Mistas entre um Surfactante Aniônico (SDS) e um Zwitteriônico (SB3-14). In: XVI Encontro de Química da Região Sul, 2008, Blumenau - SC.

7. FELIPPE, A. C., MORÉS, S., EISING, R., MODOLON, S., BELLETTINI, I., MINATTI, E., ZANETTE, D. Estudo de Misturas Binárias de Colato de Sódio e Surfactantes Aniônicos pela Teoria da Solução Regular e Micropolaridade In: XVI Encontro de Química da Região Sul, 2008, Blumenau - SC.
8. FELIPPE, A. C., FONTANA, K. B., DAL-BO, A. G., EISING, R., BELLETTINI, I., MODOLON, S., MINATTI, E. Investigação via Tensão Superficial dos Agregados Formados por Dodecanoato de Sódio (SDoD) e uma Celulose Modificada (EHEC) In: XVI Encontro de Química da Região Sul, 2008, Blumenau - SC.
9. FELIPPE, A. C., DAL-BO, A. G., BELLETTINI, I., EISING, R., ZANETTE, D., MINATTI, E. Morphologic Characterization of Nanoaggregates between Poly (Ethylene Oxide) and Mixtures of Surfactants Anionic Investigated for SAXS In: 2nd French-Brazilian Meeting on Polymers (FBOL2008), 2008, Florianópolis SC.
10. FELIPPE, A. C., BELLETTINI, I., EISING, R., MINATTI, E., DOMINGOS, J. B. Polyelectrolite and Surfactants Supramolecular Complexes as New Catalysts for Biological Reactions In: 2nd French-Brazilian Meeting on Polymers (FBOL2008), 2008, Florianópolis SC.
11. FELIPPE, A. C., EISING, R., BELLETTINI, I., DAL-BO, A. G., MINATTI, E., DOMINGOS, J. B., ZANETTE, D. The Extreme Experimental Conditions where Mixed Complexes Formed between Polyethylene Oxide and Sodium Dodecanoate plus Sodium Cholate Exist In: 2nd French-Brazilian Meeting on Polymers (FBOL2008), 2008, Florianópolis SC.
12. FELIPPE, A. C., MINATTI, E., CAMPESTRINI, I., DAL-BO, A. G., ZANETTE, D. Caracterização Morfológica de Nanoagregados de Poli(óxido de etileno) e Misturas de Surfactantes Aniônicos Investigada por SAXS In: 17ª RAU - Reunião Anual de Usuários do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), 2007, Campinas - SP.

13. FELIPPE, A. C., MINATTI, E., CAMPESTRINI, I, BELLETTINI, I., MICKE, G. A. Coagulação de soluções aquosas de PEI (um polication) promovida pela adição de SDS (um surfactante aniônico) investigadas por espalhamento de Raios-X, turbidimetria e mobilidade eletroforética In: 30º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Águas de Lindóia - SP.
14. FELIPPE, A. C., CAMPESTRINI, I, MINATTI, E. Complexos Supramoleculares de PEI (um polication) e SDS (um surfactante aniônico) Investigados por SAXS In: 17ª RAU - Reunião Anual de Usuários do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), 2007, Campinas - SP.
15. FELIPPE, A. C., MINATTI, E., DAL-BO, A. G., CAMPESTRINI, I, ZANETTE, D. Caracterização Morfológica de Nanoagregados de Poli(óxido de etileno) e Misturas de Surfactantes Aniônicos Investigada Por Espalhamento de Raios-X In: 14 SBQSul – “Química na Sociedade: significados e implicações”, 2006, Erechim - RS.
16. FELIPPE, A. C., CAMPESTRINI, I, MINATTI, E. Complexos Supramoleculares de PEI (um Polication) e SDS (um Surfactante Aniônico) Investigados por SAXS In: 14 SBQSul – “Química na Sociedade: significados e implicações”, 2006, Erechim - RS.
17. FELIPPE, A. C., RIZZATTI, I. M., SCHWEITZER, B., DAL-BO, A. G., ZANETTE, D., ZANETTE, D. R. Estudo do Efeito Salino na Interação SDS-PEO Aplicando Técnicas Potenciométricas e de Fluorescência In: 14 SBQSul – “Química na Sociedade: significados e implicações”, 2006, Erechim - RS.
18. FELIPPE, A. C., MINATTI, E., CAPESTRINI, I., ZANETTE, D. Morfologia de Nanoagregados de Poli(óxido de etileno) (PEO) e Misturas dos Surfactantes Colato de Sódio (NaC) e Dodecil Sulfato de Sódio (SDS) Investigada por Espalhamento de Raios-X (SAXS) In: 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - SBQ - Química é Energia: Transforma a Vida e Preserva o Ambiente, 2006, Águas de Lindóia - SP.

19. FELIPPE, A. C., MINATTI, E., ZANETTE, D., EISING, R., SCHWEITZER, B., DAL-BO, A. Agregados Micelares Formados por Misturas do Biosurfactante Colato de Sódio com Dodecilsulfato de Sódio e o Polímero Poli(oxietileno) In: 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2005, Poços de Caldas - MG.
20. FELIPPE, A. C., DAL-BO, A. G., SANTOS, H. F., SCHWEITZER, B., ZANETTE, D. Associação Cooperativa de Micelas Mistas de Surfactantes Aniônicos com o Polímero Etil(hidroxietyl)celulose (EHEC) In: 13 - SBQSul - XIII Encontro de Química da Região Sul - A Importância dos Encontros Científicos na Formação do Químico, 2005, Florianópolis - SC.
21. FELIPPE, A. C., EISING, R., ZANETTE, D. Auto-Associação do Colato de Sódio em Misturas com Dodecanoato de Sódio e Poli(oxietileno) In: 13 - SBQSul - XIII Encontro de Química da Região Sul - A Importância dos Encontros Científicos na Formação do Químico, 2005, Florianópolis - SC.
22. FELIPPE, A. C., SCHWEITZER, B., DAL-BO, A., MINATTI, E., ZANETTE, D. Competitive Process of Binding between the Anionic Surfactants Sodium Dodecyl Sulfate and Bile Salts on the Bovine Serum Albumine In: FBPOL2005. 1st French-Brazilian Meeting on Polymers, 2005, Florianópolis.
23. FELIPPE, A. C., EISING, R., DAL-BO, A. G., MINATTI, E., ZANETTE, D. Desvios da Idealidade na Formação de Micelas Mistas Contendo Misturas Binárias de Colato de Sódio com Surfactantes Aniônicos In: 13 - SBQSul - XIII Encontro de Química da Região Sul - A Importância dos Encontros Científicos na Formação do Químico, 2005, Florianópolis - SC.
24. FELIPPE, A. C., RIZZATTI, I. M., ZANETTE, D., SCHWEITZER, B., SANTANA, A. L., ZANETTE, D. R. Determinação da CMC do Surfactante Catiônico DTAB por Potenciometria, Condutimetria e Fluorescência In: 13º Encontro Nacional de Química Analítica / 1º Congresso Ibero-Americano de Química Analítica, 2005, Niterói - RJ.

25. FELIPPE, A. C., EISING, R., ZANETTE, D. Formação de Complexos entre Biossurfactante e Poli(oxietileno) Identificados por Condutividade Elétrica e Fluorescência do Pireno In: 13 - SBQSul - XIII Encontro de Química da Região Sul - A Importância dos Encontros Científicos na Formação do Químico, 2005, Florianópolis – SC.
26. FELIPPE, A. C., DAL-BO, A. G., SCHWEITZER, B., ZANETTE, D., MINATTI, E. Interação do Surfactante Aniônico SDoD com a Celulose Hidrofobicamente Modificada (EHEC) Monitorada por Tensão Superficial In: 13 - SBQSul - XIII Encontro de Química da Região Sul - A Importância dos Encontros Científicos na Formação do Químico, 2005, Florianópolis - SC.
27. FELIPPE, A. C., EISING, R., DAL-BO, A. G., SCHWEITZER, B., MINATTI, E., ZANETTE, D. Micropolaridade de Estruturas Micelares em Misturas de Dodecilsulfato de Sódio e Poli(oxietileno) Determinada por Fluorescência Estacionária do Pireno In: 13 - SBQSul - XIII Encontro de Química da Região Sul - A Importância dos Encontros Científicos na Formação do Químico, 2005, Florianópolis - SC.
28. FELIPPE, A. C., SCHWEITZER, B., DAL-BO, A. G., ZANETTE, D. Processo de Ligação Competitiva entre o Surfactante Aniônico Dodecilsulfato de Sódio (SDS) e o Colato de Sódio (NaC) sobre a Albumina do Soro Bovino (BSA) In: 13 - SBQSul - XIII Encontro de Química da Região Sul - A Importância dos Encontros Científicos na Formação do Químico, 2005, Florianópolis - SC.
29. FELIPPE, A. C., SCHWEITZER, B., DAL-BO, A., ZANETTE, D., MINATTI, E. Self-Association of Sodium Cholate with Poly(Ethylene Oxide) Cooperatively Induced by Sodium Dodecyl Sulfate In: FBPOL2005. 1st French-Brazilian Meeting on Polymers, 2005, Florianópolis.
30. FELIPPE, A. C., SCHWEITZER, B., DAL-BO, A., ZANETTE, D. Supressão de Fluorescência da Albumina do Soro Bovino (BSA) pelos Complexos Formados por Sais Biliares (NaC e NaDC) e Dodecilsulfato de Sódio (SDS) In: 28ª Reunião Anual da Sociedade

Brasileira de Química - SBQ Nacional, 2005, Poços de Caldas - MG.

31. FELIPPE, A. C., SCHWEITZER, B., DAL-BO, A., RAUPP, G., ZANETTE, D. Albumina do Soro Bovino em processo de Associação com Sais Biliares e com Misturas de Sais Biliares e Dodecilsulfato de Sódio In: XXVI Congresso Latinoamericano de Química e 27ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - SBQ, 2004, Salvador - Bahia.
32. FELIPPE, A. C., EISING, R., SCHWEITZER, B., DAL-BO, A., MORA, C., MINATTI, E., ZANETTE, D. As Extremas Condições Experimentais onde os Complexos Mistos Formados entre Poli(oxietileno), Dodecil Sulfato de Sódio e Colato de Sódio Existem In: XII Encontro de Química da Região Sul (XII SBQSUL) - Química: Tecnologia e Desenvolvimento,, 2004, Guarapuava - PR.
33. FELIPPE, A. C., EISING, R., DAL-BO, A., ZANETTE, D. Auto-Associação do Colato de Sódio em misturas com Dodecilsulfato de Sódio e Poli(oxietileno) In: XIV SIC Seminário de Iniciação Científica e 4º SEPEX, 2004, Florianópolis - SC.
34. FELIPPE, A. C., ZANETTE, D., DAL-BO, A., SCHWEITZER, B., RAUPP, G., LOPES, A. Does Sodium Cholate Bile Salt Self-Associate with Poly(Ethylene Oxide) In: 15ª SIS - SURFACTANTS IN SOLUTION SYMPOSIUM, 2004, Fortaleza - Brazil.
35. FELIPPE, A. C., DAL-BO, A., SCHWEITZER, B., ZANETTE, D. Estudo da Associação de Celulose Hidrofobicamente Modificada com o Surfactante Aniônico Dodecanoato de Sódio In: XII Encontro de Química da Região Sul (XII SBQSUL) - Química: Tecnologia e Desenvolvimento, 2004, Guarapuava - PR.
36. FELIPPE, A. C., DAL-BO, A., SCHWEITZER, B., MINATTI, E., ZANETTE, D. Estudos dos Parâmetros de Ligação do Complexo Etil(Hidroxietil)Celulose (EHEC) e Dodecilsulfato de Sódio (SDS) In: XII Encontro de Química da Região Sul (XII SBQSUL) - Química: Tecnologia e Desenvolvimento,, 2004, Guarapuava - PR.

37. SCHWEITZER, B., FELIPPE, A. C., DAL-BO, A., RAUPP, G., LOPES, A., ZANETTE, D. Sodium Cholate Bile Salt and Sodium Dodecyl Sulfate Mixtures in Association with Bovine Serum Albumin In: 15^a SIS - SURFACTANTS IN SOLUTION SYMPOSIUM, 2004, Fortaleza - Brazil.
38. FELIPPE, A. C., ZANETTE, D., DAL-BO, A., SCHWEITZER, B., RAUPP, G., LOPES, A. The Extreme Experimental Conditions where Mixed Complexes Formed between Polyethylene Oxide and Sodium Dodecyl Sulfate plus Sodium Cholate Exist In: 15^a SIS - SURFACTANTS IN SOLUTION SYMPOSIUM, 2004, Fortaleza - Brazil.
39. FELIPPE, A. C., DAL-BO, A., ZANETTE, D. Associação de Complexos de Dodecanoato de Sódio (SDoD) com a Etil-Hidroxietil-Celulose (EHEC) Monitorado por Condutividade Elétrica e Tensão Superficial In: XI Encontro de Química da Região Sul - A Química e os Novos Desafios, 2003, Pelotas - RS.
40. FELIPPE, A. C., ZANETTE, D. Complexos Formados por Associação de Colato de Sódio (CS) e Poli(Oxietileno) (PEO) Induzidos por Dodecilsulfato de Sódio (SDS) In: XIII Seminário de Iniciação Científica - 2003, 2003, Florianópolis - SC.
41. FELIPPE, A. C., DAL-BO, A., SCHWEITZER, B., LUIZ, E. P., OLIVEIRA, M. V., ZANETTE, D. Complexos Formados por Colato de Sódio (CS) e Poli(oxietileno) (PEO) Induzidos por Dodecilsulfato de Sódio (SDS) In: 26^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2003, Poços de Calda - MG.
42. FELIPPE, A. C., SCHWEITZER, B., DAL-BO, A., RAUPP, G., ZANETTE, D. Complexos Formados por Misturas de Colato de Sódio (NaC), Poli(oxietileno) (PEO) e Dodecilsulfato de Sódio (SDS) Investigados por Condutividade Elétrica e Tensão Superficial In: XI Encontro de Química da Região Sul - A Química e os Novos Desafios, 2003, Pelotas - RS.
43. FELIPPE, A. C., DAL-BO, A., SCHWEITZER, B., RUZZA, A. A., ZANETTE, D. Interação Entre Etil-(Hidroxietil)-Celulose (EHEC)

e Misturas de Dodecilsulfato de Sódio e Dodecanoato de Sódio In: XI Encontro de Química da Região Sul - A Química e os Novos Desafios, 2003, Pelotas - RS.

44. FELIPPE, A. C., LUIZ, E. P., OLIVEIRA, M. V., ANDREAUS, J., ZANETTE, D. Evidências de Associação Cooperativa entre a Celulase EG III, e o Detergente Aniônico Dodecilsulfato de Sódio (SDS) In: X Encontro de Química da Região Sul / Química e Indústria: Conhecimento e Qualidade de Vida, 2002, Joinville - SC.