



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA - UFSC
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS - CFM
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**ASSOCIAÇÃO DE MICELAS MISTAS DE DODECANOATO DE
SÓDIO (SDoD) E O SAL BILIAR DEOXICOLATO DE SÓDIO (NaDC)
COM UMA CELULOSE HIDROFOBICAMENTE MODIFICADA**

SAMUEL DE MEDEIROS MODOLON

ORIENTADOR

PROF. Dr. DINO ZANETTE

Florianópolis, Fevereiro de 2006

SAMUEL DE MEDEIROS MODOLON

**ASSOCIAÇÃO DE MICELAS MISTAS DE DODECANOATO DE
SÓDIO (SD_oD) E O SAL BILIAR DEOXICOLATO DE SÓDIO (NaDC)
COM UMA CELULOSE HIDROFOBICAMENTE MODIFICADA**

Trabalho de Conclusão de Curso de Química Bacharelado, executado durante o semestre de 2006.2. Disciplina QMC 5510 – Estágio Supervisionado, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Química.

Coordenador de Estágio: Profa. Dra. Iolanda da Cruz

Orientador do Estágio: Prof. Dr. Dino Zanette

Florianópolis / SC

Semestre 2006.2

AGRADECIMENTOS

É com imensa satisfação que expresso meus sinceros e humildes agradecimentos a

Deus, pela força e amor de sempre.

Aos meus colegas e amigos do curso, em especial a Klaiani, Marcel, Ricardo, Marnia e Leandro pelo companheirismo, desabafos, carinho e amizade durante este período de estudos.

Aos meus colegas do laboratório 205 e 305, especialmente a Bianca e o Renato.

Aos meus familiares, em especial ao meu irmão Sidnei pela força e apoio que sempre me deu.

A todos os professores do curso de Química.

Obrigado especial ao meu orientador professor Dino Zanette por toda a amizade e conhecimentos transmitidos ao longo do tempo.

ÍNDICE GERAL

Índice de Figuras.....	6
Índice de Tabelas.....	9
Abreviaturas.....	10
Resumo.....	12
Cápítulo I	
Introdução.....	13
1.1. Surfactantes.....	13
1.2. Micelas e Concentração Micelar Crítica (cmc).....	15
1.3. Biossurfactantes - Sais Biliares.....	18
1.4. Celulose e Polímero não Iônico Etil(hidroxi)Etil	
Celulose.....	21
1.5. Técnicas.....	24
1.5.1 Condutividade Elétrica.....	24
1.5.2 Tensão Superficial.....	26
Objetivos.....	29
Capítulo II	
Parte Experimental.....	30
2.1. Materiais e Reagentes.....	30
2.2. Equipamentos e Métodos Utilizados.....	30
2.2.1. Medidas de pH.....	30
2.2.2. Método Condutivimétrico.....	30
2.2.3. Método Tensiométrico.....	31
Capítulo III	
Resultados e Discussão.....	32
3.1. Perfis de Condutividade Elétrica de SDoD na Ausência	
e Presença de EHEC.....	32

3.2. Perfis de Condutividade Elétrica de NaDC na Ausência e Presença de EHEC.....	35
3.3. Perfis de Condutividade Específica de Misturas de SDoD e NaDC na Ausência de EHEC.....	36
3.4. Perfis de Condutividade Especifica de Misturas de SDoD E NaDC na Presença de EHEC.....	40
3.5. Tensão Superficial de Misturas de SDoD e EHEC.....	41
3.6. Tensão Superficial de Misturas de NaDC e EHEC.....	43
3.7. Determinação da Área de Ocupação Molecular (w) para as Soluções de NaDC e SDoD.....	44
3.8. Perfis de Tensão Superficial em Misturas de SDoD com NaDC na Ausência de EHEC.....	47
3.9. Perfis de Tensão Superficial em Misturas de SDoD com NaDC na Presença de EHEC.....	49

Capítulo IV

Considerações Finais.....	52
Referências Bibliográficas.....	53

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Modelo do processo de detergência promovido por micelas.....	14
Figura 2. Representação dos vários modelos de estrutura micelar.....	16
Figura 3. Algumas técnicas utilizadas para determinação da cmc dos surfactantes.....	17
Figura 4. Representação esquemática de uma micela mista de sal biliar que ocorre em processos biológicos.....	19
Figura 5. Representações estruturais do ácido cólico, mostrando a posição cis do anel A e o modelo estrutural de “bola”.....	20
Figura 6. Modelo da associação de sais biliares segundo Small e Penkell.....	21
Figura 7. Estrutura da celulose in natura e visualização das ligações de hidrogênio que mantêm as cadeias adjacentes juntas.....	22
Figura 8. Etapas do processo de modificação química da celulose.....	23
Figura 9. Perfil de condutividade elétrica <i>versus</i> [surfactante] indicando a cmc e a estrutura dos agregados.....	25
Figura 10. Gráfico de condutividade elétrica <i>versus</i> [surfactante] em presença de polímero.....	26
Figura 11. Gráfico de tensão superficial <i>versus</i> [surfactante] mostrando a definição da cmc de um surfactante puro.....	27

Figura 12. Perfis de tensão superficial do SDS puro, cmc, e em presença de polímero.....	28
Figura 13. Perfil de condutividade específica <i>versus</i> [SDoD] em 20 mM de tampão borato, pH 9,20.....	32
Figura 14. Perfil de condutividade específica <i>versus</i> [SDoD] em presença de 0,05% de EHEC.....	34
Figura 15. Perfil de condutividade específica <i>versus</i> [SDoD] em presença de 0,10% de EHEC.....	34
Figura 16. Perfis de condutividade específica <i>versus</i> [NaDC] na ausência (1), e em presença de 0,05% (2) e 0,1% (3) de EHEC.....	36
Figura 17. Perfis de condutividade específica <i>versus</i> [surfactante] em misturas com diferentes frações molar de SDoD: 0,0 (1); 0,2 (2); 0,5 (3); 0,8 (4); 1,0 (5); na ausência de EHEC.....	37
Figura 18. Perfis da cmc_{ideal} e da cmc_{Exp} em função da fração molar do SDoD.....	39
Figura 19. Perfis de condutividade específica <i>versus</i> [surfactante] em misturas com diferentes frações molar de SDoD: 0,0 (1); 0,2 (2); 0,5 (3); 0,8 (4); 1,00 (5); na presença de 0,1% de EHEC.....	40
Figura 20. Perfil de tensão superficial de SDoD sem a presença de EHEC.....	41
Figura 21. Perfil de tensão superficial de SDoD com a presença de EHEC.....	42

Figura 22. Perfil de tensão superficial de NaDC sem EHEC.....	43
Figura 23. Perfil de tensão superficial de NaDC com a presença de EHEC.....	44
Figura 24. Perfil de tensão superficial <i>versus</i> logaritmo natural da [SDoD].....	45
Figura 25. Perfil de tensão superficial <i>versus</i> logaritmo natural da [NaDC].....	46
Figura 26. Perfil de tensão superficial <i>versus</i> log[surfactante] em misturas com diferentes frações molar de SDoD: 1,0 (A); 0,8 (B); 0,6 (C); 0,4 (D); 0,2 (E); 0,0 (F) na ausência EHEC.....	48
Figura 27. Perfis de tensão superficial <i>versus</i> log[surfactante] em misturas com diferentes frações molar de SDoD: 1,0 (A); 0,8 (B); 0,6 (C); 0,4 (D); 0,2 (E); 0,0 (F) na presença de 0,1% de EHEC.....	50
Figura 28. Perfil de cac <i>versus</i> χ_{SDoD}	51

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Classificação e exemplos de surfactantes.....	13
Tabela 2. Parâmetros obtidos por condutividade elétrica para o SDoD em diferentes concentrações de EHEC.....	35
Tabela 3. Valores de cmc, dos coeficientes angulares (S) e grau de ionização (α) obtidos por condutividade elétrica para misturas de SDoD e NaDC, na ausência de EHEC.....	38
Tabela 4. Parâmetros obtidos através da teoria da solução ideal.....	38
Tabela 5. Valores de cac, dos coeficientes angulares (S) e grau de ionização (α) obtidos por condutividade elétrica para misturas de SDoD e NaDC, na presença de 0,1% de EHEC.....	41
Tabela 6. Valores de cmc obtidos dos perfis da figura 26.....	49
Tabela 7. Valores de cac e psp obtidos dos perfis da figura 27.....	51

ABREVIATURAS

SDoD	Dodecanoato de Sódio
NaDC	Deoxicolato de Sódio
EHEC	Etil(hidroxi) Etil Celulose
SDS	Dodecil Sulfato de Sódio
<i>cmc</i>	Concentração Micelar Crítica
<i>cac</i>	Concentração de Agregação Crítica
<i>psp</i>	Ponto de Saturação do Polímero
cmc_{Exp}	Concentração Micelar Crítica Experimental para uma Mistura de Surfactante
cmc_A	Concentração Micelar Crítica do Surfactante A
cmc_B	Concentração Micelar Crítica do Surfactante B
cmc_{Ideal}	Concentração Micelar Crítica Segundo a Teoria da Solução Ideal
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
γ	Tensão Superficial
S_1	Coeficiente Angular do Perfil de Condutividade Específica <i>versus</i> [Surfactante] abaixo da <i>cmc e/ou cac</i> em Presença da Celulose.
S_2	Coeficiente Angular do Perfil de Condutividade Específica <i>versus</i> [Surfactante] entre a <i>cac</i> e <i>psp</i>
S_3	Coeficiente Angular do Perfil de Condutividade Específica <i>versus</i> [Surfactante] acima da <i>cmc e/ou cac</i> em Presença da Celulose
α	Grau de ionização
[]	Concentração em mol.L ⁻¹
M	Molaridade
mM	Milimolar
K	Condutividade Específica

Γ	Área Transversal Efetiva
T	Temperatura
C	Concentração do Surfactante
R	Constante Universal dos Gases
W	Área Ocupada por uma Molécula na Superfície
ln	Logaritmo Natural
Δ	Varição

RESUMO

Neste trabalho foram analisadas misturas de deoxicolato de sódio (NaDC) e dodecanoato de sódio (SDoD) em solução tampão de 0,02 M de borato de sódio, pH 9,20, na ausência e em presença do polímero neutro etil(hidroxi)etilcelulose (EHEC). Os estudos foram feitos via as técnicas de condutividade elétrica e de tensão superficial. Foram determinados parâmetros de associação, tais como concentração micelar crítica (cmc), concentração de agregação crítica (cac), concentração de saturação do polímero (psp), e determinação do grau de ionização (α) dos agregados micelares formados. Os resultados foram apresentados, graficamente, na forma de condutividade específica *versus* concentração de surfactante e de tensão superficial *versus* logaritmo da concentração de surfactante em diferentes frações molares da mistura dos surfactantes.

Os perfis de condutividade elétrica *versus* [NaDC], tanto em presença como na ausência de EHEC, não mostram descontinuidade na concentração prevista da cmc, indicando que as micelas de NaDC são, necessariamente, agregados totalmente dissociados ($\alpha = 1$). No entanto, em misturas de SDoD e NaDC, tanto em presença como na ausência de EHEC, os perfis indicam descontinuidades. Os resultados de condutividade elétrica não indicam existência de associação cooperativa entre o polímero e o sal biliar, porém com a adição de SDoD à mistura EHEC-NaDC, os resultados mostram que ocorre associação de micelas mistas com o polímero formando, portanto, complexos EHEC-SDoD-NaDC.

No entanto, os resultados dos perfis de tensão superficial indicam interação entre o polímero e o sal biliar assim como em misturas com SDoD.

Foram aplicados também conceitos teóricos baseadas em processos de micelização de misturas dos surfactantes a fim de simular a variação da concentração micelar crítica em função da fração molar da mistura.

Palavras-chaves: Deoxicolato de sódio (NaDC), Dodecanoato de sódio (SDoD), Etil(hidroxi)etilcelulose (EHEC).

CAPITULO I

INTRODUÇÃO

1.1. Surfactantes

Surfactantes, também denominados de agentes tensoativos ou detergentes, são substâncias de natureza anfifílica, isto é, interagem tanto com moléculas polares, como a água, quanto com moléculas apolares como gorduras. Este comportamento provém do fato de que as moléculas de surfactante apresentam duas regiões distintas, uma hidrofílica (polar) e outra hidrofóbica (apolar). A parte hidrofóbica é, normalmente, constituída de uma longa cadeia de hidrocarbonetos (linear ou ramificada), podendo variar de 8 a 18 átomos de carbono¹.

Os surfactantes são classificados segundo a natureza da região hidrofílica, assim podem ser aniônico, catiônico, não iônico e zwitteriônico (Tabela 1).¹

Tabela 1. Classificação e exemplos de surfactantes

Classificação	Nomenclatura	Fórmula Molecular
Aniônico	dodecilsulfato de sódio	$C_{12}H_{25}SO_4^- Na^+$
	dodecanoato de sódio	$C_{11}H_{23}COO^- Na^+$
Catiônico	brometo de dodeciltrimetilamônio	$C_{12}H_{25}N^+ MeBr^-$
Não iônico	hexaetileno glicol dodecil monoeter	$C_{12}H_{25}(CH_2CH_2O)_6-OH^-$
Zwitteriônico	butirato de 4-dodecil dimetil amônio	$C_{12}H_{25}N^+ Me_2(CH_3)CO_2^-$

A presença de grupos hidrofílicos e hidrofóbicos na mesma molécula leva os surfactantes a formarem agregados, tais como micelas, vesículas, monocamadas e complexos polímero-surfactantes, que possuem interfaces anisotrópicas que separam uma região aquosa, hidrofílica, de uma região hidrofóbica cujas características são tipicamente de um óleo. O interessante é que essas interfaces podem controlar propriedades físicas e induzir mudanças de reatividade química e biológica. Esses sistemas têm sido estudados com frequência para mimetizar reações química-biológicas uma vez que, essencialmente *in vivo*, as reações

ocorrem em interfaces, e eles constituem sistemas menos complexos que membranas biológicas.^{2,3,4}

Uma das aplicações mais destacada no uso dos surfactantes é em materiais de limpeza e/ou em processo de detergentia. Os surfactantes aniônicos são os que apresentam maior eficiência com as características necessárias na detergentia. Já os surfactantes catiônicos, não são tão utilizados por causarem irritação na pele, porém são excelentes bactericidas e amaciantes industriais. Os surfactantes não iônicos estão sendo muito utilizados como ingredientes ativos de fórmulas para lava-roupas automáticas, pois não são afetados por água dura e formam o mínimo de espuma.⁵

O processo central de limpeza de pratos, roupas, cabelo, pele e superfícies em geral é a remoção de “sujeiras” que não se dissolvem facilmente em água. A maior parte destas “sujeiras” é de natureza não polar como graxas, gorduras e substâncias oleosas. Estes compostos de baixa polaridade podem interagir com a porção não polar do detergente. Já a parte polar do detergente age de dois importantes modos, ambos relacionados à sua forte atração para as moléculas de água. A primeira ação é tornar o detergente suficientemente solúvel em água e promover um contato máximo com a substância a ser limpa. A segunda ação é levar a “sujeira” carregando-a, de maneira que as “sujeiras” possam ser removidas por enxágüe.⁵ Na figura 1 é proposto o modelo dos agregados micelares agindo sobre a sujeira.

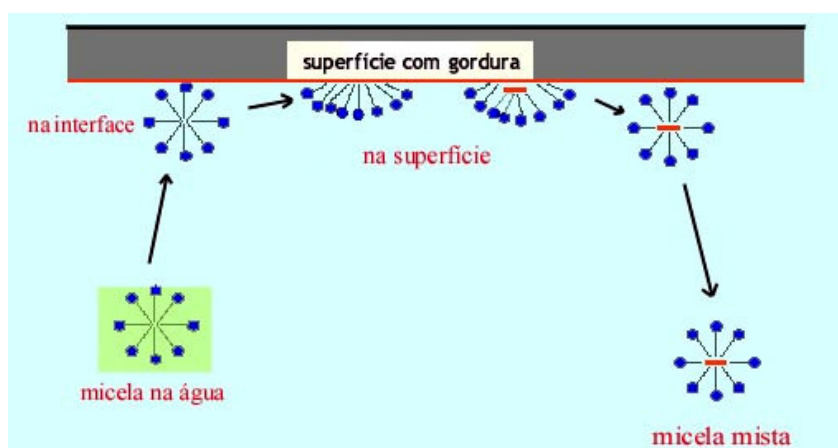


Figura 1. Modelo do processo de detergentia promovido por micelas.

Os surfactantes não só se destacam na indústria de produtos de limpeza, mas também são muito utilizados na indústria de petróleo, cosméticos e produtos de higiene. Sua produção mundial excede três milhões de toneladas por ano, sendo que a grande maioria dos surfactantes disponível, comercialmente, é sintetizada a partir de derivados de petróleo. Entretanto, o crescimento da preocupação ambiental entre os consumidores, combinado com novas legislações de controle do meio ambiente, levou os pesquisadores à procura por surfactantes naturais como alternativa aos produtos existentes.⁶

1.2. Micelas e Concentração Micelar Crítica (cmc)

Em baixas concentrações, os surfactantes atuam como eletrólitos fortes. Quando a concentração é aumentada, eles tendem a formar agregados coloidais, denominados *micelas*, que se formam a partir de certa concentração de surfactante denominada de *concentração micelar crítica* (cmc).

Existem vários modelos micelares propostos baseados em estudos realizados por uma variedade de técnicas como medidas de espalhamento de luz, raio X e nêutrons, ressonância magnética nuclear. Entre os modelos destacam-se o de forma esférica de Hartley, Stigter e Grueen^{7,8} o de forma de cacho de uva de Menger⁹, o de bloco de Fromhenz¹⁰ e o de rede de Dill-Flory¹¹, representados na figura 2.

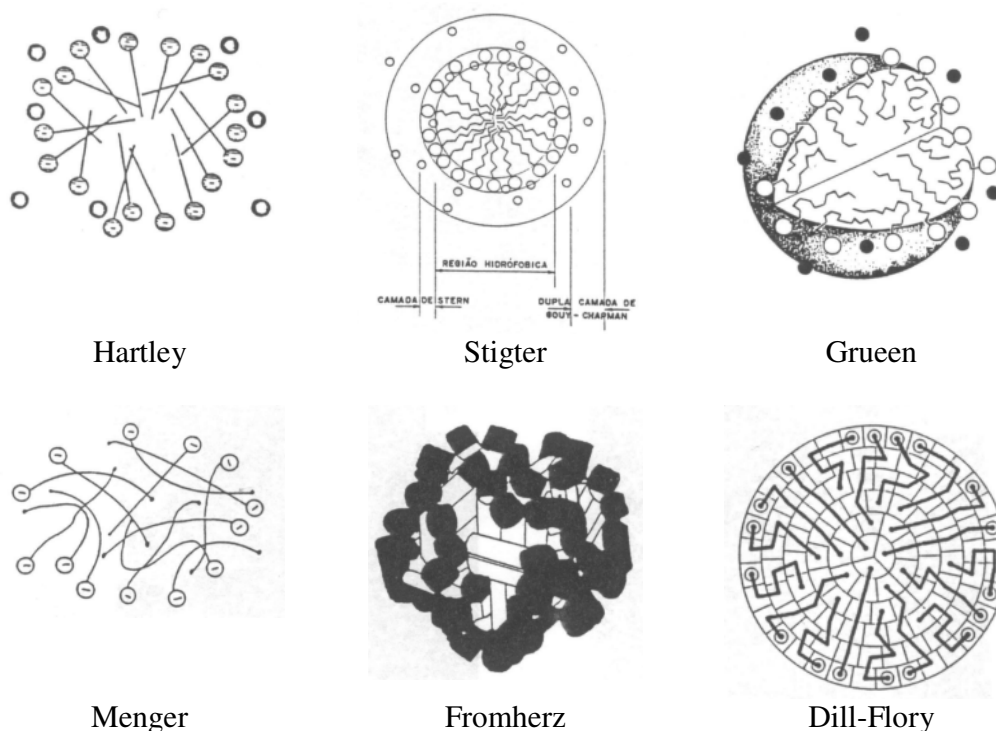


Figura 2. Representação dos vários modelos de estrutura micelar.

Micelas podem ocorrer espontaneamente em diferentes sistemas naturais. Sais biliares, relacionados com processo de emulsificação de gorduras *in vivo* e algumas lecitinas componentes anfifílicos de membranas biológicas são exemplos de anfifílicos em processos naturais. O tamanho de agregados micelares é usualmente determinado pelo *número de agregação* que corresponde ao número de moléculas de surfactante por micela.⁵

A formação de micelas é processo dinâmico sendo que meia vida é definida na ordem de 10^{-5} segundos⁵. Sua formação pode ser detectada através de medidas de 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, calor específico, densidade, propriedades ópticas, ressonância magnética nuclear, pressão osmótica e solubilidade. A cmc é observada durante uma mudança brusca nestas propriedades físicas conforme é ilustrado na figura 3. Portanto, a cmc corresponde à menor concentração de surfactante nas quais as micelas se formam¹².

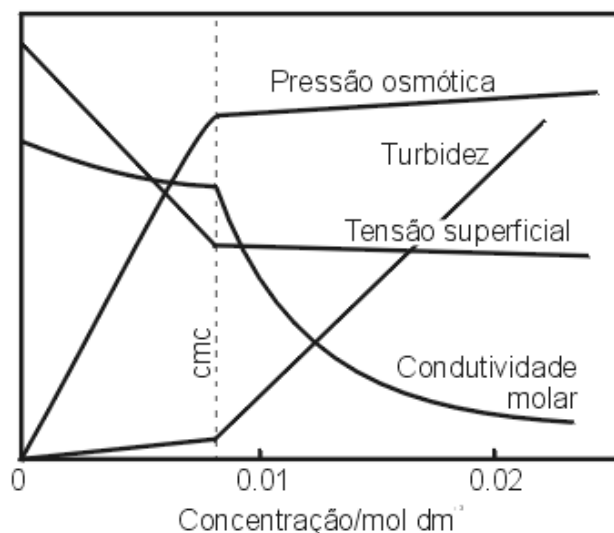


Figura 3. Algumas técnicas utilizadas para determinação da cmc dos surfactantes

A tendência de formar agregados micelares em soluções aquosas contendo misturas de surfactantes pode ser substancialmente diferente do que naquelas que contem somente um surfactante. A distribuição dos componentes num sistema binário, envolvendo dois surfactantes, em solução aquosa, depende das estruturas dos surfactantes e da composição total da solução.

O comportamento de micelas mistas é geralmente analisado usando-se o modelo de separação de fase. Este modelo considera a micela como sendo uma fase termodinamicamente separada, e em equilíbrio como os monômeros. O equilíbrio micela-monômero torna-se, então, análogo ao equilíbrio líquido-vapor. Isto é, em ambos os casos uma fase diluída com pouca interação intermolecular está em equilíbrio com uma fase concentrada, na qual a interação entre os componentes pode ser significativa.

A formação de micelas mistas pode ser tratada assumindo-se que a termodinâmica destes sistemas mistos obedece à teoria de uma solução ideal. Considerando a mistura formada pelos surfactantes A e B, quando os monômeros e micelas estão em equilíbrio, podemos escrever 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 , são as concentrações micelares críticas dos surfactantes A e B, respectivamente, e χ_A e χ_B são as frações molares dos surfactantes A e B na solução, respectivamente.

A composição das micelas mistas que seguem a teoria da solução ideal na forma de fração molar dos monômeros de qualquer mistura é dada pela equação 2.

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

onde x_A , é a fração de monômeros do surfactante A na micela.¹³

Algumas soluções micelares, formadas por misturas binárias de surfactantes, podem apresentar desvios positivos de idealidade, com a cmc maior do que a prevista pela equação 1. Uma mistura binária de surfactantes também pode mostrar desvios negativos da idealidade, ou seja, uma cmc menor do que a prevista pela equação 1.

1.3. Biossurfactantes – Sais biliares

Os biossurfactantes constituem uma classe de surfactantes naturais. São classificados de acordo com a sua composição química e sua origem microbiana. As principais classes incluem glicolipídios, lipopeptídios e lipoproteínas, fosfolipídios e ácidos graxos. Possuem em sua estrutura uma porção lipofílica – usualmente composta por cadeia hidrocarbônica de um ou mais ácidos graxos, que podem ser saturados, insaturados, hidroxilados ou ramificados - ligados a uma porção hidrofílica - que pode ser um éster, um grupo hidróxi, fosfato, carboxilato ou carboidrato. A maioria dos biossurfactantes são neutros, ou aniônicos variando desde pequenos ácidos graxos até grandes polímeros.⁶

Os biossurfactantes apresentam a vantagem de serem sintetizados a partir de substratos renováveis e possuem grande diversidade química, possibilitando aplicações específicas para cada caso particular. Além disto, possuem características estruturais e propriedades físicas distintas, o que os torna comparáveis ou superiores aos surfactantes sintéticos em termos de eficiência.

O maior mercado para os biosurfactantes se encontra na indústria petrolífera, onde são utilizados na recuperação terciária de petróleo ou incorporados em formulações de óleos lubrificantes. Outras aplicações incluem biorremediação e dispersão no derramamento de óleos, remoção e mobilização de resíduos de óleo em tanques de estocagem. Atualmente, as aplicações se distribuem entre os mais diversos setores industriais.⁶

Sais biliares são exemplos de biosurfactantes naturais produzidos na vesícula biliar. Nos mamíferos, sua principal função fisiológica é a emulsificação e o transporte de gorduras hidrolisadas e lipídios provenientes dos alimentos. Neste processo metabólico, a estrutura ativa responsável pelo transporte é formada por complexas micelas mistas de sais biliares com espécies como monoglicerídeos, ésteres de ácidos graxos, colesterol, fosfolipídios, enzimas, proteínas e outros.¹⁴ Conforme é ilustrado na figura 4.

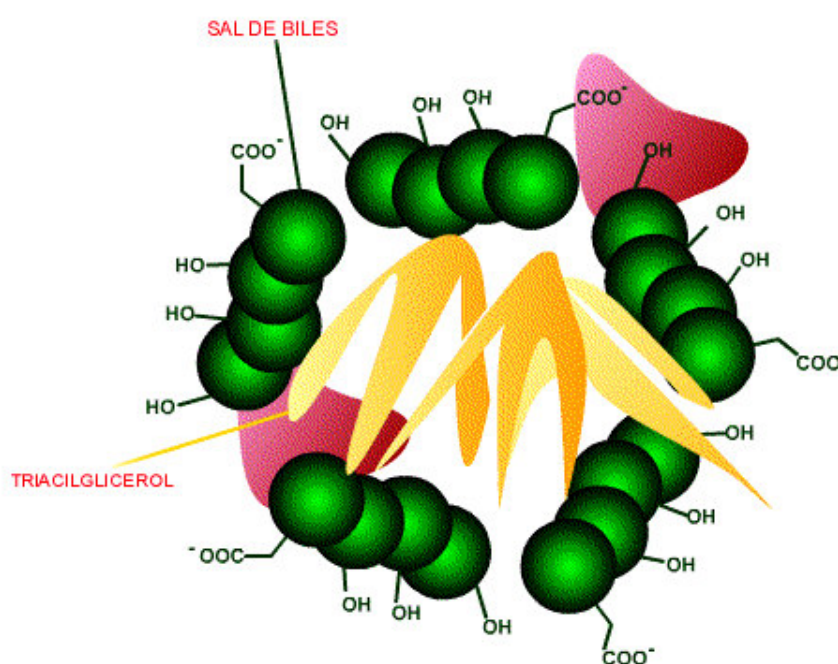


Figura 4. Representação esquemática de uma micela mista de sal biliar que ocorre em processos biológicos.

Em contraste com os surfactantes clássicos, onde na molécula o grupo cabeça hidrofílico e as cadeias carbônicas flexíveis são nitidamente separados, moléculas dos sais biliares têm uma superfície lipofílica que corresponde à estrutura molecular do sistema anelar

dos esteróides, e uma superfície hidrofílica que é polihidroxilada. A figura 5 mostra duas fórmulas de estruturas com a conformação mais provável do ácido cólico. Nota-se que, o grupo carboxílico em meio básico, é dissociado gerando uma carga residual negativa, enquanto que as hidroxilas posicionam-se contrárias aos grupos apolares.

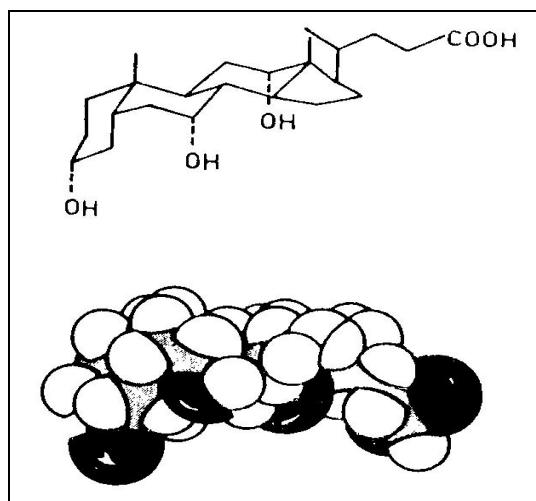


Figura 5. Representações estruturais do ácido cólico, mostrando a posição cis do anel A e o modelo estrutural de “bola”.

Assim, por causa de sua particular estrutura e a rigidez da molécula, as propriedades de agregação são totalmente diferentes dos outros surfactantes. Alguns autores afirmam que o mecanismo de agregação e os agregados formados em solução são motivos ainda de muita discussão. Alguns autores descrevem a agregação sucedendo-se em etapas: primeiramente são formadas micelas primárias e então estas se associam para formar grandes micelas em altas concentrações de sal biliar.¹⁵ A Figura 6 exemplifica o modelo. A estrutura primária corresponde a dímeros e tetrâmeros enquanto a secundária a agregados que crescem via associação entre os dímeros.

Small e Penkett¹⁶ sugeriram que as micelas primárias estariam estabilizadas por interações hidrofóbicas, enquanto a formação de micelas secundárias envolveria ligações por pontes de hidrogênio entre os grupos hidroxílicos localizados na superfície da micela. Zana e Guveli¹⁵, por medidas de fluorescência estacionária e decaimento de fluorescência do pireno, chegaram a evidências que convergem ao modelo proposto por Small. Outras controvérsias estão inseridas nas metodologias usadas para caracterizar as morfologias e tamanho dos

agregados que deixam a literatura existente em condições de teste destes sistemas para fins de melhor elucidação.

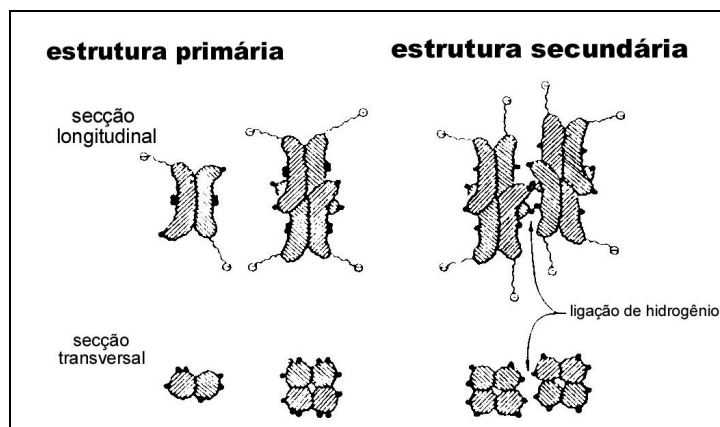


Figura 6. Modelo da associação de sais biliares segundo Small e Penkell.

Maiores questionamentos são levantados quando o sistema em estudo torna-se mais complexo com adição de aditivos como polímeros e lipídios, por exemplo. Sem dúvida que o objetivo de compreender e interpretar os resultados de possíveis interações com polímeros é uma forma de mimetizar as funções do biossurfactante *in vivo*. Enquanto que se sabe que a função principal no intestino delgado é o de absorção de gorduras, no processo se aceita que há formação de micelas mistas de ácidos graxos e de monoglicerídios provindo da hidrólise ácida de triglicerídios e proteínas e colesterol.

Assim, o entendimento dos processos de associação dos sais biliares com aditivos, polímeros e proteínas ajudam a identificar as propriedades onde maior estabilização ocorre e, portanto, simular as atividades fisiológicas dos sais biliares como transporte de gorduras, assistência da hidrólise delas via processos enzimáticos em lipólise e em transporte de drogas lipossolúveis.

1.4. Celulose e o Polímero não Iônico Etil(hidroxietil)Celulose (EHEC)

A celulose é um polímero de "cadeia longa" composto de um só monômero, carboidratado, classificado como polissacarídeo. É o componente estrutural primário das plantas e não é digerível pelo homem. Alguns animais, particularmente os ruminantes, podem

digerir celulose, mas com a ajuda de micro-organismos. Ela está naturalmente na maioria das fibras puras de algodão, sendo encontrado em toda planta na combinação de lignina com qualquer hemicelulose. Industrialmente, a celulose é extraída da madeira de árvores como o pinho, o eucalipto ou de plantas herbáceas com grande quantidade de celulose no talo, como a cana-de-açúcar, diversas gramíneas e juncos.¹⁷ A razão prática e comercial do seu uso provém do fato de ser naturalmente abundante e de baixo custo.

A celulose natural é insolúvel em água devido as grandes regiões cristalinas formadas via ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxilas que estão em cadeias poliméricas diferentes (figura 7). Por isso, a amplitude do seu uso fica limitada porque a maioria dos processos e materiais comerciais é formulada em meio aquoso.

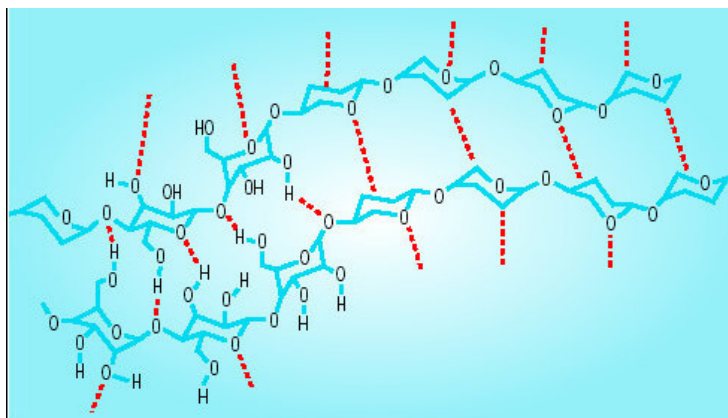


Figura 7. Estrutura da celulose in natura e visualização das ligações de hidrogênio que mantêm as cadeias adjacentes juntas.¹⁸

A solução comercial para adaptá-la às condições aquosas, é via modificação química, introduzindo substituintes hidroxietil e etil na estrutura da celulose. Esse processo é utilizado pela empresa Akzo Nobel Surface Chemistry Ab, Suécia. Basicamente, o processo consiste em reagir a celulose *in natura* com NaOH para formação do alcóxido, com isso, as cadeias do polímero são forçadas a se expandir ocorrendo, assim, a diminuição das regiões cristalinas. (figura 8). Como consequência da modificação química, resulta uma celulose solúvel em água, além de conferir maior resistência química e resistência a ataques enzimáticos.¹⁸ Um exemplo

deste tipo de modificação ocorre na preparação do Polímero não iônico etil(hidroxi)etilcelulose (EHEC).

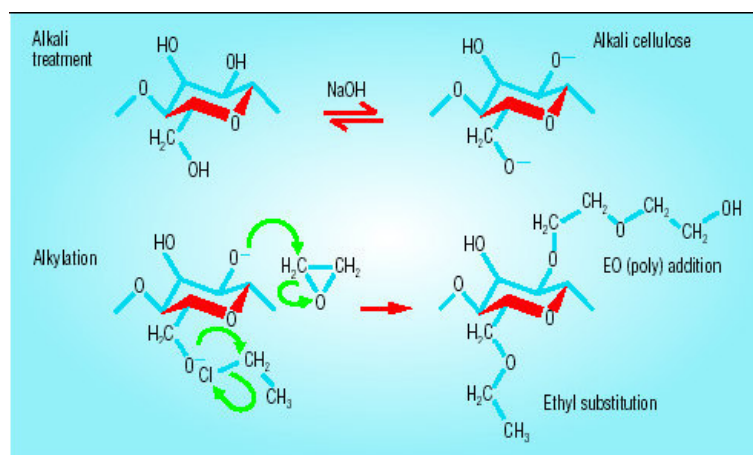


Figura 8. Etapas do processo de modificação química da celulose.¹⁸

Polímeros como o EHEC associa-se com surfactantes aniônicos e, geralmente, o fenômeno inicia em concentrações menores do que quando na ausência do polímero. A associação é vista como sendo um fenômeno induzido pelo polímero. O resultado desta associação é a formação de complexos termodinamicamente estáveis, com propriedades físico-químicas diferentes daquelas observadas em soluções micelares.^{19,20,21}

Estes efeitos, resultados da combinação de polímero e surfactante, são sinérgicos, isto é, os dois componentes associados conferem aprimoramento de propriedades para uso comercial. Por exemplo, 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. Como outro exemplo, em formulações com polímeros solúveis em água, corantes e/ou aditivos, no entanto insolúveis em água, podem ser usados quando em presença de surfactante porque o complexo formado por ambos tem propriedades semelhantes às micelas aquosas do surfactante, que são amplamente conhecidas por dissolverem substâncias insolúveis em água.

1.5. Técnicas

1.5.1. Condutividade Elétrica

A utilização do perfil de condutividade elétrica *versus* concentração de surfactante, é um método clássico para determinar a cmc. A condutividade é a medida da mobilidade das espécies iônicas em solução e depende do número de íons presentes. 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 do equilíbrio de dissociação. Neste caso, a condutividade depende da concentração de íons presentes e, portanto, do grau de ionização, α , do eletrólito. A condutividade molar Λ_m (expressa em $S.cm^2.mol^{-1}$) 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 correspondente à repentina mudança do perfil de condutividade elétrica.²¹ O aumento linear da condutividade abaixo da cmc 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.

Assim, a partir do gráfico da Figura 9, é possível estimar o grau de ionização (α) de micelas iônicas estimado como sendo a razão entre a inclinação da região linear acima (S_3) e abaixo (S_1) da cmc, segundo a equação 3.

$$\alpha = \frac{S_3}{S_1} \quad (3)$$

A medida e o conhecimento de α é importante 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.

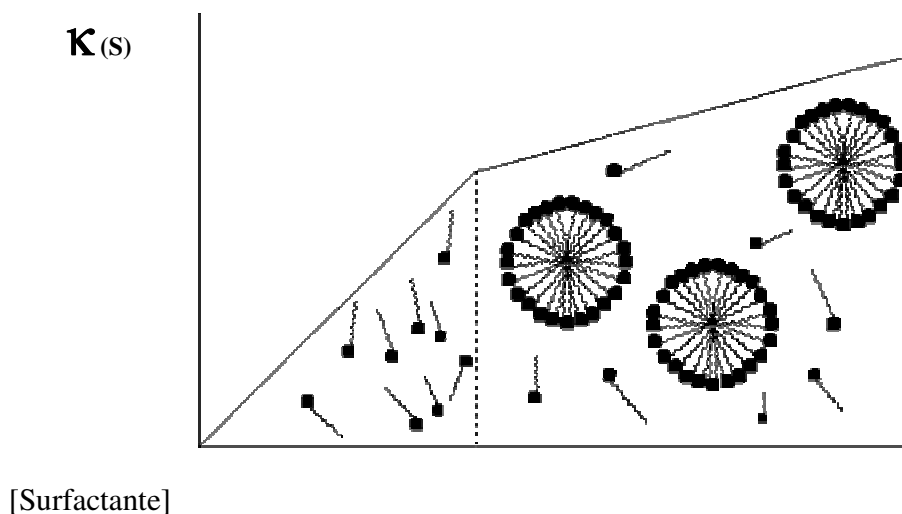


Figura 9. Perfil de condutividade elétrica *versus* [surfactante] indicando a cmc e a estrutura dos agregados.

Uma das formas de analisar a interação polímero-surfactante, é através de medidas de condutividade elétrica. O perfil mostra diferentes regiões que indicam interação do polímero com o surfactante. A Figura 10 ilustra um perfil clássico de uma curva de condutividade elétrica *versus* concentração de surfactante na presença de polímero.²² Os dois pontos de descontinuidade são conhecidos como concentração de agregação crítica (*cac*) e a concentração de surfactante onde ocorre a 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 *cac-psp* é aceita e definida como a etapa de formação de agregados micelares que encerra no *psp* onde ocorre a saturação da cadeia polimérica pelo surfactante.

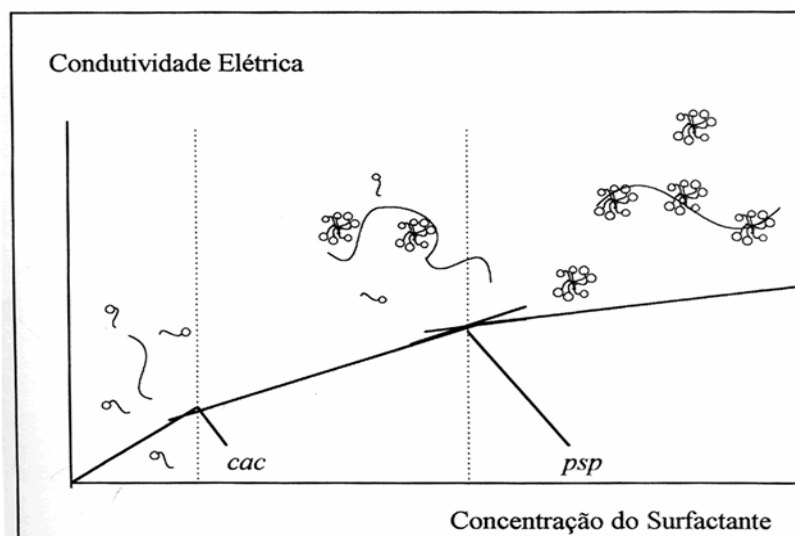


Figura 10. Gráfico de condutividade elétrica *versus* [surfactante] em presença de polímero.

1.5.2. Tensão Superficial

A força que existe na superfície de líquidos em repouso é denominada tensão superficial (γ). Esta tensão superficial é resultado das fortes ligações intermoleculares, que dependem das diferenças elétricas entre as moléculas, e pode ser definida como a força por unidade de comprimento que duas camadas superficiais exercem uma sobre a outra.

Este efeito é bem intenso na água, por exemplo, e pode ser percebido também com a ajuda de outro fenômeno: a capilaridade. Quando um líquido é colocado em um tubo capilar, as atrações entre as moléculas do líquido e as moléculas do material do tubo podem ser maiores ou menores do que a força de coesão interna do líquido ocasionando, desta forma, há formação de uma concavidade ou uma convexidade na superfície do líquido. Esta forma apenas pode ser obtida por causa do efeito de tensão superficial nos líquidos. A tensão superficial pode ser notada também na forma quase esférica de gotas de água que pingam de uma torneira ou mesmo de água espirrada em uma superfície. Esta tensão é ainda mais intensamente percebida no caso de gotas de mercúrio colocadas sobre uma superfície, pois neste caso percebe-se que a tendência é a de formação de pequenas esferas.²³

A técnica de tensão superficial é amplamente usada para medir a cmc e o comportamento das moléculas de surfactante atuando na interface ar-líquido. Quando um

surfactante é adicionado à água, suas moléculas tentam arranjar-se de modo a minimizar a repulsão entre grupos hidrofóbicos e a água: os grupos polares do surfactante ficam na solução aquosa, próximos à superfície, e os grupos apolares ficam na interface ar-água, minimizando o contato com a água (figura 11). Isto gera uma diminuição na tensão superficial porque altera a estrutura da água da interface. A diminuição de γ ocorre até na cmc e em concentrações acima deste ponto, usualmente a tensão superficial da solução é constante porque todo surfactante adicionado é destinado à formação de micelas.

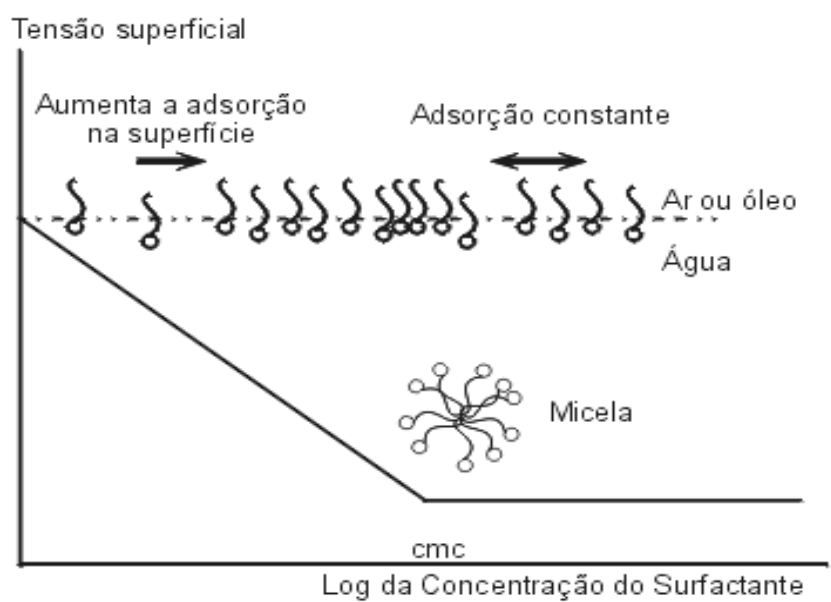


Figura 11. Gráfico de tensão superficial *versus* [surfactante] mostrando a definição da cmc de um surfactante puro.

Para concentrações abaixo da cmc, a equação 4 mostra que a tensão superficial varia linearmente com o aumento da concentração. O desvio da linearidade é observado em concentrações muito baixas ou muito altas, acima da cmc.

$$\gamma = -\Gamma RT \ln C \quad (4)$$

A equação 4 é chamada de isoterma de adsorção de Gibbs, onde γ é a tensão superficial, Γ é a área transversal efetiva da molécula, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura absoluta e C é a concentração do surfactante.

Representando-se a tensão superficial versus o logaritmo natural da concentração em mol/cm^3 , com coeficiente angular da porção linear (imediatamente antes da descontinuidade), é possível determinar a área transversal efetiva, Γ , da molécula, a partir da equação 4. A área ocupada por uma molécula na interface é dada por w , que é o inverso de Γ , considerando que em um mol há $6,02 \times 10^{23}$ moléculas.

A Figura 12 mostra exemplos de perfis de tensão superficial para o dodecilsulfato de sódio (SDS) puro e em presença de polímero. Observa-se dois pontos de inflexão característicos representados por cac e psp .²²

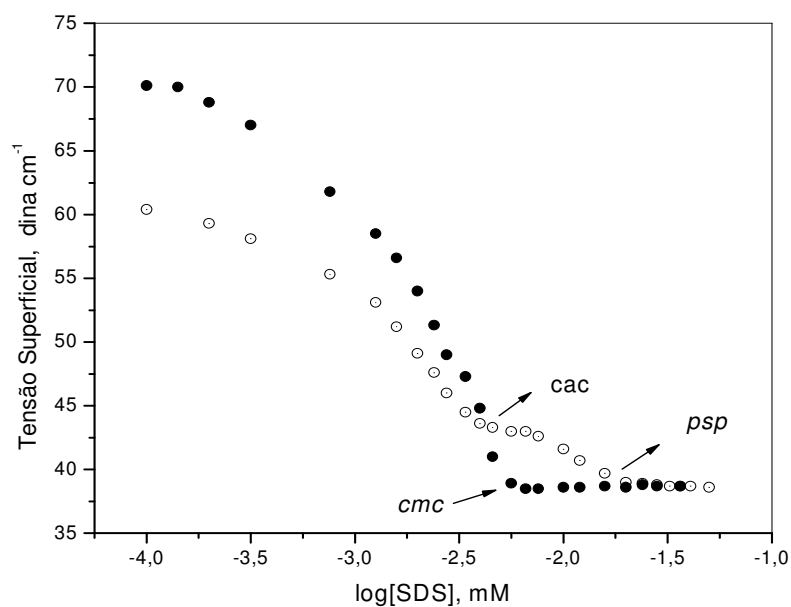


Figura 12. Perfis de tensão superficial do SDS puro e em presença de polímero.²²

OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é o de investigar a associação do sal biliar deoxicolato de sódio (NaDC) com o surfactante aniônico dodecanoato de sódio (SDoD) em solução tampão de borato de sódio, pH 9,20, a 25,0 °C, na ausência e em presença do polímero neutro etil(hidroxietil)celulose (EHEC), utilizando as técnicas de condutividade elétrica e de tensão superficial. A vantagem de utilizar as técnicas clássicas de tensão superficial e condutividade elétrica reside no fato que elas já foram largamente utilizadas para outros sistemas compostos de misturas de polímeros neutros e surfactantes aniônicos. Assim, as formas e características dos perfis serão utilizadas para visualizar a capacidade de interação do SDoD e o NaDC com o EHEC. A técnica de condutividade elétrica é extremamente sensível às variações do conteúdo iônico da solução acompanhada de mudanças estruturais, enquanto a tensão superficial, embora uma medida físico-química da interface ar/água, a variação está diretamente em equilíbrio com o interior da solução.

A adição da celulose à mistura de SDoD e NaDC age no processo de associação como um aditivo estabilizante do agregado misto. Esta etapa simularia o processo de estabilização dos agregados mistos de sais biliares que proteínas e enzimas induzem porque fazem parte da composição do suco biliar e gástrico. Lembrando que no processo de emulsificação que os sais biliares promovem *in vivo*, provenientes da etapa de hidrólise de gorduras, sais de ácidos graxos também estão presentes. De outro lado, é importante observar aqui que, na indústria, celulosas modificadas são amplamente utilizadas como estabilizantes em emulsões para formulações de produtos como cosméticos, fármacos e alimentos.

Neste trabalho, então, pretende-se aplicar as técnicas acima relacionadas afim de: (i) Caracterizar o efeito da concentração do polímero nos parâmetros de ligação concentração de agregação crítica (cac) e a concentração de saturação (psp); (ii) Determinação do grau de ionização dos agregados micelares ligados no complexo e o efeito da concentração do polímero; (iii) Verificar se a mistura NaDC e SDoD se comporta ou não como um sistema ideal.

Capítulo II

PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiais e Reagentes

O deoxicolato de sódio, 99%, é procedente da Sigma e, o dodecanoato de sódio (SDoD), foi preparado a partir de neutralização do ácido dodecanóico de procedência da Aldrich.

A etil(hidroxi)etilcelulose (EHEC), comercialmente denominada de Bermocoll E 481 FQ, foi doada pela Akzo Nobel, Surface Chemistry Ab, Suécia. As soluções estoques de EHEC foram preparadas sob agitação suave durante, aproximadamente, 12 horas.

Os parâmetros de micelização das misturas de NaDC e SDoD foram determinados, na ausência e presença da EHEC em solução tampão borato, 20mM, pH 9,20, numa temperatura de 25,0° C.

As soluções tampões foram preparadas a partir de água destilada e ácido bórico, ajustando o pH da solução para 9,20 com a utilizando uma solução de NaOH diluída.

2.2. Equipamentos e métodos utilizados

2.2.1 Medidas de pH

As medidas de pH foram feitas através de um pHmetro Beckman modelo Ø71, equipado com um eletrodo de vidro combinado.

2.2.2. Método condutivimétrico.

As medidas de condutividade específicas foram realizadas utilizando um condutivímetro modelo 170 da ATI-ORION, com uma bureta semi-automática da Metrohm Herisau tipo Multi-Bürette, modelo E-485 com capacidade para 20 mL e uma cela de diluição.

As medidas foram executadas da seguinte forma: Pequenos volumes de solução estoque de SDoD ou NaDC, ou também misturas destes, eram adicionados com uma bureta, sobre um volume conhecido de solução tampão, com ou sem EHEC, numa cela de diluição previamente termostatizada a 25° C. Com o eletrodo de condutividade mergulhado na solução, fazia-se a leitura da condutividade específica a cada adição da solução estoque. O cálculo da concentração resultante, após cada adição, era corrigido considerando o volume total da cela.

2.2.3. Método Tensiométrico

Para as medidas de tensão superficial, foi utilizado o método do “destacamento” do anel de du Nouy. Este método baseia-se na medida da força máxima necessária para destacar um anel da superfície líquida. O anel é suspenso ao mesmo tempo em que se abaixa a mesa contendo o copo com a solução para manter o braço de torsão no nível de referência. A força máxima exercida pelo braço de torsão ocorre quando o anel é destacado da superfície. Neste instante, o valor da força F é lido na escala diretamente como sendo a tensão superficial, em mN/m ou dinas/cm.

O aparelho utilizado foi 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 termostatizado com a amostra. Foram utilizados volumes de 10,0 mL de solução dos correspondentes surfactantes ou misturas, previamente preparadas para cada medida. A temperatura foi mantida a 25° C por meio de um termostato.

Capítulo III

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Perfis de Condutividade Elétrica de SDoD na Ausência e em Presença de EHEC.

A figura 13 mostra o perfil de condutividade elétrica do SDoD em 20 mM de tampão borato. Observa-se que o perfil tem duas regiões lineares e o ponto de intersecção define o início da formação dos agregados micelares, portanto, a concentração micelar crítica, cmc, que nestas condições experimentais, ocorre em 23 mM de SDoD.

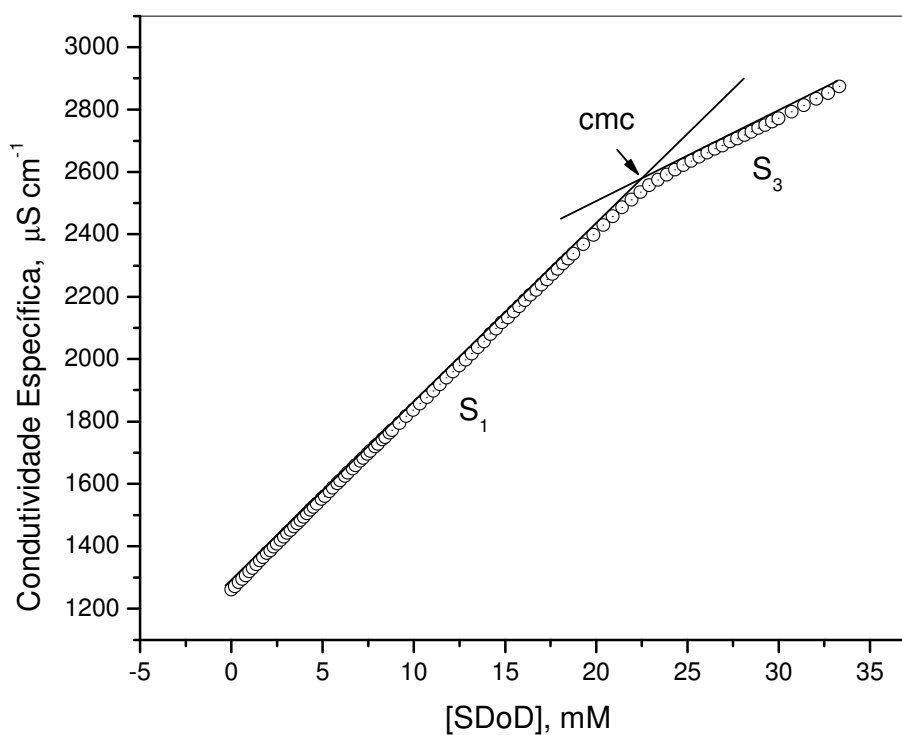


Figura 13. Perfil de condutividade específica *versus* [SDoD] em 20 mM de tampão borato, pH 9,20.

As inclinações das retas do perfil de condutividade da figura 13, abaixo (S_1) e acima (S_3) da cmc, apresentaram valores de 58 e 28 $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, respectivamente. Admitindo-se que a grandeza das inclinações das regiões lineares representa a condutividade molar das espécies iônicas em solução, S_1 pode ser definido como a contribuição das espécies iônicas em solução (Na^+ , DoD^- e do tampão). O grau de ionização micelar obtido através da equação 3 foi de 0,48, mostrando que micelas de SDoD comportam-se em solução como um eletrólito fraco e que, portanto, não são considerados agregados totalmente dissociados.

As figuras 14 e 15 mostram os perfis de condutividade específica *versus* [SDoD], em presença de 0,05 % e 0,01 % de EHEC, respectivamente. Observa-se que, nestes casos, há três diferentes regiões separadas por dois pontos de descontinuidade, denominados aqui de concentração crítica de agregação, cac, e de concentração de saturação do polímero, psp, por moléculas de surfactante.

A primeira região ocorre em concentrações abaixo da cac, primeiro ponto de inflexão, que caracteriza o início da associação entre SDoD e EHEC. Na segunda região, entre os pontos de descontinuidade, assume-se que há a formação de complexos EHEC-SDoD. Como polímeros neutros, como EHEC, não interferem significativamente na condutividade elétrica da solução, em misturas com surfactantes iônicos, mudanças bruscas de condutividade representam ligação de surfactante e processo de auto-associação. Portanto, as descontinuidades observadas, a existência de cac e cmc está relacionada com processo de associação cooperativa. A terceira região formada a partir do segundo ponto de inflexão, psp, é interpretada como sendo uma região onde se inicia o processo de saturação do polímero, e que há somente micelas de SDoD sendo formadas em equilíbrio com os complexos EHEC-SDoD.²²

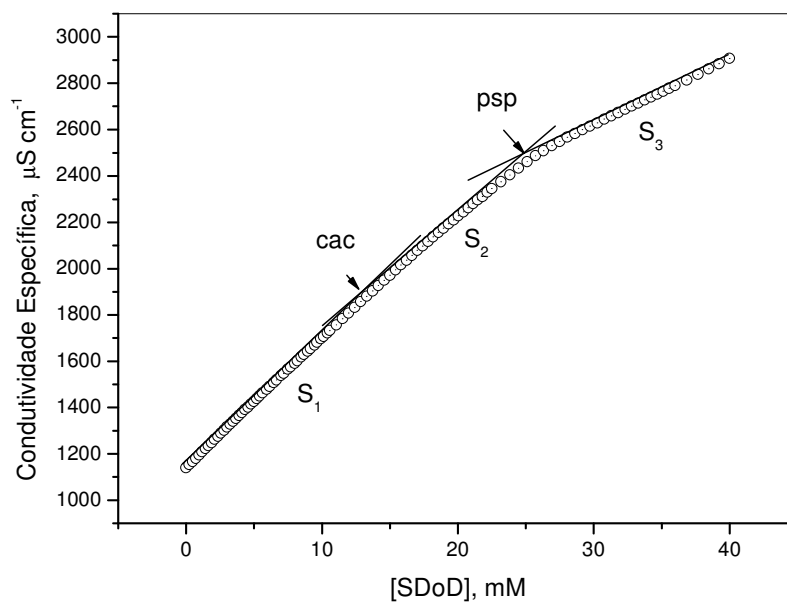


Figura 14. Perfil de condutividade específica *versus* [SDoD] em presença de 0,05% de EHEC.

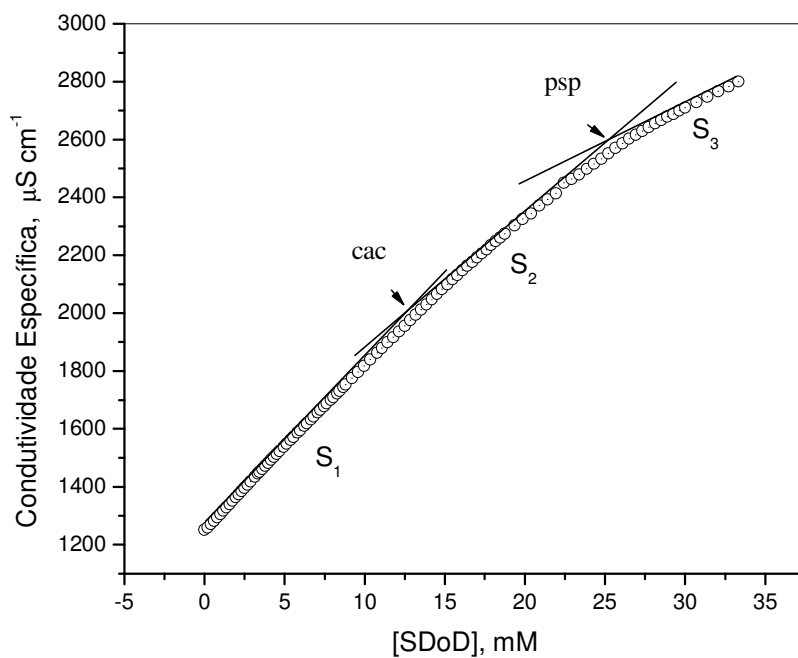


Figura 15. Perfil de condutividade específica *versus* [SDoD] em presença de 0,10% de EHEC.

A tabela 2 apresenta os parâmetros obtidos por condutividade elétrica para o SDoD em diferentes concentrações de EHEC. Observa-se que o coeficiente angular S_1 , quando são mantidas constantes todas as condições experimentais, é numericamente idêntico àquele valor quando na ausência do EHEC. Este fato indica que não há interação entre SDoD e EHEC abaixo da *cac*. O mesmo acontece com os valores de S_3 , mostrando realmente que há um ponto de saturação do polímero.

Tabela 2. Parâmetros obtidos por condutividade elétrica para o SDoD em diferentes concentrações de EHEC.

% EHEC	<i>cmc</i> , mM	<i>cac</i> , mM	<i>psp</i> , mM	S_1	S_2	S_3
0,0	22,91	-	-	57,60	-	28,40
0,05	-	12,79	24,74	56,98	48,65	28,15
0,10	-	12,87	25,09	56,20	45,12	28,60

3.2. Perfis de Condutividade Elétrica de NaDC na Ausência e em Presença de EHEC.

A figura 16 mostra os perfis de condutividade específica versus concentração de NaDC, tanto na presença quanto em ausência de EHEC. Nenhum ponto de descontinuidade na região da *cmc* foi observado. A primeira interpretação leva a supor que as micelas de deoxicolato de sódio são agregados micelares totalmente dissociados ($\alpha = 1$) e, a segunda, é indicação de que não há interação entre o polímero EHEC e o biossurfactante NaDC.

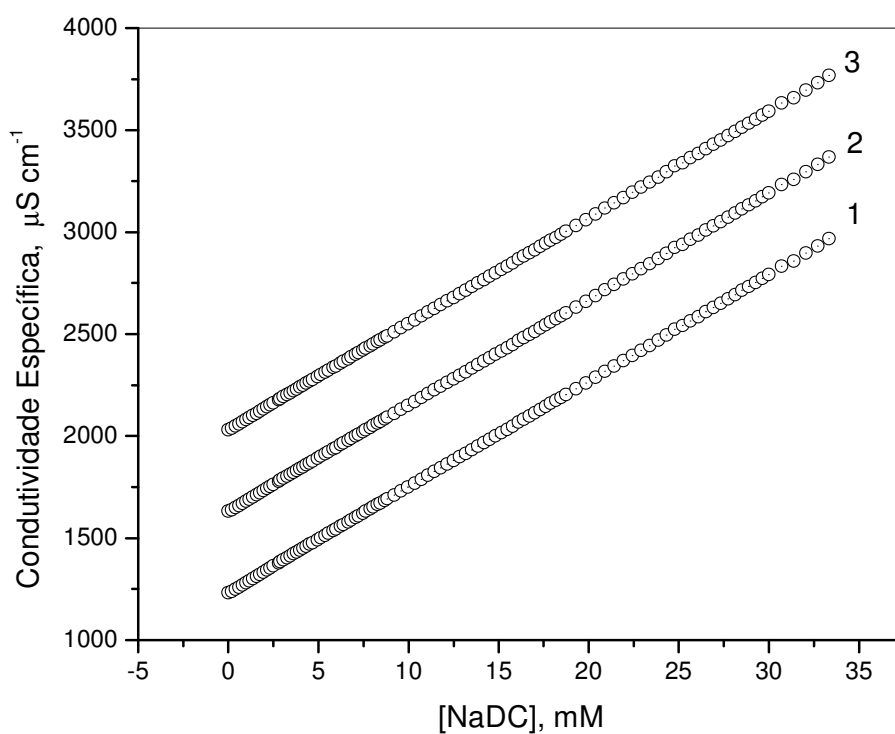


Figura 16. Perfis de condutividade específica *versus* [NaDC] na ausência (1), e em presença de 0,05% (2) e 0,1% (3) de EHEC.

3.3 Perfis de Condutividade Específica de Misturas de SDoD e NaDC na Ausência de EHEC

A figura 17 mostra diferentes gráficos de condutividade específica versus concentração de misturas de SDoD e NaDC na ausência de EHEC. No perfil 5, onde somente há SDoD, é nítida a presença de uma cmc em 23 mM. Mas, quando NaDC é adicionado nas soluções contendo SDoD, as curvas tendem a comportarem-se como quando há somente NaDC na solução, ou seja, tendem a uma reta sem qualquer descontinuidade.

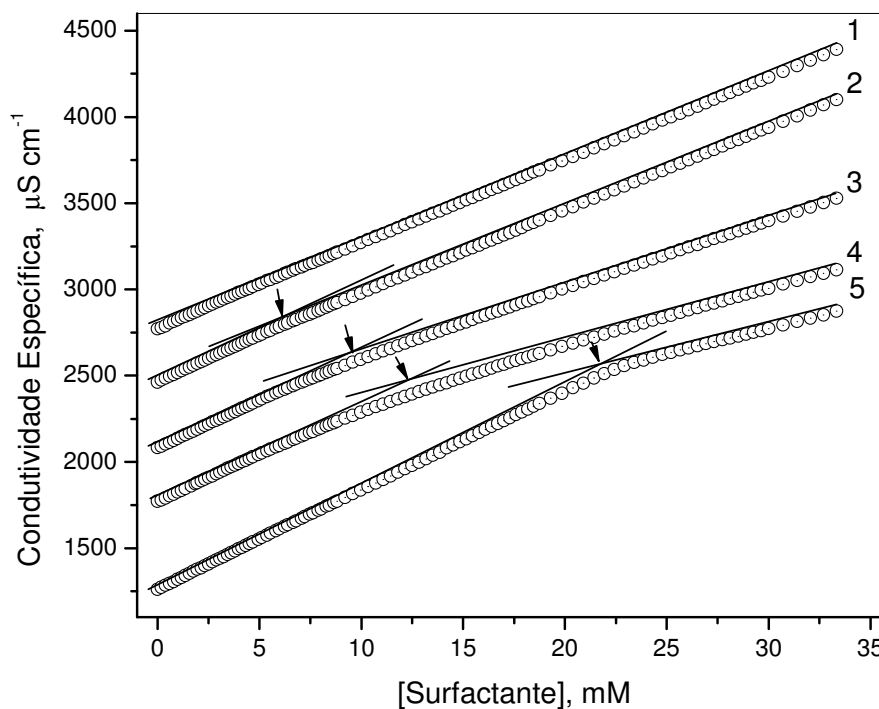


Figura 17. Perfis de condutividade específica *versus* [surfactante] em misturas com diferentes frações molar de SDoD: 0,0 (1); 0,2 (2); 0,5 (3); 0,8 (4); 1,0 (5); na ausência de EHEC. As setas indicam a cmc.

A Tabela 3 lista os valores de *cmc*, coeficientes angulares, S_1 e S_3 , e α , obtidos por condutividade elétrica específica para diferentes valores de frações molar de SDoD. Nota-se que α aumenta com a diminuição da fração molar de SDoD, indicando que o agregado misto do complexo SDoD-NaDC tende a adquirir as características do SDoD puro. Ainda, quando a fração molar de SDoD diminui, os valores da cmc também diminuem, tendendo ao valor da cmc do NaDC quando puro, 2,7 mM.

Tabela 3. Valores de cmc, dos coeficientes angulares (S) e grau de ionização (α) obtidos por condutividade elétrica para misturas de SDoD e NaDC na ausência de EHEC.

χ_{SDoD}	cmc, mM	S ₁	S ₃	$\alpha = S_3 / S_1$
1,0	23	58	28	0,48
0,9	13,1	59	33	0,56
0,8	12,3	54	32	0,59
0,75	12	56	33	0,60
0,6	9,8	57	37	0,65
0,5	8,5	56	39	0,70
0,4	7,2	57	42	0,74
0,3	5,8	55	46	0,84
0,2	4,9	55	48	0,87
0,0	2,7*	54	-	1,00

*Valor obtido por tensão superficial

Aplicando-se a teoria da solução ideal para o sistema SDoD-NaDC, determinou-se a concentração micelar crítica a partir da equação 1 e, a partir da equação 2, determinou-se a composição das micelas mistas na forma de fração molar dos monômeros da mistura.

A tabela 4 mostra os valores das concentrações micelares críticas experimentais, das concentrações micelares críticas ideais e das frações dos monômeros de SDoD na micela.

Tabela 4. Parâmetros obtidos através da teoria da solução ideal.

χ_{SDoD}	cmc _{Exp.}	cmc _{ideal}	x_{SDoD}
0,0	2,7	2,7	0,0
0,2	4,9	3,3	0,029
0,3	5,8	3,7	0,048
0,4	7,2	4,2	0,073
0,5	8,5	5	0,108
0,6	9,8	5,7	0,150
0,75	12	8	0,261
0,8	12,3	9,2	0,320
0,9	13,1	13,1	0,515
1,0	23	23	1,00

A figura 18 apresenta um perfil da cmc experimental e ideal versus a fração molar de SDoD. Observa-se que os valores da cmc experimentais para a mistura dos surfactantes são sempre maiores que os previstos pela teoria da solução ideal, ou seja, há um desvio positivo da idealidade. Este resultado é esperado em sistemas compostos por surfactantes de mesma carga.²⁴ Portanto, a mistura de NaDC e SDoD não se comporta como um sistema ideal.

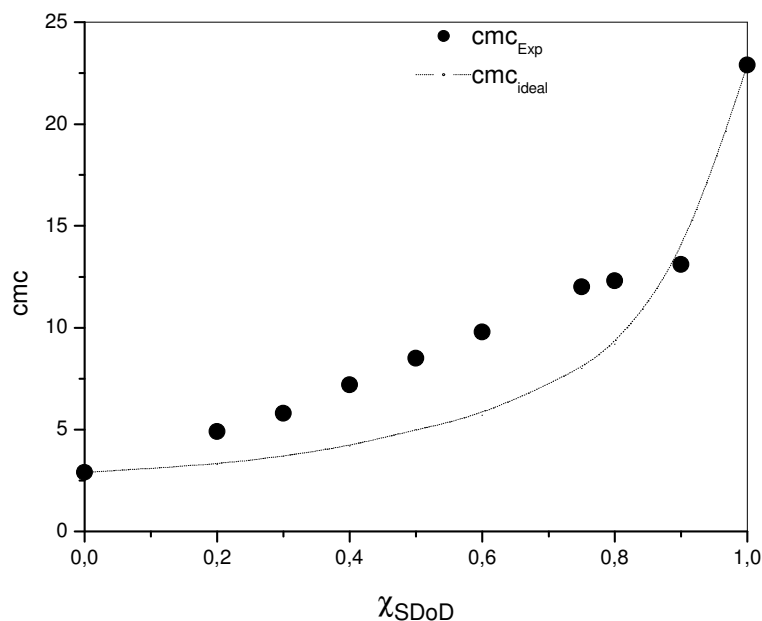


Figura 18. Perfis da $\text{CMC}_{\text{ideal}}$ e da CMC_{Exp} em função da fração molar do SDoD

3.4. Perfis de Condutividade Especifica de Misturas de SDoD e NaDC na Presença de EHEC

A figura 19 mostra diferentes gráficos de condutividade especifica versus concentração de misturas de SDoD e NaDC na presença de EHEC. Observa-se que à medida que se aumenta a fração molar de SDoD, o perfil da curva tende àquele quando há apenas SDoD e EHEC na solução (figura 15). E que as características típicas dos perfis de condutividade para a formação de complexos polímeros-surfactantes estão limitadas para altas frações de SDoD. Pois para os perfis de fração molar de SDoD abaixo de 0,6, não é clara a indicação do segundo ponto de descontinuidade. Isto sugere que em frações molares abaixo de 0,6 não há a formação de complexos polímeros-surfactantes, mas apenas de micelas mistas de NaDC-SDoD.

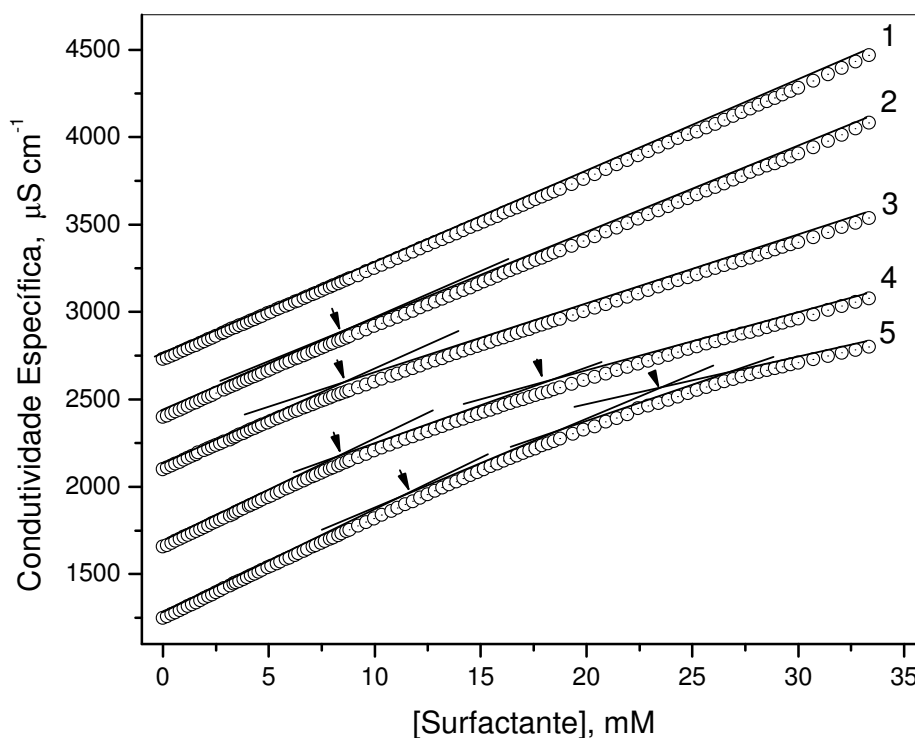


Figura 19. Perfis de condutividade específica versus [surfactante] em misturas com diferentes frações molar de SDoD: 0,0 (1); 0,2 (2); 0,5 (3); 0,8 (4); 1,00 (5); na presença de 0,1% de EHEC. As setas indicam a cac e psp.

A tabela 5 apresenta os valores de *cac*, coeficientes angulares e grau de ionização obtidos por condutividade elétrica específica para diferentes frações molar de SDoD em presença de EHEC. Observa-se que os valores de S_1 tanto na ausência (tabela 3) como em presença de EHEC (tabela 5), são aproximadamente idênticos, ou seja, são independentes do polímero. E que os valores do grau de ionização também seguem o mesmo raciocínio: não dependem da presença do EHEC e, além disso, aumentam à medida que se diminui a fração molar de SDoD.

Tabela 5. Valores de cac , dos coeficientes angulares (S) e grau de ionização (α) obtidos por condutividade elétrica para misturas de SDoD e NaDC, em presença de 0,1% de EHEC.

χ_{SDoD}	cac, mM	S_1	S_2	S_3	$\alpha = S_3/S_1$
1,0	12,77	58	48	28	0,48
0,9	11,15	57	43	33	0,58
0,8	8,57	57	42	34	0,6
0,75	8,4	55	40	35	0,64
0,6	7,57	54	41	36	0,66
0,5	6,14	55		39	0,71
0,4	5,56	56		45	0,80
0,3	4,44	55		46	0,84
0,2	3,77	55		49	0,89
0,0		54		52	0,96

3.5. Tensão Superficial de Misturas de SDoD e EHEC

A Figura 20 mostra o perfil de tensão superficial do SDoD, na ausência do EHEC. Nota-se que há um ponto de descontinuidade atribuído à cmc, que ocorre em 21 mM, numa tensão superficial de 27 dina cm^{-1} .

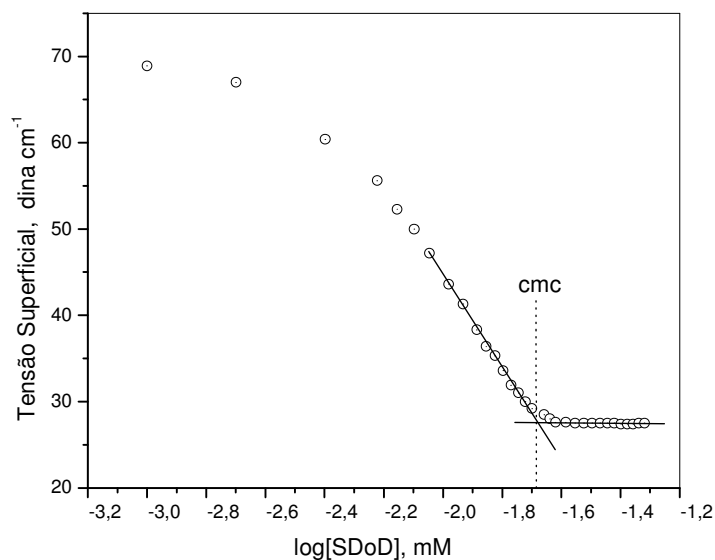


Figura 20. Perfil de tensão superficial de SDoD na ausência de EHEC

A figura 21, apresenta o gráfico de tensão superficial versus o $\log[\text{SDoD}]$ de uma solução contendo 0,1% de EHEC. Observa-se, agora, que o perfil passou a exibir dois pontos de descontinuidade, assim como observado nos perfis de condutividade elétrica (figura 15). O primeiro, representado pela concentração onde se inicia o processo de agregação com o polímero, *cac*, ocorre em 9,6 mM e em 38 dina cm^{-1} . O platô, que se estende até $\approx 16 \text{ mM}$, é indicação de que a concentração de surfactante na interface ar/água é mantida constante. Em 25 mM e 28 dina cm^{-1} , ocorre o segundo ponto de descontinuidade, representando a concentração em que há a saturação do polímero.

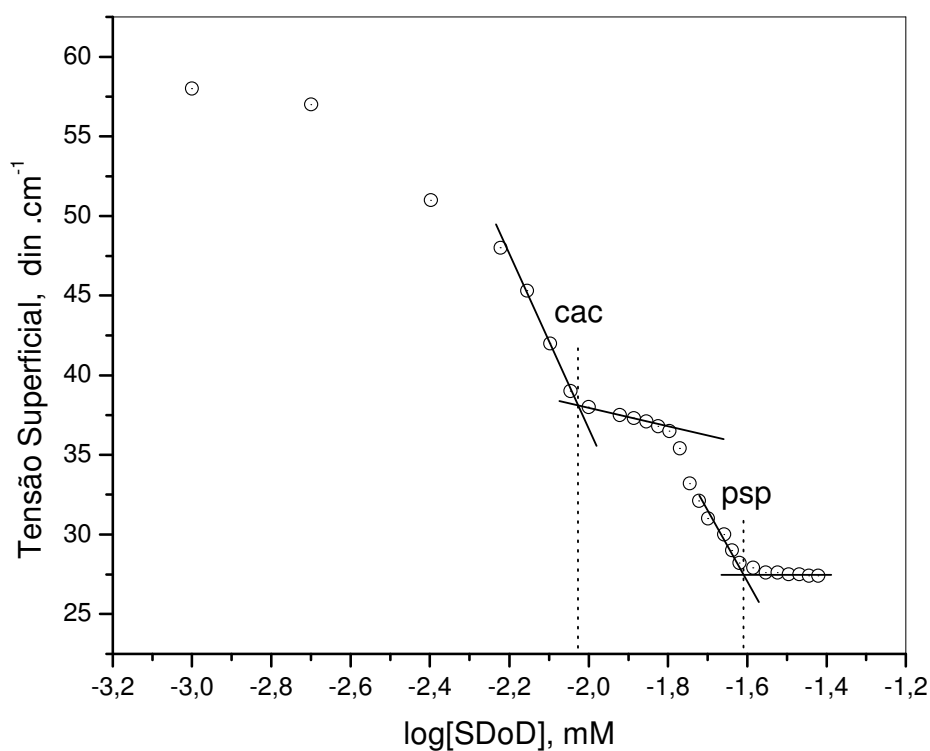


Figura 21. Perfil de tensão superficial de SDoD em presença de EHEC

Pode-se observar que o primeiro ponto de transição ocorre abaixo da *cmc* do SDoD, pois o EHEC exerce um efeito de estabilização dos agregados micelares ligados. O abaixamento da *cmc* tem sido usado como critério de estabilização termodinâmica e critério e/ou evidência experimental da ocorrência de ligação entre o surfactante e o polímero. Nota-se que a tensão superficial permanece constante tanto acima da *cmc* (figura 20) como acima

do psp (figura 21), indicando que o psp determina a formação de somente micelas de SDoD em equilíbrio com os complexos EHEC-SDoD formados no intervalo de concentração $c_{ac-ppsp}$. Como se esperava, os perfis de tensão, assim como os de condutividade, mostram que há interação entre o surfactante SDoD e a celulose EHEC.

3.6. Tensão Superficial de Misturas de NaDC e EHEC

A figura 22 mostra o perfil de tensão superficial de NaDC puro, na ausência do EHEC. Observa-se que há um ponto de descontinuidade que representa a cmc em 2,7 mM e numa tensão superficial de 53 dina cm^{-1} .

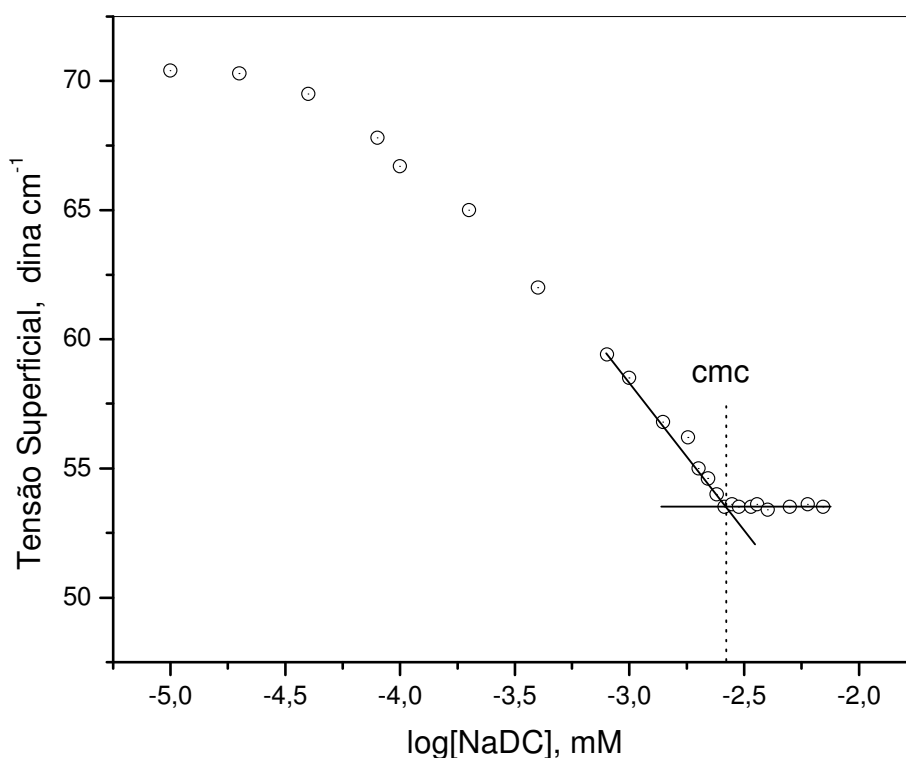


Figura 22. Perfil de tensão superficial de NaDC sem EHEC

Já a figura 23, apresenta o gráfico de tensão superficial versus o $\log[\text{NaDC}]$ em presença de 0,1% de EHEC. Diferentemente do apresentado nos perfis de condutividade

elétrica da figura 16, este também apresenta dois pontos de descontinuidade. O primeiro, cac, ocorre em 1,41 mM e em 51,2 dina cm^{-1} e o segundo em 4,0 mM e 50,6 dina. cm^{-1} . Interessantemente, as indicações de cac e psp no gráfico, mostram que ocorre interação formando complexos EHEC-NaDC.

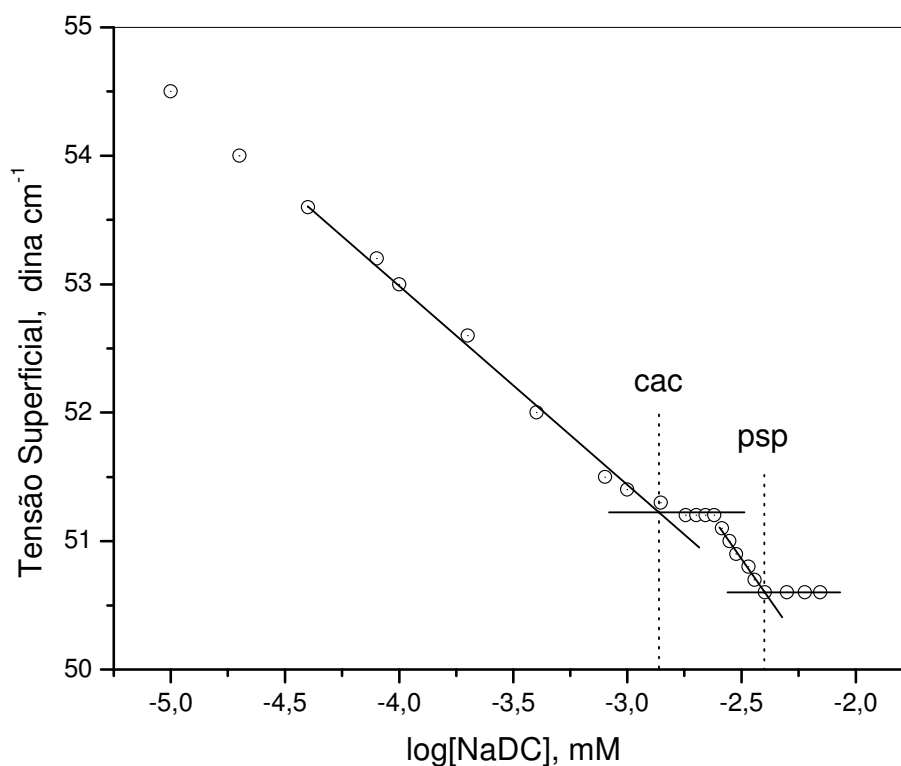


Figura 23. Perfil de tensão superficial de NaDC com a presença de EHEC

3.7 Determinação da Área de Ocupação Molecular (w) para as Soluções de NaDC e SDoD.

Além de fornecer informações qualitativas idênticas àsquelas dos perfis de condutividade elétrica, os resultados de tensão superficial podem fornecer também alguns parâmetros termodinâmicos na interface ar/água, como a área de ocupação molecular dos

monômeros na superfície. O coeficiente angular da porção linear (figura 24) é igual a $22,7 \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$.

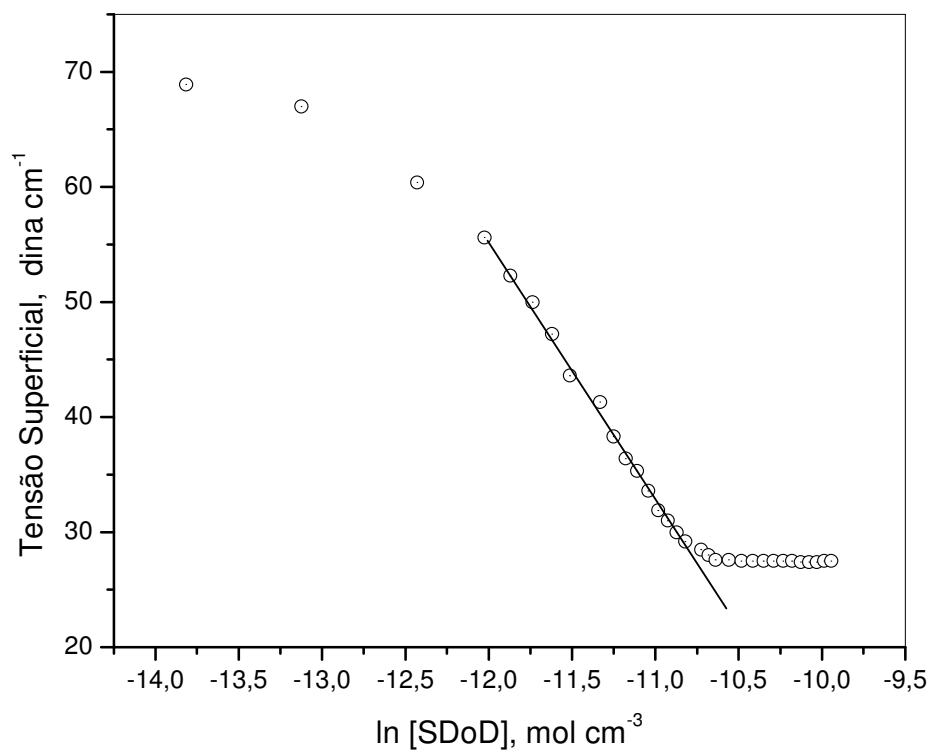


Figura 24. Perfil de tensão superficial *versus* logaritmo natural da [SDoD]

A partir deste parâmetro, a equação 2 permite estimar a área transversal efetiva de SDoD na superfície, conforme:

$$\gamma = -\Gamma RT \ln C$$

$$\frac{\Delta\gamma}{\Delta \ln C} = -\Gamma RT$$

$$\Gamma = \frac{-1}{RT} \times \frac{\Delta\gamma}{\Delta \ln C}$$

$$\Gamma = \frac{-1 \times 22,7 \times 10^{-3} \text{ Nm}^{-1}}{8,314 \text{ NmK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298 \text{ K}}$$

$$\Gamma = 9,16 \times 10^{-6} \text{ molm}^{-2}$$

A área ocupada por cada molécula é dada pelo inverso de Γ , considerando que em um mol há $6,02 \times 10^{23}$ moléculas, assim:

$$w = \frac{1}{\Gamma N}$$

$$w = \frac{1}{9,16 \times 10^{-6} \text{ mol.m}^{-2} \times 6,02 \times 10^{23} \text{ moléculas.mol}^{-1}}$$

$$w = 1,81 \times 10^{-19} \text{ m}^2 \text{ molécula}^{-1}$$

Sabendo-se que $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$

Portanto, área ocupada por molécula de SDoD na interface ar-água é de $w = 18,1 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$.

Para o NaDC, o coeficiente angular da porção linear (figura 25), é igual a $5,5 \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$. Seguindo a mesma metodologia anterior, determinou-se o valor da área ocupada por molécula de NaDC na superfície e obteve-se um valor de $74,8 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$.

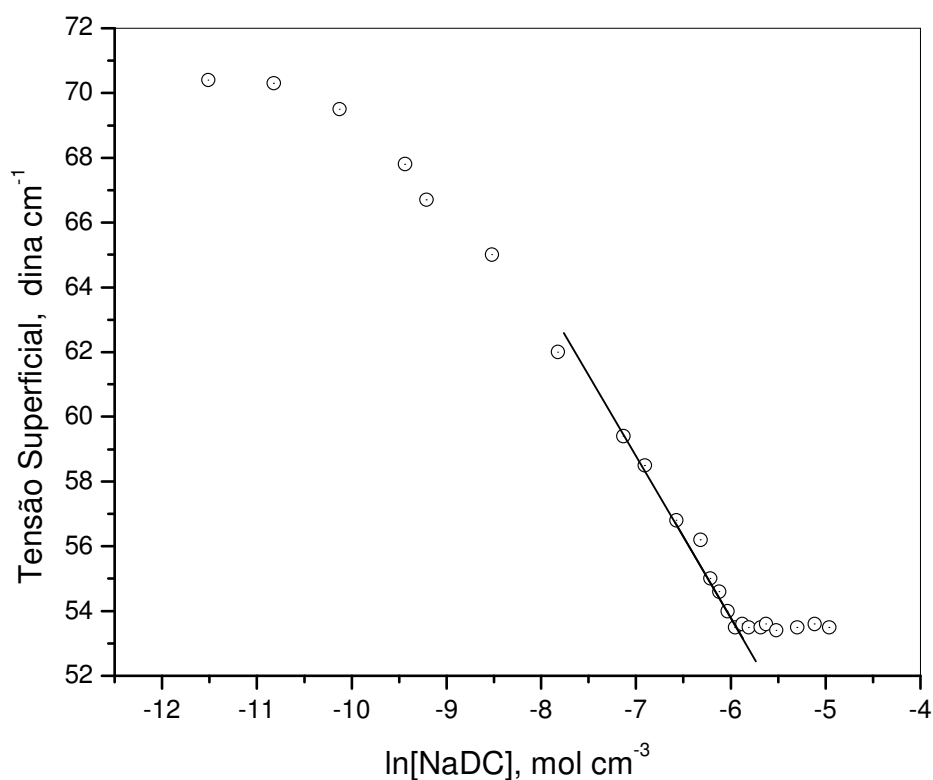


Figura 25. Perfil de tensão superficial *versus* logaritmo natural da [NaDC]

O valor da área ocupada por molécula de SDoD é menor do que o encontrado para o NaDC. Este fato pode ser interpretado considerando as diferentes disposições das moléculas de NaDC e de SDoD na interface. Sabe-se que a disposição na interface ar/água de surfactantes com estruturas moleculares clássicas, é de tal forma que a molécula tende direcionar o grupo alquila para o ar enquanto a parte polar permanece solvatada na fase aquosa. Fundamentado nesta tendência espontânea, é de se esperar que a disposição de uma molécula de um sal biliar tende adquirir uma conformação diferente, onde a superfície hidrofílica que é hidroxilada está solvatada na fase aquosa e a superfície não hidroxilada voltada para o ar, fazendo com que a molécula de NaDC ocupe um espaço maior na solução.

3.8. Perfis de Tensão Superficial em Misturas de SDoD com NaDC na Ausência do EHEC

A figura 26 apresenta perfis de tensão superficial de misturas de SDoD e NaDC.

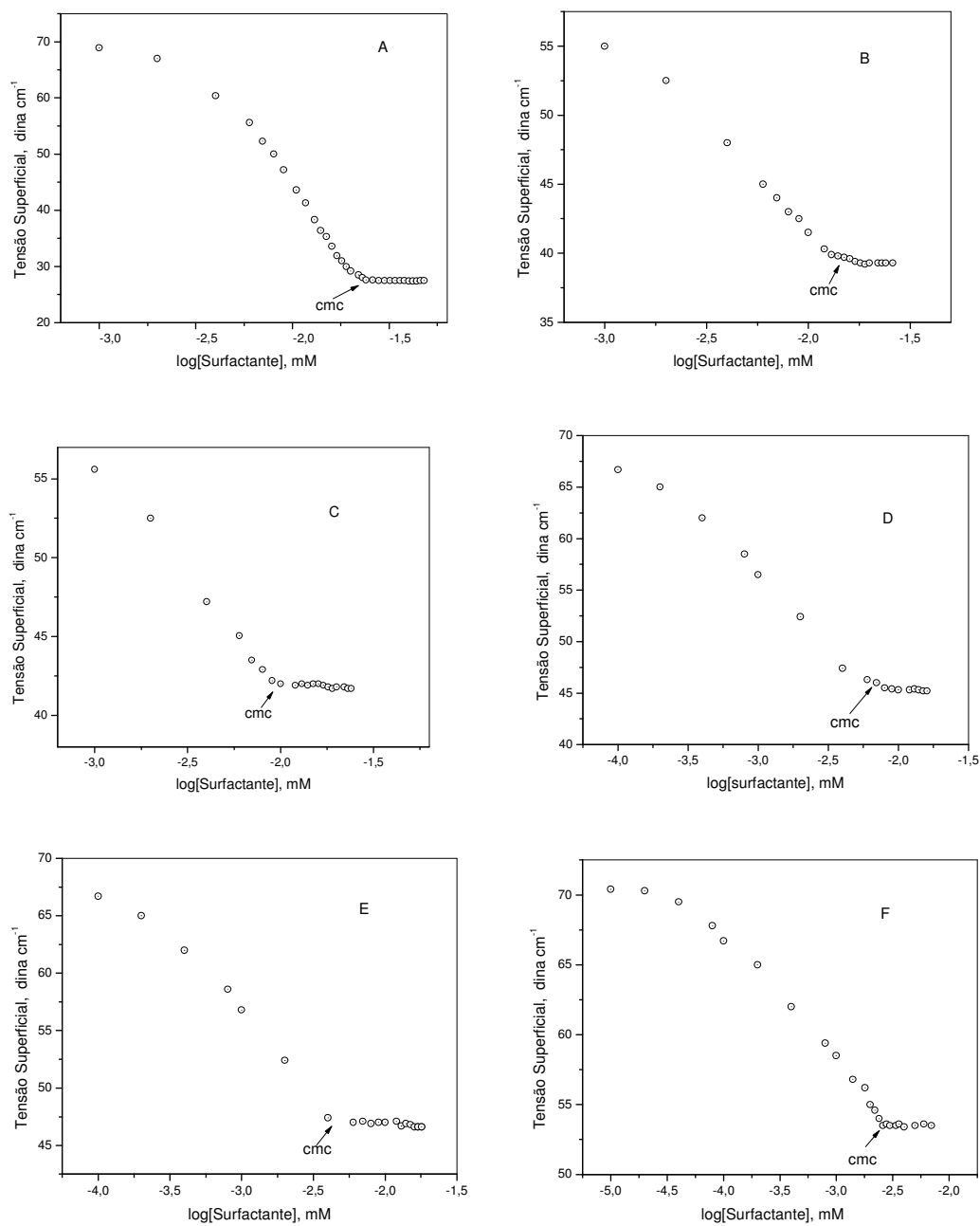


Figura 26. Perfis de tensão superficial *versus* log[surfactante] em misturas de SDoD e NaDC com diferentes frações molar de SDoD: 1,0 (A); 0,8 (B); 0,6 (C); 0,4 (D); 0,2 (E); 0,0 (F).

A tabela 6 apresenta os valores de cmc obtidos nos gráficos da figura 26. Observa-se que diminuiu o valor da cmc à medida que se diminuiu a fração de SDoD, tendendo ao valor da cmc do NaDC puro.

Tabela 6. Valores de cmc obtidos dos perfis da figura 26.

χ_{SDoD}	cmc (mM)
1,0	21
0,8	14
0,6	9,0
0,4	7,0
0,2	4,0
0,0	2,5

3.9. Perfis de tensão superficial em misturas de SDoD com NaDC na presença de EHEC

A figura 27 apresenta perfis de tensão superficial de misturas de SDoD e NaDC, na presença do EHEC.

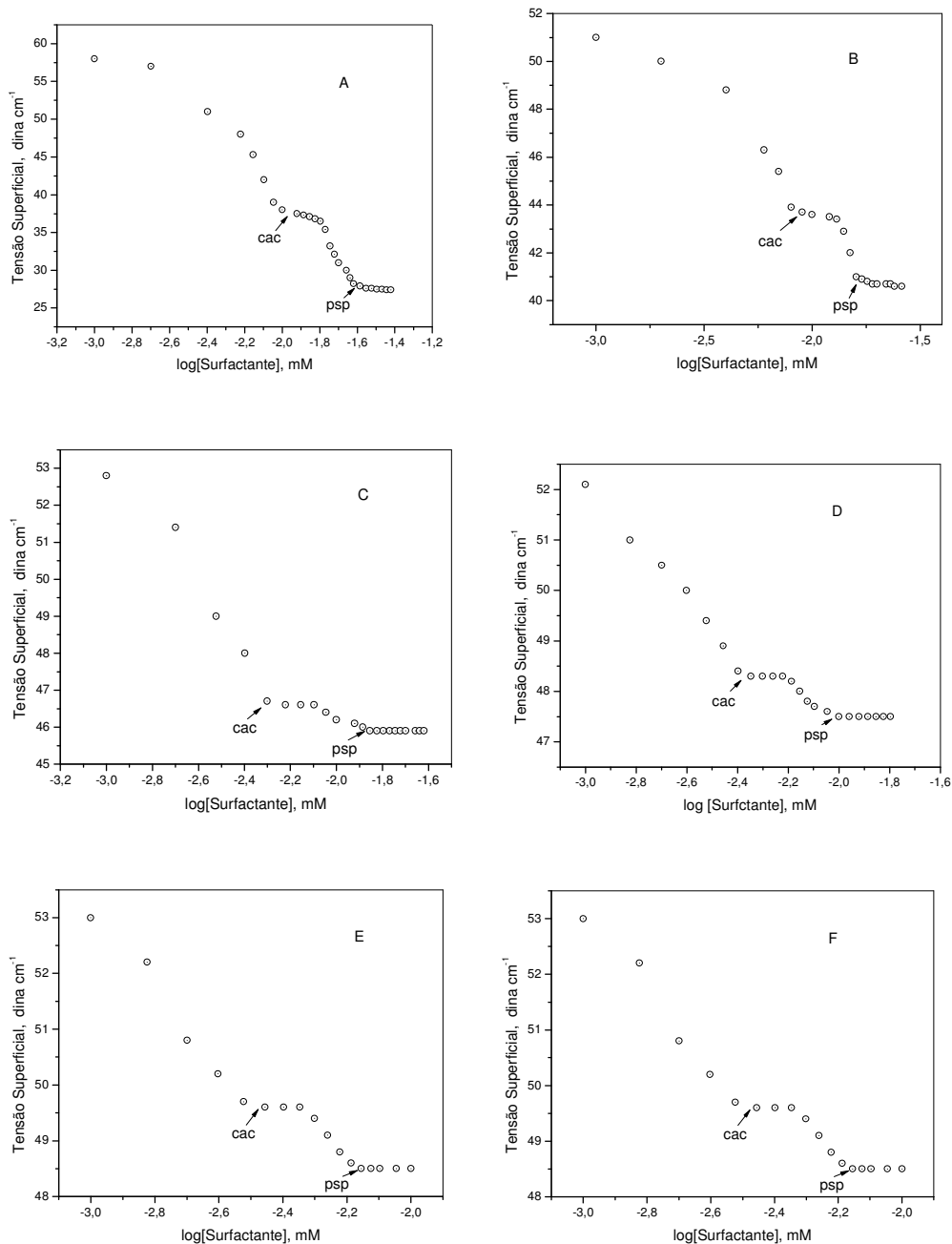


Figura 27. Perfis de tensão superficial *versus* log[surfactante] em misturas com diferentes frações molar de SDoD:1,0 (A); 0,8 (B); 0,6 (C); 0,4 (D); 0,2 (E);0,0 (F) em presença de 0,1% de EHEC.

A tabela 7 apresenta os valores de cac e psp obtidos nos gráficos da figura 27. Diferentemente das medidas de condutividade, aqui foi possível obter valores de cac em

frações molares de SDoD abaixo de 0,6. Esses valores diminuíram à medida que diminuiu a fração molar de SDoD, tendendo ao valor quando se tem somente EHEC e NaDC em solução. Isto pode ser observado na figura 28. O mesmo aconteceu com os valores de psp.

Tabela 7. Valores de cac e psp obtidos dos perfis da figura 27.

χ_{SDoD}	cac (mM)	psp (mM)
1,0	9,6	25
0,8	9	16
0,6	6	13
0,4	4	10
0,2	3	7
0,0	1,41	4

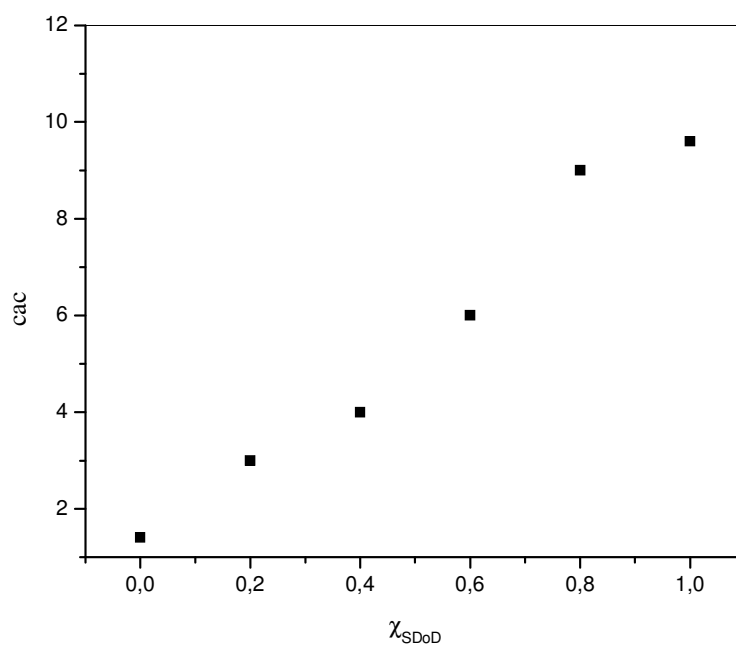


Figura 28. Perfil de cac versus χ_{SDoD}

CAPITULO IV

Considerações Finais

A condutividade elétrica é uma medida da mobilidade elétrica das espécies iônicas em solução e que depende da concentração da concentração destas espécies. Em soluções com deoxicolato de sódio, NaDC, o perfil de condutividade elétrica não apresentou nenhuma descontinuidade. A princípio considera-se que os agregados micelares são totalmente ionizados, pois não é nítido o ponto de formação desses agregados. Quando se adiciona etil(hidroxietil)celulose, EHEC na solução, o perfil continua não apresentando nenhum ponto de descontinuidade, considera-se então que não há nenhuma formação de complexo EHEC-NaDC. Mas quando se adiciona dodecanoato de sódio, SDoD ao sistema NaDC-EHEC, os perfis apresentam dois pontos de descontinuidade, cac e psp, indicando a formação de complexos EHEC-NaDC-SDoD. A adição da celulose à mistura de SDoD e NaDC agiu no processo de associação como um aditivo estabilizante do agregado misto. Os perfis de tensão superficial, entretanto, demonstraram que há sim interação do NaDC com o EHEC para a formação do complexo EHEC. E isso se deve provavelmente ao fato de que os agregados micelares de NaDC e os complexos EHEC-NaDC serem pequenos, com isso sua mobilidade se torna imperceptível nas medidas de condutividade elétrica.

Já nas medidas de tensão superficial isso não é relevante, pois é uma técnica que diferente da condutividade elétrica, analisa uma propriedade da solução, mais especificamente na superfície, da interface ar/água. É, portanto mais sensível e difundida no controle de propriedades de soluções micelares.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MARCONI, D. M. O. Efeitos de Micelas Aniônicas Funcionais e Inertes e de Pré-Agregados Micelares sobre as Reações de Hidrólise do Anidrido Benzóico e de Alcanoatos de 2,4-Dinitrofenilina. Tese de Doutorado, UFSC, Florianópolis, 1995.
2. FENDLER, J. H. Membrane Mimetic Chemistry; Wiley-Interscience: New York, 1982.
3. FENDLER, J. H. Pure and Applied Chemistry 1982, 54, 1809-1817.
4. LIMA, F. C. Investigação de complexos mistos polimero-surfactantes em misturas de dodecilsulfato de sodio e decilfosfato de sodio com polioxido de etileno. Tese de Doutorado, UFSC, Florianópolis, 1998.
5. MOL FILHO, F. P. S.; IONESC, L. G. Formação de micelas de brometo de cetiltrimetilamino em soluções aquosas de álcoois. Dissertação de mestrado, UFSC, Florianópolis, 1980.
6. http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-0422002000500013. Acesso em 10 de maio de 2006.
7. HARTLEY, G. S The application of the Debye-Huckel. Theory to colloid electrolytes. Trans. Faraday soc.; 31,30, 1935
8. GRUEN, D. W. R. The standard picture of ionic micelles. Prog. Coll. And Polymer sci.;70, 6, 1985.
9. MENGER, F. M. and DOLL, D. On the structure of micelles. J. Am. Chem. Soc.; 106, 1109-1113, 1984.
10. FROMHERTZ, F. Micelle structure: a surfactant block model. Chem. Phys. Lett.; 77,3,460-466,1981.

11. DILL, K. and FLORY, P. Molecular organization in micelles and vesicles. *Proc. Natl. Acad. Sci. Usa.*; 78, 678-680, 1981.
12. SHAW, D. J. *Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies*; tradução: Maar, J. H. São Paulo: Edgard Blücher, 1975.
13. SCAMEHORN, J.F. Phenomena in mixed surfactant systems. ACS. Symposium serie. M. Joan Cosntock, series ed. University of Klahoma. P. 1-27, 1986.
14. 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.
15. ZANA, R.; GUVELI, D. Floorescence probing study of the association of bile salt in aqueous solutions, *J. Phys. Chem.*, 89, 1687(1985).
16. 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.
17. <http://pt.wikipedia.org/wiki/Celulose>. Acesso em 20 de novembro de 2006.
18. DAL-BÓ, A. G.; ZANETTE, D., Auto-associação do dodecilsulfato de sódio (SDS) com o polímero hidrofobicamente modificado etil (hidroxietil) celulose (EHEC). Trabalho de Conclusão de Curso, UFSC, Florianópolis, 2004.
19. GODDARD, E. D., ANANTHAPADMANABHAN, K. P. In *Interactions of Surfactants with Polymers and Proteins*; Eds; CRC Press: Boca Raton, 1993; Vol. 1; pp 319-365.
20. KARLSTROM, G.; LINDMAN, B., In *Organized Solutions: Surfactants in Science and Technology*; Friberg, S. E., Lindman, B., Eds.; Marcel Dekker: New York, 1992; Vol. 44; pp 49-66.

21. ZANETTE, D., FRESCURA, V., Ideal Mixing of Polymer-Surfactant Complexes of Polyethylene Oxide and Sodium Dodecyl Sulfate Plus Sodium Dodecanoate. *Colloids and Surfaces* 213, 379–385, 1999.
22. FELIPPE, A. C; ZANETTE, D., Auto-associação do colato de sódio (NaC) em misturas com dodecilsulfato de sódio (SDS) e poli(oxietileno) (PEO). Trabalho de Conclusão de Curso, UFSC, Florianópolis, 2004.
23. http://www.mundodoquimico.hpg.ig.com.br/tensao_superficial.htm. Acesso em 11 de outubro de 2006