



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

**AUTO-ASSOCIAÇÃO DO COLATO DE SÓDIO (NaC) EM MISTURAS COM
O SURFACTANTE ANIÔNICO DODECIL SULFATO DE SÓDIO (SDS) E O
POLÍMERO NEUTRO HIDROSSOLÚVEL POLI(ÓXIDO DE ETILENO)
(PEO)**

ARLINDO CRISTIANO FELIPPE

ORIENTADOR

PROF. Dr. EDSON MINATTI

CO-ORIENTADOR

PROF. Dr. DINO ZANETTE

Florianópolis, 14 de fevereiro de 2006.

Arlindo Cristiano Felipe

**AUTO-ASSOCIAÇÃO DO COLATO DE SÓDIO (NaC) EM MISTURAS COM
O SURFACTANTE ANIÔNICO DODECIL SULFATO DE SÓDIO (SDS) E O
POLÍMERO NEUTRO HIDROSSOLÚVEL POLI(ÓXIDO DE ETILENO)
(PEO)**

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

Florianópolis, 14 de fevereiro de 2006.

Prof. Dr. Faruk Jose Nome Aguilera
Coordenador do Programa

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Edson Minatti
Orientador

Prof. Dr. Valdir Soldi

Prof. Dr. Dino Zanette
Co-orientador

Prof. Dr. Josiel B. Domingos

Prof. Dr. Vera A. Frescura

AGRADECIMENTOS

Ao orientador professor Dr. Edson Minatti e ao co-orientador professor Dr. Dino Zanette, por toda dedicação, conhecimentos transmitidos e pela amizade adquirida ao longo do tempo.

Aos professores Valdir Soldi, Josiel B. Domingos e Vera A. Frescura que participaram da Banca Examinadora.

Aos colegas e amigos dos laboratórios 205 e 305.

Aos colegas de Pós-Graduação.

Ao Jadir e a Graça pela amizade e serviços prestados.

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

A Elizabete.

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

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

A Deus.

Meu Muito Obrigado

ÍNDICE GERAL

Índice de Figuras.....	VI
Índice de Tabelas.....	IX
Abreviaturas.....	X
Resumo.....	XII

Capítulo I

Introdução.....	1
1.1. Surfactantes.....	1
1.2. Micelas.....	3
1.3. Misturas de Surfactantes.....	7
1.4. Sais Biliares.....	11
1.5. Interação Polímero-Surfactante.....	14
1.6. Definições das Técnicas.....	16
1.6.1. Condutividade Elétrica e Concentração Micelar Crítica (<i>cmc</i>).....	16
1.6.2. Condutividade Elétrica de Complexos Polímero-Surfactante.....	17
1.6.3. Tensão Superficial.....	18
1.6.4. Fluorescência do Estado Estacionário do Pireno.....	20
Relevâncias e Objetivos.....	25

Capítulo II

Parte Experimental.....	27
2.1. Materiais e Reagentes.....	27
2.2. Equipamentos e Métodos Utilizados.....	27
2.2.1. Medidas de pH.....	27
2.2.2. Método Condutivimétrico.....	28

	v
2.2.3. Método Tensiométrico.....	28
2.2.4. Método Fluorimétrico.....	28

Capítulo III

Resultados e Discussões.....	30
3.1. Tensão Superficial de Misturas de SDS e PEO.....	30
3.2. Tensão Superficial de Misturas de NaC e PEO.....	32
3.3. Condutividade Elétrica de Misturas de PEO e SDS.....	33
3.4. Condutividade Elétrica de Misturas NaC e PEO.....	37
3.5. A Ausência do Processo de Ligação Cooperativa.....	39
3.6. Perfis de Condutividade Específica de Misturas de SDS e NaC na Ausência de PEO.....	43
3.7. Perfis de Condutividade Específica para Misturas de SDS e NaC em Presença de PEO.....	46
3.8. Os Coeficientes Angulares das Curvas de Condutividade Específica em Função da Concentração de Surfactante.....	48
3.9. Medidas de <i>cmc</i> e <i>cac</i>	49
3.10. Tratamento Teórico para a <i>cmc</i> das Misturas SDS-NaC Utilizando a Teoria da Solução Ideal e a Teoria da Solução Regular.....	51
3.11. Emissão de Fluorescência do Pireno	55
3.12. Modelo Micelar para as Misturas PEO-SDS-NaC.....	59

Capítulo IV

Conclusões.....	61
Referências Bibliográficas.....	63

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Formação de micelas em solução.....	3
Figura 2. Secção transversal de uma micela iônica esférica típica.....	4
Figura 3. Algumas técnicas utilizadas para determinação da <i>cmc</i>	6
Figura 4. Esquema de uma solução contendo dois surfactantes similares.....	7
Figura 5. Representação esquemática de uma micela mista de sal biliar que ocorre em processos biológicos.....	11
Figura 6. Representação esquemática do colato de sódio.....	12
Figura 7. Representação do dímero de colato de sódio.....	13
Figura 8. Modelo “colar de pérolas” para o complexo polímero-surfactante.....	15
Figura 9. Condutividade específica vs. [surf.] indicando a <i>cmc</i> e a estrutura dos agregados.....	17
Figura 10. Condutividade elétrica versus [surfactante] em presença de polímero.....	18
Figura 11. Curva de tensão superficial vs. [surf.] mostrando a <i>cmc</i>	19
Figura 12. Tensão superficial do SDS na ausência e em presença de polímero.....	20
Figura 13. Diagrama mostrando os diferentes níveis de energia e as transições ocorridas na molécula de pireno após a excitação.....	22

Figura 14. Espectros de fluorescência do pireno com o aumento da [SDS].....	23
Figura 15. Perfil da razão I_1/I_3 do pireno vs. [surf.].....	24
Figura 16. Tensão superficial do SDS na ausência e em presença de PEO.....	31
Figura 17. Tensão superficial do NaC na ausência e em presença de PEO.....	32
Figura 18. Condutividade específica vs. [SDS] na ausência e presença de PEO.....	34
Figura 19. Condutividade específica vs. [NaC] na ausência e presença de PEO.....	37
Figura 20. Condutividade molar do NaC e SDS na ausência e em presença de PEO vs. raiz quadrada da [surf.].....	40
Figura 21. Perfis da razão I_1/I_3 (fluorescência do pireno) em função da [surf.] na ausência e em presença de polímero.....	42
Figura 22. Condutividade específica vs. [NaC+SDS]	44
Figura 23. Condutividade específica vs. [NaC+SDS] em presença de PEO.....	46
Figura 24. Variação dos coeficientes angulares S_1 , S_2 e S_3 em função da χ_{SDS} na ausência e em presença de PEO.....	49
Figura 25. cmc e cac em função da χ_{SDS} na ausência e em presença de PEO.....	50
Figura 26. Variação da cmc experimental, ideal e regular em função da χ_{SDS}	53
Figura 27. Composição monomérica das micelas mistas segundo a teoria da solução ideal e solução regular em função da χ_{SDS}	54

- Figura 28. Razão I_1/I_3 dos espectros de fluorescência do pireno vs.[surf.].....55
- Figura 29. Razão I_1/I_3 dos espectros de fluorescência do pireno em função da χ_{SDS} na ausência e em presença de PEO.....57
- Figura 30. Representação esquemática para estruturas mistas NaC-SDS e NaC-SDS-PEO em função da χ_{SDS}59

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Classificação e alguns exemplos de surfactantes.....	2
Tabela 2. Comparação das características dos diferentes agregados micelares.....	5
Tabela 3. Parâmetros obtidos por condutividade elétrica para o SDS em diferentes concentrações de PEO.....	35
Tabela 4. Parâmetros obtidos por condutividade elétrica para o NaC em diferentes concentrações de PEO.....	38
Tabela 5. Parâmetros de micelização obtidos por condutividade elétrica para misturas de SDS e NaC na ausência de PEO.....	45
Tabela 6. Parâmetros de micelização obtidos por condutividade elétrica para misturas de SDS e NaC em presença de PEO.....	47
Tabela 7. Parâmetros obtidos através das teorias da solução ideal e solução regular para diferentes frações molar da mistura SDS-NaC.....	52

ABREVIATURAS

Surf.	Surfactante
SDS	Dodecil Sulfato de Sódio
NaC	Colato de Sódio
PEO	Poli(óxido de etileno)
tris	Tris(Hidroximetil)-Aminometano
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 Surf.
cmc_{Ideal}	Concentração Micelar Crítica Segundo a Teoria da Solução Ideal
$cmc_{Regular}$	Concentração Micelar Crítica segundo a Teoria da Solução Regular
cac	Concentração de Agregação Crítica
psp	Ponto de Saturação do Polímero
χ	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
f_A	Coefficiente de Atividade do Surfactante A
f_B	Coefficiente de Atividade do Surfactante B
β	Parâmetro Empírico de Interação
γ	Tensão Superficial
κ	Condutividade Específica
S_1	Coefficiente Angular do Perfil de Condutividade Específica vs. [surf] Abaixo da cmc e/ou cac na Presença de Polímero
S_2	Coefficiente Angular do Perfil de Condutividade Específica vs. [surf] entre a cac e o psp

S_3	Coefficiente Angular do Perfil de Condutividade Específica vs. [surf] Acima da <i>cmc</i> e/ou <i>psp</i> na Ausência de Polímero
α	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)
[]	Concentração em mol.L ⁻¹
M	Molaridade
mM	Milimolar
Λ	Condutividade Molar
Λ^∞	Condutividade Molar a Diluição Infinita
$\Lambda_{Na}^{\infty +}$	Condutividade Molar a Diluição Infinita do Íon Sódio
$\Lambda_{SD}^{\infty -}$	Condutividade Molar a Diluição Infinita do Íon Dodecil Sulfato
$\Lambda_C^{\infty -}$	Condutividade Molar a Diluição Infinita do Íon Colato
I_1	Intensidade de Fluorescência do Pireno obtido em 372,8 nm
I_3	Intensidade de Fluorescência do Pireno obtido em 384,0 nm

RESUMO

As propriedades de misturas de poli(óxido de etileno) (PEO) e colato de sódio (NaC) em solução tampão tris/HCl, pH 9,00, 25°C, variando a concentração de colato de sódio até 0,06 M e a de PEO até 0,100 M, foram investigadas por condutividade elétrica, tensão superficial e fluorescência estacionária. Experimentos paralelos com misturas de PEO e dodecil sulfato de sódio (SDS) foram executados. Contrariamente à afinidade que o SDS apresenta quando em presença do polímero, os resultados indicam que sal de bÍlis tem pouca tendência em associar-se cooperativamente com o polímero.

Foi investigada a formação de micelas mistas do sal de bÍlis com o SDS na ausência e em presença de PEO utilizando as mesmas técnicas de condutividade elétrica e de fluorescência. Os perfis da razão I_1/I_3 dos espectros de fluorescência do pireno *versus* a concentração de surfactante foram usados como uma técnica adicional para monitorar o comportamento de micelas mistas de SDS-NaC na ausência e em presença de PEO. Esta técnica é capaz de distinguir a micropolaridade das micelas mistas SDS-NaC e de complexos mistos PEO-SDS-NaC. Foram analisados parâmetros de associação obtidos a partir dos perfis de condutividade elétrica como concentração micelar crítica (*cmc*), concentração de agregação crítica (*cac*), ponto de saturação do polímero (*psp*) e outras características como a inclinação nos perfis de condutividade específica *versus* [surfactante], o efeito da concentração do polímero nos parâmetros *cac* e *psp*. Os resultados, em conjunto com os de fluorescência estacionária levaram à conclusão de que não existe a convencional interação entre polímero-surfactante para o sistema PEO-NaC. No entanto, a adição de SDS a mistura regenera o processo cooperativo de associação formando complexos mistos PEO-SDS-NaC em altas frações molares de SDS. Observou-se que, à medida que as micelas mistas tornam-se ricas em NaC, cresce a tendência de perder a afinidade com o polímero e cessando qualquer processo de auto-associação cooperativa. Teorias baseadas em conceitos de micelização de mistura de surfactantes foram aplicadas para simular a variação da concentração micelar crítica em função da fração molar da mistura.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1.1. Surfactantes

Surfactantes são agentes de superfície ativa (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 uma 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 [3].

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.

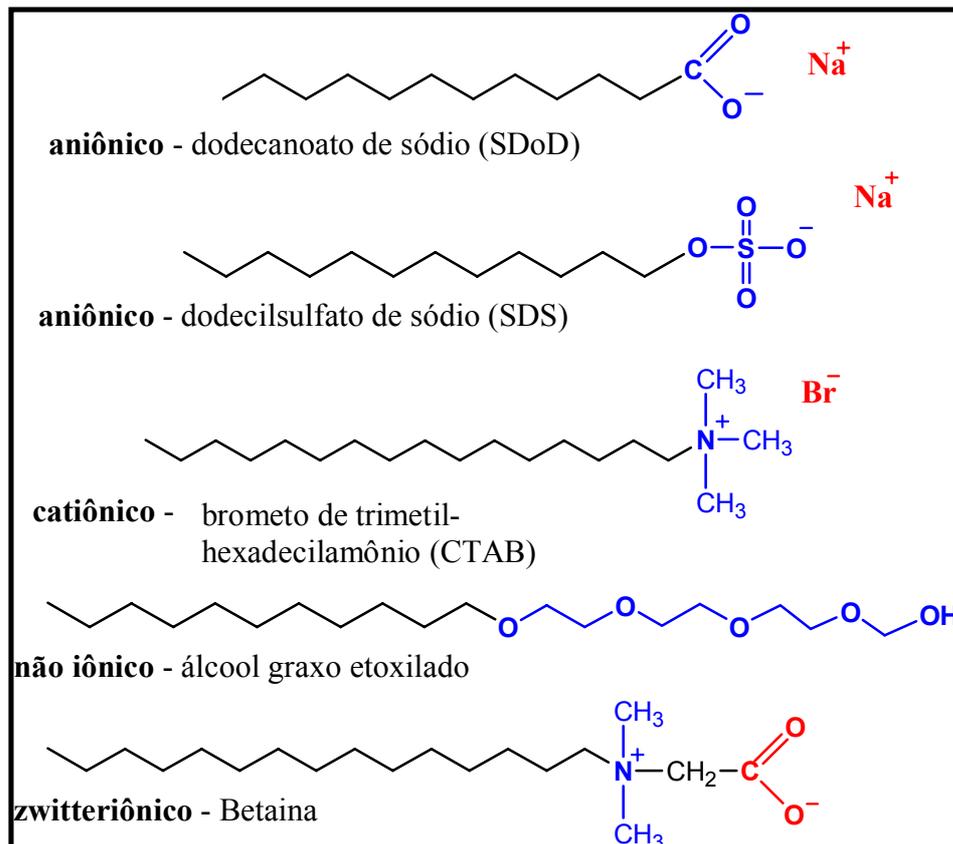
b) Aniônicos: apresentam na parte hidrofílica da molécula um átomo ou grupo carregado negativamente.

c) Zwitteriônicos: os mais comuns possuem grupamentos com características ácido-básicas podendo ter comportamento aniônico ou catiônico, dependendo do pH do meio no qual se encontram.

d) Não-iônicos: apresentam 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 Tabela 1.

Tabela 1. Classificação e alguns exemplos de surfactantes.



1.2. 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 [4]. Em uma concentração mais elevada de surfactante, começam a surgir em solução agregados estruturalmente organizados denominados micelas [1, 4, 5]. 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.

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 (Fig. 1). A combinação destas propriedades distintas confere à molécula características únicas na dissolução aquosa.

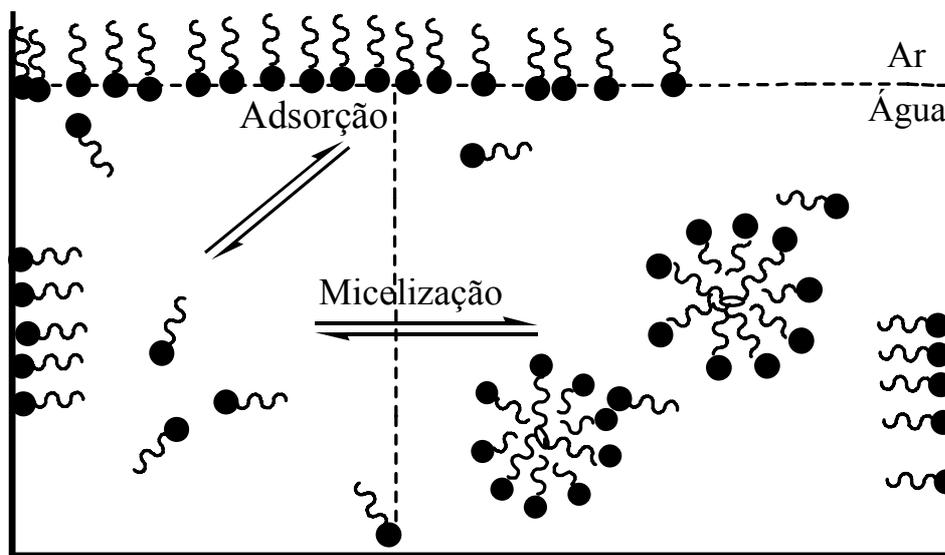


Figura 1. Esquemática dos fenômenos de adsorção líquido-gás, líquido-sólido e formação de micelas que ocorrem em soluções de surfactantes.

A estrutura de micelas tem sido objeto 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. As micelas são gotículas

líquidas de dimensões coloidais, nas quais os grupos polares se situam na superfície. Assim a Figura 2 mostra um exemplo típico de uma micela iônica esférica.

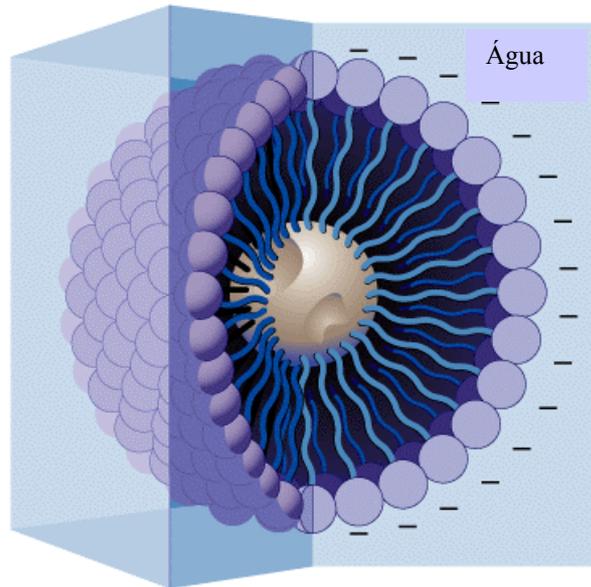


Figura 2. Secção transversal de uma micela iônica esférica típica [6].

A formação de micelas, pode também ocorrer em vários solventes apolares. Neste caso, os agregados micelares são denominados “*micelas reversas*” ou “*micelas invertidas*”. Nos sistemas de micelas reversas, as cabeças polares dos anfifílicos estão concentradas no interior do agregado e por esta razão formam um grupo central hidrofílico [7].

As micelas aquosas apresentam as seguintes propriedades e características:

- a) São esféricas com o raio aproximadamente igual ao comprimento da cadeia carbônica;
- b) Possuem em torno de 50-100 unidades monoméricas (íons ou moléculas de surfactantes);
- c) O processo de micelização ocorre em uma estreita faixa de concentração;
- d) Com surfactantes iônicos, muitos contra-íons são ligados à superfície da micela, reduzindo assim a repulsão eletrostática entre as cabeças;
- e) O interior das micelas tem, essencialmente, as propriedades de um solvente orgânico, isto confere à micela a habilidade de solubilizar muitas moléculas orgânicas;

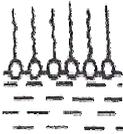
f) Um núcleo formado pela parte apolar, cuja cadeia carbônica pode ter tamanho com 8 a 18 átomos de carbono;

g) Uma região muito hidratada conhecida por Camada de Stern, onde se localiza a parte polar e os contra-íons;

h) Uma dupla camada elétrica e difusa chamada de Camada de Gouy-Chapman que contém os contra-íons restantes e se estende até na fase aquosa [5, 8].

A estrutura da micela é sensível ao meio em que se encontra. A Tabela 2 mostra de uma forma simplificada, alguns exemplos típicos de estruturas organizadas, formadas por surfactantes em diferentes meios.

Tabela 2. Comparação das características dos diferentes agregados micelares [7]

Características	Micelas	Micelas Inversas	Micro Emulsões	Monocapas	Bicapas	Vesículas
Constituinte	Tensoativo	Tensoativo	Tensoativo, co-tensoativo, solvente apolar	Tensoativo	Tensoativo com duas caudas	Tensoativo com duas caudas
Método de preparação	dissolver o tensoativo [$>$ CMC] em água	Dissolver o tensoativo em solvente apolar	Dissolver o tensoativo e co-tensoativo numa mistura de solventes apolar-água	Dissolver os tensoativos livres em solvente orgânico volátil sobre a superfície aquosa	Dissolver os tensoativos livres em solvente orgânico sobre um filme que conecta duas soluções aquosas	Submetendo a solução a ultrassom
Estrutura	 		 			
Peso molecular médio	2000-6000	2000-6000	10^5 - 10^6	Depende da área coberta e da densidade da capa formada	Depende da área e da densidade coberta da bicapa formada	$>10^7$
Diametro (Å)	30-60	40-80	50-100	\varnothing	\varnothing	300-10000
Estabilidade	Semanas, meses	Semanas, meses	Semanas, meses	Horas, dias	Horas	Semanas
Difusão em água	São destruídas	Formam micro emulsões aq/o	o/aq + água = micelas aquosas aq/o + água = separação de fases	São destruídas	São destruídas	Não se alteram

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 [8, 9]. Cada surfactante tem, portanto, um valor de *cmc* em condições experimentais apropriadas.

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 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, didaticamente, a *cmc* é sempre definida por um ponto de inflexão no perfil, conforme a ilustração da Figura 3. O número de monômeros de surfactante que se agrega para formar as micelas é chamado de número de agregação.

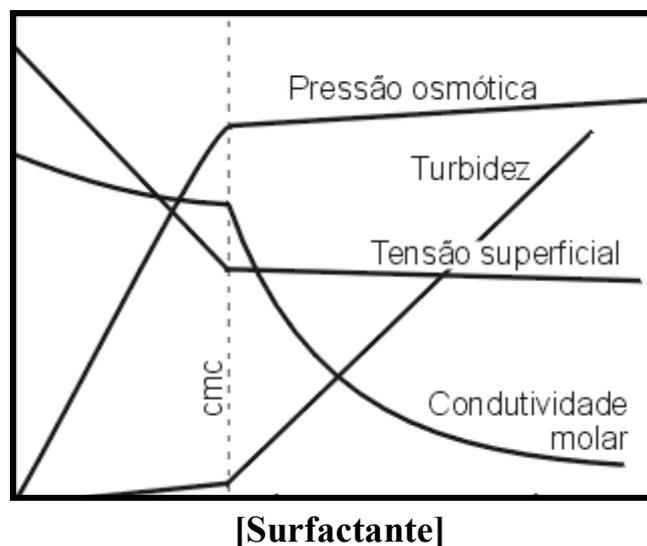


Figura 3. Algumas técnicas utilizadas para determinação da *cmc* [1].

1.3. Misturas de Surfactantes

Sistemas constituídos de 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 [10-12].

Uma solução contendo dois tipos de surfactantes é ilustrada na Figura 4, onde mostra uma micela mista, uma monocamada na interface ar/solução e uma bicamada na interface sólido/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.

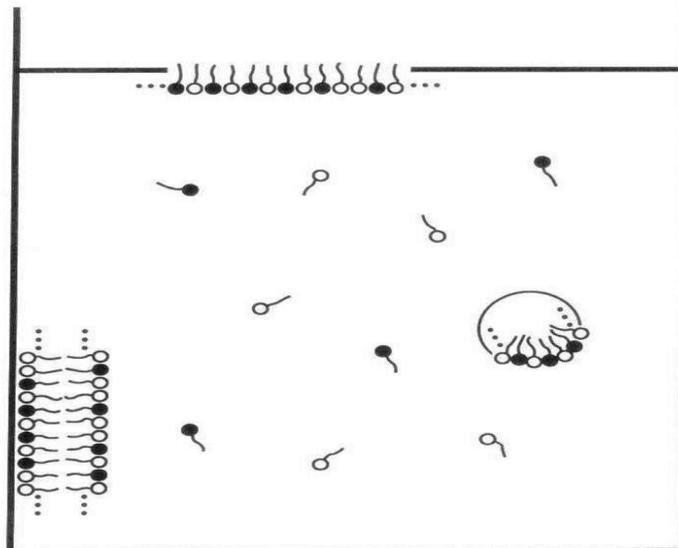


Figura 4. Representação esquemática de uma solução contendo mistura de dois tipos de surfactantes de estruturas moleculares semelhantes [10]. As cores diferentes representam grupos polares diferentes.

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* é intermediária a cada um dos surfactantes puros, processo análogo à variação da pressão de vapor de uma mistura ideal de líquidos.

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.

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

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.

$$x_A = \chi_A \frac{cmc_{Ideal}}{cmc_A} \quad (2)$$

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 constituídas 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

teoria das soluções regulares são usadas [10-12] e as interações surfactante/surfactante devem ser consideradas assim como os coeficientes de atividades. Assim o modelo requer um parâmetro empírico para prever o comportamento observado.

Estas misturas geralmente mostram desvios negativos da idealidade. Logo a cmc 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) [11, 12] fornecem as informações sobre o comportamento da formação de micelas mistas que apresentam desvios da idealidade.

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

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

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 é 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 .

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

O parâmetro β indica se há sinergismo ($\beta < 0$) ou antagonismo ($\beta > 0$) nas interações dos surfactantes [10]. 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.

$$f_A = \exp[\beta(1 - x_A)^2] \quad (5)$$

$$f_B = \exp(\beta \cdot x_A^2) \quad (6)$$

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

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

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 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 [10]. 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 [10].

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 não-iônico separam as cargas do 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 misturas de aniônico e

catiônico, espera-se que a atração eletrostática faça com que a *cmc* diminua muito mais acentuadamente [10-12].

A aproximação regular da solução, desenvolvida originalmente para misturas líquidas, tem tido sucesso em tratamento não ideal de micelas mistas [10-12]. Neste tratamento, a estrutura micelar é ignorada e as interações entre as diferentes moléculas dos surfactantes são explicadas por um único parâmetro (β). Os surfactantes iônicos e, particularmente, as misturas de surfactantes iônicos e não iônicos, parecem ser sido tratados adequadamente, mesmo que o modelo negligencie os efeitos da ligação dos contra-íons.

1.4. 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 [13] como mostra a Figura 5.

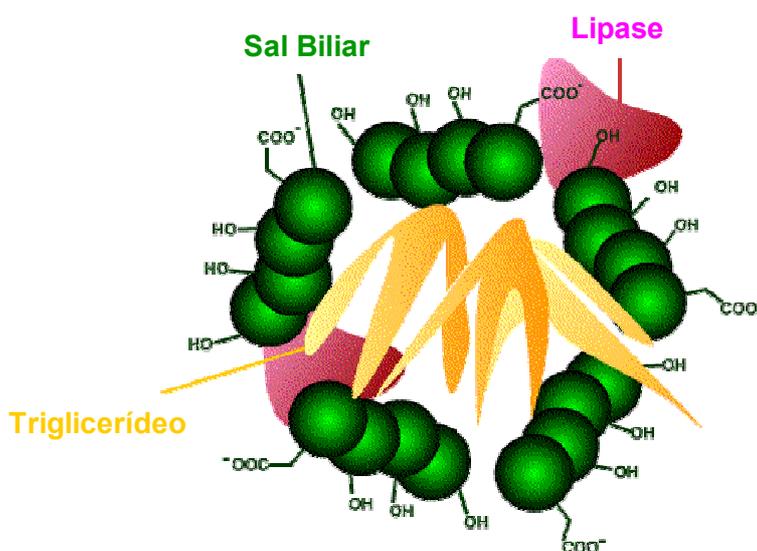


Figura 5. Representação esquemática de uma micela mista de sal biliar que ocorre em processos biológicos [14].

A Figura 6 mostra a estrutura do sal biliar colato de sódio mostrando as faces hidrofílica e hidrofóbica. Note que os grupos polares estão voltados para o mesmo lado da estrutura colestérica.

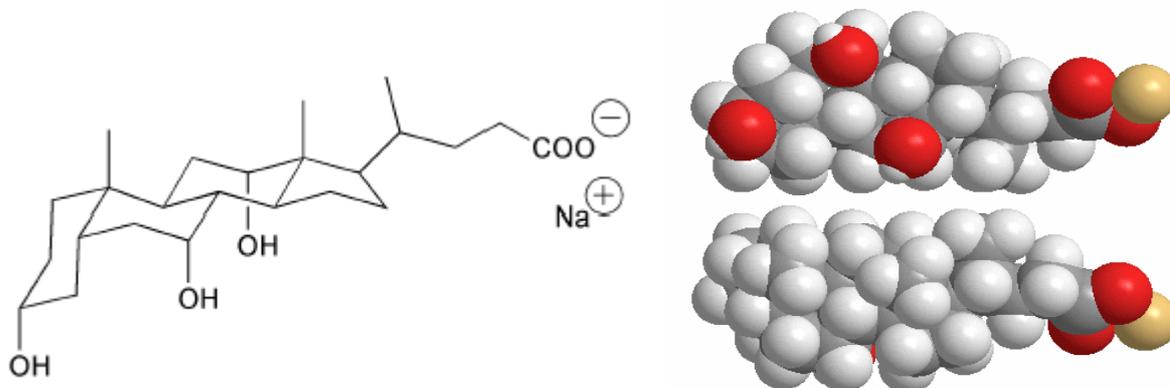


Figura 6. Estrutura do sal biliar colato de sódio.

Estudos do 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 simulação e o entendimento dos processos de micelização dos sais de biliar 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 controversas em termos da caracterização estrutural [13].

A estrutura dos sais de biliar em água foi investigada extensivamente [15-21]. Embora sejam comparáveis a surfactantes comuns, a conclusão geral é que estes biosurfactantes 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. Small [22] propôs a formação de micelas primárias e secundárias. Ele concluiu que, na *cmc* somente micelas primárias com números de agregação até 10 monômeros são formadas, presumivelmente por interações hidrofóbicas entre as partes apolares dos monômeros. Com o aumento da

concentração, micelas secundárias são formadas por ligações de hidrogênio dos grupos hidroxila localizados na superfície externa das micelas primárias.

Estes fundamentos foram questionados por vários autores. Conforme Oakenfull e Fisher [17] são as ligações de hidrogênio que promovem a força motriz para a formação das micelas primárias. Usando técnicas de espalhamento de luz, Kratochvil e colaboradores [20] 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 de biliar, a formação de agregados maiores ocorre por interações hidrofóbicas.

A Figura 7 mostra a estrutura do dímero de colato de sódio sendo formado por interações hidrofóbicas entre a parte apolar dos monômeros, como propôs Small [22].

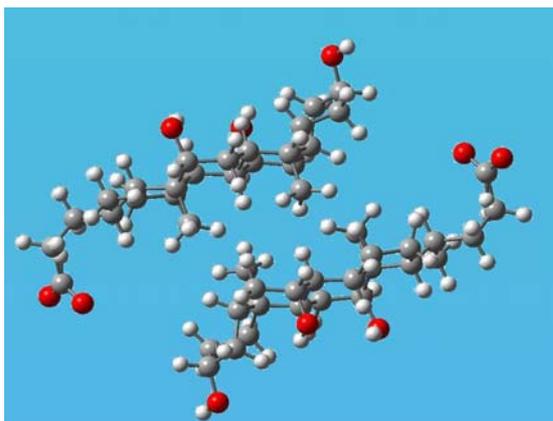


Figura 7. Representação do dímero de colato de sódio (bol & stick), formado por interações hidrofóbicas.

A simples busca na literatura sobre o processo de micelização de sal de biliar e propriedades tais como, *cmc*, número de agregação, mecanismo de auto-associação e morfologia, é suficiente para demonstrar a inconsistência de opiniões. Em particular, o uso de sondas fluorescentes hidrofóbicas [13, 18], e sondas de “spin” (baseadas em ressonância eletrônica de spin-ESR) [23] e outras técnicas [17, 19-21, 24, 25], freqüentemente 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 [13, 19, 20].

1.5. Interação Polímero-Surfactante

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 [26-29]. 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 [26].

Polímeros e surfactantes em solução aquosa associam-se formando complexos termodinamicamente estáveis, com propriedades físico-químicas diferentes daquelas observadas em soluções micelares [26, 30, 31]. Assim, recentemente, as pesquisas têm focado os aspectos moleculares da interação para entender diagramas de fase e as propriedades reológicas [27-32].

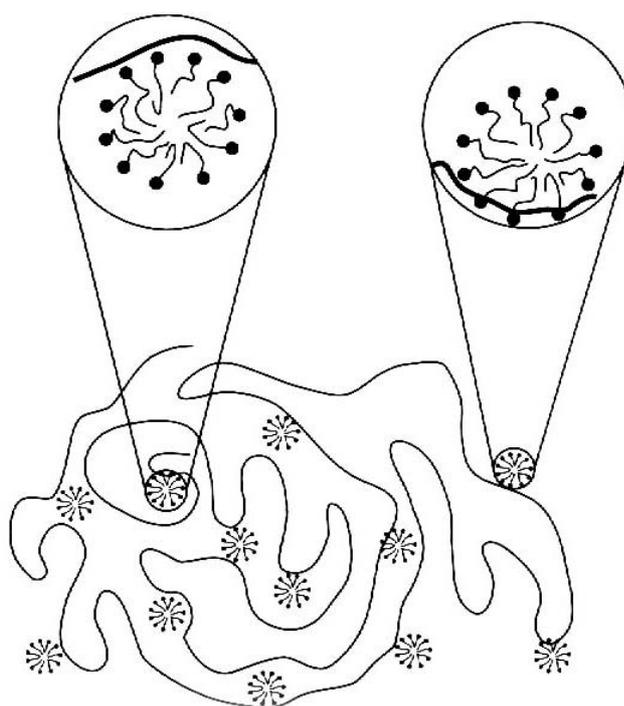
Os principais interesses sobre estudos de associação polímero-surfactante são o de mimetizar sistemas biológicos, como em interações entre proteínas e membranas celulares, e o de identificar propriedades que justifiquem aplicações industriais, tais como na formulação de sistemas usados para aumentar 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, em 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 polímero-micela, e particularmente a natureza das forças que governam o processo de complexação ainda não são bem

entendidas [26]. No entanto, algumas explicações aparecem na literatura e diferentes modelos foram sugeridos com o intuito de explicar o mecanismo de interação [26]. A mais aceita entre a comunidade científica refere-se ao caráter hidrofóbico, tanto do surfactante como de seções da cadeia do polímero.

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. 8) e que as interações variam de acordo com o tamanho da cadeia do polímero [33]. A estabilização neste caso ocorre por interações hidrofóbicas entre as unidades metilênicas do polímero e os grupos alquílicos do surfactante, e por interações entre o grupo sulfato e os grupos etilênicos do polímero, e por interações na interface do complexo [9, 33, 34].



*modelo "colar de pérola"
complexo polímero-surfactante*

Figura 8. Modelo “colar de pérolas” para o complexo polímero-surfactante [35].

1.6. Definições das Técnicas

1.6.1. Condutividade Elétrica e Concentração Micelar Crítica (*cmc*)

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 9 mostra um gráfico típico da condutividade específica *versus* concentração molar de surfactante. Observa-se que a *cmc* é definida na concentração do surfactante corresponde à repentina mudança do perfil de condutividade específica. O aumento linear da condutividade abaixo da *cmc*, observado no perfil da Figura 9, 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.

Assim, a partir do gráfico da Figura 9, é possível estimar o grau de ionização (α) de micelas iônicas como sendo a razão entre a inclinação da região linear acima (S_3) 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 a densidade de carga, portanto, das 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* (Fig. 9) [31].

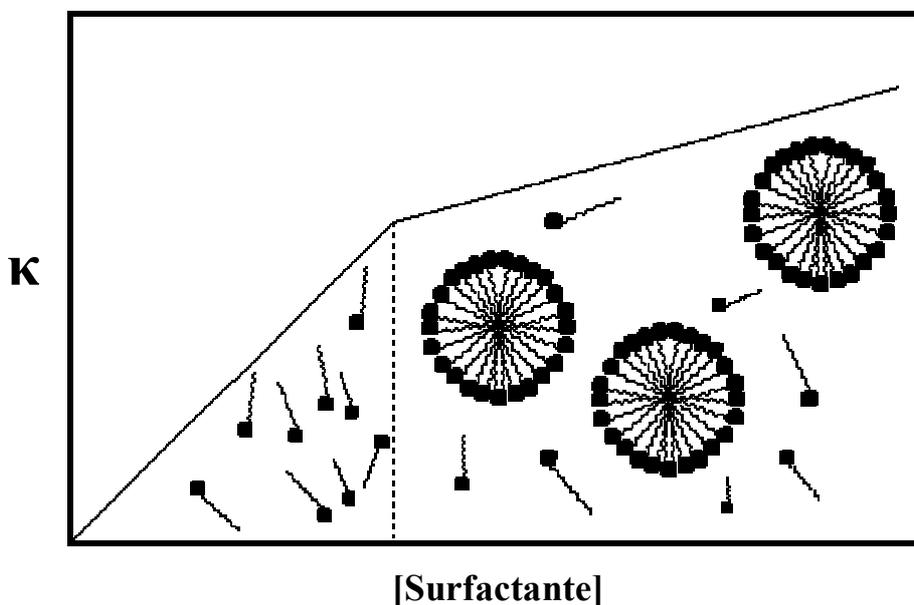


Figura 9. Perfil de condutividade específica *versus* [surfactante] indicando a *cmc* e a estrutura dos agregados.

1.6.2. Condutividade Elétrica de Complexos Polímero-Surfactante

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 de conformação na solução, que estão relacionados com a interação do polímero com o surfactante. A Figura 10 ilustra um clássico perfil 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.

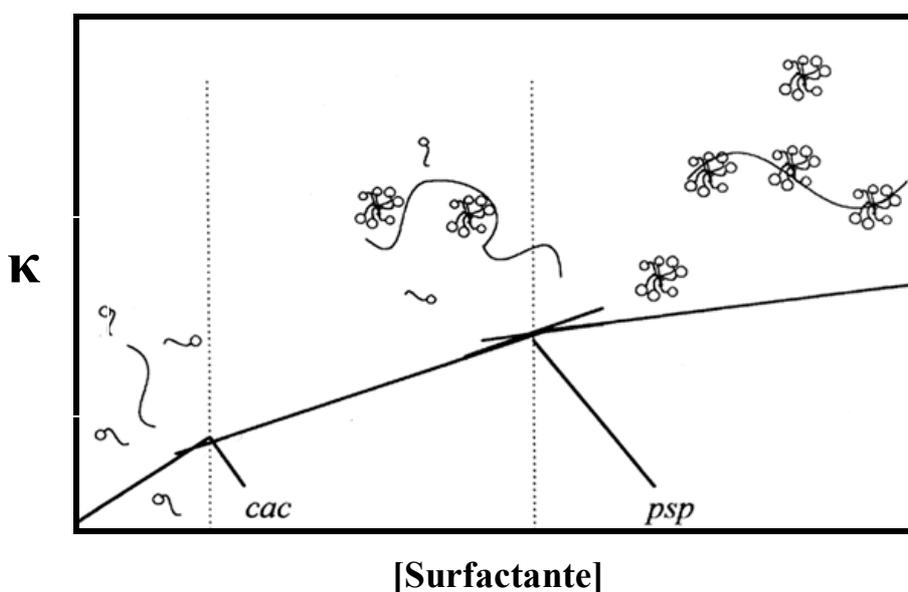


Figura 10. Gráfico de condutividade específica *versus* [surfactante] em presença de polímero.

1.6.3. Tensão Superficial

Os líquidos tendem 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 é adicionado à água, suas moléculas tentam arranjar-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 11 ilustra o comportamento da tensão superficial à medida que a concentração de surfactante é aumentada.

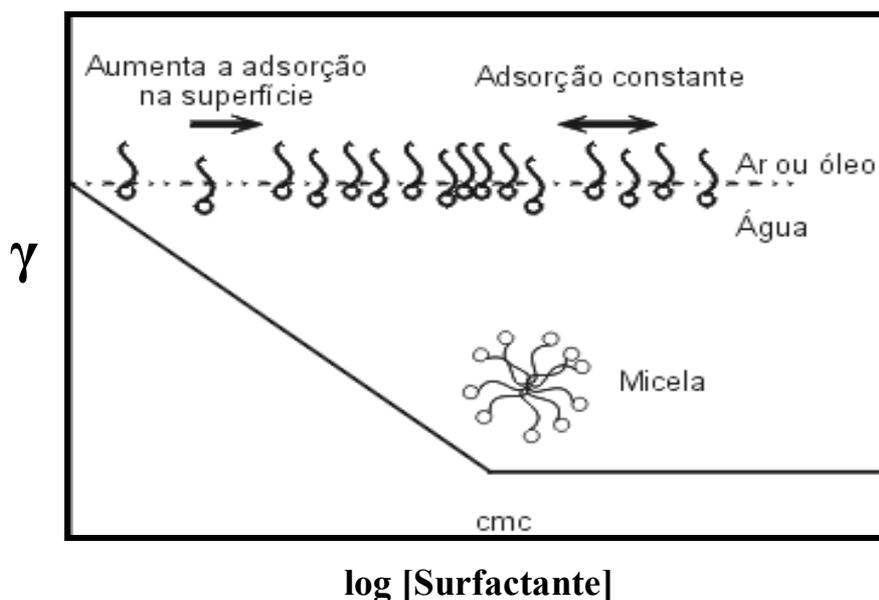


Figura 11. Gráfico de tensão superficial *versus* [surfactante] mostrando a definição da *cmc* de um surfactante puro.

A Figura 12 mostra os perfis de tensão superficial do dodecil sulfato de sódio (SDS) puro, *cmc*, e em presença de polímero. Note as duas inflexões características representadas por *cac* e *psp*.

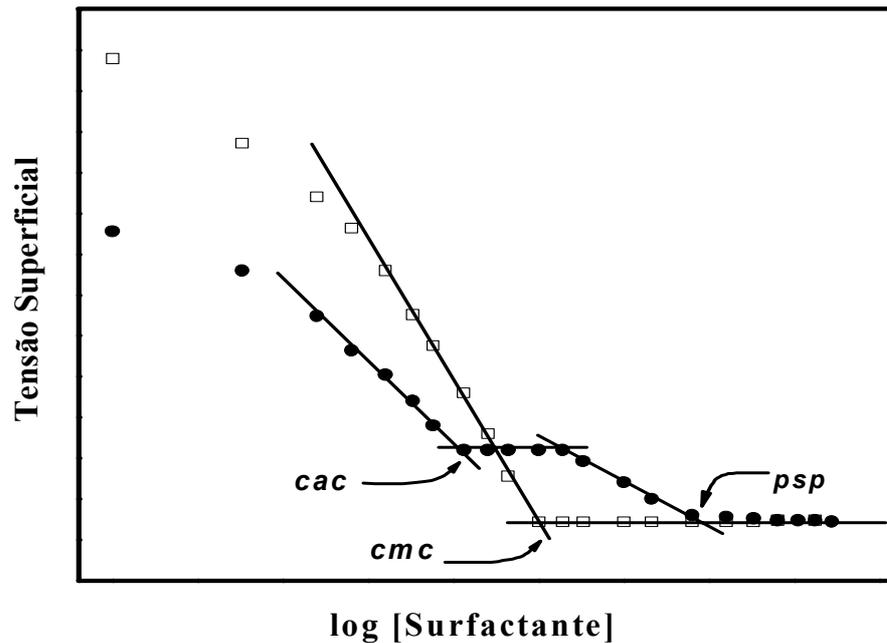


Figura 12. Perfis de tensão superficial do SDS (□) puro e em presença de polímero (●).

1.6.4. Fluorescência do Estado Estacionário do Pireno

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 [36]. 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 macromoleculares.

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.

O primeiro uso de sondas fluorescentes na área de surfactantes em solução foi para medir a concentração micelar crítica [37-39]. 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, mas na micelar tem diferentes microambiente com diferentes características. 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, um 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 microssegundos, 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, que corresponde a transição $S_1^{v=0} \rightarrow S_0^{v=1}$, mostra pouca sensibilidade aos solventes, enquanto que a banda I_1 em 372,8 nm, $S_1^{v=0} \rightarrow S_0^{v=0}$, muda a intensidade em função do solvente, aumentando em solventes polares. A Figura 13 mostra os diferentes níveis de energia e as transições ocorridas na molécula de pireno após a excitação.

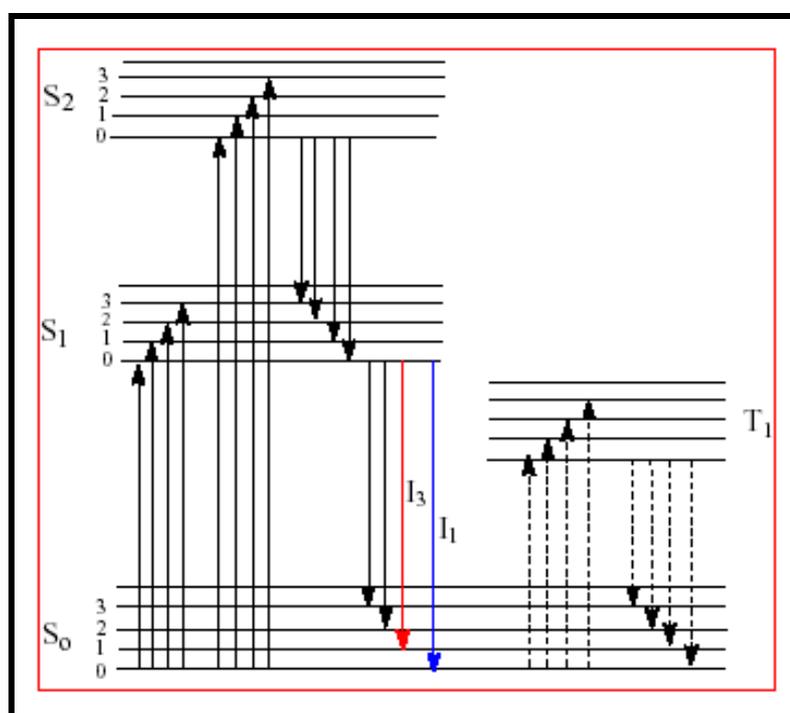


Figura 13. Diagrama mostrando os diferentes níveis de energia e as transições ocorridas na molécula de pireno após a excitação.

A Figura 14 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.

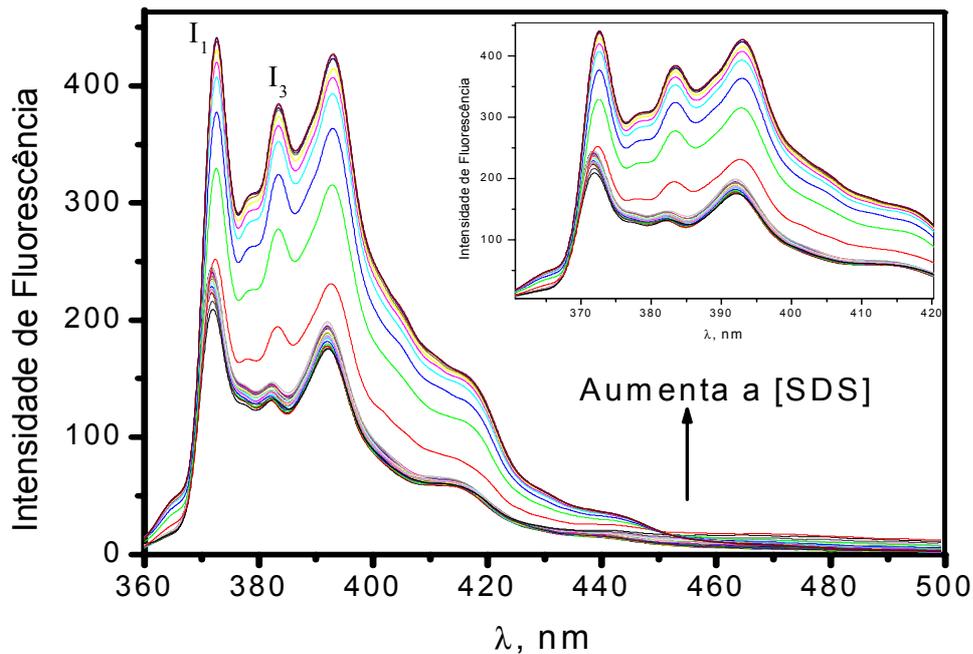


Figura 14. Espectros de fluorescência do pireno com o aumento da concentração de SDS. O gráfico inserido mostra a ampliação da região das bandas.

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 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.

Os grupos de N. J. Turro [37] e de R. Zana [39] são os maiores responsáveis pelo desenvolvimento de metodologias contendo sondas fluorescentes em sistemas micelares. Este método foi primeiramente usado por Turro e colaboradores [37, 38] 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.

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. [surfactante] necessita de maiores evidências para interpretar a *cmc*.

Assim, enfatizando as restrições sobre a técnica, a Figura 15 mostra as características clássicas dos perfis para um surfactante.

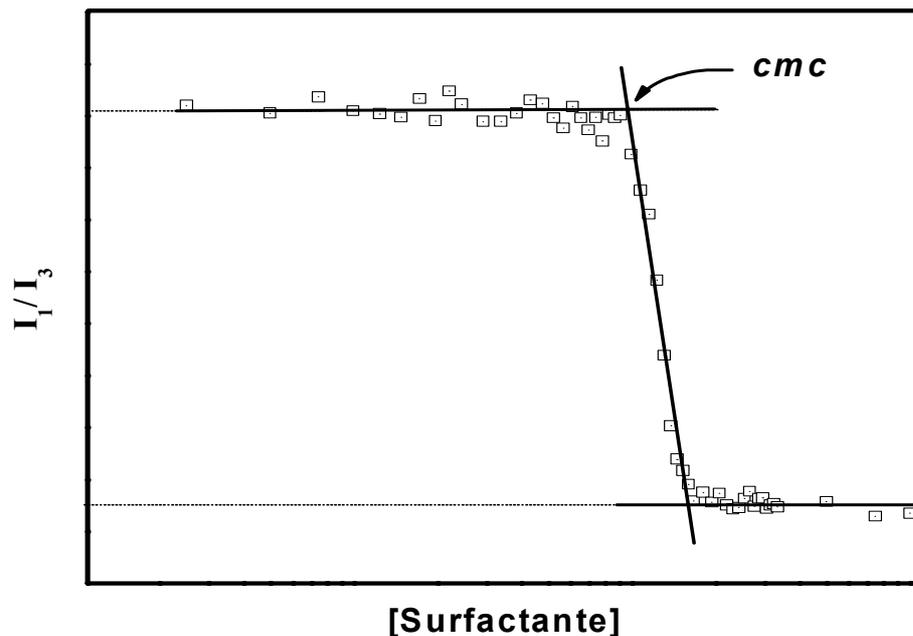


Figura 15. Gráfico mostrando o perfil da curva I_1/I_3 versus [surfactante]. A *cmc* é aqui definida como sendo o início da associação do pireno quando I_1/I_3 começa variar bruscamente.

RELEVÂNCIAS E OBJETIVOS

Com a finalidade de melhorar algumas propriedades dos surfactantes, nas últimas décadas tem crescido o uso de sistemas formados por misturas de polímeros hidrossolúveis não iônicos e surfactantes, tanto para fins acadêmicos como para aplicações industriais, na formulação de tintas e na indústria petroquímica, entre outras. Embora estes sistemas tenham sido bastante estudados, ainda há controvérsias a respeito do mecanismo e da força motriz que governa a interação entre polímeros e surfactantes.

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 freqüentemente superior àquela 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. Suas funções fisiológicas são solubilização e transporte de gorduras e lipídeos. A estrutura dos sais biliares na água tem sido extensivamente investigada. Apesar de serem comparáveis a surfactantes comuns, a conclusão geral é de que os biosurfactantes associam-se formando agregados diferentes dos surfactantes comuns. De qualquer modo, as propriedades físico-químicas em solução como *cmc* e número de agregação têm sido determinados por vários métodos, mas mesmo assim são motivos de controvérsias. Estudos envolvendo misturas de surfactantes com sais de biliar tem sido alvo de muito interesse, pois simulam o processo biológico [40-42]. 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 foram realizados nas interações de misturas de sais de bile com polímeros neutros iônicos. Já está bem documentado que a estabilização dos agregados micelares no complexo formado pelo surfactante aniônico SDS com poli(óxido de etileno)

(PEO), é devido à contribuição na energia livre diminuindo a repulsão entre as cabeças polares [26, 43, 44]. Assim, o comportamento dos sistemas polímero-sais biliares pode refletir na estabilidade dos agregados.

A questão agora é referente se os sais de biliar têm ou não a habilidade de associar com polímeros neutros em água. Assim, o objetivo deste trabalho é o de investigar a associação do sal de biliar colato de sódio (NaC) a um polímero neutro hidrossolúvel, poli(óxido de etileno) (PEO), induzido por dodecil sulfato de sódio (SDS). A proposta principal é a de monitorar e interpretar a variação dos parâmetros de concentração micelar crítica, *cmc*, concentração de agregação crítica, *cac*, e ponto de saturação do polímero, *psp*, utilizando as técnicas de condutividade elétrica, tensão superficial e fluorescência do estado estacionário do pireno em função da concentração de surfactante na ausência e em presença de PEO. Assim, serão apresentados parâmetros de micelização de misturas de NaC e SDS na ausência e em presença de diferentes concentrações de PEO, em condições, ligeiramente básica, em 20 mM de tampão tris/HCl, pH 9,00 a fim de impedir todo o efeito secundário devido à formação de espécies protonadas em regiões próximas ao pKa do ácido cólico e temperatura igual a $25,0 \pm 0,1$ °C.

CAPÍTULO II

PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiais e Reagentes

Dodecil sulfato de sódio e o colato de sódio, pureza > 99%, foram procedentes da Sigma.

Os parâmetros de micelização das misturas de NaC e SDS foram determinados na ausência e em presença de diferentes concentrações de PEO, em condições de 20 mM de tampão tris/HCl, pH 9,00, e $T = 25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

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.

O poli(óxido de etileno), de massa molecular médio 10.000, foi obtido da Aldrich. As soluções estoques foram preparadas dissolvendo-o em solução tampão 20 mM de tris/HCl, sob agitação magnética suave durante, no mínimo, 12 horas. A unidade de concentração utilizada milimolar de PEO refere-se à massa molar do monômero do polímero (mols de monômero por litro de solução). Esta solução foi usada para preparar aquelas contendo SDS e NaC. Esta técnica permitiu manter a concentração de PEO constante durante as titulações condutivimétricas.

2.2. Equipamentos e Métodos Utilizados

2.2.1. Medidas de pH

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

2.2.2. Método Condutivimétrico

As medidas de condutividade específica em função da concentração de surfactante, com ou sem PEO, foram assim executadas: pequenos volumes de solução estoque de SDS ou NaC ou de mistura SDS-NaC, eram adicionados através de uma bureta, sobre um volume conhecido de solução tampão contido numa cela de diluição, previamente termostaticada a $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$. O cálculo da concentração resultante, após cada adição, era corrigido considerando o volume total na cela. Com o eletrodo de condutividade (constante de cela 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 60 mM de surfactante.

O sistema de titulação consistia de um condutivímetro modelo 170 ATI ORION, equipado com eletrodo de platina. A adição das alíquotas foi feita mediante uma bureta semi-automática da Metrohm Herisau tipo Multi-Bürette, modelo E-485, com capacidade para 20,0 mL.

2.2.3. Método Tensiométrico

As medidas de tensão superficial foram feitas utilizando um tensiômetro da KRUSS GMBH, modelo K 8, com escala de divisão de 0,1 mN/m equipado com um anel de Pt-Ir-20 e frasco termostaticado para conter a amostra. Foram usados volumes de 10,0 mL de solução do correspondente surfactante ou misturas, previamente preparada para cada medida. A temperatura era mantida a $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ através de um termostato.

2.2.4. Método Fluorimétrico

As medidas de fluorescência do estado estacionário do pireno foram executadas em solução tampão 20 mM de tris/HCl, pH 9,00, $25,0^\circ\text{C}$. Uma solução de pireno $\approx 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ era preparada no tampão a partir de uma solução estoque 10^{-3}

mol . L⁻¹ de pireno (Aldrich 99%) em etanol. As soluções de 100 mM de PEO foram preparadas a partir da solução tampão tris/HCl 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 foram preparadas rotineiramente com agitação magnética suave por 12 horas. Então, as soluções estoques de SDS, NaC e misturas SDS-NaC foram preparadas no tampão contendo pireno e PEO 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 equipado com uma cela de quartzo de 10 milímetros termostaticada 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 a diluição ocorrida na cela que previamente continha 2,0 mL do mesmo tampão 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).

CAPÍTULO III

RESULTADOS E DISCUSSÃO

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 [17, 18, 20, 21]. Estudando o efeito da concentração de sais biliareS em solução, Zana e Guvelli [18] 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 e colato de sódio, foram acompanhados também, nas mesmas condições, trabalhos com misturas de dodecil sulfato de sódio e PEO. 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 [31, 33-35, 45-48]. A idéia é o de us-lo como suporte para discutir os resultados do sistema focalizado neste trabalho.

3.1. 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. Maiores detalhes sobre a técnica foram descritos na *Introdução* (item 1.6.3).

A Figura 16 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 20 mM de PEO.

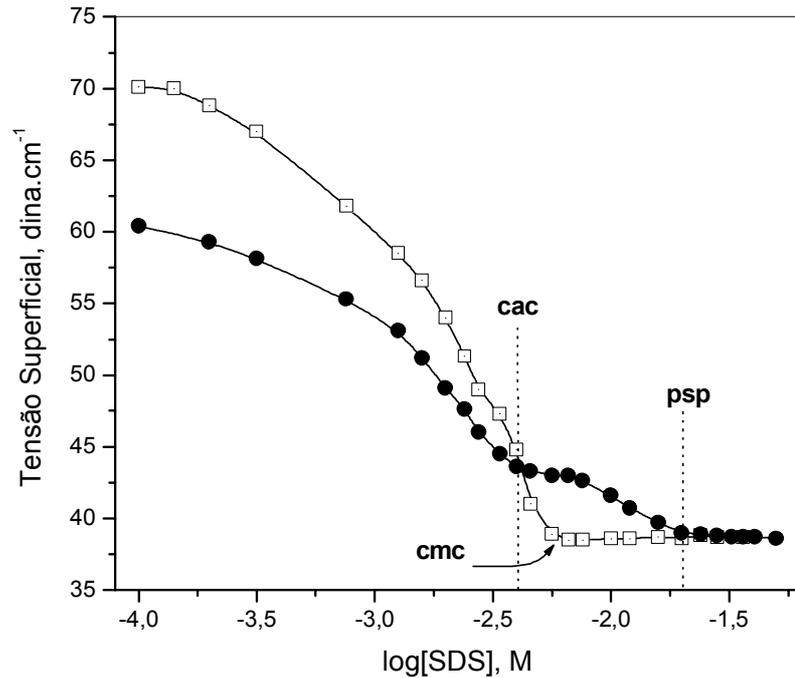


Figura 16. Perfis de tensão superficial do SDS na ausência (□) e em presença de 20 mM de PEO (●).

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 exhibe dois pontos de descontinuidade acompanhadas por duas regiões constantes [33, 34, 44, 49, 50]. O início do primeiro platô por volta de 43,0 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 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 $\approx 7,1$ 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 mM de SDS, representa a concentração na qual ocorre a saturação das cadeias do polímero pelos monômeros do surfactante [33, 34]. Nota-se que a tensão superficial adquiriu valor constante de 38,5 dina $\cdot \text{cm}^{-1}$ 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.

Pode-se observar 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 [26].

3.2. Tensão Superficial de Misturas de NaC e PEO

Fundamentado nos critérios acima, a Figura 17 apresenta perfis de tensão superficial do colato de sódio na ausência e em presença de 20 e 100 mM de PEO. Na ausência, o perfil indica claramente uma quebra que ocorre em $\gamma = 51,0 \text{ dina} \cdot \text{cm}^{-1}$ com uma nítida *cmc* em 10,0 mM de NaC. Note que o SDS é um agente tenso ativo muito melhor do que o NaC (veja Fig. 16). Embora se saiba que a *cmc* do colato de sódio depende da técnica usada [51], aqui o valor concorda com aqueles já relatados, por exemplo, por tensão superficial (10,3 mM) [52], por potenciometria (10,8 mM) [53] ou por calorimetria (10,0 mM, em presença de 100 mM de NaCl) [24].

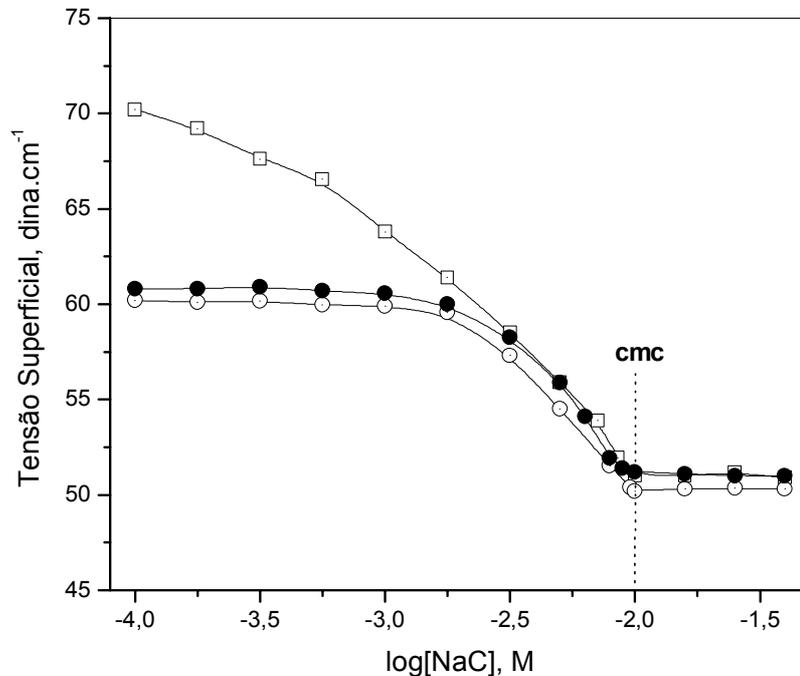


Figura 17. Perfis de tensão superficial do NaC na ausência (□), e em presença de (●) 20 e (○) 100 mM de PEO.

As análises dos perfis de tensão superficial da Figura 17, na *cmc* e acima dela, mostram fortes evidências que suportam a ausência de ligação cooperativa entre NaC e PEO. Assim,

(i) Considerando a existência da *cac* como uma exigência fundamental para a ocorrência de ligação [43], observa-se que ela inexiste no perfil para as misturas PEO-NaC. As descontinuidades dos perfis em 20 e 100 mM 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 [44, 54-56]. 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 polímeros, são idênticos. Note que a Figura 16, acima do *psp*, mostra o mesmo comportamento.

3.3. Condutividade Elétrica de Misturas de PEO e SDS

O método de condutividade elétrica tem sido usado extensivamente para estimar o grau de ionização (α) de micelas iônicas [57, 58], assim como para estudar processos de auto-associação de micelas [59], incluindo a associação de sais biliares [17]. Por ser um método versátil em identificação de processos de interação entre polímeros e surfactantes, recentemente Zana e colaboradores [60] 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 eletrólito 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 [33, 34, 46].

(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 condutância elétrica da solução. Por outro lado, a mobilidade do surfactante iônico agregado como micelas e complexos de polímero-surfactante dependem de variáveis como o tamanho e carga superficial contribuindo para o aparecimento da descontinuidade no perfil.

A Figura 18 mostra a variação da condutividade específica com a adição de SDS em diferentes concentrações de PEO.

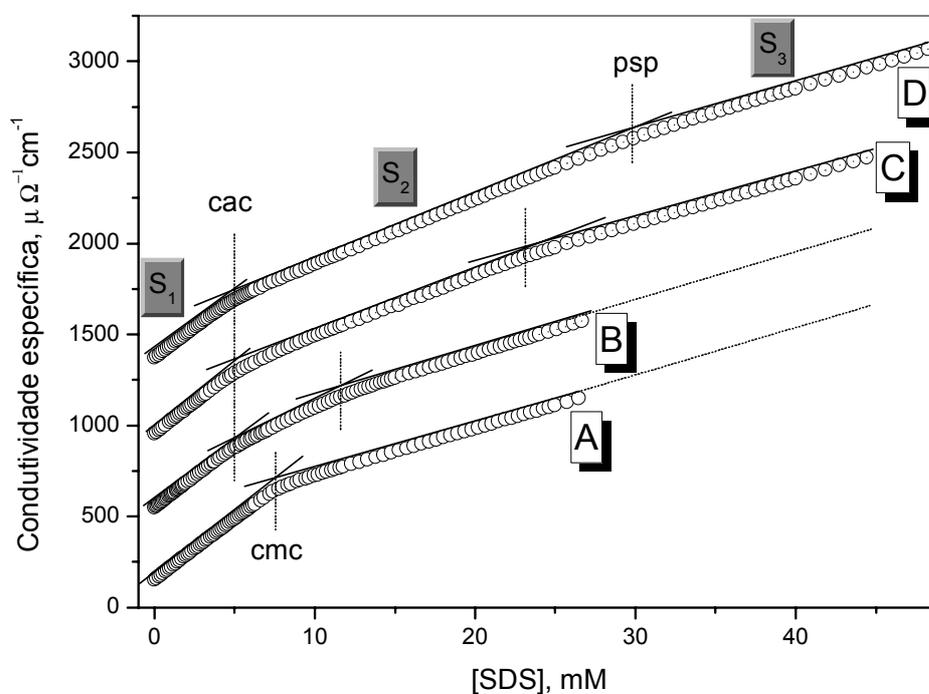


Figura 18. Perfis de condutividade específica (em escala relativa, exceto para a curva A) em função da concentração de SDS: (A) SDS puro; (B) SDS + 20 mM de PEO; (C) SDS + 70 mM de PEO; (D) SDS + 100 mM de PEO.

Os parâmetros obtidos dos perfis da Figura 18 estão listados na Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros obtidos por condutividade elétrica para o SDS em diferentes concentrações de PEO.

[PEO], Mm	<i>cmc</i> , mM	<i>cac</i> , mM	<i>Psp</i> , mM	S ₁	S ₂	S ₃
0	7,8	-	-	67	-	26
20	-	5,0	12,5	66	-	26
70	-	5,0	24,5	67	34	25
100	-	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) [58].

As inclinações das regiões lineares dos perfis de condutividade abaixo (S₁) e acima (S₃) 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, S₁ pode ser definido como sendo a contribuição das espécies iônicas em solução, isto é, Na⁺, DS⁻ e o tampão. Para o SDS, por exemplo, S₁ pode ser representado pela soma das condutividades molar a diluição infinita do ânion e do cátion, isto é,

$$S_1 = \Lambda_{DS^-}^\infty + \Lambda_{Na^+}^\infty \quad (8)$$

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

Seguindo a metodologia aplicada acima na discussão das medidas de tensão superficial, a Figura 18 também mostra os perfis para misturas de SDS e PEO, em 20, 70 e 100 mM do polímero. Observa-se que todos os perfis exibem comportamento clássico [33, 34], 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 [31]. 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. 18), 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 [61]. Note que em 20 mM de PEO (Fig. 18B), 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 [61]. Neste caso, como micelas de SDS têm grau de ionização menor ($\alpha_{\text{SDS}} = 0,25$) [61], 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 70 e 100 mM de polímero, o coeficiente angular desta região é bem definido (Fig. 18C e 18D, respectivamente).

A terceira região acima do *psp* é geralmente linear e é bem caracterizada na literatura [33]. 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. 18A).

3.4. Condutividade Elétrica de Misturas NaC e PEO

A Figura 19 mostra os perfis de condutividade específica para o NaC na ausência e em presença de 20 e 100 mM de PEO.

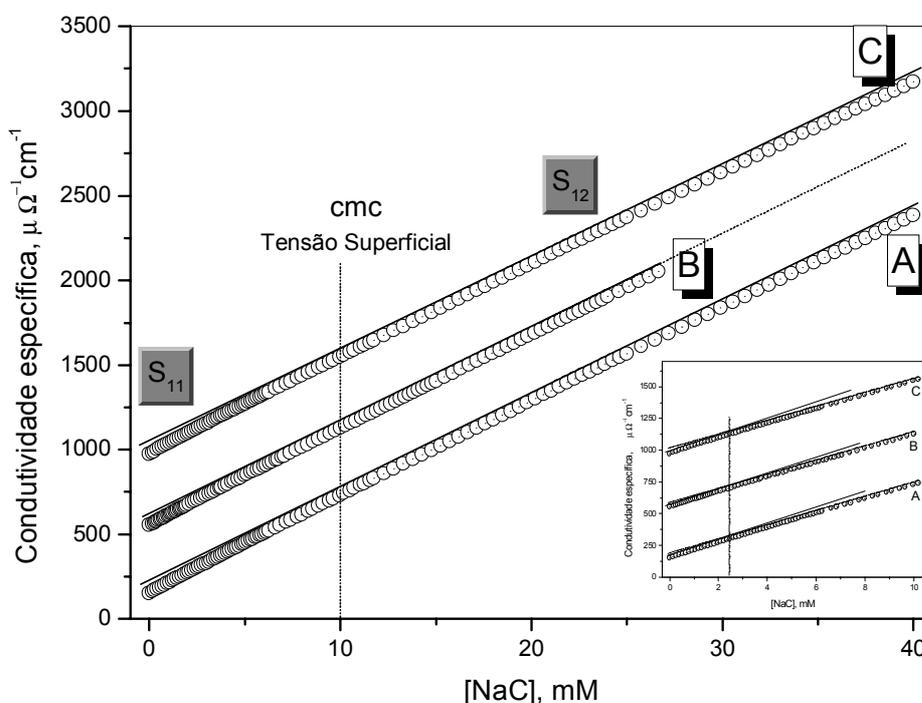


Figura 19. Perfis de condutividade específica (em escala relativa, exceto para a curva A) em função da concentração de NaC: (A) NaC puro; (B) NaC + 20 mM de PEO; (C) NaC + 100 mM de PEO. O gráfico inserido detalha a variação da condutividade específica nas regiões diluídas.

Diferentemente do caso onde ocorre interação entre polímero e surfactante, 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 Fig. 17). Entretanto, uma análise mais detalhada nas regiões de concentrações diluídas, revela um pequeno desvio da linearidade. O gráfico inserido na Figura 19 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 4 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 4. Parâmetros obtidos por condutividade elétrica para o NaC em diferentes concentrações de PEO (Fig. 19).

[PEO], mM	<i>Dimerização</i> mM	S_{11}	S_{12}	α
0	1,0 - 3,0	59	56	0,95
20	1,0 - 3,0	59	55	0,93
100	1,0 - 3,0	59	55	0,93

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 o Fisher [17] observaram um desvio dos perfis de condutividade molar previsto pela equação de Onsager, Eq. (9).

$$\Lambda = \Lambda^\infty - (A + B \Lambda^\infty) \sqrt{C} \quad (9)$$

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

3.5. A Ausência do Processo de Ligação Cooperativa

Os resultados acima mostram as seguintes evidências em prol da ausência do processo de ligação cooperativa em misturas de NaC e PEO:

(i) Como os coeficientes angulares S_1 para o perfil do SDS (Fig. 18A) e SDS e o polímero (Figs. 18B, 18C e 18D) 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^+ ($\Lambda_{\text{Na}^+}^\infty = 50,11 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) [62] e SD^- ($\Lambda_{\text{DS}^-}^\infty = 21,59 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) [59] e não do polímero. Dubin e colaboradores [45] 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, [45, 63] induzindo eletrostaticamente a ligação do monômero à cadeia polimérica. No entanto, nossos resultados de condutividade 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. 19A) e também para a mistura de NaC-PEO (Figs. 19B e 19C) (Tabela 4). Naturalmente, este fato reforça novamente a evidência da ausência de ligação NaC-PEO.

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, ($\Lambda_{\text{DS}^-}^\infty = 21,59 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) [59] e do ânion colato, dependendo do método considerado ($\Lambda_{\text{C}^-}^\infty = 14,2 \pm 0,2 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) [64]; ($24,5 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) [16] e ($22,3 \pm 2 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) [65], 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 [17, 59, 62]. A Figura 20 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 20 mM de PEO.

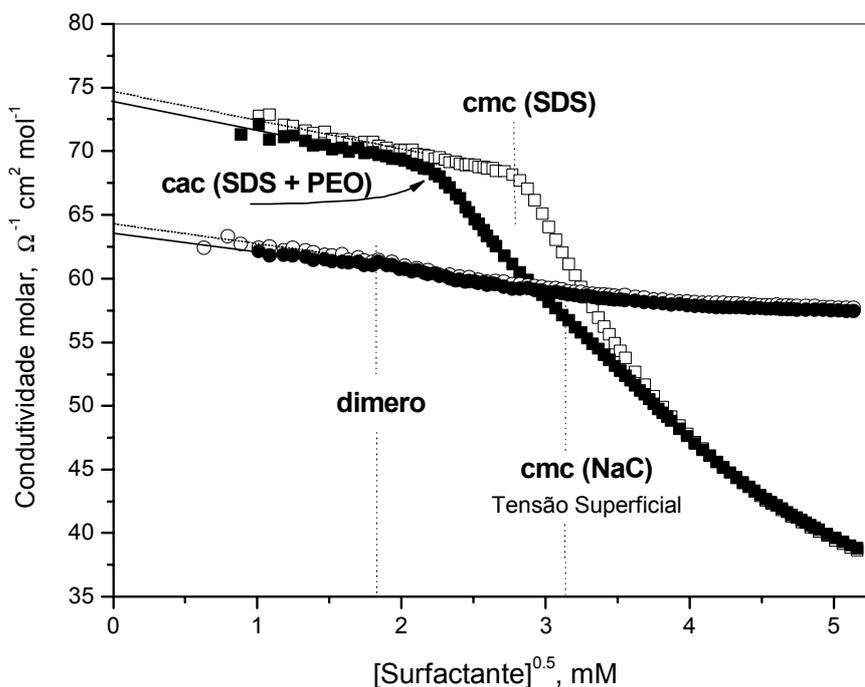


Figura 20. Perfis de condutividade molar do NaC (○) e SDS (□) em água deionizada e em soluções de 20 mM de PEO com NaC (●) e SDS (■) *vs.* [surf.]^{0,5}.

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. 20) 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* [59].

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

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

$$\Lambda_{C^-}^{\infty} = \Lambda_{NaC}^{\infty} - \Lambda_{Na^+}^{\infty} = 64,0 - 50,1 = 13,9 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \quad (10)$$

onde, $\Lambda_{Na^+}^{\infty}$ é a condutividade molar a diluição infinita do íon sódio. Apesar das controvérsias sobre o valor experimental já relatado ($14,2 \pm 0,2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) [64]; ($24,5 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) [16] e ($22,3 \pm 2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) [65], o valor aqui obtido é similar àquele relatado por Oakenfull e Fischer ($14,2 \pm 0,2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) [64]. Além disso, do perfil em presença de 20 mM 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. 20), valores de $\Lambda_{SD^-}^{\infty} = 24,7$ e $23,8 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ foram obtidos, respectivamente, que são também similares aqueles relatado na literatura ($\Lambda_{DS^-}^{\infty} = 21,59 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) [59].

(c) O valor de *cmc* igual a 8,1 mM obtido pelo perfil de condutividade molar (Fig. 20), é o mesmo já relatado por Mukerjee e colaboradores usando o perfil de Onsager (*cmc* = 8,1 mM) [59], 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 [43, 45, 60]. Isto é verdadeiro somente para SDS e PEO (Tabela 3, *cmc* = 7,8 mM, *cac* = 5,1 mM para 100 mM de PEO; da Fig. 20, *cmc* = 8,1 mM, e em presença de 20 mM 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 [13, 39] e a *cac* [37] de agregados micelares associados a polímeros [38]. 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 100 mM de PEO.

Na ausência e em presença de PEO, a Figura 21 mostra os perfis da razão I_1/I_3 *vs.* [SDS] (Fig. 21A) e I_1/I_3 *vs.* [NaC] (Fig. 21B). 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 [66].

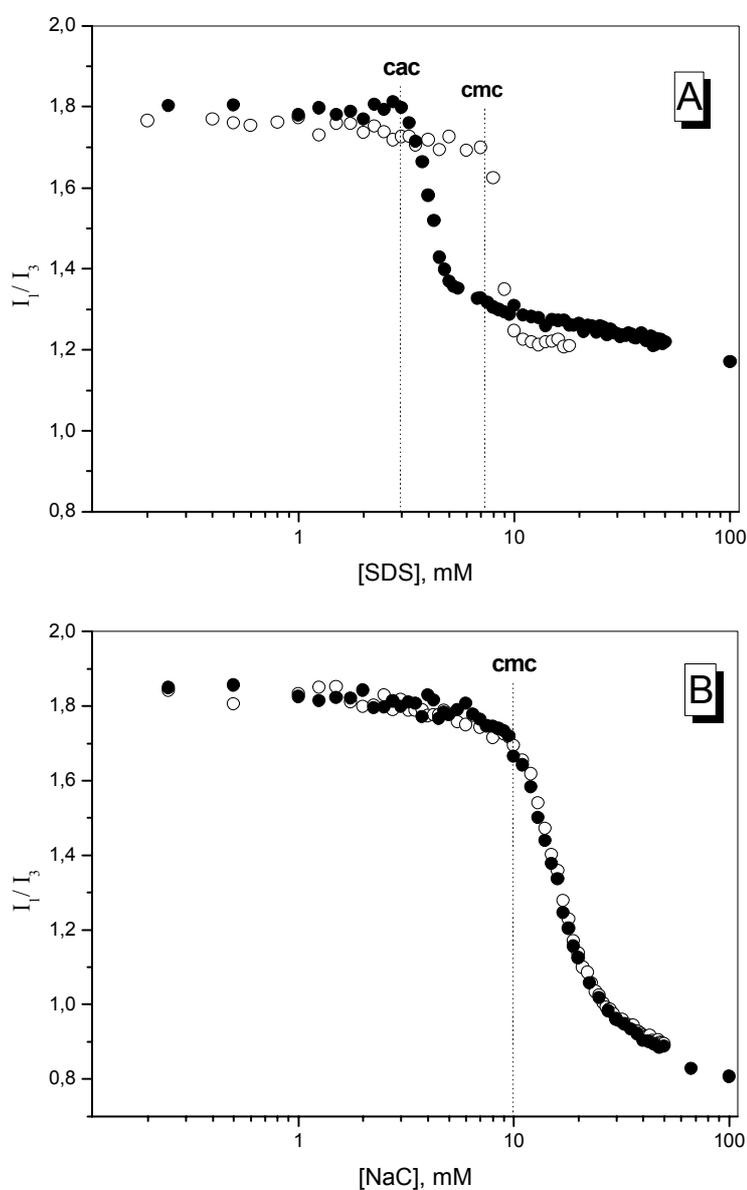


Figura 21. Perfis da razão I_1/I_3 em função da (A) [SDS] e (B) [NaC] na ausência(○) e em presença de 100 mM de PEO (●).

A atribuição mais razoável do valor de *cmc* nos perfis da Figura 21 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 $\approx 8,0$ 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. 21A) desloca o perfil para baixas concentrações de SDS e exibe uma nítida *cac* em $\approx 3,1$ mM.

Diferentemente da atividade do SDS em presença de PEO, a Figura 21B mostra que a sonda não reconhece o polímero 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 [43]. 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 [18]. 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 micelas primárias de sal de biliar, o microambiente químico sentido pelo pireno é muito mais apolar do que em micelas clássicas de surfactantes tal como para o SDS [18].

3.6. Perfis de Condutividade Específica de Misturas de SDS e NaC na Ausência de PEO

A Figura 22 mostra a variação da condutividade específica em função da concentração de misturas de NaC e SDS sem adição de PEO. Observa-se que, para o SDS (curva A), o perfil exibe 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.

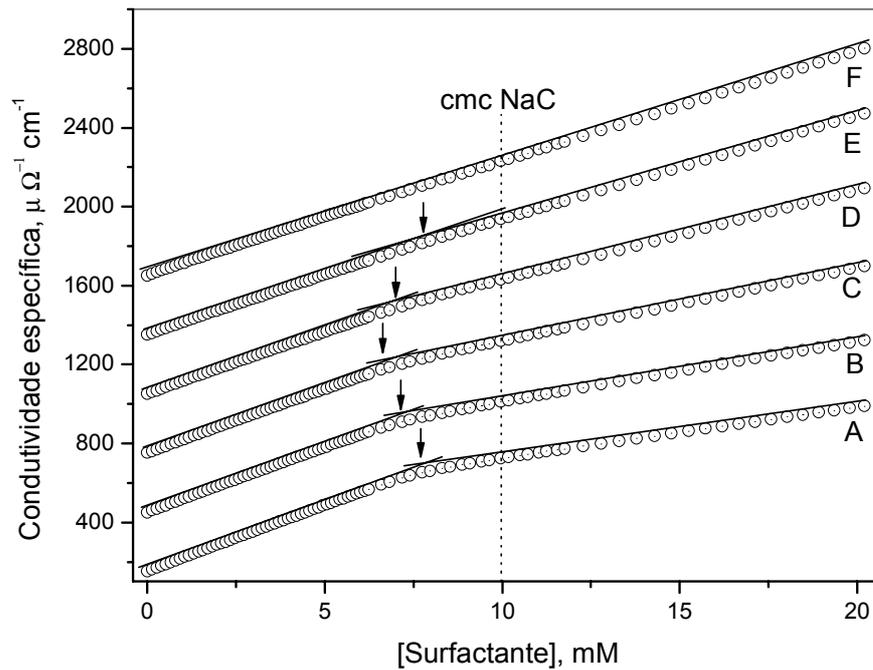


Figura 22. Perfis de condutividade específica (em escala relativa, exceto para a curva A) na ausência de PEO em função da [surf.] obtidos para diferentes frações molar de SDS: (A) 1,0; (B) 0,8; (C) 0,6; (D) 0,4; (E) 0,2 e (F) NaC puro. A linha pontilhada indica a *cmc* obtida para o NaC por tensão superficial.

Diferentemente das características já apresentadas para misturas de SDS e PEO, relembremos que o perfil de condutividade específica vs. [NaC] não é sensível na indicação da *cmc* (Fig. 22F), enquanto que no gráfico de tensão superficial vs. [NaC] é definida por uma transição abrupta (veja Fig. 17). Estas diferenças e características estão relacionadas com os diferentes processos de micelização e estruturas dos surfactante. 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 22 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 22, destacam-se os seguintes pontos: aumentando a fração molar de NaC, os valores de S_3 aumentam proporcionalmente tendendo para um

coeficiente angular equivalente daquele do NaC. Segundo, a adição de NaC na mistura é seguida por uma pequena diminuição da *cmc* e torna a aumentar em frações molares altas de NaC. Terceiro, para todos os perfis da Figura 22, 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 [42, 52] e deoxicolato de sódio [41]. A Tabela 5 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 5. Valores de *cmc* e coeficientes angulares S_1 e S_3 obtido dos perfis da Figura 22 para misturas SDS-NaC na ausência de polímero. Os coeficientes angulares, em unidades $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, 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)	$10^3 S_1$	$10^3 S_3$	α_1
1	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	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].

3.7. Perfis de Condutividade Específica para 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 23 mostra curvas de condutividade específica em função das concentrações de SDS e de NaC e em misturas com a adição de 100 mM de PEO.

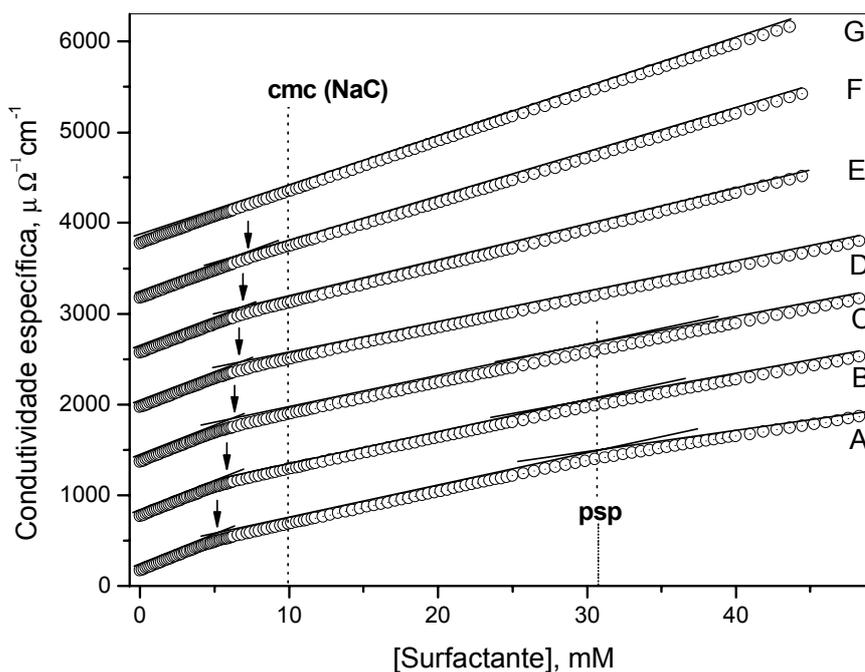


Figura 23. Perfis de condutividade específica (em escala relativa, exceto para a curva A) em presença de 100 mM de PEO em função da [surf.] obtidos para diferentes frações molares de SDS: (A) 1,0; (B) 0,9; (C) 0,8; (D) 0,7; (E) 0,5; (F) 0,3 e (G) NaC puro. As setas indicam a *cac* e as linhas pontilhadas indicam a *cmc* obtida para o NaC por tensão superficial (Fig. 17) e o ponto de saturação do polímero (*psp*).

A Figura 23 mostra que as características típicas dos perfis de condutividade para a formação de complexos polímero-surfactante (veja Fig. 18 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. 22) e em presença (Fig. 23) 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 obtido das curvas da Figura 23, estão listados na Tabela 6 e serão melhor discutidos abaixo.

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) dados em unidades $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ obtido dos perfis da Figura 23 para misturas SDS-NaC em presença de 100 mM 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> (mM)	<i>psp</i> (mM)	$10^3 S_1$	$10^3 S_2$	$10^3 S_3$	α_1	α_2
1	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	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].

Comparando os valores de α (Tabelas 5 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.

3.8. Os Coeficientes Angulares das Curvas de Condutividade Específica em Função da Concentração de Surfactante

Apesar das várias aproximações, os valores dos coeficientes angulares e as razões S_2/S_1 e S_3/S_1 listados na Tabela 5 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. 24). 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 ($\Lambda_{DS^-}^\infty = 21,59 \Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$) [59] é maior que a do ânion colato ($\Lambda_{C^-}^\infty = 14,2 \pm 0,2 \Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$) [64]. Além disso, este valor concorda com nossos resultados onde foram determinados em água valores de $\Lambda_{C^-}^\infty = 13,9 \Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$ e $\Lambda_{C^-}^\infty = 13,1 \Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$ na ausência e em presença de 20 mM de PEO, respectivamente.

(ii) O grau de ionização (α_1) das micelas mistas de SDS-NaC (Tabela 5) aumentam 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 mas 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 24 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.

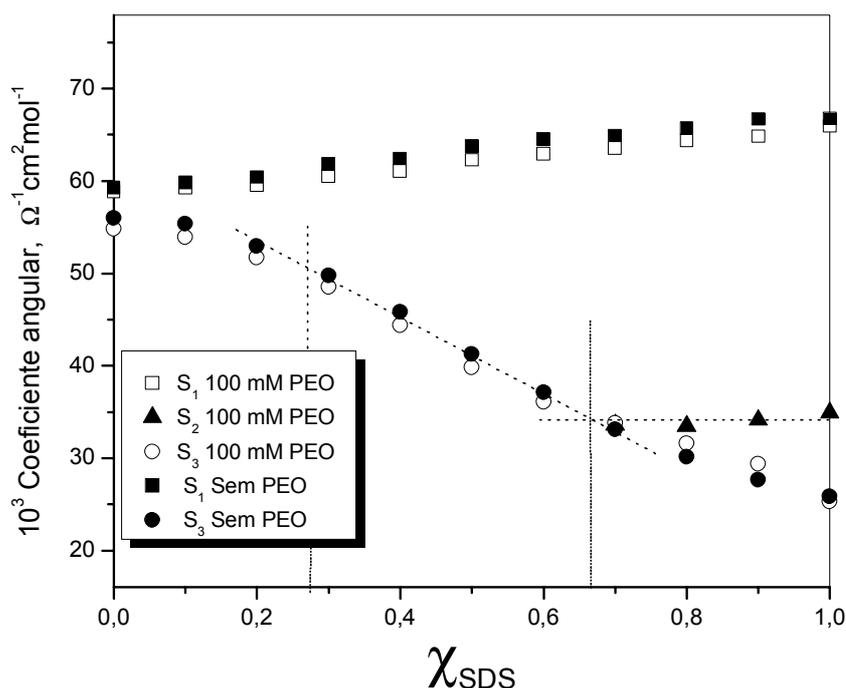


Figura 24. Variação dos coeficientes angulares das regiões abaixo da *cac* ou *cmc* (S₁), entre a *cac* e *psp* (S₂) e acima da *cmc* ou *psp* (S₃) em função da fração molar de SDS nas misturas SDS-NaC na ausência e em presença de 100 mM de PEO.

As observações (i) e (ii) descritas anteriormente podem ser vistas claramente. Porém, o ponto principal enfatizado aqui é a convergência das linhas S₂ e S₃ por volta da fração molar $\approx 0,7$ SDS, representando o limite onde os perfis de condutividade ainda indicam um processo de associação polímero-surfactante.

3.9. Medidas de *cmc* e *cac*

O segundo argumento que apóia as considerações do item 3.8, são os parâmetros *cac* e *cmc* nas misturas de SDS-NaC-PEO obtidos das Tabelas 5 e 6, graficados na Figura 25.

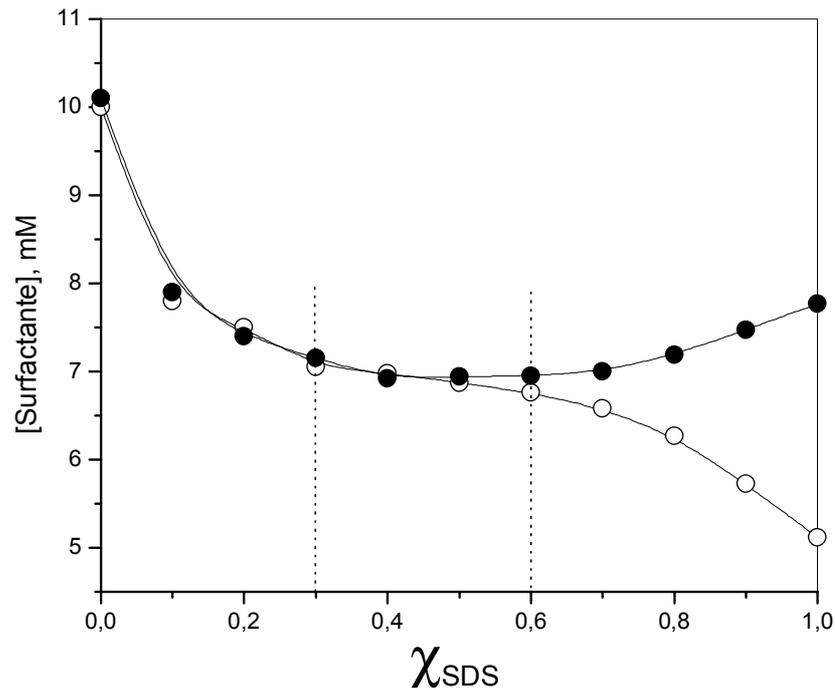


Figura 25. Variação do ponto de inflexão na ausência (●) e em presença (○) de 100 mM de polímero em função da fração molar de SDS para as misturas de SDS-NaC obtidos por condutividade elétrica, exceto para o NaC puro, obtida por tensão superficial.

Na ausência de PEO, o perfil de *cmc* vs. χ_{SDS} apresenta um comportamento típico de uma mistura não-ideal que será discutido em seguida. 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* aumenta 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 [67], a energia livre por mol de surfactante para o equilíbrio de micelas livres e complexos polímero-surfactante, pode ser expressa em termos da Eq. (11) que representa a força da interação entre surfactante e polímero. Este argumento foi recentemente usado por Zana e colaboradores para explicar o efeito da hidrofobicidade do contra-íon no processo de interação entre PEO e surfactantes com o ânion dodecil sulfato [60].

$$\Delta G^{\circ} = RT \ln(cac/cmc) \quad (11)$$

Baseando-se na descrição micelar descrita pela Eq. (11), 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.

3.10. Tratamento Teórico para a *cmc* das Misturas SDS-NaC Utilizando a Teoria da Solução Ideal e a Teoria da Solução Regular

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 (*ver Introdução item 1.3.*).

Primeiramente aplicou-se a teoria da solução ideal para o sistema SDS-NaC, determinando-se a composição das micelas mistas, ou seja, a fração molar de cada surfactante na micela a partir da Eq. (2) e a *cmc* ideal da Eq. (1). 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 Eq. (3). Em seguida, determinou-se o valor do parâmetro empírico de interação (β) com a Eq. (4) para cada fração molar da mistura SDS-NaC para assim, então, determinar o seu valor médio. Calculou-se, em seguida, os coeficientes de atividade (*f*) para o SDS e o NaC conforme Eqs. (5) e (6), respectivamente. Assim, com os valores dos coeficientes de atividade estimados, determinou-se os valores de

cmc através da Eq. (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 7.

Tabela 7. 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 (mM)	<i>cmc</i> Ideal (mM)	X_{SDS} na micela (Ideal)	X_{SDS} na micela (Regular)	Parâmetro empírico de interação (β)	f_{SDS}	f_{NaC}	<i>cmc</i> Regular (mM)
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 7, 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 26, 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.

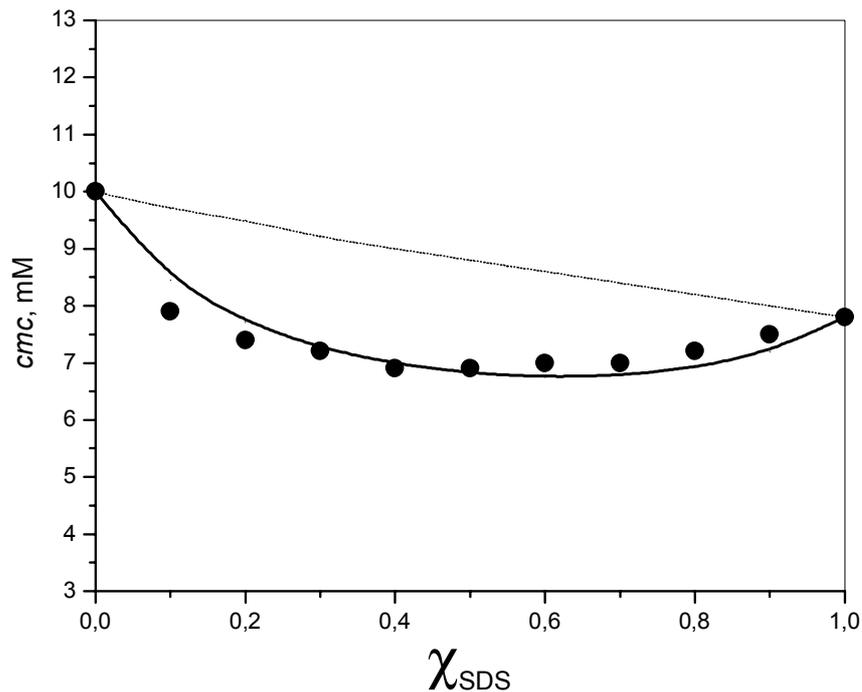


Figura 26. Variação da *cmc* experimental (●), segundo a teoria da solução ideal (linha pontilhada) e segundo a teoria da solução regular (linha contínua), em função da fração molar de SDS em misturas com NaC.

A Figura 27 mostra, segundo a teoria da solução ideal (linha pontilhada) (Eq. 2) e segundo a teoria da aproximação regular da solução (linha contínua) (Eq. 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 7.

Observa-se na Figura 27 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).

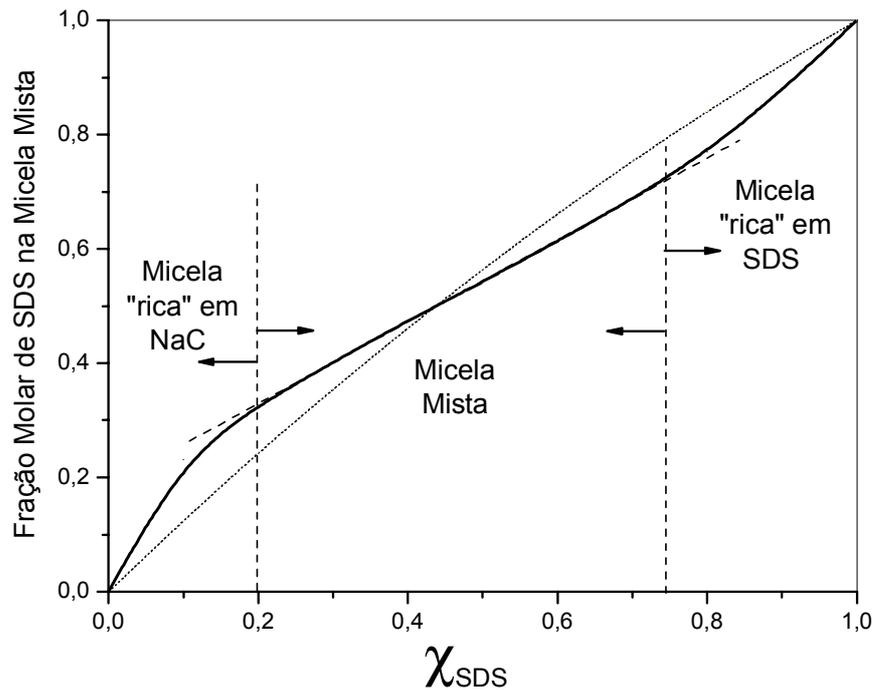


Figura 27. Variação da composição monomérica das micelas mistas segundo a teoria da solução ideal (linha pontilhada) e segundo a teoria da solução regular (linha contínua) em função da fração molar total de surfactante na solução.

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. 27). 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 27 destacam-se três regiões distintas. 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. Segundo, em frações molares de SDS entre 0,2 e 0,75, a composição varia de forma contínua e gradativa, em concordância com um sistema de formação de micelas mistas. Por fim, em frações molares de SDS superior a 0,75, observa-se que micelas típicas ricas em SDS estão sendo formadas. Coincidentemente, somente nestas condições observou-se associação cooperativa de micelas mistas de SDS-NaC com PEO. Isso foi observado na Figura 23

e, por consequência, nas Figuras 24 e 25, nas condições nos quais os perfis de condutividade elétrica *vs.* [surf.] apresentavam *cac* e *psp*, parâmetros estes que indicam a associação cooperativa entre surfactante-polímero.

3.11. Emissão de Fluorescência do Pireno

Seguindo o mesmo procedimento descrito acima, a Figura 28 mostra os perfis de I_1/I_3 *versus* [surfactante] em presença de 100 mM de PEO para o SDS, o NaC e para uma mistura de fração molar 0,5 dos surfactantes.

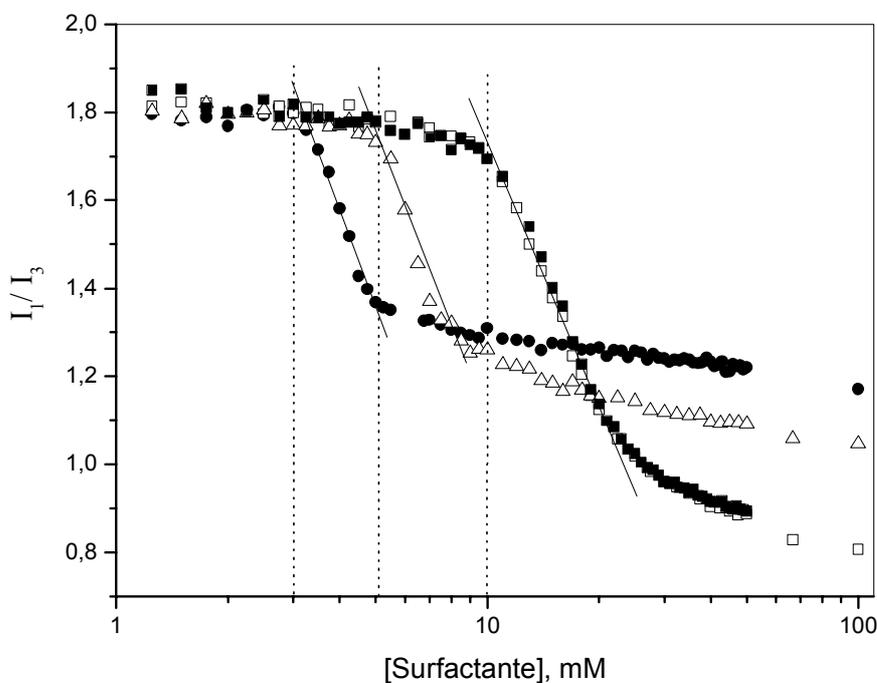


Figura 28. Dependência da razão I_1/I_3 da banda de emissão do pireno com a concentração de surfactante em presença de 100 mM de PEO nas seguintes condições: (●) SDS; (□) NaC; (△) fração molar 0,5 da mistura SDS-NaC; e (■) NaC na ausência de PEO. As linhas pontilhadas indicam a *cmc* para o NaC e a *cac* 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 [37]. Na verdade, a *cac*, indicada ao final do primeiro platô (linha pontilhada na Fig. 28), 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 5 e Fig. 25). 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 28, 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. 23), 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 [37, 66]. Em altas [NaC], I_1/I_3 tende para valores $\approx 0,80$ consistentes com aqueles determinados por Ueno e colaboradores [52]. 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 [18, 52].

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 [68], como também é idêntico para misturas de PEO e SDS em 100 mM de SDS [37]. 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 para misturas de colato de sódio e surfactante não-iônico [52].

A Figura 29 mostra a variação da razão I_1/I_3 na ausência e em presença de 100 mM de PEO para misturas contendo 100 mM (Fig. 29A) e 20 mM (Fig. 29B) de SDS-NaC.

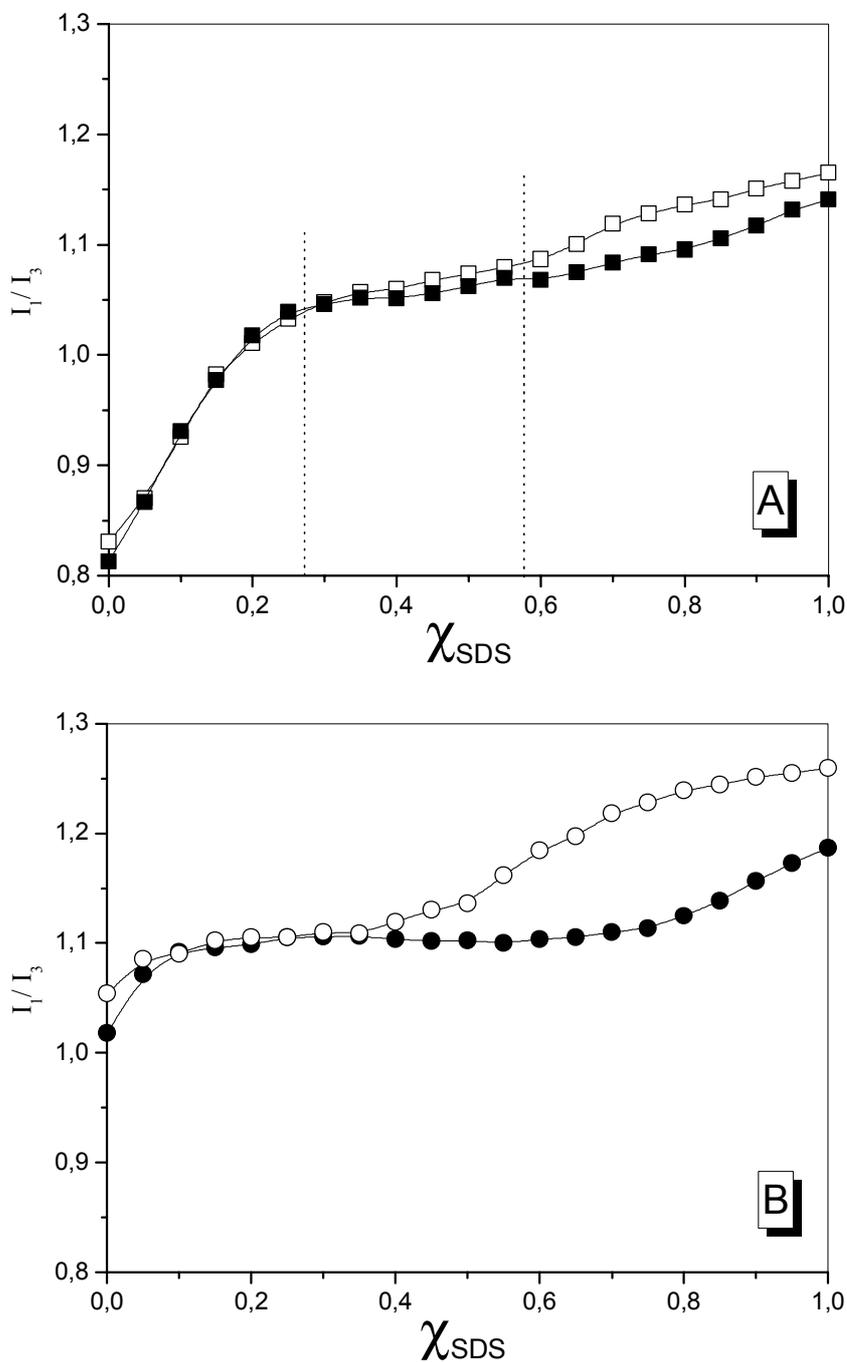


Figura 29. Perfis da razão I_1/I_3 dos espectros de fluorescência do pireno em função da fração molar de SDS nas misturas SDS-NaC. (A) Na ausência (■) e em presença (□) de 100 mM de PEO e concentração total de surfactante igual a 100 mM. (B) Na ausência (●) e em presença (○) de 100 mM de PEO e concentração total de surfactante igual a 20 mM.

A concentração de surfactante mais alta (Fig. 29A) foi escolhida para simular as condições na qual $I_1/I_3 = 0,80$ para NaC, foi o valor determinado por Ueno e colaboradores [18, 52]. Nota-se, no entanto, que esta concentração é bastante superior à concentração de saturação do polímero predita ($psp = 31,2$ mM, Tabela 5), 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. 29B), 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.

Como nos perfis das Figuras 25 e 27 os da Figura 29 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. No entanto, a sonda é sensível à presença do polímero e, como esperado, este comportamento é mais pronunciado para 20 mM de surfactante. 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 [69]. Desde que os complexos polímero-surfactante são normalmente agregados menores do que micelas normais [70], 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 25.

(iii) Finalmente, na terceira região, ocorre decréscimo rápido de I_1/I_3 indicando formação de agregados típicos de NaC. Nota-se, no entanto, que a sonda não sente nenhuma diferença de polaridade com a adição do polímero. A mesma explicação foi atribuída a variação de cac e cmc na Figura 25, com a particularidade que a cac não foi observada.

3.12. Modelo Micelar para as Misturas PEO-SDS-NaC.

A Figura 30 ilustra um esquema das várias fases do sistema PEO-SDS-NaC derivado dos resultados de condutividade elétrica e fluorescência.

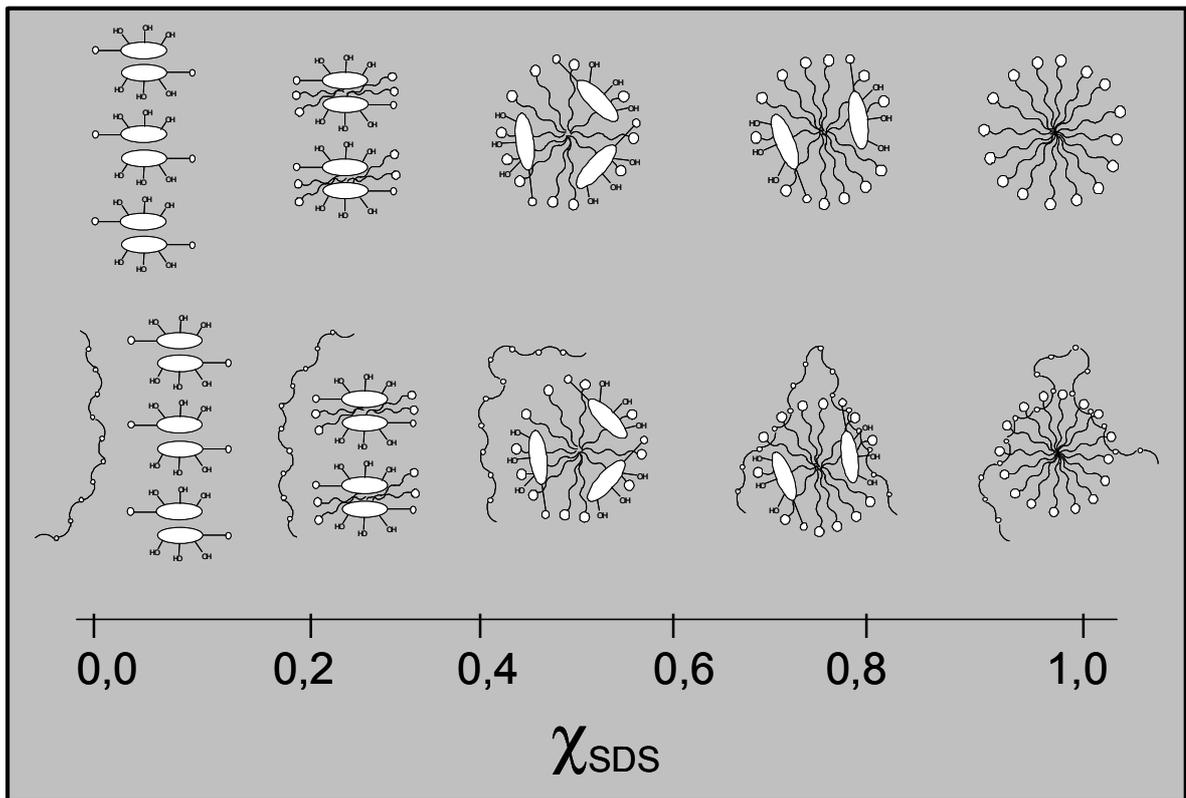


Figura 30. Representação esquemática para estruturas mistas NaC-SDS (em cima) NaC-SDS-PEO (em baixo) em função da fração molar de surfactante.

A interpretação pode ser assim resumida:

(i) Em baixas frações molares de NaC, ou seja, χ_{SDS} maiores que 0,75, 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. Acima da fração molar $\approx 0,75$ SDS, o processo cooperativo é descrito pelos perfis das curvas de condutividade elétrica mostrada na Figura 23. Nesta mesma região, os perfis de I_1/I_3 da Figura 29 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 29B 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. 25).

(ii) Na segunda região definida por $\chi_{\text{SDS}} \approx 0,7 - 0,3$, sugere-se o desenvolvimento de micelas tipicamente mistas definido por valores constantes de *cmc* (Fig. 25). Desde então, na ausência e em presença de PEO, os perfis de condutividade elétrica são idênticos (Figs. 22 e 23). 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 24. 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. 29) 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 29A, estes valores são consistentes com sítios típicos de micelas mistas que armazenam cargas na interface [52]. Naturalmente, observa-se que as transições entre as regiões não são abruptas.

(iii) Na terceira região, acima da fração molar 0,75 NaC, o modelo é consistente com aquele já descrito por Ueno e colaboradores [52] 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.

CAPÍTULO IV

CONCLUSÕES

Tanto por condutividade elétrica como por tensão superficial e fluorescência do pireno, observou-se a inexistência do processo de associação cooperativa entre o colato de sódio e o PEO o que nos leva a concluir que o NaC não apresenta interação com PEO.

Os resultados apresentados aqui para misturas de SDS-NaC e PEO mostrados por condutividade elétrica e fluorescência do pireno sugerem que, quando as micelas mistas ficam mais ricas no sal de biliar, 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 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 NaC-SDS-PEO.

Finalmente, nossos resultados discordam daqueles já publicados que apresentam interação entre PEO-NaC [71]. Os autores afirmam que ocorre interação de caráter principalmente hidrofóbico entre NaC e PEO, e que o efeito causado por interações hidrofílicas é pequeno devido ao baixo grau de ionização das micelas de

NaC e pela pequena repulsão eletrostática existente entre os grupos carboxílicos dos monômeros, pois estes estão agrupados em sentidos opostos [71].

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 de agregados 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 com um polímero neutro levam a acreditar que o objeto deste trabalho, o de interação entre polímeros neutros e surfactantes aniônicos, é ainda pouco entendido e de que, *in vivo*, existem muito mais pontos a serem considerados e perguntas a serem respondidas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SHAW, D. J. Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies; tradução: Maar, J. H. São Paulo: Edgard Blücher, 1975.
2. FENDLER, J. H. Membrane Mimetic Chemistry; Wiley-Interscience: New York, 1982.
3. FENDLER, J. H. Pure and Applied Chemistry, 54, 1809-1817, 1982.
4. LIMA, F. C. Investigação de Complexos Mistos Polímeros-Surfactantes em Misturas de Dodecil Sulfato de Sódio e Decil Fosfato de Sódio com Poli(óxido de Etileno). Tese de Doutorado em Química, UFSC, Florianópolis, março de 1998.
5. SANTOS, S. F. Interação entre o hialuronato e Surfactante Catiônico: Propriedades Catalíticas e Físico-Químicas. Dissertação de Mestrado em Química, UFSC, Florianópolis, 1993.
6. Disponível em: <http://fig.cox.miami.edu/~cmallery/255/255chem/gk2x20.gif>. Acesso: 15 de janeiro de 2005.
7. MANIASSO, N. Ambientes Micelares em Química Analítica. Química Nova. 24, 87-93, 2001.
8. RABOCAI, T. Físico-Química de Superfície. Washington: Organização dos Estados Americanos, 1979.
9. CABANE, B. J. Structure of Some Polymer-Surfactant Aggregates in Water. Phys. Chem. 81, 1639-1645, 1977.

10. SCAMEHORN, J. F. Phenomena in Mixed Surfactant Systems. American Chemical Society (ACS) Symposium Series. 311, 1-27, 1986.
11. HOLLAND, P. M.; RUBINGH, D. N. Mixed Surfactants Systems. American Chemical Society (ACS) Symposium Series. 501, 2-30, 1992.
12. HOLLAND, P. M.; RUBINGH, D. N. Nonideal Multicomponent Mixed Micelle Model. *J. Phys. Chem.* 87, 1984-1990, 1983.
13. GOUIN, S.; ZHU, X. X. Fluorescence and NMR Studies of the Effect of a Bile Acid Dimer on the Micellization of Bile Salts. *Langmuir*. 14, 4025-4029, 1998.
14. Disponível em: http://www.med.unibs.it/~marchesi/mixed_micell.gif. Acesso: 15 de janeiro de 2005.
15. SMALL, D. M.; PENKETT, S. A. Studies on simple and mixed bile salt micelles by nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Biochim. Biophys. Acta.* 176, 178-189, 1969.
16. BARRY, B. W.; GRAY, G. M. Mixed Micelle Formation in Aqueous Solutions of Alkyltrimethylammonium Cholates. *J. Colloid Interface Sci.* 52, 314- 326, 1975.
17. OAKENFULL, D. G.; FISHER, L. R. The Role of Hydrogen Bonding in The Formation of Bile Salt Micelles. *J. Phys. Chem.* 81, 1838-1841, 1977.
18. ZANA, R., GUVELI, D. Fluorescence Probing Study of The Association of Bile Salts in Aqueous Solutions. *J. Phys. Chem.* 89, 1687-1690, 1985.

19. DJAVANBAKHT, A.; KALE, K. M.; ZANA, R. Ultrasonic Absorption and Density Studies of The Aggregation in Aqueous Solutions of Bile Acid Salts. *J. Colloid Interface Sci.* 59, 139-148, 1977.
20. KRATOHVIL, J. P.; HSU, W. P.; KWOK, D. I. How Large Are The Micelles of Di- α -Hydroxy Bile Salts at The Critical Micellization Concentrations in Aqueous Electrolyte Solutions? Results for Sodium Taurodeoxycholate and Sodium Deoxycholate. *Langmuir.* 2, 256-258, 1986.
21. COELHO, A.; MEIJIDE, F.; NÚÑEZ, R.; TATO, J. V. Aggregation Behavior of Sodium Cholate in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem.* 97, 10186-10191, 1993.
22. SMALL, D. M. Size and Structure of Bile Salts. Influence of Structure, Concentration, Counterion Concentration, pH, and temperature. *Adv. Chem. Ser.* 84, 31-51, 1968.
23. KAWAMURA, H.; MURATA, Y.; YAMAGUCHI, T.; IGIMI, H.; TANAKA, M.; SUGIHARA, G.; KRATOHVIL, J. P. Spin-Label Studies of Bile Salt Micelles. *J. Phys. Chem.* 93, 3321-3326, 1989.
24. GARIDEL, P.; HILDEBRAND, A.; NEUBERT, R.; BLUME, A. Thermodynamic Characterization of Bile Salt Aggregation as a Function of Temperature and Ionic Strength Using Isothermal Titration Calorimetry. *Langmuir.* 16, 5267-5275, 2000.
25. D'ALAGNI, M.; D'ARCHIVIO, A. A.; GALANTINI, L.; GIGLIO, E. Structural Study of the Micellar Aggregates of Sodium Chenodeoxycholate and Sodium Deoxycholate. *Langmuir.* 13, 5811-5815, 1997.

26. GODDARD, E. D.; ANANTHAPADMANABHAN, K. P. Interactions of Surfactants with Polymers and Proteins. CRC Press, Boca Raton. 1, 319-365, 1993.
27. SCHWEITZER, B.; FELIPPE, A. C.; DAL BO', A.; MINATTI, E.; ZANETTE, D. Competitive Process of Binding Between the Anionic Surfactants Sodium Dodecyl Sulfate and Sodium Cholate in Bovine Serum Albumin. *Macromol. Symp.* 229, 208-216, 2005.
28. DAL BO', A.; FELIPPE, A. C.; SCHWEITZER, B.; ZANETTE, D.; LINDMAN, B. Ethyl(hydroxyethyl)cellulose–sodium Dodecanoate Interaction Investigated by Surface Tension and Electrical Conductivity Techniques. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 256, 171-180, 2005.
29. SCHWEITZER, B.; ZANETTE, D.; FELIPPE, A. C.; DAL BO', A.; MINATTI, E.; LOPES, A. Sodium Dodecyl Sulfate Promoting a Cooperative Association Process of Sodium Cholate with Bovine Serum Albumin. *Journal of Colloid and Interface Science.* 298, 457-466, 2006.
30. KARLSTROM, G.; LINDMAN, B. In *Organized Solutions: Surfactants in Science and Technology*; Friberg, S. E., Lindman, B., Eds.; Marcel Dekker: New York, 44, 49-66, 1992.
31. ZANETTE, D.; FRESCURA, V. Ideal Mixing of Polymer-Surfactant Complexes of Polyethylene Oxide and Sodium Dodecyl Sulfate Plus Sodium Dodecanoate. *J. Colloid Interface Sci.* 213, 379-385, 1999.
32. LOMAX, ERIC. The Practical Importance of Surfactant Monomer Concentration. *Soap Perfumery and Cosmetics.* 69, 39-40, 1996.

33. JONES, M. N. The Interaction of Sodium Dodecyl Sulfate with Polyethylene Oxide. *J. Colloid Interface Sci.* 23, 36-42, 1967.
34. SCHWUGER, M. J. Mechanism of Interaction between ionic Surfactant and Polyglycol Ethers in Water. *J. Colloid Interface Sci.* 43, 491-498, 1973.
35. JONSSON, B.; LINDMAN, B.; HOLMBERG, K.; KRONBERG, B. Surfactants and polymers in aqueous solution. John Wiley & Sons. New York, 438, 1998.
36. LAKOWICZ, J. R. Principles of Fluorescence Spectroscopy. New York. Plenum Press, 1983.
37. TURRO, N. J.; BARETZ, B. H.; KUO, P. L. Photoluminescence probes for the investigation of interactions between sodium dodecylsulfate and water-soluble polymers. *Macromolecules.* 17, 1321-1324, 1984.
38. WINNIK, F. M.; REGISMOND, S. T. A. Fluorescence Methods in The Study of The Interactions of Surfactants with Polymers. *Colloids Surf.* 118, 1-39, 1996.
39. ZANA, R.; YIV, S.; STRAZIELLE, C.; LIANOS, P. 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. *J. Colloid Interface Sci.* 80, 208-223, 1981.
40. ARAKI, Y. I.; LEE, S.; SUGIHARA, G.; FURUICHI, M.; YAMASHITA, S.; OHSETO, F. New Cationic Surfactants Derived from Bile Acids: Synthesis and Thermodynamic and Biophysicochemical Properties such As Membrane Perturbation and Protein Solubilizing Abilities. *Colloids Surf. B: Biointerfaces.* 8, 81-92, 1996.

41. YUNOMIYA, Y.; KUNITAKE, T.; TANAKA, T.; SUGIHARA, G.; NAKASHIMA, T. Micellization of Mixed System of Bile Salt and Nonionic Surfactant: Sodium Deoxycholate and Decanoyl-*N*-methylglucamide. *J. Colloid Interface Sci.* 208, 1-5, 1998.
42. UENO, M.; ASANO, H.; GOTOH, N.; UCHIDA, E.; SASAMOTO, H. Micellar Properties and Solubilization of Cholesterol in Aqueous Binary Solutions Consisting of Sodium Cholate and Non-Ionic Surfactant. *Colloids and Surfaces.* 67, 257-264, 1992.
43. LINDMAN, B.; THALBERG, K. in: E.D. Goddard, K. P. Ananthapadmanabhan, (Eds.). *Interactions of Surfactants with Polymers and Proteins*, CRC Press, Boca Raton. 203, 1993.
44. EVANS, D. F.; WENNERSTROM, H. *The Colloidal Domain: Where Physics, Chemistry, Biology and Technology Meet*. New York, VCH Publishers. 515, 1994.
45. DUBIN, P. L.; GRUBER, J. H.; XIA, J.; ZHANG, H. The Effect of Cations on The Interaction between Dodecylsulfate Micelles and Poly(Ethyleneoxide) *J. Colloid Interface Sci.* 148, 35-41, 1992.
46. WITTE, F. M.; ENGBERTS, J. B. F. N. Perturbation of SDS and CTAB Micelles by Complexation with Poly(Ethylene Oxide) and Poly(Propylene Oxide). *J. Org. Chem.* 52, 4767-4772, 1987.
47. ZANETTE, D.; FROEHNER, S. J.; MINATTI, E.; RUZZA, A. A. 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, 659-665, 1997.

48. GAO, Z.; WASYLISHEN, R. E.; KWAK, J. C. T. Distribution Equilibrium of Poly(Ethylene Oxide) in Sodium Dodecyl Sulfate Micellar Solutions: An NMR Paramagnetic Relaxation Study. *J. Phys. Chem.* 95, 462-467, 1991.
49. MURATA, M.; ARAI, H. The Interaction Between Polymer and Surfactant: The Effect of Temperature and Added Salt on The Interaction Between Polyvinylpyrrolidone and Sodium Dodecyl Sulfate. *J. Colloid Interface Sci.* 44, 475-480, 1973.
50. CABANE, B. Structure of Some Polymer-Surfactant Aggregates in Water *J. Phys. Chem.* 81, 1639-1645, 1977.
51. NAKASHIMA, T.; ANNO, T.; KANDA, H.; SATO, Y.; KUROI, T.; FUJII, H.; NAGADOME, S.; SUGIHARA, G. Potentiometric Study on Critical Micellization Concentrations (CMC) of Sodium Salts of Bile Acids and Their Amino Acid Derivatives. *Colloids Surf. B: Biointerfaces.* 24, 103-110, 2002.
52. UENO, M.; KIMONO, Y.; IKEDA, I.; MOMOSE, H.; ZANA, R. Study on The Aggregation Number of Mixed Micelles in Aqueous Binary Mixtures of The Bile Salts and Nonionic Surfactant. *J. Colloid Interface Sci.* 117, 179-186, 1987.
53. CHIU, Y. C.; YU, K. M. *J. Dispersion Sci. Technol.* 13, 587, 1992.
54. ZANETTE, D.; RUZZA, A. A.; FROEHNER, S. J.; MINATTI, E. Polymer-Surfactant Interactions Demonstrated by A Kinetic Probe: Degree of Ionization. *Colloids Surf.* 108, 91-100, 1996.
55. FROEHNER, S. J.; BELARMINO, J.; ZANETTE, D. The Role of The Counterion in Poly(Ethylene Oxide)-Dodecyl Sulfate Interactions. *Colloids Surf.* 137, 131-139, 1998.

56. LISSI, E. A.; ABUIN, E. Aggregation Numbers of Sodium Dodecyl Sulfate Micelles Formed on Poly(Ethylene Oxide) and Poly(Vinyl Pyrrolidone) Chains. *J. Colloid Interface Sci.* 105, 1-6, 1985.
57. MUKERJEE, P.; MYSELS, K. J.; KAPAUAN, P. Counterion Specificity in the Formation of Ionic Micelles – Size, Hydration and Hydrophobic Effects. *J. Phys. Chem.* 71, 4166-4678, 1967.
58. MUKERJEE, P.; MYSELS, K. J. Critical Micelle Concentrations of Aqueous Surfactant Systems, in: National Standard Reference Data Series, National Bureau of Standards (U.S.), Washington, p. 136, DC, 1971.
59. MUKERJEE, P.; MYSELS, K. J.; DULIN, C. I. Dilute Solutions of Amphipathic Ions. I. Conductivity of Strong Salts and Dimerization. *J. Phys. Chem.* 62, 1390-1396, 1958.
60. BENRRAOU, M.; BALES, B.; ZANA, R. Effect of The Nature of The Counterion on The Interaction Between Cesium and Tetraalkylammonium Dodecylsulfates and Poly(Ethylene Oxide) or Poly(Vinylpyrrolidone). *J. Colloid Interface Sci.* 267, 519-523, 2003.
61. MINATTI, E.; ZANETTE, D.; et al. Salt Effects on The Interaction of poly(Oxietileno) and Sodium Dodecyl Sulfate Measured By Conductivity. *Colloids Surf.* 113, 237-246, 1996.
62. HAMED, H. S.; OWEN, B. B. *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions.* Reinhold Publishing Corporation, New York, 1958.

63. SARTORI, R.; SEPULVEDA, L.; QUINA, F.; LISSI, E.; ABUIN, E. Binding of electrolytes to poly(ethylene oxide) in aqueous solutions. *Macromolecules*. 23, 3878-3881, 1990.
64. OAKENFULL, D. G.; FISHER, L. R. The Role of Hydrogen Bonding in The Formation of Bile Salt Micelles. Reply to Comments. *J. Phys. Chem.* 82, 2443-2445, 1978.
65. ZANA, R. The Role of Hydrogen Bonding in The Formation of Bile Salt Micelles. Comments. *J. Phys. Chem.* 82, 2440-2443, 1978.
66. KALYANASUNDARAN, K.; THOMAS, J. Environmental effects on vibronic band intensities in pyrene monomer fluorescence and their application in studies of micellar systems. *J. Am. Chem. Soc.* 37, 17, 1977.
67. LINDMAN, B.; WENNERSTROM, H. Miceles. Amphiphile Aggregation in Aqueous Solution. *Top. Curr. Chem.* 87, 1-87, 1980.
68. CHEN, M.; GRATZEL, M.; THOMAS, J. K. Kinetic Studies in Bile Acid Micelles. *J. Am. Chem. Soc.* 97, 2052-2057, 1975.
69. MUKERJEE, P.; CARDINAL, J. R. Benzene Derivatives and Naphthalene Solubilized an Micelles. Polarity of Microenvironments, Location and Distribution in Micelles, and Correlation with Surface Activity in Hydrocarbon-Water Systems. *J. Phys. Chem.* 82, 1620-1627, 1978.
70. ZANETTE, D.; SOLDI, V.; ROMANI, A. P.; GEHLEN, M. H. 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. *J. Colloid Interface Sci.* 246, 387-392, 2002.

71. CHRISTOFF, M.; DA SILVEIRA, N. D.; SAMIOS, D. Fluorescence and Light Scattering Studies on The Aggregation of Sodium Cholate in The Presence of Low Molecular Weight Poly(Ethylene Oxide). *Langmuir*. 17, 2885-2888, 2001.