



Matheus Ouverney Ferreira

ASSOCIAÇÃO DO N-LAURIL SARCOSINATO DE SÓDIO COM DIFERENTES POLÍMEROS

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Ana Percebom

Rio de Janeiro

Agosto de 2020



Matheus Ouverney Ferreira

ASSOCIAÇÃO DO N-LAURIL SARCOSINATO DE SÓDIO COM DIFERENTES POLÍMEROS

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Química do Departamento de Química da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof.^a Ana Maria Percebom

Orientador

Departamento de Química – PUC-Rio

Prof.^a Aurora Pérez Gramatges

Departamento de Química – PUC-Rio

Prof. Watson Loh

Instituto de Química – UNICAMP

Dr. Eduardo Creatto

PUC-Rio.

Rio de Janeiro, 20 de agosto de 2020

Todos os direitos reservados. A reprodução, total ou parcial, do trabalho é proibida sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Matheus Ouverney Ferreira

Graduou-se em Química Industrial na UFF (Universidade Federal Fluminense) em 2018. Participou de pesquisas em diferentes áreas da química durante a graduação. É pesquisador no Laboratório de Macromoléculas e Nanopartículas (M&NLab) da PUC-Rio. Atua principalmente na área de formulação com surfactante e com vasto conhecimento em Físico-Química de Coloides.

Ficha Catalográfica

Ferreira, Matheus Ouverney

Associação do N-Lauril Sarcosinato de Sódio com Diferentes Polímeros / Matheus Ouverney Ferreira; orientadora: Ana Maria Percebom. – 2020.

155 f. : il. color. ; 30 cm

1. Dissertação (mestrado)– Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, 2020.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. Surfactante. 3. Polímero. 4. Sarcosinato. 5. Cosmético. I. Percebom, Ana Maria. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. III. Título.

CDD: 540

Agradecimentos

Tenho muito o que agradecer àqueles com quem convivi até hoje e que sempre me apoiaram na busca dos meus sonhos. Gostaria de dedicar este trabalho, assim como todas as minhas conquistas, aos meus pais Elmo Ferreira e Geraldina Ouverney Ferreira, aos meus irmãos Higor Ouverney Ferreira e Antônio Luiz Ferreira Neto, que sempre estiveram presentes para me dar apoio incondicional, sempre me motivando nos estudos. Essa conquista não existiria sem vocês.

Às minhas avós, Maria Durvalina Knupp Ferreira e Janete Ouverney Ferreira, ao meu avô, Antônio Luiz Ferreira, e às minhas tias por todo carinho.

Ao Rodrigo Moura Chichierchio Monteiro, meu companheiro, por todo incentivo, companheirismo e suporte que foram essenciais para a conclusão do trabalho. Obrigado por sempre acreditar em mim. Agradeço e me orgulho todos os dias de tudo que construímos juntos.

À Carine Class, João Paulo Duarte, Júlia Rosa, Isabela Oliveira e Cecília Gonçalves pela amizade e companheirismo que compartilhamos. É um agradecimento especial para Mariana Nicolau, Vinicius Folly e Isabela Folly que além de amigos são como família. Obrigado pelos momentos de riso, descontração e por todo apoio nessa caminhada. Sem a amizade de vocês não seria quem sou hoje.

Obrigado aos meus amigos do Laboratório M&NLab, que me acompanharam diariamente durante a realização desse projeto: Francческа Fornasier, Gabriela Fonseca, Lais Helena, Lina Morantes, Lukas Macedo, Oscar Martinez, Paola Severo, Tamyres Bernardo, Thamiris Vilar, Victória Régia e Sarah de Marchi. Também agradeço aos amigos que fiz durante o mestrado Cristiani Hertel e Raquel Mazoli por me acompanhar nesta jornada.

Ao Professor Watson Loh, Vinicius Queirós, Julia Sabidini e todos os outros alunos do grupo dedico um agradecimento especial pela hospitalidade, companheirismo, paciência e dedicação durante a realização de alguns experimentos no seu laboratório na UNICAMP em Campinas, que não só foram essenciais para a finalização da pesquisa, mas também de grande importância para meu crescimento profissional.

Ao CNPq, FAPERJ, à PUC-Rio e ao Departamento de Química que forneceram todo investimento e infraestrutura necessária para a realização da pesquisa.

Por último, agradeço à Professora Ana Percebom por toda orientação e incentivo que foi essencial para concluir essa jornada. Obrigado por sempre apoiar e incentivar o crescimento dos seus alunos. Você é uma inspiração para todos nós.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Resumo

Ferreira, Matheus Ouverney; Percebom, Ana. **Associação do N-Lauril Sarcosinato de Sódio com Diferentes Polímeros**. Rio de Janeiro, 2020. 155p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Os surfactantes derivados de aminoácidos são moléculas que apresentam interesse tanto acadêmico quanto industrial por apresentarem características como baixa toxicidade e alta biodegradabilidade. Dentro dessa classe destaca-se o N-Lauril Sarcosinato de Sódio que vem sendo cada vez mais utilizado para substituir surfactantes aniônicos, como o dodecil sulfato de sódio, principalmente na área de cosméticos. Entretanto, estudos sobre seu comportamento de fases ainda são escassos, principalmente envolvendo a sua interação com outras moléculas, como o caso dos polímeros. Polímeros e surfactantes são utilizados juntos em diversos processos industriais, e conhecer o resultado de suas interações é de extrema importância para controlar as propriedades da mistura, já que se diferem totalmente das propriedades individuais de seus componentes. Neste trabalho, realizou-se o estudo das estruturas e termodinâmica de autoassociação de sistemas contendo o N-Lauril Sarcosinato de Sódio (LS) e polímeros com diferentes naturezas químicas: (PEG), (PSS), (PAA) e (PDADMAC). utilizando-se as técnicas de calorimetria, tensiometria, titulação calorimétrica isotérmica (ITC), espalhamento de luz dinâmico (DLS) e de raios X a baixos ângulos (SAXS). Os resultados mostraram que a micelização do LS ocorre na faixa de 10 a 14,6 nm a 298 K, tendo seu valor dependente da sensibilidade da técnica utilizada para sua determinação. A caracterização da estrutura das micelas em água indicou que elas possuem formato elipsoide e se alongam com o aumento da concentração, mas são muito dependentes do pH do meio. Além disso, este surfactante não apresentou formação de fases líquido-cristalinas na faixa de concentração estudada. Os polímeros PEG e PSS não afetam significativamente a termodinâmica de micelização do LS. Enquanto o PEG não apresentou indícios de interação alguma com LS, o PSS pode atuar como um sal levando ao crescimento unidimensional das micelas. O PAA pode ou não

interagir fortemente com o LS dependendo do pH da solução, e inclusive induzir a formação de agregados em concentrações inferiores à concentração micelar crítica (CMC). Já o PDAMAC, que apresenta carga oposta ao LS, apresenta uma forte atração eletrostática com o surfactante, levando à separação de fases, em concentrações muito menores do que a CMC. O precipitado formado apresentou a mesma estrutura encontrada para altas concentrações de surfactante puro. Este estudo mostra como a natureza química de diferentes polímeros – neutro, aniônico e catiônico – influencia nas interações com o N-Lauril Sarcosinato de Sódio e, consequentemente, nos seus processos de micelização e estruturas de autoassociação. Portanto, permite uma melhor previsão e maior controle das propriedades de formulações em que se deseja combinar polímeros e surfactantes.

Palavras-Chave:

Surfactante; Polímero; Sarcosinato; Cosmético.

Abstract

Ferreira, Matheus Ouverney; Percebom, Ana. **Assembly of Sodium N-Lauryl Sarcosinate with Different Polymers**. Rio de Janeiro, 2020. 155p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Surfactants derived from amino acids are molecules that exhibit a great interest in academic and industrial research, as they present characteristics such as low toxicity and high biodegradability. Within this class, N-Lauryl Sarcosinate stands out as an anionic surfactant whose application has been increasingly used to replace other anionic surfactants, such as sodium dodecyl sulfate, mainly in cosmetics. However, studies on its behavior are still scarce, mainly involving its interaction with other molecules, such as polymers. Polymers and surfactants are used together in several industrial processes and, knowing the result of their interactions is extremely important to control the properties of the mixture since they totally differ from the individual properties of its components. In this work, the study of the structures and thermodynamics of self-assembly of systems containing N-Lauryl Sarcosinate (LS) and polymers with different chemical nature: (PEG), (PSS), (PAA) and (PDADMAC) was performed using the techniques of calorimetry, tensiometry, isothermal calorimetric titration (ITC), dynamic light scattering (DLS) and Small-angle X-ray Scattering (SAXS). The results showed that the micellization of the LS occurs in the range from 10 to 14.6 nm to 298 K, with its value being dependent on the sensitivity of the technique used for its determination. The characterization of the micelle structure in water indicated that they have an ellipsoid shape and elongate with increasing concentration, but are very dependent on the pH of the medium. Also, this surfactant showed no signs of liquid-crystalline phases formation in the studied concentration range. The polymers PEG and PSS do not significantly affect the LS micellization thermodynamics. While PEG showed no evidence of any interaction with LS, PSS can act as a salt leading to the unidimensional growth of micelles. PAA may or may not interact strongly with LS depending on the solution's pH, and even induce the

formation of aggregates at concentrations below the critical micellar concentration (CMC). PDADMAC, which has a charge opposite to LS, has a strong electrostatic attraction with the surfactant, leading to phase separation, in much lower concentrations than CMC. The precipitate formed had the same structure found for high concentrations of pure surfactant. This study shows how the chemical nature of different polymers - neutral, anionic, and cationic - influences interactions with N-Lauryl Sarcosinate and, consequently, in their micellization processes and self-assembly structures. Therefore, it allows a better forecast and greater control of formulations' properties in which it is desired to combine polymers and surfactants.

Keywords:

Surfactant; Polymer; Sarcosinate Cosmetic.

Sumário

| | |
|--|----|
| 1.Introdução | 20 |
| 1.1.Polímeros: | 20 |
| 1.2.Surfactantes: | 26 |
| 1.3.Polímeros e Surfactantes: | 32 |
| 1.3.1.Polímero neutro e surfactante iônico: | 35 |
| 1.3.2.Polímero aniônico e surfactante aniônico: | 35 |
| 1.3.3.Polímero catiônico e surfactante aniônico: | 36 |
| 2.Revisão Bibliográfica | 37 |
| 2.1.Surfactantes e Polímeros: | 37 |
| 2.2.N-Lauril Sarcosinato de Sódio: | 42 |
| 3.Objetivo | 49 |
| 4.Parte Experimental | 49 |
| 4.1.Reagentes: | 49 |
| 4.2.Método de Preparo: | 50 |
| 4.3.Técnicas de Caracterização: | 51 |
| 4.3.1.Conduvimetria: | 51 |
| 4.3.2.Tensiometria: | 52 |
| 4.3.3.Titulação Calorimétrica Isotérmica (ITC): | 52 |
| 4.3.4.Espalhamento de Luz Dinâmico: | 53 |
| 4.3.5.Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos (SAXS): | 54 |
| 5.Teorias Experimentais | 54 |
| 5.1.Titulação Conduvimétrica: | 54 |
| 5.2.Tensiometria: | 56 |
| 5.3.Titulação Calorimétrica Isotérmica: | 57 |
| 5.4.Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS): | 62 |
| 5.5.Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos (SAXS) | 64 |

| | |
|---|-----|
| 6.Resultados e Discussão: | 73 |
| 6.1.N-Lauril Sarcosinato de Sódio: | 73 |
| 6.1.1.Determinação dos parâmetros termodinâmicos da autoassociação do N-Lauril Sarcosinato de Sódio. | 73 |
| 6.1.2.Caracterização das estruturas de autoassociação por técnicas de espalhamento: | 81 |
| 6.2.N-Lauril Sarcosinato de Sódio e diferentes polímeros: | 101 |
| 6.2.1.Caracterização dos parâmetros termodinâmicos na autoassociação do N-Lauril Sarcosinato de Sódio em misturas com diferentes polímeros: | 101 |
| 6.2.2.Caracterização estrutural da micela na presença dos polímeros: | 120 |
| 7.Conclusão | 131 |
| 7.1.Propostas para Trabalhos Futuros: | 132 |
| 8.Bibliografia | 133 |
| 9.Apêndice | 143 |
| 9.1.Apêndice A - Informações Suplementares: | 143 |
| 9.2.Apêndice B - Documentos comprobatórios de autorização para reprodução de imagens. | 153 |

Lista de Figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1: Estruturas moleculares dos polímeros utilizados no trabalho. PEG – polietilenoglicol, PAA – poli (ácido acrílico), PSS – poli (4-estirenosulfonato de sódio) e PDADMAC - cloreto de polidialildimetilamônio. | 21 |
| Figura 2: Representação estrutural de um homopolímero e um copolímero. | 21 |
| Figura 3: Etapas da dissolução de um polímero. | 22 |
| Figura 4: Esquema da diferença entre a solubilização de um polímero e uma molécula simples. a) Exemplo de solubilização de uma molécula simples. b) Momentos antes do polímero ser adicionado no sítio 1. c e d) Exemplos de sítios ocupados pelo polímero. | 23 |
| Figura 5: Representação dos regimes de concentração de polímeros. | 25 |
| Figura 6: Representação do Raio de Giro de um novelo polimérico qualquer. | 26 |
| Figura 7: Representação de diferentes tipos de surfactantes. | 27 |
| Figura 8: Representação de estruturas de autoassociação de um surfactante. A e B) exemplos de formatos de micela esférica e elipsoidal, respectivamente. c) exemplo de um tipo de cristal líquido. | 28 |
| Figura 9: Representação de diferentes estruturas de micelas em relação ao Parâmetro Crítico de Empacotamento. | 29 |
| Figura 10: Reação de obtenção do N-Lauril Sarcosinato de Sódio. | 31 |
| Figura 11: Exemplos de cosméticos que possuem N-Lauril Sarcosinato de Sódio em sua composição. | 31 |
| Figura 12: Representação de um exemplo de interação entre micelas e uma cadeia polimérica. | 32 |
| Figura 13: Esquema representativo de um diagrama de fase e a separação de fase para uma associação segregativa e associativa. | 33 |

| | |
|---|----|
| Figura 14: Curva de Titulação Calorimétrica Isotérmica de sistemas com e sem PEG em função da concentração de SDS. Adaptado com permissão de Tam et Al, ⁴⁰ . Copyright, 2001. American Chemical Society. | 40 |
| Figura 15: Configurações (cis ou trans) existentes para o N-Lauril Sarcosinato de Sódio. | 45 |
| Figura 16: Esquema de um condutivímetro. | 55 |
| Figura 17: Representação da medida de tensão superficial pelo Método do Anel de Du Nouy. | 56 |
| Figura 18: Fluxograma mostrando os picos gerados durante uma titulação calorimétrica (calor x tempo). | 59 |
| Figura 19: Entalpograma típico de uma titulação para um surfactante. | 59 |
| Figura 20: Entalpograma obtido após tratamento dos dados de uma titulação calorimétrica e Método da derivada para obtenção da CMC do surfactante. | 61 |
| Figura 21: Esquema de Flutuações de intensidade e curva da correlação versus tempo de decaimento. | 63 |
| Figura 22: Representação de uma Linha de SAXS cujo feixe é obtido através de uma Fonte Sincrotron. | 65 |
| Figura 23: Processo de obtenção de uma curva de SAXS. | 66 |
| Figura 24: Regiões Observadas em uma típica curva de SAXS. | 67 |
| Figura 25: Representação de um elipsoide em a) Oblato ($R_e > R_p$) e em b) Prolato ($R_p > R_e$). | 68 |
| Figura 26: Condutividade média em função da concentração de LS em água obtida através de titulação em triplicata. As barras de erro representam o desvio padrão das medidas. | 74 |
| Figura 27: Curva da Primeira Derivada x Raiz Quadrada da Concentração de surfactante. | 75 |
| Figura 28: Curva Concentração versus Condutividade para Puro LS para obtenção do parâmetro α e da estimativa do valor de CMC. | 76 |

| | |
|--|----|
| Figura 29: Tensão Superficial em função da concentração de LS em água, em 298 K. As barras de erro representam o desvio padrão das medidas. | 77 |
| Figura 30: Entalpograma obtido para o surfactante puro a) Curva de titulação calorimétrica isotérmica obtida para o N-Lauril Sarcosinato de Sódio em água a 298 K. b) Curva $dH/d[LS] \times [LS]$ para obtenção do valor de CMC. | 79 |
| Figura 31: Curva de titulação calorimétrica isotérmica obtida para o N-Lauril Sarcosinato de Sódio em água a 298 K, e ajuste para obtenção de $\Delta_{mic}H^\theta$. | 79 |
| Figura 32: Curvas de Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos de soluções aquosas de N-Lauril Sarcosinato de Sódio em diferentes concentrações a 25 °C. | 82 |
| Figura 33: Representação do modelo de elipsoide núcleo-casca utilizado para descrever a micela do N-Lauril Sarcosinato de Sódio. | 83 |
| Figura 34: Comparação entre as curvas de espalhamento experimental e do ajuste utilizando o modelo de elipsoide núcleo-casca para a amostra LS 2%. | 84 |
| Figura 35: Dimensões obtidas para o ajuste de elipsoide núcleo-casca da amostra LS 2%. | 85 |
| Figura 36: Tentativa de ajuste para a Curva de SAXS do LS 15%. | 87 |
| Figura 37: Influência do pH na estrutura do LS. | 88 |
| Figura 38: Curvas de Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos de soluções aquosas de N-Lauril Sarcosinato de Sódio em pH 3 e diferentes concentrações. | 89 |
| Figura 39: Comparação entre as curvas de SAXS em diferente pH. | 90 |
| Figura 40: Representação do modelo de colar de pérolas de esferas núcleo-casca utilizado para o ajuste dos resultados de SAXS das amostras de LS em pH=3. | 91 |
| Figura 41: Comparação entre as curvas de espalhamento experimental e do ajuste utilizando o modelo de colar de pérolas de esferas núcleo-casca para a amostra LS 2%. Em A* foram utilizados os valores de sld 0,28, 0,335 e 0,334 nm ⁻² e em B* 0,282, 0,357 e 0,344 nm ⁻² , para o núcleo, casca e solvente, respectivamente. | 91 |

| | |
|---|-----|
| Figura 42: Ajuste Linear para a variação do Tamanho do colar de pérolas em função da concentração de LS. | 94 |
| Figura 43: Distribuição de diâmetro hidrodinâmico para soluções de LS em pH 6,5 e concentração de 4%, e em pH 3 e concentração de 2%. | 95 |
| Figura 44: Distribuição de Diâmetro Hidrodinâmico para o LS. Adaptado com permissão de Gshos et al. (Copyright, 2018). ACS. | 98 |
| Figura 45: Distribuição de diâmetro hidrodinâmico para amostras de LS em soluções aquosas a: a) 12 mM, pH 7; b) 12 mM, pH 7, 37 °C; c) 12mM, pH 5, 25 °C. Adaptado com permissão de Dey et al. (Copyright, 2018). J Colloid Interface Sci. | 98 |
| Figura 46: Histograma da distribuição de diâmetro hidrodinâmico para amostras de LS em soluções aquosas. Adaptado com permissão de Wei et al. (Copyright, 2020 Springer Nature. | 99 |
| Figura 47: Distribuição de diâmetro hidrodinâmico para amostras de LS em soluções aquosas. A) Ponderada por volume B) Ponderada por tamanho. | 100 |
| Figura 48: Curvas de Condutividade em função da concentração de LS na presença de 0,1 mol L ⁻¹ de diferentes polímeros (PEG, PAA e Curva Normalizada – NaPSS). | 102 |
| Figura 49: Comparação entre as curvas de Tensão Superficial em função da concentração de LS em água e das misturas 0,1 mol L ⁻¹ de polímeros e LS, em 298 K. | 104 |
| Figura 50: Curvas de Titulação para a Mistura PEG + LS a) Curva de titulação calorimétrica isotérmica obtida para a mistura N-Lauril Sarcosinato de Sódio e 9,69 mmol L ⁻¹ de PEG a 298 K em comparação a curva obtida para o surfactante puro. b) Curva dH/d[LS] x [LS] para obtenção do valor de CMC. | 106 |
| Figura 51: Curvas de Titulação para a Mistura PSS + LS a) Curva de titulação calorimétrica isotérmica obtida para a mistura N-Lauril Sarcosinato de Sódio e 2,91 mmol L ⁻¹ de PSS a 298 K em comparação a curva de titulação para o surfactante puro b) Curva dH/d[LS] x [LS] para obtenção do valor de CMC. | 108 |
| Figura 52: Curvas normalizadas de titulação calorimétrica isotérmica obtida para a mistura N-Lauril Sarcosinato de Sódio e 8,93 mmol L ⁻¹ de PAA em diferentes valores de pH a 298 K. | 110 |

| | |
|---|-----|
| Figura 53: Comparação entre a Curva de titulação calorimétrica isotérmica obtida para a mistura N-Lauril Sarcosinato de Sódio(pH7) e 8,93 mmol L ⁻¹ PAA (pH3) e a Curva de Tensão Superficial para a mistura de PAA e LS. | 111 |
| Figura 54: Curva de titulação calorimétrica isotérmica obtida para a mistura de N-Lauril Sarcosinato de Sódio(pH7) e 8,93 mmol L ⁻¹ PAA (pH3), e ajuste para obtenção de $\Delta_{mic}H^{\theta}$. | 112 |
| Figura 55: Comparação entre a curva de titulação calorimétrica isotérmica normalizada obtida para o N-Lauril Sarcosinato de Sódio em água e para a mistura de N-Lauril Sarcosinato de Sódio e 3,89 mmol L ⁻¹ de PDADMAC. b) Curva de titulação calorimétrica isotérmica obtida para a mistura N-Lauril Sarcosinato de Sódio e PDADACMAC a 298 K. | 115 |
| Figura 56: Pico exotérmico característico da transição de estrutura nanométrica proposto por Lof et al. Adaptado com permissão de Lof et al. Copyright (2007) J. Phys. Chem. | 117 |
| Figura 57: Curvas de Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos das misturas estequiométricas de N-Lauril Sarcosinato de Sódio e diferentes polímeros a 25 °C. | 121 |
| Figura 58: Curvas de Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos das misturas de N-Lauril Sarcosinato de Sódio e PEG em diferentes concentrações a 25 °C. | 122 |
| Figura 59: Curvas de Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos das misturas de N-Lauril Sarcosinato de Sódio e PSS em diferentes concentrações a 25 °C. | 124 |
| Figura 60: Curvas de Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos das misturas de N-Lauril Sarcosinato de Sódio e PAA em diferentes concentrações a 25 °C. | 126 |
| Figura 61: Curvas de Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos das misturas de N-Lauril Sarcosinato de Sódio e PDADMAC em diferentes concentrações a 25 °C. | 127 |
| Figura 62: Comparação entre as curvas de Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos de uma solução de N-Lauril Sarcosinato de Sódio a 65% e de uma mistura PDADMAC e N-Lauril Sarcosinato de Sódio a 4%. | 129 |

Lista de Tabelas

| | |
|---|-----|
| Tabela 1: Parâmetros utilizados para cada sistema na Técnica de Calorimetria. | 53 |
| Tabela 2: Parâmetros termodinâmicos envolvidos na micelização do LS em água | 80 |
| Tabela 3 Parâmetros de ajuste para as soluções aquosas de LS, em diferentes concentrações, obtidos pelo modelo elipsoide núcleo-casca. | 86 |
| Tabela 4: Parâmetros de ajuste para as soluções aquosas de LS em pH 3 e diferentes concentrações obtidos pelo modelo Fractal núcleo-casca | 93 |
| Tabela 5: Valores de diâmetro hidrodinâmico médio (Dh) e seus respectivos desvios padrões (DP) obtidos por análises de DLS em triplicatas para amostras de LS. | 96 |
| Tabela 6: Grau de ionização micelar e CMC estimada para as misturas de N-Lauril Sarcosinato de Sódio com 0,1 mol L ⁻¹ de diferentes polímeros através da técnica de condutivimetria. | 103 |
| Tabela 7: Parâmetros Termodinâmicos envolvidos na autoassociação do N-Lauril Sarcosinato de Sódio na presença de diferentes polímeros. | 119 |
| Tabela 8: Parâmetros de ajustes determinados para a mistura do N-Lauril Sarcosinato e PEG, em diferentes concentrações. | 123 |
| Tabela 9: Parâmetros de ajustes determinados para a mistura do N-Lauril Sarcosinato e PSS, em diferentes concentrações. | 125 |
| Tabela 10: Parâmetros de ajustes determinados para a mistura do N-Lauril Sarcosinato e PAA, em diferentes concentrações. | 126 |
| Tabela 11: Parâmetros de ajustes determinados para a mistura do N-Lauril Sarcosinato e PDADMAC, em diferentes concentrações. | 128 |
| Tabela 12: Resumo de todos os parâmetros de ajustes obtidos para todas as misturas de N-Lauril Sarcosinato com os diferentes polímeros. | 130 |

Abreviações

| | |
|------------------------|--|
| <i>LS</i> | N-Lauril Sarcosinato de Sódio |
| <i>PEG</i> | Polietilenoglicol 400 kDa |
| <i>PAA</i> | Poli (Ácido Acrílico) 450 kDa |
| <i>PDAMAC</i> | Cloreto de polidialildimetilamônio 100-200 kDa |
| <i>PSS</i> | Poli (4-estireno sulfonato de sódio) 70 kDa |
| <i>CMC</i> | Concentração Micelar Crítica |
| <i>C₂</i> | Concentração de formação de micelas livres |
| <i>CAC</i> | Concentração de Agregação Crítica |
| <i>ITC</i> | Titulação Isotérmica Calorimétrica |
| <i>DLS</i> | Espalhamento de Luz Dinâmico |
| <i>SAXS</i> | Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo |
| <i>CPP</i> | Parâmetro Crítico de Empacotamento |
| $\Delta_{mic}H^\theta$ | Variação de entalpia padrão de micelização |
| $\Delta_{mic}S^\theta$ | Variação de entropia Padrão de Micelização |
| $\Delta_{mic}G^\theta$ | Variação de Energia Livre de Gibbs Padrão de Micelização |
| $\Delta_{cac}H^\theta$ | Variação de Entalpia de Agregação Polímero-Surfactante |
| ΔG_{ps} | Variação de energia Livre de Gibbs de Interação Polímero-Surfactante |

*Nada na vida deve ser temido, somente compreendido. Agora
é hora de compreender mais para temer menos. – Marie Curie*

1. Introdução

Polímeros e surfactantes são substâncias de grande interesse tanto para o meio acadêmico quanto para a indústria, sendo empregados em diferentes ramos, tais como em cosméticos, produtos de limpeza, alimentos, tintas e fármacos. Usualmente são utilizados como uma mistura para conferir propriedades adequadas em inúmeras formulações comerciais, já que nessa situação eles alteram totalmente as suas propriedades individuais. A mudança de suas propriedades tem como base principalmente as diferentes interações intermoleculares que podem ocorrer entre essas moléculas.¹

Formulações cosméticas, frequentemente, possuem pelo menos um ou mais polímeros e um ou mais surfactantes. Logo, conhecer e entender o comportamento da mistura é essencial para garantir as características desejadas ao produto final.

Na mistura de polímero e surfactante, a ação dessas moléculas pode ocorrer por um efeito complementar ou sinérgico. No efeito complementar têm-se o surfactante geralmente como o agente de limpeza e o polímero como estabilizador ou espessante. No efeito sinérgico pode-se ocorrer um aumento do poder espessante de ambas moléculas ou ainda elas podem se separar de fase, fator importante dependendo da aplicação.^{2,3}

As pesquisas recentes têm enfoque em compreender os aspectos moleculares entre as interações, compreender melhor as estruturas dos agregados formados e as suas propriedades.

1.1. Polímeros:

Um polímero é uma macromolécula formada por unidades de repetições unidas por ligações moleculares fortes. Os polímeros são sintetizados através de moléculas simples (monômeros) por um processo denominado polimerização⁴. Na **Figura 1** encontram-se exemplos de algumas estruturas de polímeros, que são os utilizados neste trabalho.

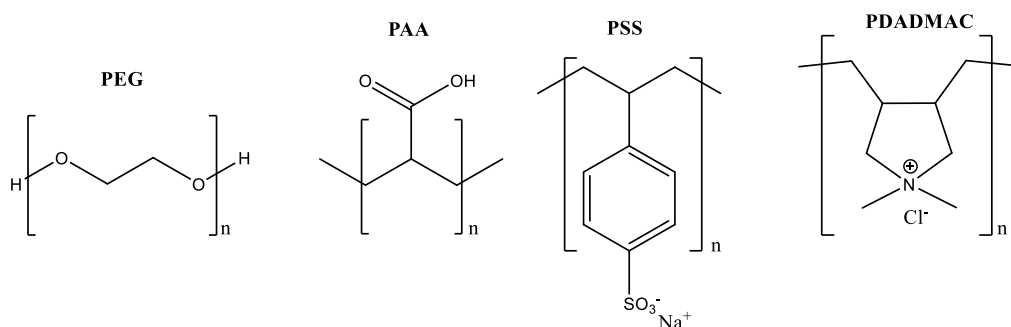


Figura 1: Estruturas moleculares dos polímeros utilizados no trabalho. PEG – polietilenoglicol, PAA – poli (ácido acrílico), PSS – poli (4-estirenosulfonato de sódio) e PDADMAC - cloreto de polidialildimetilamônio.

Eles podem ser classificados em relação ao número de tipos monômeros envolvidos na formação da cadeia macromolecular, sendo os homopolímeros aqueles preparados a partir de um único tipo de monômero e os copolímeros aqueles preparados a partir de mais de um tipo. A **Figura 2** mostra uma representação esquemática de homopolímeros e copolímeros. Para este trabalho serão apenas utilizados homopolímeros.⁴

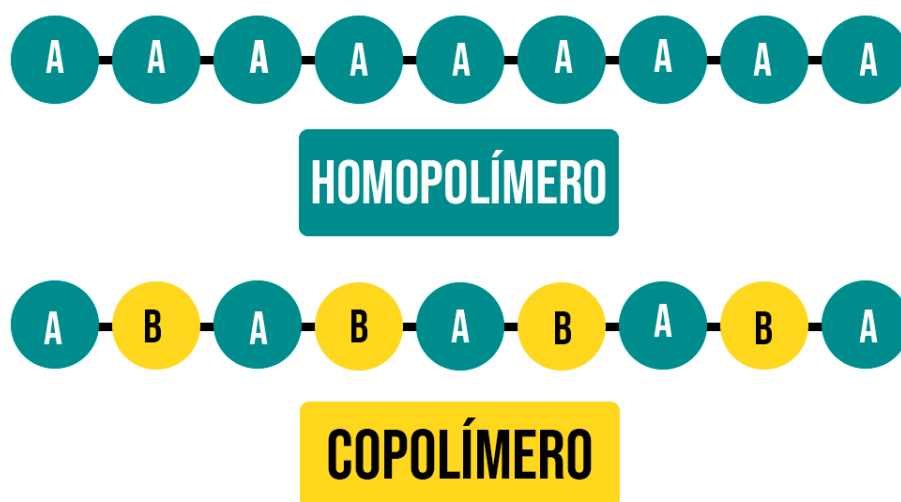


Figura 2: Representação estrutural de um homopolímero e um copolímero.

Os polímeros são amplamente conhecidos pelas suas propriedades elásticas quando em estado sólido. Entretanto, quando em solução também desenvolvem um grande papel nas formulações. As cadeias afetam a reologia do sistema, que pode ser controlada através do conhecimento da interação entre o polímero e os outros constituintes do produto ⁵. Por essa razão é necessário entender a interação entre surfactantes e polímeros já que ambos são utilizados em grande escala em diferentes

processos. Entretanto, deve-se compreender primeiramente como um polímero se comporta puro em solução já que sua dissolução difere de moléculas simples.

A dissolução de um polímero em estado sólido é um processo lento que ocorre em dois estágios, **Figura 3**.



Figura 3: Etapas da dissolução de um polímero.

Ao se adicionar o polímero sólido em um solvente ele tenderá a inchar (ou intumescer) pela difusão das moléculas de solvente para dentro da cadeia polimérica, formando uma espécie de gel. Esse primeiro processo é governado por fatores cinéticos e, por essa razão, a dissolução de um polímero é lenta já que para a sua dissolução completa deve-se desemaranhar as cadeias poliméricas vencendo as interações intermoleculares.^{6,4}

Posterior a formação do gel há uma maior difusão de moléculas de solvente para dentro do polímero levando à sua dissolução e a formação de uma solução verdadeira. O processo não ocorre se as interações entre as próprias cadeias poliméricas forem maiores do que as interações polímero-solvente.

A solubilização de um polímero é principalmente governada por um fator entálpico já que está diretamente associada a fenômenos relativos às interações intermoleculares. Um dos modelos mais utilizados para explicar a solubilização de um polímero foi proposto por Flory.⁶

Em seu modelo, Flory considera uma rede contendo N_0 sítios, onde o polímero ocupa n sítios (sendo n o número de polimerização da molécula). Os sítios são ocupados ou por um mero ou por uma molécula de solvente, sendo o tamanho de ambas moléculas considerados iguais. Não há preferência na direção que a próxima ligação toma quando uma cadeia flexível de polímero é colocada em um sítio. Os meros são posicionados até que haja um total de n_p cadeias, então os sítios

não ocupados são preenchidos por moléculas de solvente. Na **Figura 4** está esquematizado um exemplo de solubilização.

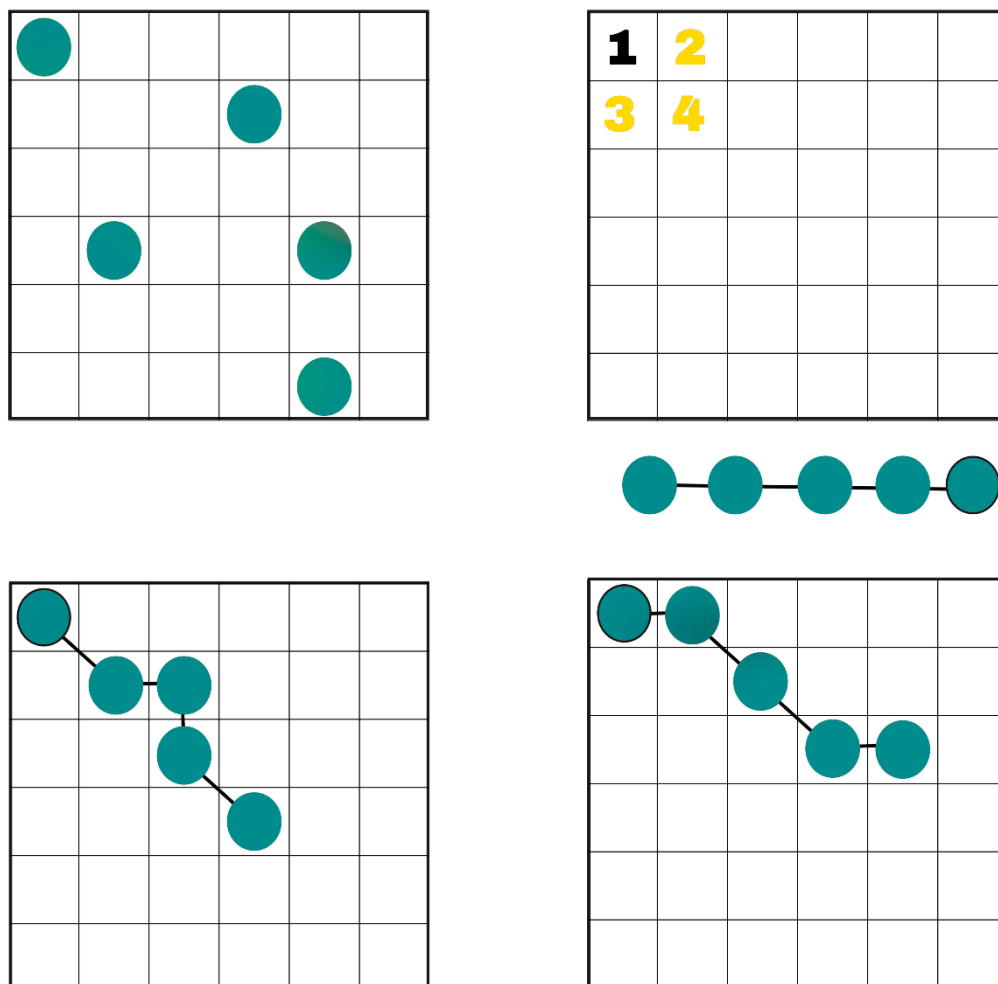


Figura 4: Esquema da diferença entre a solubilização de um polímero e uma molécula simples. a) Exemplo de solubilização de uma molécula simples. b) Momentos antes do polímero ser adicionado no sítio 1. c e d) Exemplos de sítios ocupados pelo polímero.

Considerando que as interações solvente-solvente, polímero-polímero e polímero-solvente tenham a mesma magnitude, o número de arranjos na rede seria o máximo possível. Porém, como os meros estão ligados covalentemente entre si, eles não podem ocupar aleatoriamente os sítios da rede. Isso porque ao se adicionar um mero em um determinado sítio, o outro mero ligado a ele consequentemente só poderá ocupar os sítios próximos. Por exemplo na **Figura 4b**, uma vez adicionado o primeiro mero em **1**, o seguinte mero só poderá ser adicionado em **2**, **3** ou **4** e assim por diante. Logo, o grau de liberdade se torna restrito já que os meros não

podem ocupar qualquer sítio, o que diminui significativamente o ganho entrópico na dissolução.⁶

Esse modelo também pode ser explicado matematicamente da seguinte forma. A fração volumétrica, ϕ , do polímero está relacionada com n_p pela equação:

$$n_p = N_0 \phi / n \quad \text{Eq. 1}$$

E o número de moléculas de solvente, n_s , é dado por:

$$n_s = N_0(1 - \phi) \quad \text{Eq. 2}$$

Antes da mistura, o polímero ocupa um volume de $n_p n v$, no qual v é o volume por sítio, e o solvente ocupa um volume $n_s v$. O volume total, $n v$, não se altera pelo processo de mistura. Flory determinou o número máximo de arranjos possíveis para n_p cadeias poliméricas em N_0 sítios e comparou o valor obtido com o número de arranjos em $n_p n$ sítios anteriores a mistura. Desta forma, Flory obteve relação da variação de entropia de mistura por sítio ($\Delta_{mis}S$) com a fração volumétrica e o grau de polimerização, como descrito na **Eq. 3**:

$$\frac{-\Delta_{mis}S}{k_B N_0} = \frac{\phi}{n} \ln \phi + (1 - \phi) \ln (1 - \phi) \quad \text{Eq. 3}$$

Através de seu modelo, Flory demonstra matematicamente que a contribuição entrópica da diluição de polímeros não é tão significativa quanto de solutos regulares, e torna-se ainda menos significativa com o aumento de sua massa molar e em baixas concentrações. Portanto, a dissolução de um polímero dependerá predominantemente da variação de entalpia do sistema.

Porém, para polieletrólitos existe sim uma contribuição entrópica, já que eles se dissociam liberando contra íons que podem ocupar qualquer sítio livre, o que gera um grande aumento de graus de liberdade. Por isso, a classe de polieletrólitos geralmente apresenta elevada solubilidade em água.⁷

A dissolução de um polímero depende da massa molecular uma vez que seu aumento resulta em uma maior energia necessária para dispersar as cadeias no solvente (maiores são as forças intermoleculares que mantêm as cadeias unidas).⁸

Um polímero em uma solução diluída pode adquirir diversos tipos de conformações, sendo a conformação de novelo geralmente a mais provável. Quando as interações entre polímero-solvente são mais fortes do que entre polímero-polímero, o novelo se expande, ocupando um grande volume hidrodinâmico. Neste caso, o meio é chamado de bom solvente. Se o polímero não tem interações mais fortes com o solvente, o novelo se compacta por estar dissolvido em um mal solvente. Este sistema pode ter estabilidade cinética, mas termodinamicamente é considerado um sistema bifásico. O polímero ainda pode-se encontrar na condição θ , na qual ele ocupa o menor volume hidrodinâmico possível em solução, estando na iminência da separação de fases. Nesta condição, as forças das interações polímero-polímero são iguais às interações solvente-solvente.⁹

O comportamento das moléculas de polímero depende também da sua concentração na solução. Nesse sentido, pode-se caracterizar três regimes distintos: diluído, semidiluído e concentrado **Figura 5**.



Figura 5: Representação dos regimes de concentração de polímeros.

No regime diluído, os novelos poliméricos estão distantes entre si, podendo-se definir muito bem o raio de giro do novelo. O raio de giro é equivalente à distância quadrática média entre o centro de massa e cada segmento do novelo, **Figura 6**. Ele é utilizado normalmente como uma medida do tamanho do novelo e é um indicativo da qualidade do solvente. Ao se aumentar a concentração, as distâncias entre os novelos diminuem e, eventualmente, eles irão começar a tocar uns nos outros. A concentração na qual os novelos começam a se sobrepor é definida como concentração crítica de overlap (c^*).¹⁰

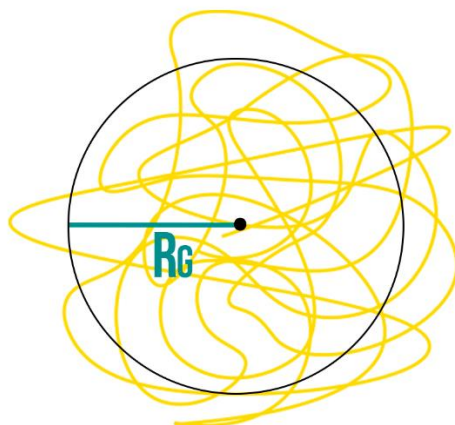


Figura 6: Representação do Raio de Giro de um nó polimérico qualquer.

No regime semidiluído, a concentração do polímero é superior a c^* e a distância entre os nós diminui quando comparado ao regime diluído. Consequentemente, as interações entre as cadeias aumentam e os nós se sobrepõem. Porém, ainda é possível distinguir cada nó polimérico e seu respectivo raio de giro.

Já no regime concentrado, não há distinção dos nós, mas apenas um emaranhado das cadeias poliméricas. Nesta situação, o polímero apresenta propriedades similares à de um polímero puro.

1.2. Surfactantes:

Surfactantes são moléculas orgânicas anfifílicas que possuem como característica estrutural a presença de grupos hidrofílicos e hidrofóbicos. O grupo hidrofóbico, também chamado de cauda, normalmente é constituído por diferentes cadeias de carbono, **Figura 7**. O grupo hidrofílico, ou cabeça, pode ser formado por grupos iônicos (cátions ou ânions), neutros ou anfótero, que se comportam de maneiras diferentes de acordo com o pH do meio.^{11,12}

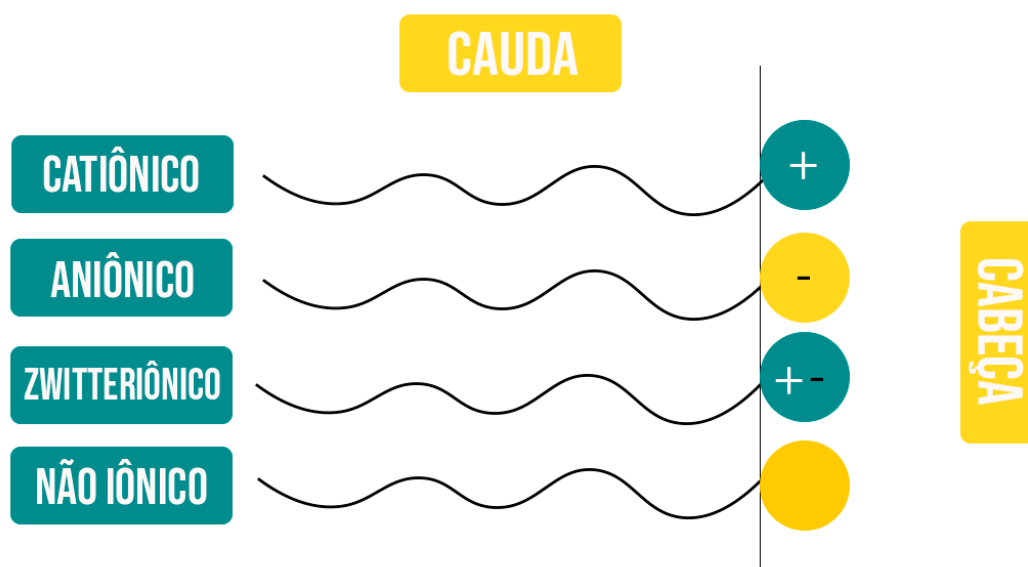


Figura 7: Representação de diferentes tipos de surfactantes.

Quando um surfactante é adicionado à água, parte dele se dissolve e parte se adsorve nas interfaces. Com a gradual adição de surfactante, ocorre a saturação do meio e das interfaces e passa a ocorrer o fenômeno da autoassociação. Para evitar as interações das moléculas de água que solvata as cadeias das hidrofóbicas dos surfactantes, estes se associam em estruturas denominadas micelas. Este fenômeno é entropicamente dirigido devido ao alto grau de liberdade das moléculas de água que não precisam solvatar os surfactantes, e é chamado de efeito hidrofóbico. A concentração na qual as micelas são formadas é denominada concentração micelar crítica, CMC.¹³

O tipo do surfactante tem um papel importante na CMC, quando comparamos moléculas com cadeias hidrofóbicas iguais. Surfactantes cujos grupos hidrofílicos são carregados tendem a apresentar valores altos de CMC, devido às fortes interações do tipo íon-dipolo. Surfactantes não iônicos geralmente são solúveis em água graças aos grupos que realizam ligações de hidrogênio, e então apresentam menores valores de CMC quando comparados aos surfactantes iônicos. Os anfóteros apresentam interações que dependem do pH em que a solução se encontra, já que podem estar na sua forma iônica. Alguns autores classificam dentro dessa última classe, os chamados zwitteriônicos, que possuem cargas positivas e

negativas simultaneamente, de forma que a molécula como um todo tenha carga nula, resultando em valores de CMC intermediários aos neutros e aos aniônicos.

O contínuo aumento de concentração de surfactante em água pode levar a uma organização ainda maior do sistema devido ao empacotamento das micelas, originando uma transição de fase pela qual as micelas se organizam formando os chamados cristais líquidos. O tipo de cristal líquido formado depende do tipo de estrutura da micela, sendo está relacionada às características da molécula de surfactante, temperatura, composição das fases polares e apolares, entre outros. Na **Figura 8** está representado um exemplo de micela e de cristal líquido.¹⁴

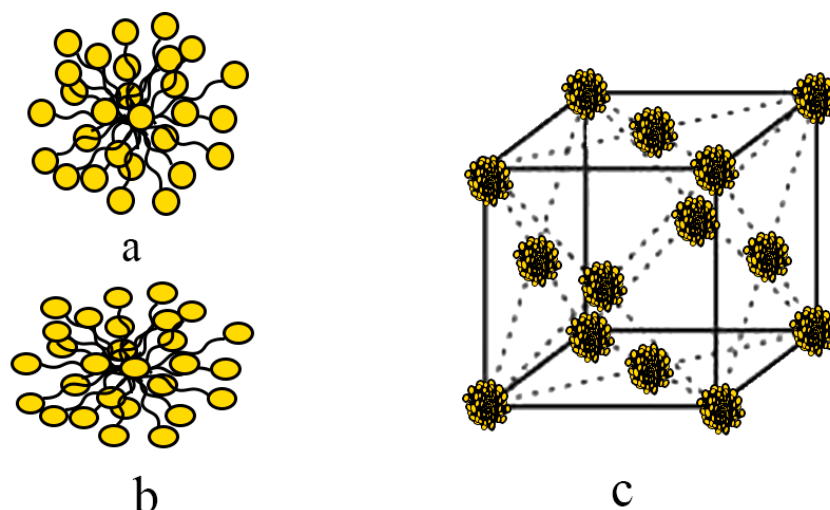


Figura 8: Representação de estruturas de autoassociação de um surfactante. A e B) exemplos de formatos de micela esférica e elipsoidal, respectivamente. c) exemplo de um tipo de cristal líquido.

O tipo de micela formada é amplamente explicado utilizando o conceito de parâmetro crítico de empacotamento ou CPP (originado do inglês *Critical Packing Parameter*). O CPP é calculado com base nos parâmetros geométricos de uma molécula de surfactante¹⁴ (**Eq 4**).

$$CPP = \frac{V}{l.a} \quad \text{Eq. 4}$$

Sendo:

v o volume da cadeia apolar (cauda);

l o comprimento efetivo da cadeia;

a área efetiva da cadeia polar (cabeça);

Moléculas de surfactante com valor de CPP menor que $1/3$ possuem a tendência a formar micelas esféricas. Conforme o valor de CPP aumenta diminui-se a curvatura da micela, aumentando o seu tamanho. Para valores de CPP entre $1/3$ e $1/2$ espera-se a formação de micelas cilíndricas. O aumento do CPP pode levar até a formação de micelas reversas. Os diferentes formatos de micela em relação ao CPP encontram-se na **Figura 9**. O CPP de um surfactante pode ser alterado por diversos parâmetros como a adição de sais, de co-surfactantes e também o aumento da concentração do próprio surfactante em solução. Uma micela esférica pode, por exemplo, se tornar elipsoidal, cilíndrica e posteriormente uma bicamada com a crescente adição de mais surfactante na solução.¹³

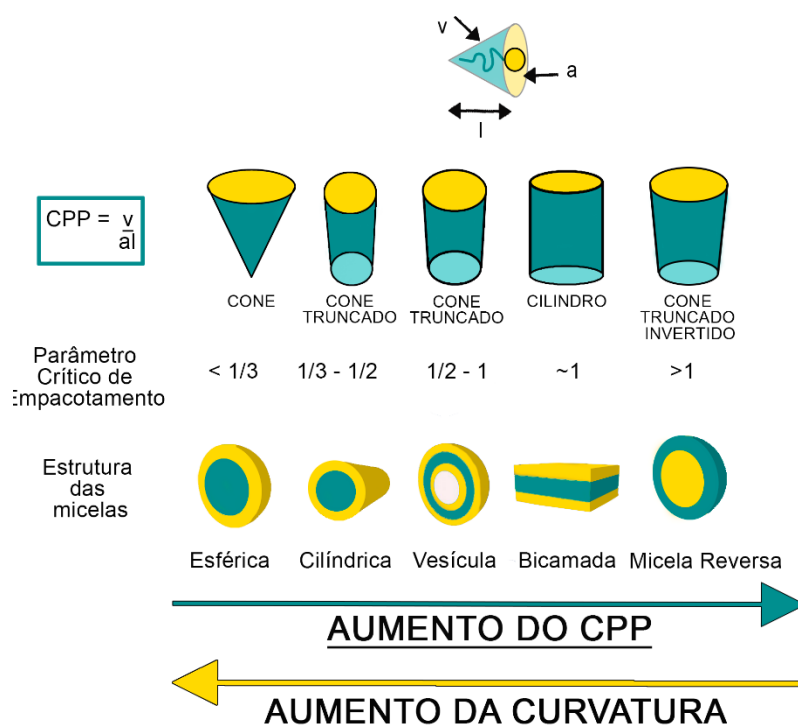


Figura 9: Representação de diferentes estruturas de micelas em relação ao Parâmetro Crítico de Empacotamento.

Devido às suas propriedades anfífilas, os surfactantes são utilizados em diversos processos atuando principalmente como emulsificantes, agentes molhantes, detergentes, lubrificantes entre outros.¹⁵

Um levantamento sobre o mercado mundial de surfactante revelou que em 2017 esta indústria movimentou mais de 43 bilhões de dólares. Dados mais recentes não foram encontrados, mas estimativas sugerem que o mercado movimentará mais de 66 bilhões de dólares em 2025.^{16,17}

Uma vez que a tendência é o aumento do consumo de surfactantes, torna-se necessário repensar os impactos que essas moléculas podem gerar no meio ambiente. Elas acabam muitas vezes tendo como disposição final os rios e mares, onde sua remoção completa por métodos físicos e químicos é considerada custosa. Além disso, podem ser tóxicos para algas, aves e principalmente peixes, já que o acúmulo de surfactantes pode levar a formação de espuma. Esta diminui a incidência de raios solares, reduzindo a solubilidade do oxigênio na água¹⁸. Na literatura existem diversos mecanismos descritos dos métodos em que a degradação de um surfactante pode ocorrer, sendo realizada preferencialmente por atividade microbiana. Todos esses mecanismos indicam que a degradação ou não dessas moléculas estará diretamente associada não só com a condição do meio, mas também com a estrutura química do surfactante.¹⁹

Uma classe de surfactantes que vem ganhando um importante papel no mercado mundial são os derivados de aminoácidos. Alguns dos benefícios desses surfactantes são sua baixa toxicidade e alta biodegradabilidade²⁰. Os aminoácidos são produtos naturais, com grande disponibilidade na natureza. Quando um aminoácido é reagido, para se obter um surfactante, sua cauda e cabeça ocorrem pela formação de um éster ou uma ligação amida (**Figura 10**). Tais ligações são facilmente degradadas pela ação hidrolítica de enzimas, como lipases e peptidases²¹⁻²³. Isso significa que a maioria dos surfactantes são facilmente degradados e não tóxicos e, por isso, o interesse dessa classe no mercado.

sendo uma outra área a ser explorada e que deve ser entendida já que eles também podem uma fonte de contaminação. Contudo, ele ainda apresenta uma melhor biodegradabilidade quando comparado aos surfactantes comuns utilizados em cosméticos, como o SDS, representando uma boa alternativa de substituição.

Normalmente, um surfactante não é utilizado sozinho em formulações sendo acompanhado ou de outros tipos de surfactante ou polímeros, para poderem conferir as propriedades desejadas no produto. Na literatura já podem ser encontrados alguns estudos sobre o sinergismo de moléculas de LS com outros surfactantes (ver **Seção 2.2**). Contudo, os estudos envolvendo a interação deste surfactante com polímeros são mais escassos, sendo uma área que necessita de enfoque maior já que ambos são muito empregados.

1.3. Polímeros e Surfactantes:

Como já dito, polímeros e surfactantes são utilizados juntos em diversos produtos industriais. Polímeros no geral são usados para controle das propriedades reológicas das soluções. Quando em uma mistura, polímeros e surfactantes podem interagir entre si, o que pode alterar totalmente suas propriedades individuais (**Figura 12**).^{26,27}

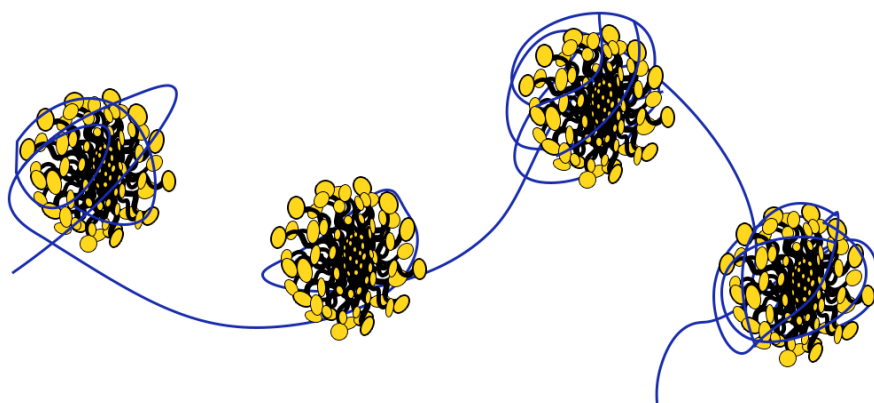


Figura 12: Representação de um exemplo de interação entre micelas e uma cadeia polimérica.

Diversos modelos explicam a interação entre essas moléculas, mas em geral, Piculell e Lindmann²⁸ sugerem que elas podem ser tratadas como se fosse um sistema polímero-polímero no qual considera-se a molécula de surfactante como

um monômero e a micela como um polímero. Consequentemente, pode-se aplicar os conceitos utilizados em um sistema polímero-polímero para explicar as interações entre os dois tipos de moléculas.

Como o ganho entrópico ao se misturar um polímero em solução é baixo, pode-se haver uma separação de fase quando ele se encontra na presença de uma outra substância já que a entalpia é o fator que governa a espontaneidade da mistura (**Figura 13**). Esta separação está diretamente associada com a interação entre as moléculas e pode ocorrer de duas formas:

Segregativa: As interações entre polímeros e surfactantes não são favoráveis, ou seja, cada uma das fases é rica em uma das moléculas.

Associativa: As interações entre polímeros e surfactantes são muito fortes, ou seja, ocorre separação em: uma fase rica em ambas substâncias e, outra fase composta principalmente do solvente.

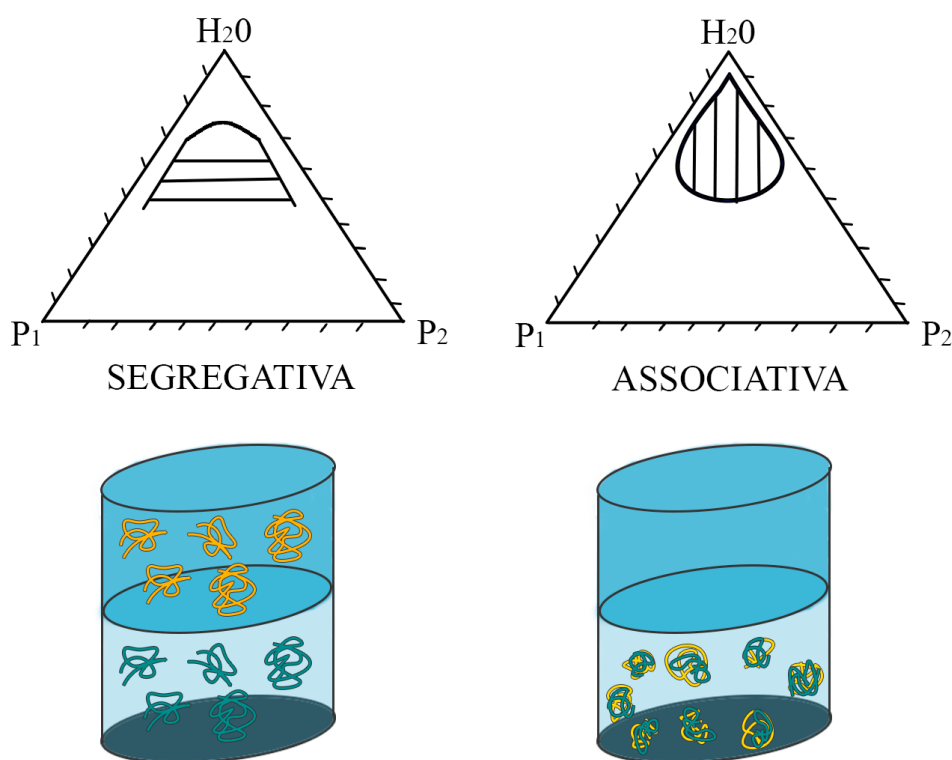


Figura 13: Esquema representativo de um diagrama de fase e a separação de fase para uma associação segregativa e associativa.

A interação entre um polímero não-iônico e outro iônico depende fortemente da estrutura química dos meros, mas geralmente têm-se uma separação de fases

segregativa. Sistemas contendo polieletrólitos de cargas opostas apresentam uma forte atração podendo levar a separação de fase associativa. Já para polieletrólitos de mesma carga exibe-se a tendência de separação segregativa, devido à repulsão das cargas.

Para a interação de polímeros com um surfactante pode-se adotar raciocínios semelhantes, entretanto, o sistema contendo surfactantes por si só já apresenta um ganho entrópico maior quando comparado ao caso de polímero-polímero, já que a micelização é um fenômeno entropicamente governado.

Quando surfactantes e polímeros interagem, pode ocorrer a formação de agregados em um processo equivalente à micelização. Nesse caso as moléculas de surfactante se concentram próximo aos meros do polímero e por isso formam micelas a eles adsorvidas. A concentração na qual esse fenômeno ocorre é dado o nome de concentração de agregação crítica, CAC. Essa interação ocorre até que a cadeia polimérica esteja saturada pela interação com os surfactantes. Então, as moléculas de surfactante adicionadas a partir deste momento levam à formação de micelas em solução, e a concentração em que isso ocorre é chamado de C_2 .²⁹

Frequentemente a CAC é vista como uma micelização induzida pelo polímero, pois na sua presença, as micelas se formam em concentração menores do que a CMC. O polímero favorece as interações das moléculas de surfactante entre si já que diminui a distância espacial entre elas. Com as moléculas mais próximas, há uma alta concentração localizada de surfactante induzindo a formação das micelas adsorvidas ao polímero. Por outro lado, em geral a C_2 apresenta valores mais altos que a CMC.

A interação polímero-surfactante pode ser prevista de acordo com as interações polímero-polímero, mas para compreender melhor como a estrutura química do polímero influencia na autoassociação do surfactante é necessário estudar caso por caso.³⁰

Neste trabalho foram eleitos quatro diferentes polímeros, descritos na **Figura 2**. Cada polímero foi escolhido com a finalidade de avaliar diferentes tipos de interações (forças repulsivas, atrativas, ligações de hidrogênio, efeito de grupos hidrofóbicos, entre outras) que serão descritas a seguir:

1.3.1. Polímero neutro e surfactante iônico:

A situação análoga de um polímero não iônico e um polieletrólito pode ser utilizada como base de comparação. A mistura ainda exibe uma tendência de separação de fases segregativa, mesmo na presença de um polieletrólito cuja contribuição entrópica é alta devido a liberação de seus contra íons na solução. O comportamento deste sistema é extremamente dependente da presença de sais, já que os íons podem blindar as cargas do polieletrólito fazendo com que ele se comporte como um polímero neutro. Nesses casos, a tendência à segregação é ainda maior já que será um caso equivalente à interação entre dois polímeros neutros, cujo ganho entrópico é muito baixo.

Em um sistema de polímero não iônico com surfactante iônico, na ausência de sais, a separação de fases é suprimida. Isto porque ela levaria a uma perda de entropia devido a mistura dos contra íons do surfactante em ambas as fases, logo o sistema preferencialmente se mantém monofásico. Nesse caso, também há uma grande dependência da concentração de sais, pois um aumento da força iônica pode blindar as cargas do surfactante resultando em separação de fases, que poderá ser associativa ou segregativa, dependendo das interações intermoleculares e, conseqüentemente, das estruturas químicas de ambos surfactante e polímero. Quando existe separação de fase, ela ocorre em concentrações relativamente altas.

No presente trabalho, elegeu-se o polietilenoglicol (PEG) como o polímero neutro cuja interação com o surfactante será estudada. A presença dos grupos éter favorece a formação de ligações de hidrogênio com a água.

1.3.2. Polímero aniônico e surfactante aniônico:

Seguindo como base as interações polímero-polímero pode-se utilizar a mistura de polímeros de cargas iguais para correlação. Nessa situação, existe uma alta tendência em ocorrer separação de fase segregativa devido à repulsão entre as cargas iguais, geralmente em concentrações elevadas. Além disso, a segregação é favorecida já que ambas as fases estarão ricas em contra íons, o que significaria um ganho entrópico para a separação.

Os contra íons dos polímeros podem se misturar idealmente, porém as duas fases se mantêm eletronicamente neutras. É esperado que uma mistura de polieletrólitos de mesma carga apresente uma separação de fase segregativa, devido à repulsão entre as cargas.

Neste trabalho elegeu-se dois polímeros aniônicos: o poli(ácido acrílico), PAA, e o poli(4-estireno sulfonato de sódio), PSS.

O poli (ácido acrílico) é um polímero que possui um grupo carboxílico em cada mero. Pela presença desses grupos ele se torna dependente do pH do meio. Quando ocorre a dissociação em carboxilato, ele se comporta como um polieletrólito de carga resultante negativa.

O poli (4-estireno sulfonato) (PSS) é um polímero com alta solubilidade em água. A estrutura dos seus meros possui um anel aromático, atribuindo um caráter hidrofóbico ao polímero. Por outro lado, o grupo sulfonato que é um eletrólito forte, torna o polímero altamente hidrofílico. A escolha do PSS se deu justamente para averiguar se a presença do anel aromático pode levar a uma interação diferenciada entre o polímero e surfactante superando as forças de repulsão entre as cargas iguais.

1.3.3 Polímero catiônico e surfactante aniônico:

Em um sistema no qual encontram-se duas substâncias de cargas opostas já é esperado que ocorra uma grande tendência associativa devido às fortes atrações eletrostáticas. No caso dessa mistura, a associação geralmente leva a formação de um complexo neutro que precipita em baixas concentrações. Logo, a mistura possui uma grande tendência de apresentar separação de fase associativa, com valores de CAC bem menores do que a CMC do surfactante puro. As fases resultantes consistem em uma rica na mistura polímero-surfactante e outra fase diluída constituída dos contra íons diluídos.^{31,32}

Se um surfactante aniônico como o LS é progressivamente adicionado em uma solução de polímero catiônico espera-se que a solução fique turva em baixas concentrações devidas a essa complexação eletrostática. Essa turbidez é gerada justamente pela precipitação do chamado sal complexo. Ele pode ser novamente dissolvido na solução em excesso de surfactante.

Um fato interessante na mistura surfactante-polímero de cargas opostas é que o polímero tende a induzir a formação da mesma estrutura que o surfactante forma em altas frações volumétricas (até mesmo líquido-cristalinas), porém em concentrações muito menores. Isto ocorre porque as cadeias poliméricas provocam uma grande concentração de micelas ao seu redor, fazendo uma interligação entre elas. Para o trabalho elegeu-se como polímero catiônico a ser estudado o PDADMAC (cloreto de polidialildimetilamônio).

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Surfactantes e Polímeros:

Como já explicado, polímeros e surfactantes são muito utilizados em diversas formulações. Por essa razão, essas substâncias são bastante estudadas para determinar o mecanismo de interação e compreender como ela interfere nas propriedades físico-químicas da mistura.

Misturas com cargas iguais possuem a tendência de não apresentar interações de van der Waals devido as forças de repulsão. Binana-Limbele et al.³³ estudaram a interação entre o dodecil sulfato de sódio (SDS) e o poliacrilato de sódio (NaPAA), ambos aniônicos, usando técnicas de fluorescência e condutivimetria. O trabalho mostrou que realmente polímero e surfactante não interagem, mas que o poliacrilato funcionava como um sal, diminuindo a CMC do surfactante. Outros trabalhos, como o de Iliopoulos et al.³⁴ também obtiveram os mesmos resultados por viscosimetria.

Sistemas contendo polímero e surfactante de cargas opostas podem ser vistos como sistemas de vários componentes: água e quatro contra íons, sendo o conteúdo das fases iônicas dependentes da eletroneutralidade. Devido à presença desses componentes o estudo dos fatores que governam a separação de fases se torna mais complexo. Nesse sentido, o grupo do professor Piculles desenvolveu uma nova abordagem que facilita o estudo dessas misturas, através da remoção dos contra-íons do surfactante e do polímero e do preparo do complexo iônico polímero-surfactante estequiométrico.³⁵

Picullel et al.³⁴ utilizaram o complexo para estudá-lo em diagramas de fases ternários. (sal complexo – água – surfactante ou polímero). Em um de seus trabalhos, Picullel et al.³⁴ investigaram a interferência do tamanho da cadeia carbônica de surfactantes alquiltrimetilamônio e do grau de polimerização, que foi identificada pela técnica de SAXS (Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos). Ambos os parâmetros podem afetar a solubilidade, a estrutura do sal complexo, além de poderem interferir na força de interação entre polímero e surfactante.

Foi possível observar que o aumento da cadeia carbônica do surfactante reduz a miscibilidade do sal complexo em água. Eles associaram esse efeito ao fato de que surfactantes menores formam micelas menores e, se as micelas são menores maior será a concentração de micelas na solução. Consequentemente, a entropia de mistura das micelas aumenta, o que favorece a solubilidade do sal complexo em água. Além disso, o trabalho mostrou que para tamanhos menores de micela o empacotamento do complexo é prejudicado³⁵.

O estudo ainda aponta que as misturas do complexo com o surfactante/polímero apresentaram as mesmas estruturas de cristal líquido esperadas para as soluções de surfactante em altas concentrações, o que comprova a eficácia da sua abordagem para o estudo desses casos.³⁵

Devido às fortes atrações eletrostáticas entre surfactantes e polímeros de cargas opostas, a faixa na qual a CAC ocorre é geralmente muito baixa. Esse fator pode gerar dificuldade em se obter o seu valor já que alguns métodos de determinação têm sua aplicabilidade limitada. Através das técnicas de fluorescência e condutivimetria, Kogej et al.³⁶ investigaram a formação de micelas de surfactantes, com grupos alquiltrimetilamônio na presença do polímero PSS. O objetivo de seu trabalho era averiguar a dependência da micelização em relação ao tamanho da cadeia carbônica do surfactante e a força iônica da solução. Como os surfactantes e o polímero utilizados possuem cargas opostas, já era esperado que a CAC fosse muito menor do que a CMC, o que realmente foi observado por fluorescência. Um resultado interessante do estudo é que a diferença da cadeia carbônica do surfactante afeta drasticamente a interação com o polímero. Para o surfactante com uma cadeia de doze carbonos, a CAC é 1800 vezes menor do que a CMC, enquanto que para o mesmo grupo polar, mas com dezoito carbonos a

diferença entre CMC e CAC é cerca de 100 vezes menor. A força iônica para o estudo não demonstrou possuir efeito significativo sobre a interação.

Como observado, diferentes técnicas podem ser utilizadas para o estudo de misturas surfactante-polímero como tensiometria³⁷, condutivimetria³⁸, espalhamento de luz dinâmico (DLS)²⁷, espalhamento de raios X a baixos ângulos³⁹, fluorimetria³⁶, titulação calorimétrica isotérmica⁴⁰ etc.

A titulação calorimétrica isotérmica (ITC) é uma poderosa ferramenta para observar as interações entre polímero e surfactante. Inúmeros estudos podem ser encontrados na literatura sobre o uso dessa técnica na determinação de parâmetros como CMC, CAC, C_2 , e variações de entalpia, entropia e energia livre de Gibbs. A titulação calorimétrica é uma técnica única que permite a obtenção de gráficos de variação de entalpia como função da concentração (entaltogramas). Contudo, a interpretação do entaltograma ainda é um campo que deve ser melhor entendido pois ele indica que ocorre um processo em determinada concentração, mas não identifica qual é o processo, sendo necessário usar outras técnicas para uma melhor compreensão do fenômeno observado.

O grupo do professor Tam publicou diversos trabalhos envolvendo estudo de diferentes sistemas contendo polímeros e surfactantes por ITC.^{8,41}

Polímeros com cargas iguais apresentam uma tendência de não se associar em água devido à repulsão. É o caso do SDS e do PAA mencionado anteriormente. Porém, em um de seus estudos por ITC, Tam et al.⁴¹ mostraram que a interação está diretamente associada com a natureza química do polímero.

Os grupos ácidos carboxílicos do PAA possuem um pK_a próximo a 4,2, indicando que eles se encontram protonados em pH com valores inferiores e, portanto, na sua forma neutra. Logo, o PAA pode se comportar como um polímero neutro dependendo do pH em que a solução se encontra, o que irá interferir na interação com o surfactante. Tam et al.⁴¹ através da técnica de ITC puderam provar que a interação entre o SDS e o PAA é diretamente dependente do grau de neutralização do polímero (α).

No mesmo trabalho, a titulação foi realizada utilizando o PAA com α entre 0 e 1. Sendo α igual a 0 equivalente ao polímero totalmente neutralizado, ou seja,

todos os grupos ácidos protonados. O entalpograma, indicou a ocorrência de interação entre polímero e surfactante para valores de α entre 0 e 0,2, através de um pico exotérmico referente a interação hidrofóbica entre o SDS e os meros neutralizados do polímero. Essa interação está relacionada a ligação das cadeias de hidrocarbonetos do SDS com os segmentos hidrofóbicos do PAA. A intensidade do pico é maior em $\alpha=0$ e diminui conforme se aumenta o valor α , até que desaparece totalmente quando α ultrapassa 0,2.⁴¹

Tam et al. utilizaram o Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS) como técnica complementar para caracterizar o tamanho dos agregados e observar se esses também dependiam de α . O tamanho do novelo diminui com gradual adição de surfactante, fato atribuído a interação entre as moléculas. Para o presente trabalho, o estudo é extremamente relevante já que ambos PAA e LS podem sofrer alterações com variações de pH.⁴¹

Um outro estudo publicado pelo grupo, observa através de ITC as diferentes interações entre polietilenoglicol (PEG) e o SDS e como o peso molecular do polímero pode afetá-las⁸. Para PEG com massa molar menor que 400 Da, nenhuma interação foi observada, sendo a curva da mistura do polímero com o surfactante praticamente equivalente à da diluição do surfactante em água. Com o aumento da massa molar do polímero de 900 a 1,45kDa foi observado um pico endotérmico, **Figura 14**, sendo ele atribuído à formação de micelas induzidas pela presença do polímero. A CAC é o valor no qual o pico endotérmico se inicia.

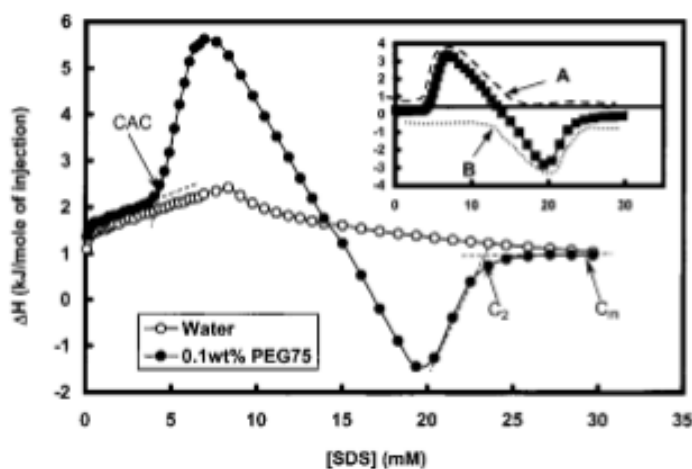


Figura 14: Curva de Titulação Calorimétrica Isotérmica de sistemas com e sem PEG em função da concentração de SDS. Adaptado com permissão de Tam et Al.⁴⁰. Copyright, 2001. American Chemical Society.

Dois picos exotérmicos foram observados para PEG com massa superior a 8 kDa, porém nenhuma técnica complementar foi realizada para investigar a quais fenômenos eles estão relacionados. Tam et al. atribuíram esse comportamento à provável reorganização dos agregados no sistema, porém outras técnicas deveriam ter sido empregadas para um melhor entendimento do fenômeno.

A calorimetria também foi muito utilizada pelo grupo do Professor Loh. Entre os trabalhos do grupo a investigação de surfactantes zwitteriônicos (sulfobetaínas) e polímeros pela técnica de ITC se destaca por ser o primeiro aplicado para surfactantes zwitteriônicos. Neste estudo, Loh e colaboradores ⁴² investigaram a influência da temperatura, cargas opostas, hidrofiliicidade e hidrofobicidade na interação entre as moléculas pela obtenção de parâmetros como entalpia, entropia e energia livre de Gibbs. Os diferentes polímeros escolhidos para o trabalho foram: os não iônicos polietilenoglicol PEG, e polipropilenoglicol - PPG, poli(ácido acrílico) – PAA- analisado em diferentes pHs; o catiônico cloreto de polidialildimetilamônio (PDADMAC) e aniônico poli(4-estireno sulfonato). (PSS). Nenhuma interação foi observada com o PEG e PDADMAC. Para o PEG, um sinal de interação ocorre acima da CMC do surfactante, por uma diferença no calor observado e foi atribuído à incorporação das micelas ao polímero. O entalpograma pertencente ao PAA (pH 3) foi um dos que apresentou uma grande diferença quando comparado ao surfactante puro. Loh et al.⁴² levantaram a hipótese que a diferença observada está relacionada à formação de ligações de hidrogênio dos grupos carboxílicos desprotonados do PAA com o grupo sulfonato (SO^{3-}) presente na cabeça do surfactante. A hipótese é validada quando se realiza o entalpograma da mistura em pH mais alto, no qual haverá a desprotonação dos grupos ácidos. Nesse caso nenhuma interação com o polímero foi observada e a CMC se manteve a mesma do surfactante. Além disso, uma interação também foi observada com o PSS. A ele foi atribuída a incorporação dos grupos estirenos do polímero no interior das micelas o que resultou em baixos valores de CAC que indicam uma interação favorável entre ambos.

O trabalho realça como o pH é um fator a ser considerado no estudo com o polímero PAA. Além disso, é interessante observar que a presença de grupos hidrofóbicos como os grupos aromáticos do PSS pode modificar a interação esperada para a mistura.

Uma outra técnica que auxilia no estudo de sistemas polímero-surfactante é o Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo (SAXS). O SAXS permite uma rica caracterização estrutural em escala nanométrica. Nos sistemas polímero-surfactante, o SAXS possibilita a caracterização da estrutura do agregado e do comportamento de fase da solução.

Através do modelo de separação de fase proposto por Picullel e colaboradores³⁵, no qual o sal complexo é utilizado como ponto de partida do estudo, o grupo do professor Loh publicou diversos trabalhos utilizando a técnica de SAXS com o objetivo de compreender o diagrama de fase desses sistemas.

Loh et al.⁴³ apresentaram um dos primeiros estudos por SAXS a caracterizar agregados estequiométricos do sal complexo (de um surfactante catiônico e de um copolímero aniônico com cadeias laterais de óxido de etileno) em solução diluídas livres dos contra íons. As análises de SAXS permitiram identificar que cada agregado formado é composto por algumas micelas de surfactante cercadas por cadeias poliméricas carregadas com as ramificações etoxiladas formando uma casca externa hidrofílica. Além disso, o trabalho indica que em altas concentrações o sistema se alinha em estruturas hexagonais.

Como pode-se observar diversos grupos de pesquisa estão voltados para o estudo das interações entre polímeros e surfactantes. Porém, pouco se encontra sobre a interação entre surfactantes derivados de aminoácidos e polímeros, principalmente estudos focados no LS. Estudos mais específicos como SAXS e ITC são ainda mais raros sendo uma área do conhecimento que necessita ser preenchida.

2.2. N-Lauril Sarcosinato de Sódio:

Surfactantes derivados de aminoácidos possuem inúmeras aplicações em diferentes áreas. Eles já são muito utilizados na indústria de alimentos e de cosméticos. Também possuem atividade biológica contra doenças causadas por vírus, bactérias e são utilizados até como carreadores de fármacos.^{44,45}

A primeira publicação que relata a síntese desses surfactantes data de 1909 quando Bondi et al.⁴⁶ reportaram a síntese do N-Lauril Glicinato. Apesar da grande

aplicação dessas moléculas devido suas propriedades de espumabilidade, detergência e molhabilidade, os estudos de suas propriedades físico-químicas eram escassos até 1950. Artigos aprofundados sobre as propriedades destas moléculas só começaram a ser reportados quando Naudet et al.⁴⁷ estimaram a atividade interfacial de sais de N-acil serinas e leucinas. Após esse estudo, diversos outros pesquisadores começam a voltar sua atenção para descrever as propriedades dessas moléculas.

Takehara et al.⁴⁸, além de reportarem as medidas de tensão superficial para o N-acil glutamato, também foram um dos primeiros grupos a indicar que a atividade superficial dessas moléculas depende diretamente da estrutura molecular dos aminoácidos, porém as medidas do trabalho não foram suficientemente precisas para correlacionar a variação da atividade superficial com a estrutura molecular já que o objetivo principal do seu estudo era a síntese dos compostos.

Para o surfactante N Lauril Sarcosinato os estudos são mais recentes ainda. Diversas patentes reportam o uso do surfactante como agente de limpeza a partir dos anos 1950⁴⁹⁻⁵¹, principalmente em pasta de dentes cujo objetivo principal era a redução da cárie^{49,52}.

Apesar de já ser utilizado em diversas formulações, principalmente na área de cosméticos, os estudos sobre os parâmetros físico-químicos e termodinâmicos do LS não são muito explorados na literatura. Os primeiros estudos focados neste surfactante surgiram em torno de 1997. Este fato provavelmente está correlacionado à criação do termo “Química Verde” em 1991, que tem por principal objetivo alinhar um crescimento sustentável ao desenvolvimento econômico. Destacam-se como características típicas de toda a classe de surfactantes derivados de aminoácidos: a baixa toxicidade, suavidade dermatológica, resistência à hidrólise, alta eficiência em água dura e, mais importante, rápida biodegradabilidade o que está diretamente alinhado com os princípios da Química Verde.¹² Em 1998, o surfactante já era utilizado em 198 formulações cosméticas.²⁴ Com a potencial aplicação dessa molécula e a crescente demanda do mercado, os estudos voltados para caracterizar as propriedades físico-químicas do surfactante se intensificaram.

Gad et al.⁵³ estudaram o efeito da hidrofobicidade na CMC do surfactante correlacionando-a com o aumento da cadeia carbônica e com a variação de

temperatura. Foi observado que um aumento da cadeia carbônica reduz a CMC do surfactante a uma determinada temperatura. Isso ocorre porque, com o aumento da cauda, aumentam-se as forças hidrofóbicas do meio. Logo, para reduzir essas forças, a formação da micela ocorre em concentrações menores. Além disso, o aumento de temperatura para um mesmo tamanho de cauda também reduz a CMC.

Ray et al.⁵⁴ obtiveram os valores de CMC para o surfactante através de diferentes técnicas como tensiometria, fluorimetria, condutivimetria e calorimetria. Além disso, Ray e colaboradores⁵⁴ também estudaram o efeito de diferentes contra-íons e do pH na micelização do surfactante. Para o efeito dos contra-íons pode-se criar uma série mostrando a tendência na formação de micela ($\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Cs}^+$), sendo o Li^+ aquele que mais favorece a micelização e o Cs^+ o que menos favorece. Isto ocorre principalmente pelo fato de que quanto menores os cátions, melhor será a estabilização da carga efetiva da micela, já que uma maior quantidade de cátions estará presente na camada dielétrica. Para o efeito de pH, o estudo não foi conclusivo, sendo necessária uma maior atenção para este fator em estudos futuros. O trabalho é importante para uma aplicação industrial já que é possível selecionar o melhor contra-íon com a demanda do produto.

Um outro estudo que descreve as propriedades físico-químicas do LS na presença de sais foi realizado por Ghosh et al.⁵⁵ Seu trabalho foi um dos primeiros a caracterizar as propriedades do surfactante na presença de sais de alta valência, e é um dos poucos que caracteriza a estrutura nanométrica da micela do surfactante através de uma técnica de Espalhamento a Baixos Ângulos, nesse caso, o espalhamento de nêutrons (SANS). Seus resultados indicam que o LS interage fortemente com cátions bivalentes. Na presença de 0,5 mM de Mg^{+2} a CMC obtida foi 5 vezes menor quando comparada à solução pura de surfactante. Ghosh et al.⁵⁵ ainda observaram que, com o aumento de concentração de sais, há um aumento no número de agregação do surfactante e no CPP, indicando um crescimento da micela. Esse crescimento foi confirmado pelos valores de diâmetro hidrodinâmico. A técnica de SANS identificou um formato equivalente a uma micela esférica e que com o aumento de concentração tende a um elipsoide prolato. Através desse estudo, pode-se observar que o surfactante é um bom candidato para cosméticos, mesmo em locais que apresentam problema de água dura.

Uma das mais importantes características do N-lauril Sarcosinato é a alta compatibilidade com outros surfactantes. É bem conhecido que em formulações os surfactantes são utilizados geralmente como misturas (tanto com outros surfactantes quanto com polímeros), principalmente pelo menor preço quando comparado ao emprego do surfactante puro ⁵⁶. Outra razão é que usualmente as misturas de surfactante apresentam propriedades sinérgicas de interesse ⁵⁷.

Popova et al.⁵⁷ descrevem em seu trabalho o estudo de misturas de LS com diferentes co-surfactantes (heptanoato de potássio, octanoato de potássio, decanoato de potássio) pelas técnicas de RMN de ¹H e ¹³C. Sabe-se pela estrutura molecular do surfactante que ele possui dois isômeros em torno da ligação amino, Popova et al. ⁵⁷ demonstraram através de suas análises que o isômero trans é mais estável nas micelas do que o isômero cis. (**Figura 15**)

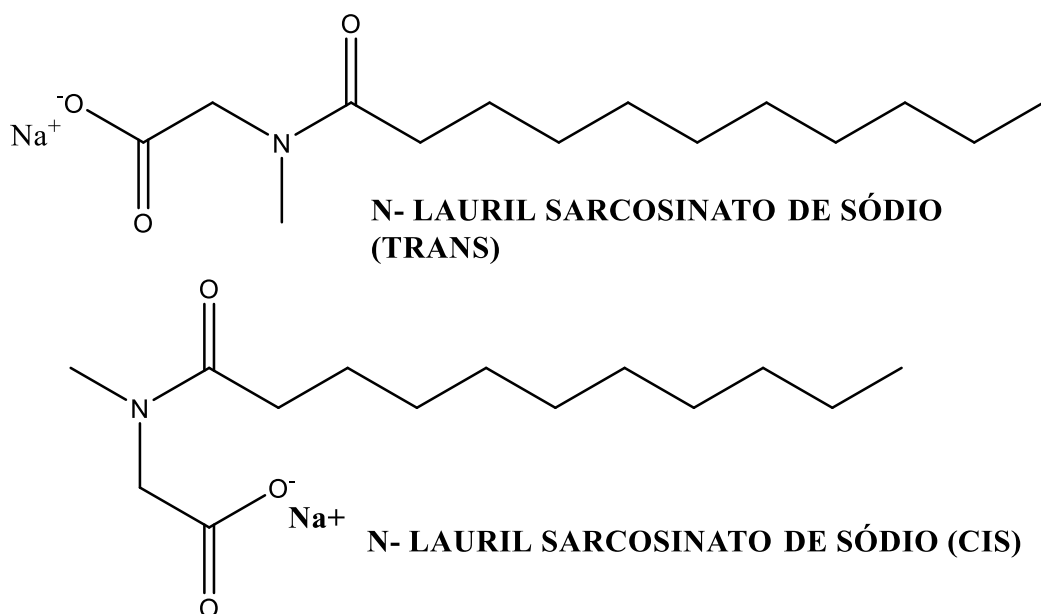


Figura 15: Configurações (cis ou trans) existentes para o N-Lauril Sarcosinato de Sódio.

O isômero trans possui uma seção transversal menor da cabeça polar, portanto consegue ser incorporado mais facilmente à micela por apresentar uma menor repulsão entre as cabeças. Além disso, para o isômero cis o grupo CH₃ ligado ao átomo de N está numa configuração que o aproxima da superfície da micela já no trans essa metila está no interior da micela, evitando seu contato com as moléculas de água da solução. No trabalho observou-se a formação de agregados similares a vesículas na presença de todos os co-surfactantes em altas concentrações. Em baixas concentrações foi possível identificar a existência de agregados de micelas

na presença dos co-surfactantes. A estrutura das micelas mistas e das vesículas não foram dependentes do tamanho da cadeia hidrofóbica dos co-surfactantes.

A formação de micelas gigantes foi descrita por Fang et al.⁵⁸ pela interação entre o LS e o surfactante zwitteriônico Cocoamidopropil betaína, CAPB (um outro surfactante muito utilizado em cosméticos). Em sua pesquisa, o grupo de Fang⁵⁸ foi o primeiro a reportar essa formação para surfactantes derivados de aminoácidos com surfactantes zwitteriônicos sem o uso de polímeros como estabilizantes. Pelo estudo observou-se que a viscosidade máxima se encontra próximo ao ponto isoelétrico da mistura CAPB/LS em uma razão 8:4 e em um pH de 5.1. O mais importante foi que o total de massa de surfactante e o pH da solução encontram-se dentro dos parâmetros estipulados para cosméticos, o que pode resultar em uma interessante aplicação prática. Apesar do estudo ser importante por descrever pela primeira vez a interação entre ambos os surfactantes, outras técnicas poderiam ter sido utilizadas para um melhor entendimento do fenômeno.

Nesse sentido, Wei et al.⁵⁹ recentemente publicaram um outro estudo no qual o efeito sinérgico entre ambos os surfactantes foi estudado mais profundamente principalmente pelas técnicas de tensiometria e espalhamento de luz dinâmico.

A mistura CAPB/LS apresentou valores de CMC inferiores e uma melhor atividade superficial do que os surfactantes puros, o que é de grande importância para aplicação em cosméticos. Através dos valores de CMC da mistura é possível obter os valores do parâmetro β , que estima a interação entre as cabeças dos diferentes surfactantes. Quanto menor o valor de β , maior será a atração entre as moléculas. Os valores negativos obtidos provam a presença de uma atração eletroestática. Através das análises de DLS foi possível também comprovar a formação das micelas gigantes. Entretanto, os resultados de DLS obtidos para uma solução de surfactante puro são diferentes daqueles obtidos por outros grupos. Diversos grupos reportaram valores de diâmetro hidrodinâmico das micelas em torno de 5 nm para o LS⁵⁵, enquanto Wei et al.⁵⁹ encontraram um valor com alta polidispersão que varia de 10 a 100 nm. Logo, a caracterização por DLS será um parâmetro a ser estudado no presente trabalho a fim de elucidar as diferenças observadas nas referências.

Ainda sobre a interação com outros surfactantes, Bagheri et al.⁶⁰ descrevem o comportamento da micelização do LS com o surfactante catiônico brometo de dodeciltrimetilamônio(DOTAB). O interessante do estudo é que geralmente a mistura de dois surfactantes de cargas opostas levam à complexação eletrostática que resulta em uma separação de fases, e, portanto, observa-se uma precipitação ou turbidez em concentrações muito baixas. Este fenômeno é similar ao caso de uma mistura polímero-polímero ou surfactante-polímero de cargas opostas, mas não é observado no trabalho. A mistura LS+DOTAB resulta em uma solução homogênea e estável. Em diferentes razões molares Bagheri et al.⁶⁰ mostrou que os valores de CMC são bem menores do que os modelos teóricos diziam e que a melhor formação de micela se dá em uma razão molar de 1:1 devido a melhor sinergia das moléculas.

Owoyomi et al.⁶¹ estudaram a influência de dois sais orgânicos, benzoato de sódio e salicilato de sódio, na condutivimetria do LS. Apesar dos sais utilizados não serem considerados co-surfactantes, o estudo é interessante porque ambos são utilizados em cosméticos e entender como o surfactante interage com eles é importante para explorar mais ainda essa aplicação. No artigo, observa-se que o surfactante consegue interagir sinergicamente com ambos os sais. Eles ainda favorecem a micelização do surfactante diminuindo a CMC. Para aplicações em shampoo ou sabonetes líquidos, por exemplo, é interessante que a CMC do surfactante seja menor já que as moléculas de surfactante livre em solução geralmente estão correlacionadas a uma maior irritabilidade. Para o estudo seria interessante uma caracterização estrutural da micela formada, já que sais orgânicos podem modificar bastante o CPP do surfactante causando grandes diferenças no seu formato. Rahem et al.⁶² mostram em sua revisão diversos estudos onde sais orgânicos geram grandes mudanças nas propriedades do surfactante formando soluções mais viscosas e que em alguns casos chegam a apresentar comportamento viscoelástico.

A literatura revela que ainda faltam diversos estudos que auxiliem a compreender melhor o comportamento de fases do LS em solução. Apesar do fenômeno de micelização estar bem caracterizado, puro ou na presença de sais, pouco se encontrou sobre o que ocorria com o formato da micela e as propriedades da solução nessas condições. O emprego de técnicas como Espalhamento de Raios

X a Baixos Ângulos (SAXS), Estático (SLS) ou dinâmico (DLS) poderiam ter sido utilizados para auxiliar nessa caracterização estrutural.

Na literatura também há escassez de trabalhos que envolvam a interação do N-Lauril Sarcosinato de sódio com polímeros. Hargraves et al.⁶³ estudaram a dependência da variação de entalpia com a temperatura para misturas de diferentes surfactantes, dentre eles o LS, com o polímero neutro polivinilpirrolidona, PVP. Os estudos calorimétricos não evidenciaram a presença de interações entre PVP e LS, já que a capacidade calorífica em água e em diferentes concentrações de PVP foram iguais.

A interação do LS com dois polímeros catiônicos, JR400 e LM200 (derivados da hidroxietilcelulose) é descrita por Moulik et al.²⁹ na ausência e presença de NaCl. A diferença entre os polímeros é a presença de uma cadeia alquílica no LM200, tornando-o mais hidrofóbico. O estudo observou a formação de micelas induzidas pela presença dos polímeros em baixas concentrações de surfactante, o que caracteriza a CAC. Notou-se que apesar da interação entre as moléculas serem de natureza eletrostática, a hidrofobicidade do polímero também desempenha um importante papel, já que a CAC é ainda menor na presença de LM200 do que em JR400. Na presença de sal, o valor da CAC é ainda mais baixo com ambos os polímeros, o que foi explicado pelo efeito do sal na camada dielétrica do surfactante. O estudo ainda identifica que o LS pode influenciar o pH da solução através de um equilíbrio ácido-base, podendo afetar os parâmetros de interação.

Como existem poucos estudos sobre o tema, as possibilidades de trabalho são inúmeras e fica clara a necessidade de um estudo sistemático para elucidar os efeitos da natureza química de diferentes classes de polímeros sobre a autoassociação do LS. Técnicas de caracterização como SAXS, DLS, e Microscopia podem ser empregadas para entender a forma do agregado originado. Parâmetros termodinâmicos podem ser quantificados através das técnicas de calorimetria e as concentrações de agregação (CAC e CMC) podem ser determinadas por diversas técnicas (condutivimetria, fluorescência, tensiometria e etc). Os trabalhos podem ser mais amplos ainda considerando os inúmeros tipos de polímeros disponíveis para estudo.

No presente trabalho decidiu-se estudar a influência de quatros polímeros (**Figura 1**) na autoassociação do LS. Os polímeros foram escolhidos com a finalidade de observar como a estrutura química interfere nos tipos de interações. Neste trabalho foram utilizadas as técnicas de espalhamento como SAXS e DLS para auxiliar a compreender o formato dos agregados obtidos e técnicas como tensiometria, condutivimetria, calorimetria para investigar como os polímeros influenciam nas concentrações de agregação e para obter os parâmetros termodinâmicos.

3. Objetivo

Este trabalho tem como objetivo principal entender como diferentes tipos de polímeros influenciam a autoassociação do surfactante N – Lauril Sarcosinato de Sódio em água. Para isso, também se busca avaliar as interações entre tais substâncias em solução através de parâmetros termodinâmicos, além de caracterizar a estrutura de autoassociação resultante. Como objetivo específico, o trabalho também visa aprofundar o estudo da micelização do N – Lauril Sarcosinato de Sódio em água pura, além de caracterizar seu comportamento em uma ampla faixa de concentrações.

4. Parte Experimental

4.1. Reagentes:

- N-Lauril Sarcosinato de Sódio (Sigma-Aldrich);
- Água Ultrapura (Milli-Q);
- Polietilenoglicol 400kDa (PEG) (Sigma-Aldrich);
- Poli(ácido acrílico) 400kDa (PAA) (Sigma-Aldrich);
- Poli (4-estireno sulfonato) de sódio 70kDa (PSS) (Sigma-Aldrich);

- Cloreto de polidialildimetilamônio 20% em água, 100-200 kDa (PDADMAC) (Sigma Aldrich).

4.2. Método de Preparo:

Neste trabalho foram preparadas amostras contendo diferentes concentrações de uma mistura de LS com polímeros variados. As concentrações foram calculadas de forma a garantir a estequiometria entre uma molécula de surfactante com um mero do polímero.

Para o preparo das amostras, pesou-se os respectivos valores de massa do surfactante e dos polímeros. Posteriormente, os sólidos foram transferidos para um tubo falcon e adicionou-se água Milli-Q. A mistura foi agitada com o auxílio de um agitador de tubo falcon (tipo vórtex) até que os sólidos estivessem totalmente dissolvidos.

As amostras de SAXS foram preparadas pesando a quantidade em gramas do surfactante desejada para as seguintes percentagens em massa: 2, 4, 6, 8, 15,25, 50 e 65%. (os valores em concentração molar encontram-se descritos no **Apêndice A**). Após a pesagem a massa desejada foi transferida para um tubo falcon e solubilizada em água Milli-Q com o auxílio de um agitador. Nas amostras em menor pH adicionou-se ácido clorídrico concentrado até que o pH da solução estivesse em 3. O ácido clorídrico concentrado foi utilizado fazendo com que uma pouca quantidade fosse adicionada, desta forma não há uma variação significativa na concentração das amostras.

Para as misturas de surfactante com os polímeros o preparo foi similar, porém utilizou-se a proporção de 1 mol de surfactante para 1 mol de polímero. As concentrações, em massa, do surfactante utilizadas foram de 2, 4, 6 e 8%. Nelas primeiro solubilizou-se os polímeros e posteriormente adicionou-se o surfactante que foram misturados com o auxílio de um agitador. Apenas para o preparo das misturas de PDADMAC e LS que há uma diferença, para essas amostras utilizou-se concentrações de surfactante de 1, 2, 3 e 4%. O surfactante foi solubilizado em

água e a essa solução adicionado o volume necessário de polímero para a proporção e concentração utilizada.

4.3 Técnicas de Caracterização:

4.3.1. Condutivimetria:

As medidas de condutividade foram realizadas utilizando um Condutímetro Analyser 650 mA, à 298 K. Para a amostra de surfactante puro uma solução 0,1 mol L⁻¹ de LS foi preparada e, com o auxílio de uma bureta, foi titulada em um Becker contendo 100 mL de água Milli-Q, em intervalos de volume equivalentes a 0,5 mL até um total de 40 mL. A cada adição aguardava-se a estabilização do valor da medida no equipamento para ele ser anotado. Os experimentos foram feitos em triplicata.

Na leitura das amostras contendo polímero e surfactante adotou-se a concentração de polímero constante durante a medida para que a variação de condutividade observada esteja relacionada apenas com a variação da concentração de surfactante. Para isso, preparou-se uma solução contendo 0,1 mol L⁻¹ do LS e 0,1 mol L⁻¹ do respectivo polímero, e esta solução foi utilizada como titulante. Para o titulado foi preparado uma amostra contendo a mesma concentração de polímero, assim a concentração deste permanece constante durante toda a medida. O experimento foi realizado de maneira similar ao do surfactante puro, com adições de 0,5 mL e em triplicata.

Com os dados de condutivimetria espera-se obter os valores de CAC e CMC para as amostras.

4.3.2. Tensiometria:

As análises de tensiometria foram realizadas utilizando um tensiômetro Kruss K6, através do método do anel de Du Nouy. As medidas foram realizadas à 298 K, em diferentes concentrações para polímeros e surfactante que variou de 10^{-5} a 10^{-2} mol L⁻¹. Todas as medidas foram realizadas em triplicata, de modo que os valores apresentados são as médias dos resultados observados e os desvios padrões são as barras de erro. A partir das análises de tensiometria foi possível obter a CMC do surfactante puro, a CAC do surfactante na presença do polímero e, na ausência da CAC inferir se havia ou não interação do polímero com o surfactante.

4.3.3. Titulação Calorimétrica Isotérmica (ITC):

As análises de ITC foram realizadas utilizando um microcalorímetro VP-ITC MicroCal Inc. (Northampton, MA, U.S.A). Todas as medidas foram feitas em duplicata, para garantir a reprodutibilidade do experimento, em uma temperatura de 298 K, com um volume de cela equivalente a 1,436 mL e volume da seringa de 280 uL (o volume das injeções variou de acordo com cada sistema estudado)

A concentração da solução de surfactante utilizada foi em torno de 20 vezes acima do valor da CMC descrita na literatura. Portanto, a maior parte do surfactante encontra-se na forma de micela. Para os polímeros, fixou-se uma concentração de 0.06% p/p. Este valor foi escolhido porque observou-se pela literatura que o aumento de concentração do polímero não causa grandes alterações nos valores de CAC.⁶⁴

A primeira injeção, para todos os sistemas, foi de 1 uL. Alguns estudos sugerem que para a primeira injeção há um erro volumétrico causado pelo êmbolo da seringa. Por essa razão, a primeira injeção usualmente possui um volume menor e o seu valor é descartado.⁶⁵

O intervalo de tempo entre cada adição varia de acordo com cada sistema. O tempo de injeção deve ser suficiente para o que o sinal do pico retorne para a linha

base, evitando que um pico influencie na integração de um sinal referente a uma outra injeção o que poderia acarretar erros na medida. Para o surfactante puro o tempo de injeção utilizado foi de 400 s.

A obtenção da CMC do surfactante foi realizada titulando-se a solução concentrada do surfactante em água. Para esta medida utilizou-se um total de 24 injeções, a primeira como já de dito de 1 uL, e as outras de 10 uL.

O estudo das interações dos polímeros com o surfactante foi realizado titulando-se a solução concentrada do surfactante em uma solução aquosa de polímero. Para os demais sistemas os parâmetros utilizados encontram-se descritos na **Tabela 1**.

Tabela 1: Parâmetros utilizados para cada sistema na Técnica de Calorimetria.

| | PEG + LS | PAA + LS | PSS + LS | PDADMAC+LS |
|-----------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------------|
| Concentração LS (mM) | 292 | 148 | 292 | 148 |
| Concentração Polímero (mM) | 9,69 | 8,93 | 2,91 | 3,89 |
| Volume Injeções (uL) | 8 | 3 | 5 | 3 |
| Intervalo de Injeção (s) | 400 | 600 | 400 | 600 |

4.3.4. Espalhamento de Luz Dinâmico:

As medidas de DLS foram realizadas no equipamento Horiba (Nanopartica SZ-100). O laser foi de 10 mW com feixe incidente e comprimento de onda de 532 nm. Todas as medidas foram feitas em triplicata a 298 K, a um ângulo θ de 90 °, o tempo de duração de cada medida variou de acordo com cada sistema. Para as medidas utilizou-se uma cubeta de poliestireno de quatro faces polidas e caminho óptico igual a 1,00 cm. Para o preparo das amostras, cada cubeta foi lavada diversas

vezes com água Milli-Q e mantida fechada todo o tempo com papel alumínio, a fim de evitar o contato com partículas de poeira que poderiam contaminar a amostra.

4.3.5. Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos (SAXS):

As medidas de SAXS foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), linha SAXS1. A temperatura do experimento foi controlada à 298 K, e as amostras inseridas em um porta-amostras com janela de mica. Todos os dados foram realizados com um feixe incidente de $\lambda = 1,489$ Å, com tempo de exposição de 60 s. As imagens obtidas foram integradas com o software Fit2D, onde o branco é subtraído e, por fim, os dados obtidos tratados com os softwares Sasfit e Sasview.

5. Teorias Experimentais

5.1. Titulação Condutivimétrica:

A técnica de Titulação Condutivimétrica é baseada na medida da mobilidade de espécies iônicas em uma solução. Logo, a condutividade é proporcional à quantidade de íons presentes. Na **Figura 16** estão identificados os principais elementos envolvidos na técnica. O condutivímetro é composto basicamente de duas placas, ligadas a um gerador de tensão alternada, que são imersas na solução. A partir da medida de tensão U e corrente elétrica i , é possível determinar a resistência elétrica R , e indiretamente, a condutividade elétrica k . As Equações de **5 a 8** descrevem matematicamente como obter a condutividade a partir das medidas de tensão U .

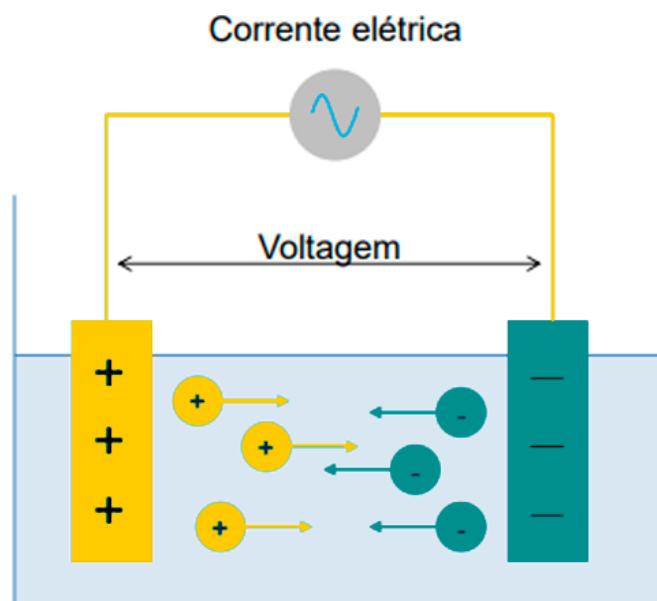


Figura 16: Esquema de um condutivímetro.

Através da Primeira Lei de Ohm define-se a resistência elétrica da solução, R .

$$R = \frac{U}{i} \quad \text{Eq. 5}$$

Também pode-se definir a condutância elétrica, K , como o inverso da resistência elétrica,

$$K = \frac{1}{R} \quad \text{Eq. 6}$$

Além disso, pelos parâmetros geométricos da **Figura 16**, a constante de célula, g , pode ser definida.

$$g = \frac{di}{A} \quad \text{Eq.7}$$

Sendo di equivalente a distância de separação entre as placas e A a área delas. Desse modo, a condutividade elétrica específica, k , é estabelecida pela **Eq 8.**:

$$k = K \cdot g \quad \text{Eq.8}$$

Pelo sistema internacional de medidas a unidade estabelecida para a condutividade elétrica específica é o siemens, $S = \Omega^{-1}$. Geralmente as soluções de surfactantes apresentam condutividade baixa e, por essa razão, a unidade principal utilizada nesse trabalho foi o milisiemens ($us.cm^{-1}$).

As medidas de condutivimetria também são importantes para a determinação do grau de ionização micelar, α . (Eq 9) Essa grandeza no trabalho será utilizada para o cálculo dos parâmetros termodinâmicos envolvidos na micelização, **Seção 5.3**. O valor de α é dado por:

$$\alpha = \frac{a_2}{a_1} \quad \text{Eq. 9}$$

No qual:

a_2 = coeficiente angular da reta após a CMC;

a_1 = coeficiente angular da reta anterior a CMC.

5.2. Tensiometria:

Para as medidas de Tensiometria utilizou-se o método do anel, ou Método de Du Nouy. Ele se baseia na suspensão de um anel metálico, preferencialmente de platina por ser mais inerte quimicamente, em uma balança de precisão. O anel é ajustado até que entre em contato com a solução analisada. Em seguida, ele é emergido lentamente até o momento que a tensão superficial é rompida. A variação de força exercida pela solução no anel é medida. (Figura 17)

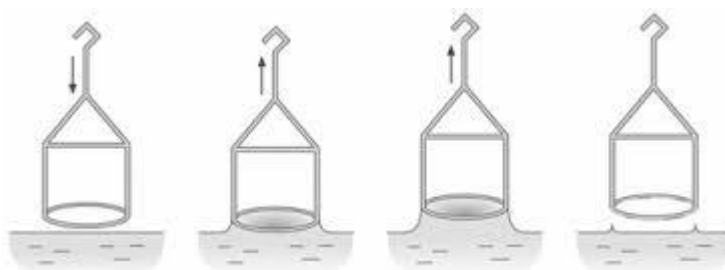


Figura 17: Representação da medida de tensão superficial pelo Método do Anel de Du Nouy.

A determinação da tensão superficial pela força é dada por:

$$\gamma = \frac{mg}{4\pi R} f\left(\frac{R^3}{V}; \frac{R}{r}\right) \quad \text{Eq. 10}$$

Onde:

f fator de correção morfológico, função da razão: R^3/V e de R/r ;

m massa do líquido deslocado (kg);

g aceleração gravitacional (m/s^2);

r raio do arame (m);

R raio médio do anel (m);

V volume do líquido deslocado (m^3);

O fator de correção pode ser estimado pela Equação Implícita de Zuidema-Waters:

$$\left[f\left(\frac{R^3}{V}; \frac{R}{r}\right) - a \right]^2 = \frac{4b}{\pi^2} \cdot \frac{1}{R^2} \cdot \frac{mg}{4\pi R(\rho_1 - \rho_2)} + \left(0,04534 - 1,679 \cdot \frac{r}{R} \right) \quad \text{Eq. 11}$$

Onde os coeficientes multiplicativos são $a = 0,7250$ e $b = 0,09075 \text{ s}^2/\text{m}$

Após o rompimento do filme o valor de tensão superficial é equivalente à variação de força medida.

5.3. Titulação Calorimétrica Isotérmica:

A técnica de Titulação Calorimétrica Isotérmica consiste na adição de pequenos volumes de uma solução, por meio de uma seringa, em uma cela de reação, à temperatura constante. Como o volume da cela, da seringa e das adições são conhecidos, a concentração do seu objeto de estudo é conhecida em qualquer ponto da titulação. Um calorímetro possui uma alta sensibilidade para pequenas variações de temperatura, logo, pequenas mudanças no sistema são medidas com uma boa precisão.

A técnica, portanto, é uma ótima solução para compreender a termodinâmica que governa um determinado processo. E, por isso, é muito utilizada para elucidar os fenômenos que ocorrem nas misturas de polímero-surfactante, permitindo compreender as interações que dominam este tipo de sistema. Em um experimento de ITC é possível se obter parâmetros como: entalpia de micelização ($\Delta_{\text{mic}}H$), e através dela, a CMC, CAC, energia livre de Gibbs de micelização ($\Delta_{\text{mic}}G$) e entropia de micelização ($\Delta_{\text{mic}}S$). Além disso, através da técnica é possível determinar se ocorre ou não interações entre polímeros e surfactantes.

Neste trabalho foi utilizado um calorímetro de compensação. Este equipamento consiste em duas celas, uma de reação e outra de referência. A cela de reação é a cela na qual são feitas as injeções e onde a amostra estará presente. A cela de referência contém apenas água e permanece inativa durante a medida. As duas celas possuem a mesma capacidade calorífica e o mesmo volume.

O equipamento acompanha a temperatura de ambas as celas durante a medida, medindo a diferença de potência entre elas. Logo, a informação sobre o calor gerado resulta da medida de fluxo de calor necessário para manter o equilíbrio térmico entre elas. Quando não há nenhum processo, não há diferença e, assim é obtida a linha base. Quando algum processo que resulte em liberação de calor ocorre na cela de reação, a linha base se deslocará para valores negativos, caracterizando um processo exotérmico. Já quando existe um processo que absorva calor, a linha base se deslocará para valores positivos, sendo este um processo endotérmico.

O valor do sinal obtido é diretamente proporcional à quantidade de mols presentes na seringa. Logo quanto maior a concentração, maior será o sinal observado. Na **Figura 18** encontra-se exemplificado um típico gráfico obtido do calorímetro. Nele observa-se as injeções comumente exotérmicas e endotérmicas. A integração do valor do sinal até a linha base fornece a energia trocada durante o processo.

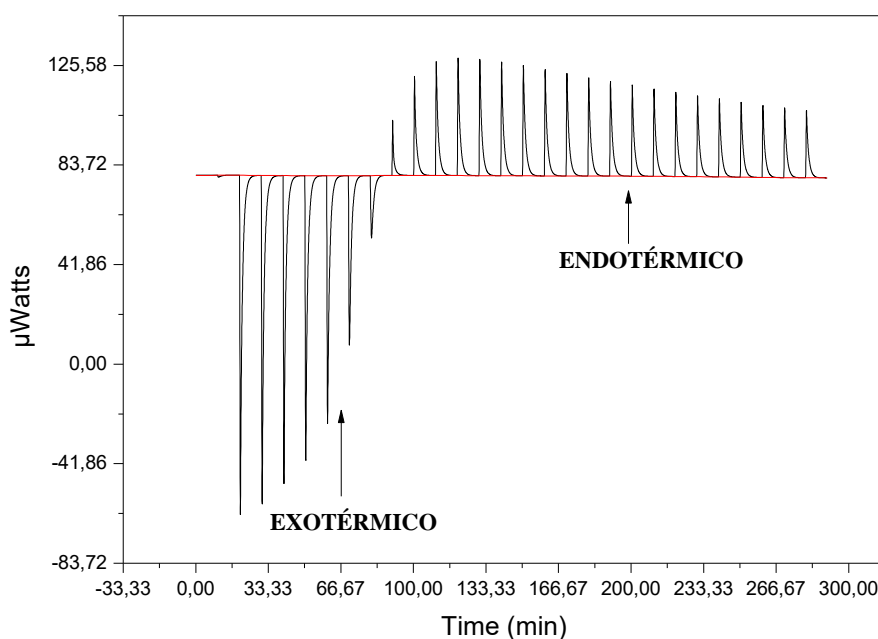


Figura 18: Fluxograma mostrando os picos gerados durante uma titulação calorimétrica (calor x tempo).

Esse valor de energia é normalizado em relação ao número de mols injetados de titulante e o gráfico obtido é denominado entalpograma, já que os valores trocados vão se corresponder a entalpia. **(Figura 19)**. Cada ponto observado no entalpograma se relaciona a um pico do fluxograma.

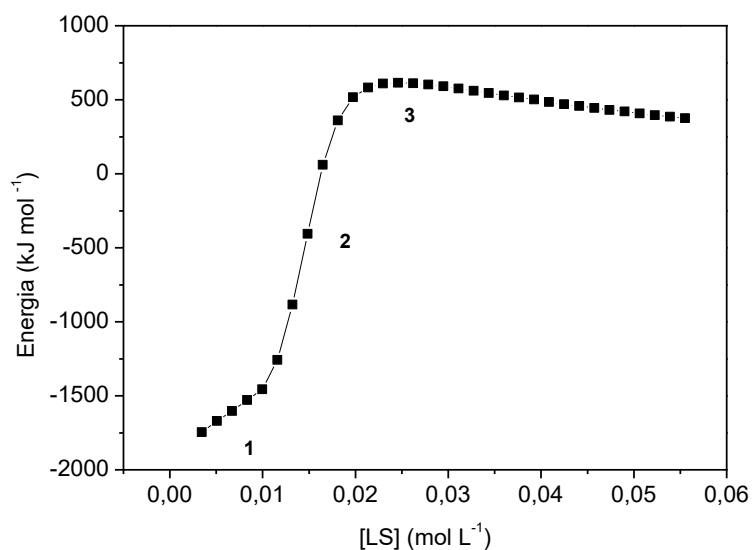


Figura 19: Entalpograma típico de uma titulação para um surfactante.

Para uma curva típica de surfactante pode-se observar três regiões distintas, numeradas na **Figura 20**. As **Equações 12 a 16** descrevem matematicamente como é obtido os valores de $\Delta_{mic}H$ a partir da interpretação de um entalpograma.

A **região pré-micelar** é correspondente a **região 1**, na qual ainda não existe micelas apenas as moléculas de surfactantes livres. Nesta região para cada injeção ocorre a diluição das micelas gerando os surfactantes livres em solução e, por isso é chamada de demicelização. Consequentemente, a variação de entalpia, ΔH_1 , características dessa região será a soma da variação de entalpia da demicelização, $\Delta_{demic}H$, com a variação da entalpia da diluição das moléculas, $\Delta_{dil}H$.

$$\Delta H_1^\theta = \Delta_{demic}H^\theta + \Delta_{dil}H^\theta \quad \text{Eq. 12}$$

Já na **região micelar, região 2**, é atingida a concentração necessária de surfactante para a formação de micelas. Assim, a variação de entalpia na **região 2**, ΔH_2 estará relacionada a soma de parte da diluição da solução concentrada que é injetada, $\Delta_{dil}H_2$, e a parte da formação de micelas, $\Delta_{mic}H$. Sendo a entalpia de micelização o inverso da entalpia de demicelização, $\Delta_{demic}H = -\Delta_{mic}H$, já que a energia necessária para desfazer as micelas é o inverso da energia necessária para formar as micelas.

$$\Delta H_2^\theta = -\Delta_{mic}H^\theta + \Delta_{dil}H_2^\theta \quad \text{Eq. 13}$$

Na **região pós-micelar, região 3**, a concentração do surfactante estará muito acima da CMC, de maneira que as injeções só estarão relacionadas a entalpia de diluição de micelas da seringa, $\Delta_{dil}H_3$.

$$\Delta H_3^\theta = \Delta_{dil}H_3^\theta \quad \text{Eq. 14}$$

Subtraindo-se a **Eq 13** da **Eq14** tem-se:

$$\Delta H_3^\theta - \Delta H_1^\theta = \Delta_{dil}H_{final}^\theta - \Delta_{dil}H_{inicial}^\theta \quad \text{Eq. 15}$$

A diferença entre ΔH_3 e ΔH_1 corresponde à variação de entalpia observada $\Delta_{obs}H$ entre a micela e os surfactantes livres. Assim, depois de inúmeras transformações matemáticas tem-se:

$$\Delta_{obs}H^\theta = \Delta_{mic}H^\theta \quad \text{Eq. 16}$$

Portanto, é possível de se obter graficamente a variação da entalpia de micelização. Para se obter a CMC do surfactante geralmente o método mais utilizado é através da primeira derivada da curva do entalpograma versus a concentração de surfactante, ou seja, o ponto de inflexão no entalpograma. Na **Figura 20**, está descrito graficamente o método de obtenção da CMC e da variação da entalpia de micelização.

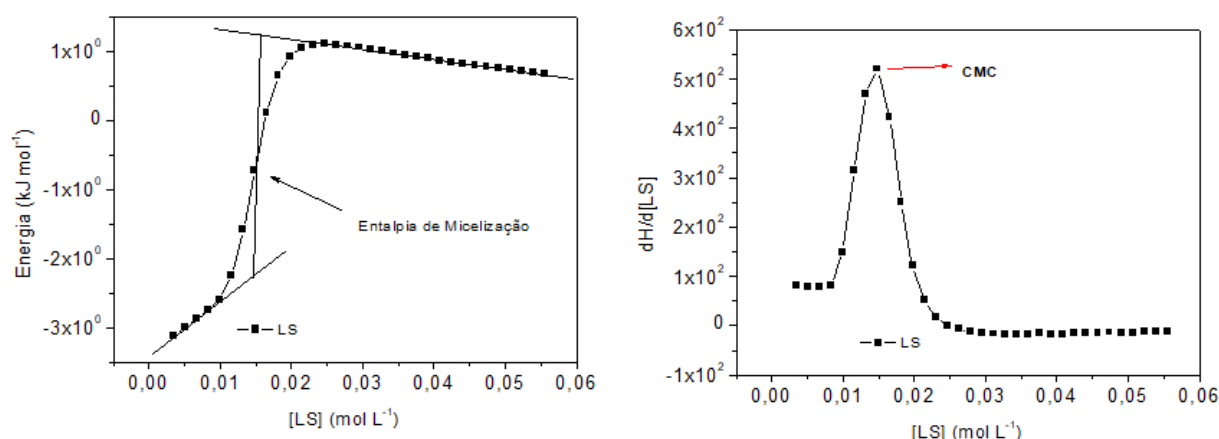


Figura 20: Entalpograma obtido após tratamento dos dados de uma titulação calorimétrica e Método da derivada para obtenção da CMC do surfactante.

Na **Figura 20** a entalpia de micelização é obtida diminuindo os valores de entalpia em 1 e em 2. Além disso, a CMC é equivalente ao ponto máximo do gráfico.

Pela $\Delta_{mic}H^\theta$ e CMC pode-se obter outros parâmetros termodinâmicos como $\Delta_{mic}G^\theta$ e $\Delta_{mic}S^\theta$ (**Equações 17 e 18**). Para isso basta aplicar as seguintes fórmulas:

$$\Delta_{mic}G^\theta = (2 - \alpha)RT\ln CMC \quad \text{Eq. 17}$$

$$\Delta_{mic}S^\theta = \frac{(\Delta_{mic}H - \Delta_{mic}G)}{T} \quad \text{Eq. 18}$$

5.4) Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS):

A técnica de DLS é largamente utilizada para a obtenção das dimensões de partículas em suspensão. Quando uma fonte de luz, é incidida sobre uma partícula ela irá interagir com a sua nuvem eletrônica levando ao espalhamento de luz em todas as direções.

O DLS consiste no estudo das flutuações de intensidade da luz espalhada em função de um determinado ângulo. O estudo dessas flutuações permite entender o movimento da partícula suspensa, ou seja, a hidrodinâmica da partícula estudada.

Como a técnica fornece informações sobre a dinâmica do material no solvente estudado é importante garantir que o movimento da partícula no meio seja descrito apenas pelo movimento Browniano, aleatório. Considerando que as partículas estejam em movimento Browniano pode-se utilizar a **Equação 19** para o cálculo do coeficiente de difusão.

$$D = \frac{K_b T}{6\pi\eta R_h} \quad \text{Eq. 19}$$

Sendo:

D coeficiente de difusão;

K_b Constante de Boltzman;

T Temperatura;

η Viscosidade do meio;

R_h Raio Hidrodinâmico;

Pela **Equação 19** observa-se que quanto menor o raio hidrodinâmico da partícula, maior será o seu coeficiente de difusão. Além disso, quanto menor a viscosidade maior será o coeficiente de difusão. Logo, partículas menores se difundem mais rápido, enquanto que partículas maiores se difundem mais devagar.

Na **Figura 21** é possível observar o padrão de flutuações da intensidade de luz espalhada em instante de tempo, para partículas grande e pequenas.

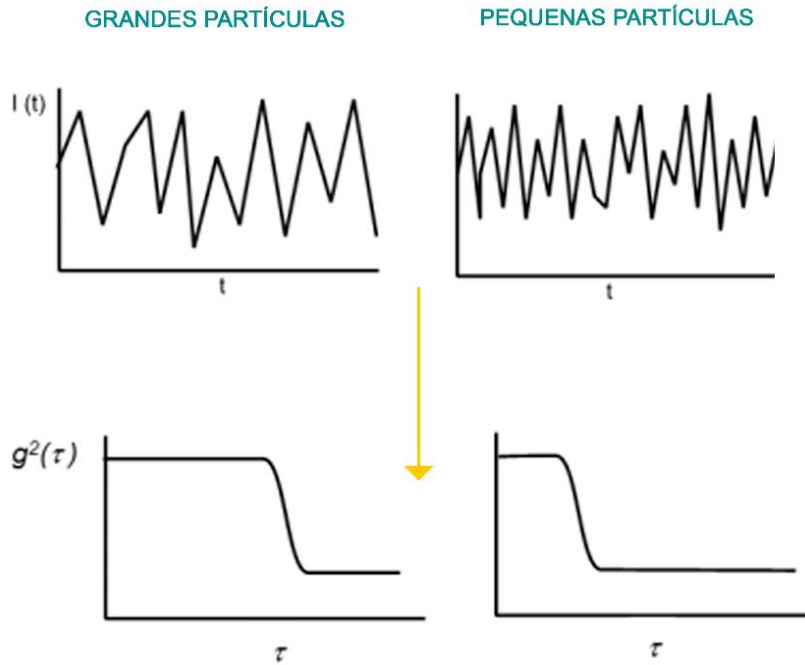


Figura 21: Esquema de Flutuações de intensidade e curva da correlação versus tempo de decaimento.

Através de um correlator, que mede o grau de semelhança entre dois sinais, uma função de autocorrelação da intensidade de luz espalhada, $G^{(2)}(\tau)$, é calculada.

$$G^{(2)}(\tau) = \langle I(t)I(t + \tau) \rangle_t = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_j^N I_j I_{j+n} \quad \text{Eq. 20}$$

A **Equação 20** expressa a maneira pela qual a função de correlação é calculada na prática, tomando-se medidas da intensidade em intervalos discretos de tempo.

A partir das medidas de $G^{(2)}(\tau)$, para sistemas diluídos, é possível calcular a função de autocorrelação temporal do campo elétrico, $g^{(1)}(\tau)$,

$$\frac{G^{(2)}(\tau)}{\langle I \rangle^2} = g^{(2)}(\tau) = 1 + \beta |g^{(1)}(\tau)|^2 \quad \text{Eq. 21}$$

Onde β refere-se a parâmetros experimentais e

$$g^{(1)}(\tau) = \frac{\langle \bar{E}(\tau) \cdot \bar{E}(t + \tau) \rangle_t}{\langle I \rangle} \quad \text{Eq. 22}$$

Onde $\langle I \rangle$ é a intensidade média de luz espalhada.

Em sistemas monodispersos, e diluídos, é possível através de diversos cálculos mostrar que $g^{(1)}(\tau)$ decai exponencialmente com (τ) , sendo este um ótimo ajuste para a **Equação 22**. Porém, em geral os sistemas de estudo não são monodispersos, e a solução contém partículas de diferentes tamanhos o que torna necessário o desenvolvimento de novos métodos que tornem o ajuste mais correto. Para esses casos pode ser utilizada diversas Transformadas Inversas de Laplace que fornecem uma função da distribuição de todas as populações nos tempos de decaimento satisfatória. No trabalho os dois tratamentos foram utilizados para a determinação dos tamanhos hidrodinâmicos das amostras.

5.5. Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos (SAXS)

A técnica de SAXS permite à caracterização de parâmetros estruturais como formato, tamanho, distribuição, raio de giro.

A ideia básica de SAXS consiste na incidência de Raios X sobre uma amostra. A partir dessa interação, os elétrons do material da amostra oscilam gerando um espalhamento da radiação. Um detector é utilizado para registrar o espalhamento. A informação gerada é tratada e obtêm-se uma curva de intensidade espalhada $I(q)$ versus vetor de espalhamento (q) que fornecerá os parâmetros estruturais do sistema estudado.

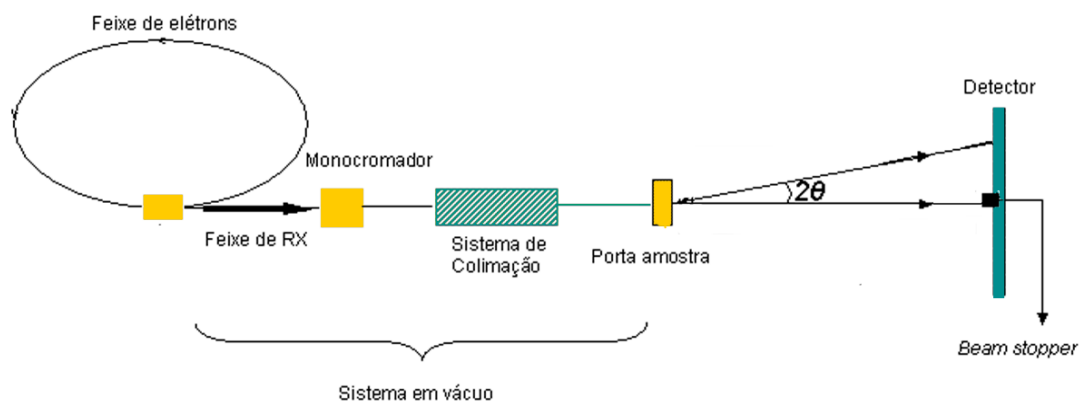


Figura 22: Representação de uma Linha de SAXS cujo feixe é obtido através de uma Fonte Síncrotron.

Na **Figura 22** é mostrado um esquema simplificado de um equipamento de SAXS. Para esse estudo o feixe de Raios X utilizado foi obtido através do acelerador situado no LNLS. Um feixe obtido por fonte síncrotron é mais potente do que o de uma fonte convencional de raios X, o que reduz significativamente o tempo de aquisição além de aumentar a resolução dos dados. É importante ressaltar que vácuo é empregado em todos os componentes do equipamento (exceto a parte interna do porta-amostra) evitando que o feixe perca intensidade.

Após a geração do feixe de radiação ele passará por um monocromador, que selecionará o comprimento de onda empregado. Posteriormente, um colimador irá direcionar e limitar o tamanho do feixe (diâmetro ~ 1mm).

O feixe então é incidido sobre o porta-amostras, espalhado segundo um ângulo 2θ e coletado pelo detector. Um beam-stopper é utilizado para evitar que o feixe incidido que atravessa a amostra chegue ao detector, quanto menor o tamanho do feixe menor será o beam-stopper e, como será visto mais adiante, maior poderá ser o tamanho da amostra a ser analisada.

O feixe detectado gera uma imagem 2D, **Figura 23**, que é integrada azimutalmente. A integração resulta em uma curva da intensidade de espalhamento $I(q)$ em função do vetor de espalhamento (q), curva essa que será tratada em diferentes softwares e que carrega as informações estruturais da amostra.

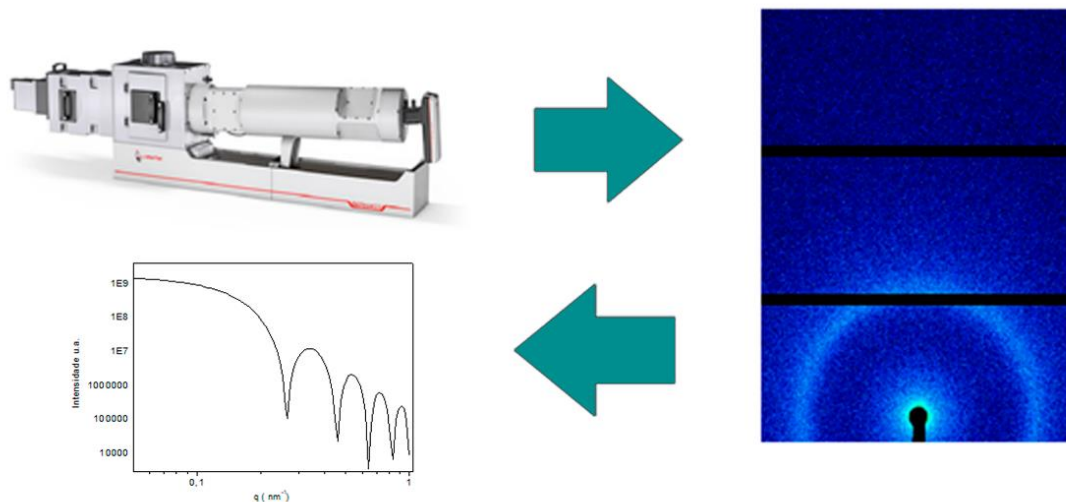


Figura 23: Processo de obtenção de uma curva de SAXS.

O vetor de espalhamento, q , é uma função do ângulo de espalhamento, θ , e do comprimento de onda da radiação de incidência, λ .

$$q = \frac{4\pi \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}{\lambda} \quad \text{Eq. 23}$$

Além disso, a intensidade de espalhamento $I(q)$ pode ser considerada como o produto entre o fator de forma, $P(q)$, relacionado às propriedades individuais das partículas, e o fator estrutura, $S(q)$, relacionado à interação e disposição das partículas, e o número de partículas, N .

$$I(q) = N \cdot P(q) \cdot S(q) \quad \text{Eq. 24}$$

Usualmente considera-se um sistema suficientemente diluído no qual não há correlação entre as partículas e o fator estrutura seja equivalente a 1. Desta forma, a intensidade de espalhamento vai ser diretamente proporcional a $P(q)$.

Comumente pode-se definir três regiões em uma curva de SAXS. (**Figura 24**).

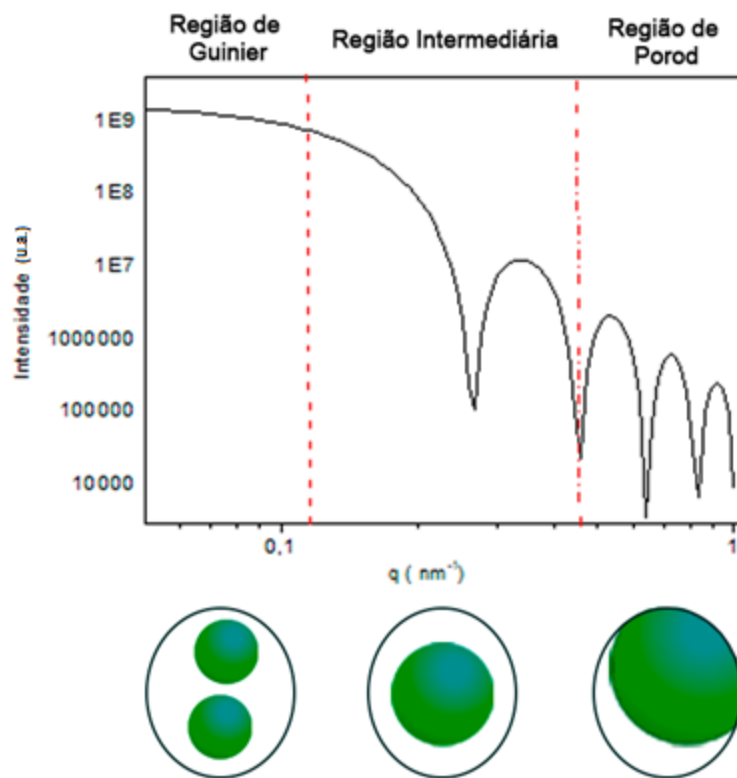


Figura 24: Regiões Observadas em uma típica curva de SAXS.

Quanto menor o vetor de espalhamento, q , maior será a dimensão da partícula que será observada. A primeira região, de Guinier, de baixos valores de q , expressa dados sobre o tamanho das partículas espalhadoras. A última região, de Porod, de altos valores de q fornece informação sobre a superfície do material, observa-se os detalhes da superfície da amostra, através da dimensão fractal. A região de q intermediário relaciona-se ao formato do material, e terá um padrão definido para diferentes geometrias, como esferas, cilindros, etc.

Guinier desenvolveu uma aproximação válida para pequenos valores de q , neste caso ela é verdadeira quando o vetor de espalhamento multiplicado pelo R_g da partícula é menor que 1,3. Nesta região têm-se que:

$$I(q) = I(0)e^{-(q^2 R_g^2)/3} \quad \text{Eq. 25}$$

Aplicando o logaritmo da **Eq. 25** é possível construir um gráfico de $\ln(I(q))$ vs q^2 . Em uma representação gráfica a região de Guinier é uma reta, cuja inclinação fornece o R_g sem dados adicionais.

Porod definiu para grandes valores de q a seguinte proporcionalidade:

$$I(q) \sim q^{-\alpha} \quad \text{Eq.26}$$

Onde alfa, no estudo de Porod, é equivalente a 4, para superfícies bem definidas. Posteriormente após a expansão de sua lei o valor de alfa ficou relacionado à fractalidade das partículas.

A região intermediária, região da forma da partícula, é tratada através de diversos ajustes matemáticos a modelos empíricos. Nesse trabalho, foram usados diversos modelos diferentes.

O modelo utilizado para definir a estrutura das micelas do surfactante foi o modelo de um elipsoide núcleo-casca, Sasfit.

As micelas são observadas como estruturas do tipo núcleo-casca devido à diferença do contraste eletrônico entre a água, cabeça e cauda do surfactante. Sendo assim, a casca corresponde ao conjunto das caudas e a casca ao conjunto das cabeças. Um elipsoide pode ser classificado como oblato e prolato. Na **Figura 25** o formato típico dos elipsoides estão descritos.

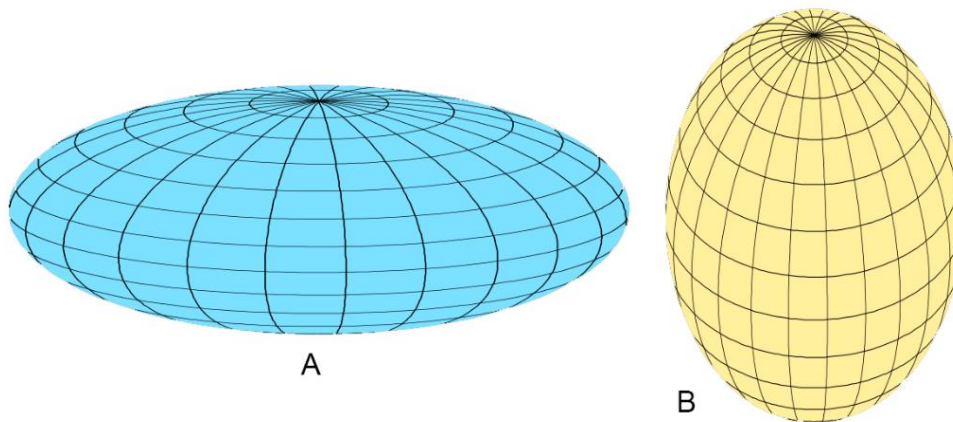


Figura 25: Representação de um elipsoide em a) Oblato ($R_e > R_p$) e em b) Prolato ($R_p > R_e$).

Para o modelo utilizado têm-se que:

$$I_{ECSh}(Q, R_p, R_e, t) = \langle F^2(Q, R_p, R_e, t) \rangle = \int_0^1 [F(Q, R_p, R_e, t, u)]^2 du \quad \text{Eq.27}$$

$$\langle F(Q, R_p, R_e, t) \rangle = \int_0^1 F(Q, R_p, R_e, t, u) du \quad \text{Eq.28}$$

Com

$$F(Q, Rp, Re, t, u) = (sld_{core} - sld_{shell}) Vc \left[\frac{3j_1(x_{xc})}{x_c} \right] + (sld_{shell} - n_{sol}) Vt \left[\frac{3j_1(x_t)}{x_t} \right] \quad \text{Eq.29}$$

$$j_1(x) = \frac{\sin(x) - xc \cos(x)}{x^2} \quad \text{Eq.30}$$

$$xc = Q\sqrt{(Rp)^2 + Re^2(1 - u^2)} \quad \text{Eq.31}$$

$$xt = Q\sqrt{((Rp + t)^2 u^2 + (Re + t)^2(1 - u^2))} \quad \text{Eq.32}$$

$$Vc = \frac{4}{3} \pi Rp Re^2 \quad \text{Eq.33}$$

$$Vt = \frac{4}{3} \pi (Rp + t)(Re + t)^2 \quad \text{Eq.34}$$

Onde:

sld_{núcleo}: densidade de espalhamento do núcleo

sld_{casca}: densidade de espalhamento da casca

sld_{sol}: densidade de espalhamento do solvente

Rp: Semi-eixo polar do núcleo

Re: Semi-eixo equatorial do núcleo

t: Espessura da casca

Vc: Volume do núcleo

Vt: Volume total do núcleo com a casca

Nele pode-se notar a presença do termo **sld** que é a densidade de espalhamento da amostra. Ele pode ser visto como a quantidade de partículas espalhadoras existente por unidade de volume e calculado pela seguinte equação:

$$sld = \frac{N_{ap}}{M_w} \sum_i b_i \quad \text{Eq.35}$$

Onde:

b_i é a densidade de espalhamento conhecida do elemento i que compõe a amostra;

ρ é a densidade do material;

N_a é o número de avogrado;

M_w é a massa molecular.

Quanto maior o sld maior será o contraste entre os objetos espalhadores e, logo, maior será a intensidade de radiação espalhada pela amostra. No modelo de elipsoide núcleo casca e nos outros que serão descritos o sld é um parâmetro que pode ser calculado diretamente pelo software.

O próximo modelo aplicado é *Novelo Gaussiano Generalizado*, Sasfit, típico para polímeros.

Para este modelo têm-se que a função de espalhamento é obtida de acordo com:

$$I_{gGe}(q) = I_o \left(\frac{1}{vU^{2v}} \gamma \left(\frac{1}{2v}, U \right) - \frac{1}{vU^{2v}} \gamma \left(\frac{1}{v}, U \right) \right) \quad \text{Eq.36}$$

Sendo:

$$U = (2v + 1)(2v + 2) \frac{q^2 R^2 G}{6} \quad \text{Eq.37}$$

$$\gamma(a, x) = \int_0^x dt t^{a-1} \exp(-t) \quad \text{Eq.38}$$

Para v os valores típicos são:

$$v = \frac{1}{3} : \text{parcialmente precipitado em solventes ruins}$$

$$v = \frac{1}{2} : \text{termicamente relaxado no solvente theta}$$

$$v = \frac{3}{5} : \text{inchado em um bom solvente}$$

Onde:

Rg = Raio de Giro do Polímero

v = parâmetro do volume excluído (que no software é determinado pelo parâmetro de entrada Nu)

Até o momento todos os modelos citados assumem que não há interação entre as diferentes partículas espalhadoras, então todo o espalhamento observado é resultado da soma do espalhamento de cada partícula. Entretanto, a partir de uma certa concentração a interação entre cada partícula não pode ser descartada e deve-se adicionar o fator estrutura $S(q)$ ao modelo de ajuste.

A ocorrência de interações entre as partículas pode geralmente leva a observação de um ou mais picos de intensidade que estará relacionado a distância entre as partículas espalhadoras. O valor dessa distância pode ser obtido por:

$$d = \frac{2\pi}{q} \quad \text{Eq.39}$$

Quando um fator estrutura é incluído no ajuste diversos modelos teóricos podem ser utilizados para implementá-lo. No geral eles envolvem diversos parâmetros complexos e para o trabalho adotou-se o ajuste monodisperse hardsphere do Sasfit.

O modelo monodisperse hardsphere é a maneira mais simples de incluir o fator estrutura em uma análise. Nele supõe-se que o potencial de interação entre as partículas é esférico, simétrico e independente do tamanho da partícula.

$$\frac{d\sigma_i}{d\Omega}(Q) = \left[\int_0^\infty N_i(x; l_i) F^2_i(Q; a_i; x) dx \right] S_i(Q; s_i) \quad \text{Eq40}$$

$$U(r) = \begin{cases} \infty & \text{para } 0 < r < \sigma \\ 0 & \text{para } r > \sigma \end{cases}$$

$$\alpha = \frac{(1+2f_p)^2}{(1-f_p)^4} \quad \text{Eq.41}$$

$$\beta = -6f_p \frac{\left(1+\frac{f_p}{2}\right)^2}{(1-f_p)^4} \quad \text{Eq.42}$$

$$\gamma = \frac{(f_p \alpha)}{2} \quad \text{Eq.43}$$

$$A = 2R_{HS}q \quad \text{Eq.44}$$

$$G(f_p, A) = \alpha \frac{\sin A - A \cos A}{A^2} + \beta \frac{2A \sin A + (2 - A^2) \cos A - 2}{A^3} + \gamma \frac{-A^4 \cos A + 4[3A^2 - 6] \cos A + (A^3 - 6A) \sin A + 6}{A^5} \quad \text{Eq.45}$$

$$S_{HS}(q, R_{HS}, f_p) = \frac{1}{1 + 24 f_p \frac{G(f_p, A)}{A}} \quad \text{Eq.46}$$

Alguns ajustes mais complexos já incluem o fator estrutura esperado para as partículas, é o caso do *fractal núcleo-casca do Sasview*. A estrutura básica nesse modelo seriam esferas *núcleo-casca* na forma de um colar de pérolas.

$$I(q) = NP(q)S(q) \quad \text{Eq. 24}$$

$$P(q) = \frac{\phi}{V_s} \left[3V_c(sld_c - sld_s) \frac{\sin(qr_c) - qr_c \cos(qr_c)}{(qr_c)^3} + 3V_s(sld_s - sld_{sol}) \frac{\sin(qr_c) - qr_c \cos(qr_c)}{(qr_c)^3} \right]^2 \quad \text{Eq.47}$$

$$S(q) = 1 + \frac{D_f \Gamma(D_f - 1)}{\left[1 + \frac{1}{(q\xi)^2}\right]^{\frac{D_f - 1}{2}}} \frac{\sin[(D_f - 1) \tan^{-1}(q\xi)]}{(qr_s)^{D_f}} \quad \text{Eq.48}$$

Onde:

Φ = fração volumétrica das partículas

V_s = volume da partícula toda

V_c = volume do núcleo

sld_c = densidade de espalhamento do núcleo

sld_s = densidade de espalhamento da casca

sld_{sol} = densidade de espalhamento do solvente

r_c = raio do núcleo

r_s = raio da partícula inteira

D_f = dimensão fractal

ξ = correlação do comprimento

No trabalho, decidiu-se combinar ambos os modelos de elipsoide núcleo-casca e Novelo Gaussiano Generalizado e, quando necessário, o fator estrutura para analisar a estrutura das micelas de surfactante em presença de polímero, os dados de SAXS então foram correlacionados com outras técnicas para definir se a interação com o polímero existia ou não. Para amostras de surfactante puro os modelos *elipsoide núcleo-casca* e *fractal núcleo-casca* foram empregados.

6. Resultados e Discussão:

Para uma melhor apresentação do trabalho, a seção de resultados e discussão foi dividida em duas partes. A primeira abordará todos os estudos envolvendo o fenômeno de autoassociação que ocorre com o N-Lauril Sarcosinato de sódio em solução aquosa, para compreender quais parâmetros governam o processo. E a segunda parte abordará as interações entre N-Lauril Sarcosinato de sódio e polímeros, discutindo como a estrutura química dos diferentes polímeros influencia na autoassociação do surfactante.

6.1) N-Lauril Sarcosinato de Sódio:

6.1.1) Determinação dos parâmetros termodinâmicos da autoassociação do N-Lauril Sarcosinato de Sódio.

O fenômeno de autoassociação em água do surfactante N-Lauril Sarcosinato de Sódio (LS) foi estudado por titulações condutivimétrica, de tensiometria e de calorimetria isotérmica.

A condutividade, como já dito, é a medida da mobilidade das espécies iônicas em solução. A técnica de condutivimetria pode ser utilizada para determinação da

CMC apenas para surfactantes iônicos. Isto porque, os surfactantes neutros não apresentam carga, enquanto os surfactantes zwitteriônicos, apesar de apresentarem cargas, possuem uma carga total nula, o que inviabiliza sua análise de forma precisa.

A adição de um surfactante iônico em água normalmente gera um aumento linear da condutividade em função da concentração, já que ela será proporcional à quantidade de mols de íons e contra-íons em solução. No entanto, observa-se uma inflexão no gráfico de condutividade em função da concentração de surfactante a partir do início da formação de micelas. Com a organização das moléculas de surfactante para a formação de micelas que possuem menor difusão no meio do que as moléculas livres, o incremento da condutividade é menor ao aumentar a concentração de surfactantes. Por isso, esta inflexão permite a determinação da CMC.

A titulação condutivimétrica do N-Lauril Sarcosinato foi realizada conforme descrito na **Seção 4.3.1**. Através dos valores obtidos foi possível construir o gráfico de condutividade em função da concentração que está apresentado na **(Figura 26)**.

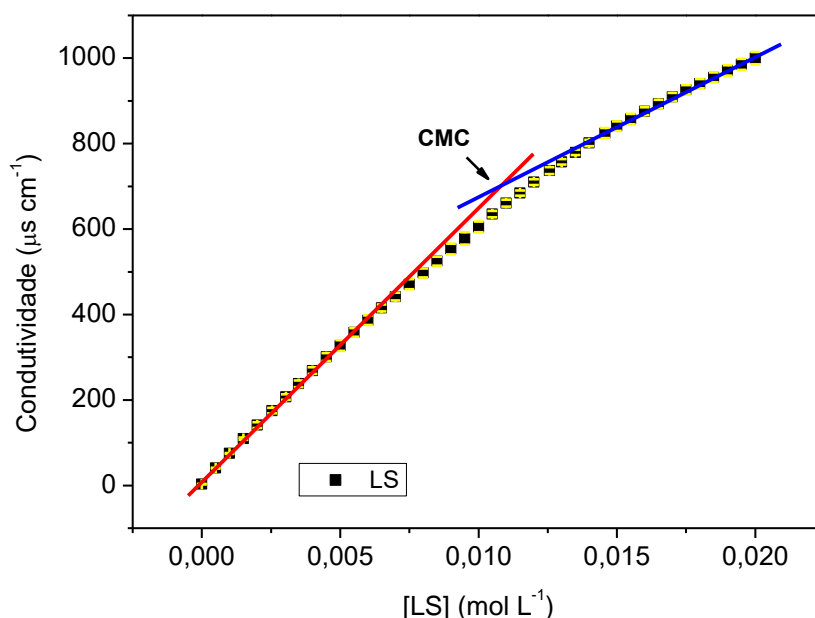


Figura 26: Condutividade média em função da concentração de LS em água obtida através de titulação em triplicata. As barras de erro representam o desvio padrão das medidas.

Com o aumento da concentração, observa-se um aumento da condutividade, contudo não se observam duas regiões lineares definidas, para determinar a CMC

pela intersecção das retas. Isso pode gerar erros na determinação do valor de CMC através desta técnica. Este comportamento poderia ser causado pela presença de impurezas hidrofóbicas. Ou ainda, poderia estar associado ao crescimento das micelas com o aumento de concentração logo acima da CMC, devido à forte interação entre as moléculas de surfactante.⁶⁶ Ainda há uma terceira possível explicação que seria o fato do surfactante ser um eletrólito fraco. Por isso, sua dissociação não é completa e é dependente da concentração. Ou seja, com o aumento da concentração de íons, tem-se um deslocamento do equilíbrio químico na direção das moléculas não dissociadas, prejudicando as medidas de condutividade.

A fim de solucionar esse problema foi aplicado um procedimento que torna o tratamento dos dados mais sensível, proposto por Sugihara, *et al.*⁶⁷. Para isso, a análise é realizada pela derivada $\frac{dk}{d[LS]}$ em função da raiz quadrada da concentração de surfactante. Com isto, espera-se visualizar um decaimento exponencial e, por ele, determinar a CMC. Contudo, como mostrado na **Figura 27**, não foi possível definir nenhuma tendência de decaimento exponencial para o LS como o modelo previa, o que indica que a técnica de condutividade não é adequada para obter o valor de CMC deste sistema.

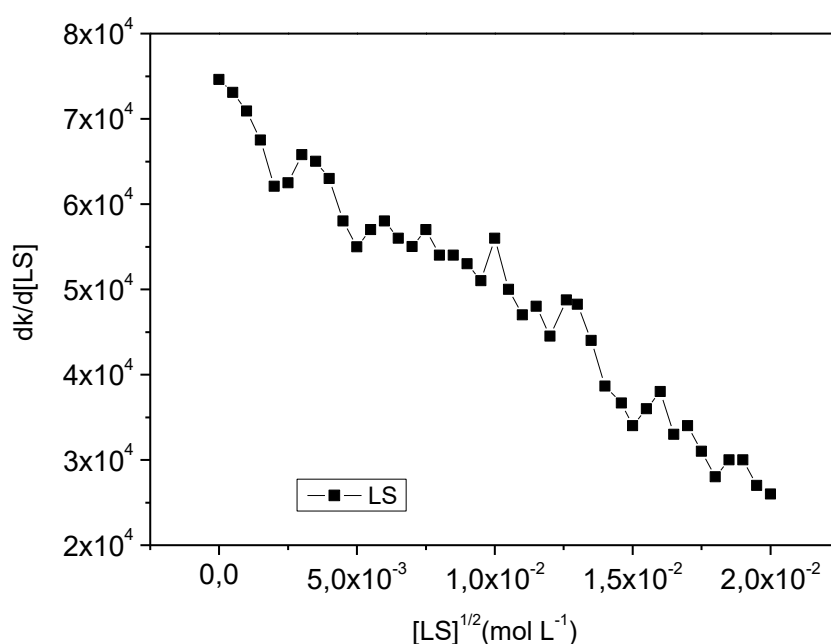


Figura 27: Curva da Primeira Derivada x Raiz Quadrada da Concentração de surfactante.

Entretanto, a condutivimetria possibilitou estabelecer um valor aproximado do grau de ionização micelar (α) que será utilizado posteriormente para o cálculo dos parâmetros termodinâmicos envolvidos na micelização.

Em uma curva ideal de condutivimetria o α é estipulado através da razão entre os coeficientes angulares das retas posterior e anterior a CMC (Seção 5.1). Contudo, em uma curva não ideal, como a deste trabalho, na qual a inflexão não é bem definida, o α é obtido como a razão entre os coeficientes angulares anterior e posterior a região não linear da curva (Figura 28).

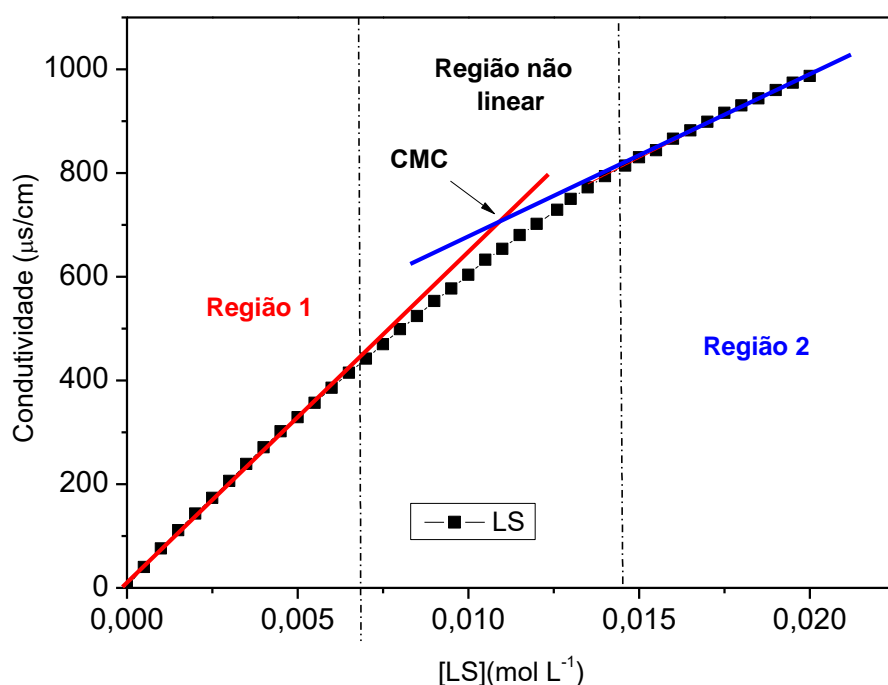


Figura 28: Curva Concentração versus Condutividade para Puro LS para obtenção do parâmetro α e da estimativa do valor de CMC.

Os valores obtidos para os coeficientes das duas retas identificadas na **Figura 28** e α encontram-se descritos abaixo.

$$a_1 = 59135,19$$

$$a_2 = 34030,77$$

$$\alpha = \frac{a_2}{a_1} \quad \text{Eq. 49}$$

$$\alpha = 0,57$$

Apesar de não possuir uma alta precisão, o cruzamento entre as duas retas da região 1 e região 2 serve como uma estimativa do valor da CMC, sendo equivalente a $11,51 \pm 2 \text{ mmol L}^{-1}$.

Devido à falta de precisão para determinação da CMC por Condutivimetria, também foi utilizada a técnica de Tensiometria. A obtenção do valor de CMC pela variação da tensão superficial foi realizada utilizando-se o método do anel de Du Nouy, conforme descrito na **Seção 4.3.2** Ele consiste na introdução de um anel de platina na interface água-ar de uma solução, a força necessária para romper a interface será equivalente a tensão superficial da amostra. Na **Figura 29**, encontram-se os valores de tensão superficial obtidos como uma função da concentração de LS em água.

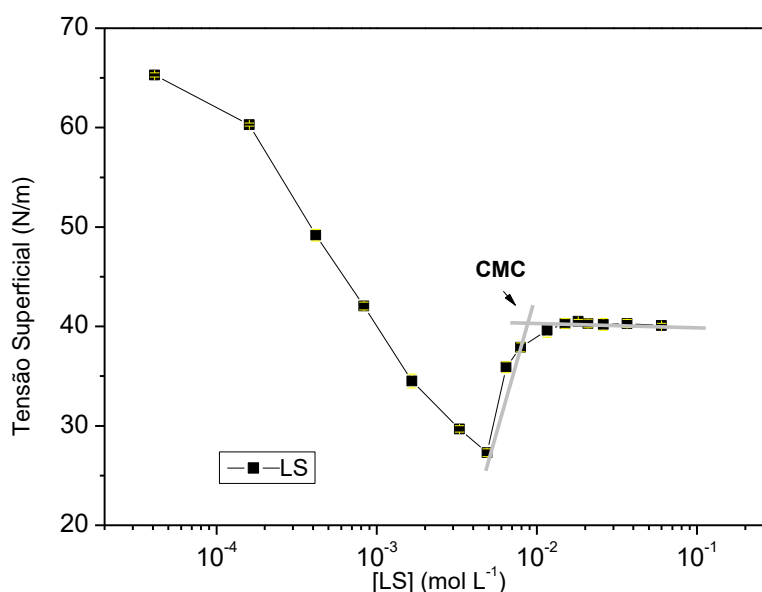


Figura 29: Tensão Superficial em função da concentração de LS em água, em 298 K. As barras de erro representam o desvio padrão das medidas.

A **Figura 29** indica que, à medida que a concentração de surfactante aumenta, a tensão superficial diminui, como resultado da adsorção de moléculas de surfactante na interface. Porém, a partir de 5 mmol. L^{-1} a tensão superficial volta a

apresentar um aumento. Este aumento observado é característico de amostras que apresentam impurezas hidrofóbicas, sendo muito comum em experimentos com dodecil sulfato de sódio que apresenta resquícios de dodecanol, por exemplo.⁶⁸ Nesses casos, a CMC é descrita como a intersecção entre as duas tendências lineares apresentadas na **Figura 29**.⁶⁸ A primeira tendência é obtida pela região da curva equivalente ao aumento da tensão, enquanto a segunda, pela região em que a tensão permanece constante. Com estas considerações, o valor de tensão obtido para o LS foi de $10,1 \pm 1 \text{ mmol. L}^{-1}$.

Além da tensiometria, também foi utilizado neste trabalho a titulação isotérmica calorimétrica (ITC). Conforme já descrito, esta técnica é muito útil na caracterização de sistemas contendo surfactante, já que praticamente todos os processos existentes levam a trocas de calor. O ITC vem ganhando um importante papel no estudo da autoassociação de surfactantes, principalmente por ser uma técnica altamente sensível, utilizar pouca quantidade de reagente e fornecer não só os valores de CMC, mas os parâmetros termodinâmicos que governam o fenômeno.

A **Figura 30** apresenta os resultados obtidos por titulação calorimétrica isotérmica para o LS em água. A CMC do surfactante é determinada no ponto de máximo da curva $\frac{dH}{d[LS]}$. Para o LS, foi obtido o valor de CMC de $14,7 \pm 0,7 \text{ mmol L}^{-1}$. Ele se encontra muito próximo ao descrito na literatura⁶⁹, entretanto, apresentou uma pequena diferença quando comparado ao resultado da tensiometria. Deve-se levar em conta que, apesar da CMC ser definida como a concentração exata na qual as micelas começam a se formar, na prática, ela pode variar dentro de uma faixa de concentração, devido à diferença de sensibilidade dos métodos de determinação e aos diferentes princípios de cada técnica.

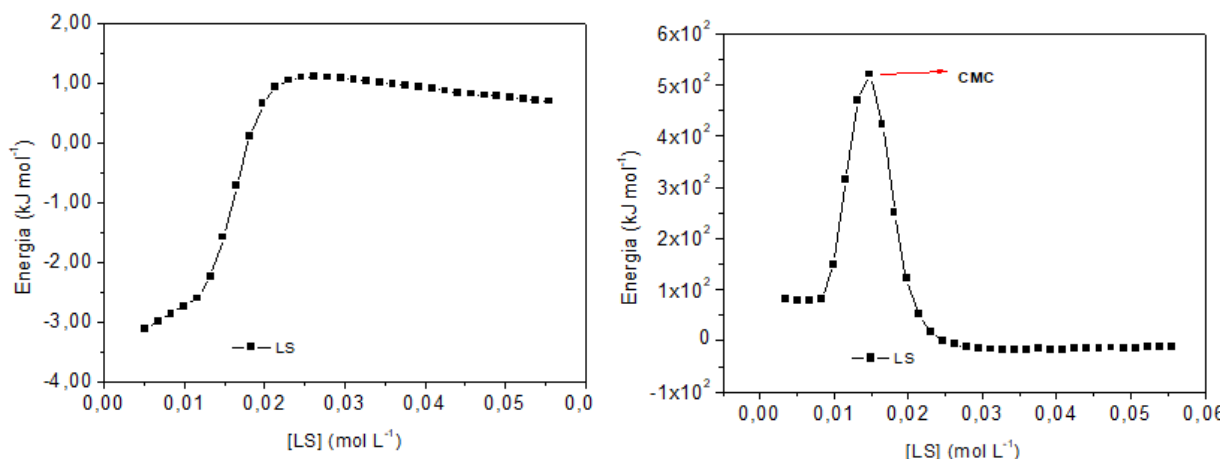


Figura 30: Entalpograma obtido para o surfactante puro a) Curva de titulação calorimétrica isotérmica obtida para o N-Lauril Sarcosinato de Sódio em água a 298 K. b) Curva $\frac{dH}{d[LS]} \times [LS]$ para obtenção do valor de CMC.

O cálculo de variação de entalpia de micelização ($\Delta_{mic}H^\theta$) foi feito considerando as regiões pós-micelar (1) e pré-micelar (2), **Figura 31**. Ela é equivalente à diferença de energia entre essas duas regiões, respectivamente. O valor obtido para $\Delta_{mic}H^\theta$ foi de $3,48 \text{ kJ mol}^{-1}$.

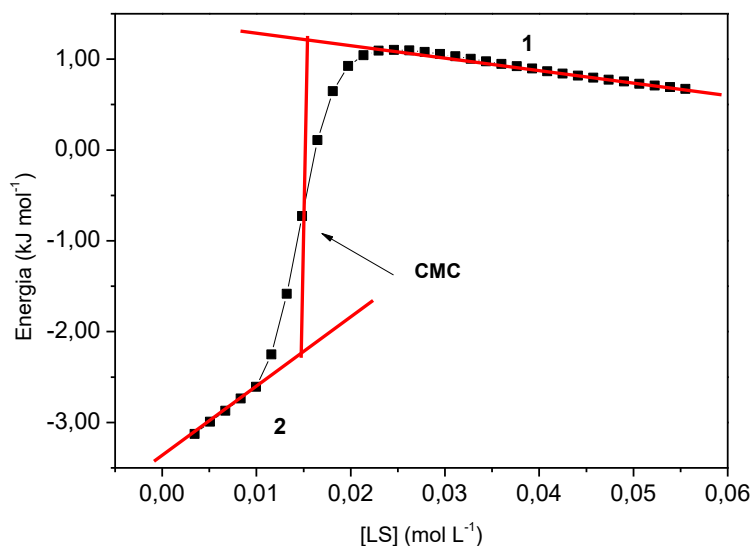


Figura 31: Curva de titulação calorimétrica isotérmica obtida para o N-Lauril Sarcosinato de Sódio em água a 298 K, e ajuste para obtenção de $\Delta_{mic}H^\theta$.

Conhecendo a CMC e o $\Delta_{mic}H^\theta$, os valores de $\Delta_{mic}G^\theta$ e $\Delta_{mic}S^\theta$ foram determinados de acordo com as Equações 17 e 18 e encontram-se descritos na **Tabela 2**.

Tabela 2: Parâmetros termodinâmicos envolvidos na micelização do LS em água.

| | Valores CMC (mmol L ⁻¹) | | | $\Delta_{mic}H^0$ (kJ mol ⁻¹) | $T\Delta_{mic}S^0$ (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹) | $\Delta_{mic}G^0$ (kJ mol ⁻¹) |
|-----------|-------------------------------------|---------|------|--|---|--|
| | Cond.* | Tens. * | ITC | | | |
| LS | 11,51 | 10,01 | 14,7 | 3,48 | -11,48 | -14,95 |

*CMC medida pela condutivimetria e tensiometria, respectivamente.

A 298 K, o valor de $\Delta_{mic}H^0$ é positivo, característico de um processo endotérmico e reflete o balanço das interações entre o surfactante-surfactante e o surfactante-solvente. Logo, confirma-se que a micelização é um processo entropicamente governado já que o termo que dirige o fenômeno será o $\Delta_{mic}S^0$. Isto é característico do efeito hidrofóbico que é a tendência do surfactante em reduzir o contato da cadeia carbônica com a água formando as micelas, que será maior pronunciado em 298K, uma vez que as moléculas de água estão mais estruturadas ao longo da cadeia ⁷⁰.

Em dois trabalhos similares Pilcher et al. ^{71,72} descrevem o processo de micelização para os surfactantes iônicos, dodecil sulfato de sódio (SDS) e brometo de dodeciltrimetilamônio (DOTAB). Em ambos os estudos, foi observado que o processo de micelização é exotérmico, o que foi atribuído ao balanço de forças de dois processos que ocorrem na micelização. O primeiro seria a transferência das cadeias carbônicas do surfactante do meio aquoso para o interior da micela, enquanto o segundo é a ligação dos contra-íons às cabeças do surfactante. O primeiro processo sempre é considerado endotérmico e envolve a destruição das camadas de solvatação da água que estão estruturadas em torno das moléculas de surfactante e, posteriormente, a formação das forças de Van der Waals entre as cadeias no interior da micela. Então, o segundo processo é que garantiria um $\Delta_{mic}H^0 < 0$. Isso seria possível porque quanto mais íons se ligam à superfície da micela, mais exotérmico é o fenômeno. Logo, para o SDS e o DTAB a ligações dos contra-íons na superfície da micela desempenham papel importante na micelização, já que o processo total é exotérmico. Assim como o LS, os dois surfactantes estudados são formados por uma cadeia de 12 átomos de carbono. Portanto, só se diferenciam pela cabeça polar, o que mostra que a ligação dos contra-íons de LS às micelas, não é suficientemente exotérmica para garantir um $\Delta_{mic}H^0 < 0$. Isso provavelmente se deve ao fato deste surfactante ser um eletrólito fraco, apresentando uma força coulombiana menos intensa, quando comparada ao SDS e DTAB

Na região pré-micelar, a inclinação da curva é bem acentuada, sendo relacionado a interação entre as moléculas de surfactante e o tamanho da cadeia carbônica. Sabe-se que essa inclinação se relaciona ao efeito hidrofóbico⁷³. Em geral, quanto maior a cadeia carbônica, maior é o efeito hidrofóbico e menos inclinada é a região pré-micelar, já que menor será a variação de entalpia envolvida no processo de solubilização das micelas.⁷³

Na região pós-micelar esperava-se que após a formação das micelas a variação de entalpia estivesse em torno de zero já que apenas está ocorrendo apenas a solubilização das micelas adicionadas, contudo observa-se que a curva ainda possui um valor maior. Esse fato caracteriza que um fenômeno ainda está ocorrendo após a formação das micelas, podendo estar associado ao seu crescimento ou a ionização das moléculas de surfactante.

Por fim, conforme esperado para um fenômeno espontâneo, na temperatura estudada, o valor de $\Delta_{mic}G^0$ é negativo. Com todos estes resultados, foi possível obter os parâmetros apresentados na **Tabela 2** e confirmar que o surfactante LS sofre micelização com o aumento da concentração através de um processo endotérmico.

6.1.2) Caracterização das estruturas de autoassociação por técnicas de espalhamento:

Além da determinação dos parâmetros termodinâmicos envolvidos na autoassociação do LS, foram realizados experimentos de espalhamento para caracterizar a estrutura dos agregados formados em solução. A técnica de SAXS foi utilizada para buscar o melhor modelo que descreva a estrutura formada pelos surfactantes em solução através de ajustes das curvas de espalhamento, visando também obter parâmetros de dimensões e formato dos mesmos. Além disso, foi avaliado como os parâmetros de concentração e pH afetam a estrutura e, por consequência, as propriedades macroscópicas desse surfactante.

Para isso, foram analisadas amostras a diferentes concentrações, cujos resultados estão apresentados na **Figura 32**.

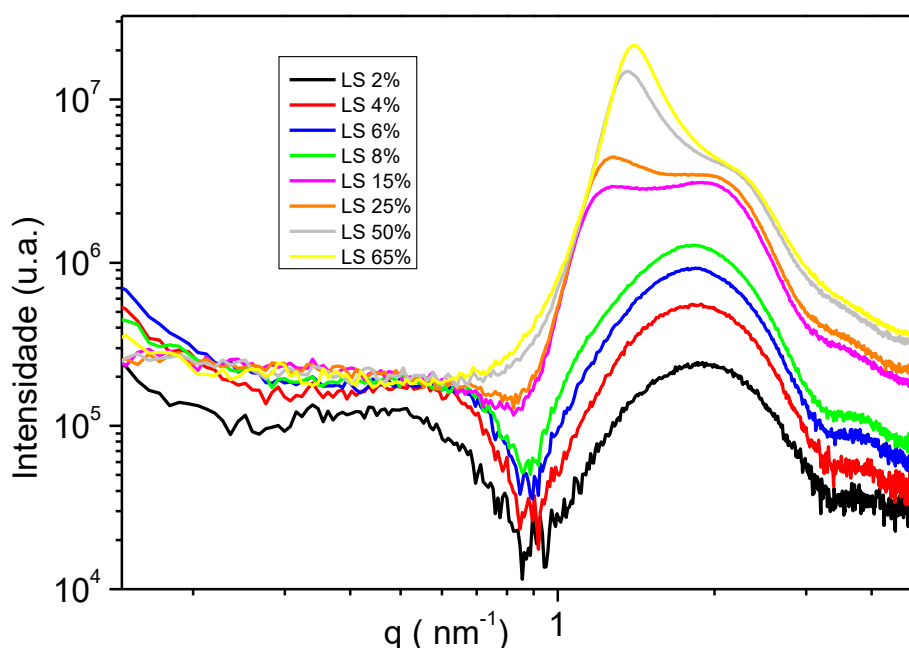


Figura 32: Curvas de Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos de soluções aquosas de N-Lauril Sarcosinato de Sódio em diferentes concentrações a 25 °C.

As concentrações utilizadas para obtenção do gráfico variaram de 2 a 65% p/p de surfactante, e os valores em mmol L^{-1} encontram-se descritos no **Apêndice A**. Amostras em concentrações inferiores (0,5 e 1%) também foram analisadas, porém não apresentaram intensidade de espalhamento suficiente para fornecer informações estruturais. Observando-se as mudanças no padrão de espalhamento causadas pelo aumento de concentração de 2% a 8%, constata-se que as amostras apresentam grande similaridade, sendo que a única diferença significativa observada foi na intensidade de espalhamento. Entre as concentrações de 15% a 65%, o aumento de concentração já promove uma diferença notável devido a uma crescente contribuição do fator estrutura que é observável pelo aparecimento e intensificação de um pico de correlação. Visualmente com o aumento da concentração foi observado um aumento na viscosidade, as soluções não separaram de fase dessas amostras e também não turvaram.

Para iniciar a análise pelo sistema mais simples, considera-se primeiramente a amostra LS 2%, que possui a menor concentração de surfactante e, conseqüentemente, a menor interação entre objetos espalhadores. Com base nos

resultados obtidos por ITC, a CMC do surfactante deve ser em 0,425%, indicando que a 2% a solução já apresenta concentração significativa de micelas. Por isso, buscou-se analisar a curva de espalhamento utilizando-se modelos que correspondessem a possíveis padrões que correspondessem a elas. Dentre eles, foram testados modelos de esferas, elipsoides e cilindros homogêneos ou núcleo-casca. Mas o modelo que proporcionou o melhor ajuste para esta e outras curvas de espalhamento das soluções de LS foi o modelo de elipsoide núcleo-casca. Este modelo elucidou o formato das micelas, indicando que elas apresentam algum crescimento unidimensional, além de terem contraste de densidade eletrônica entre a região formada pelas cadeias carbônicas (núcleo) e a região formada pela parte polar (casca). Uma representação esquemática deste modelo está apresentada na **Figura 33**. Analisando a estrutura química do surfactante, é notável essa diferença de densidade eletrônica já que a parte hidrofóbica é composta apenas por átomos de carbono e hidrogênio, enquanto que a hidrofílica também possui átomos de nitrogênio e oxigênio. Essa diferença de densidade eletrônica será vista pelo valor do sld (**Seção 5.5**).

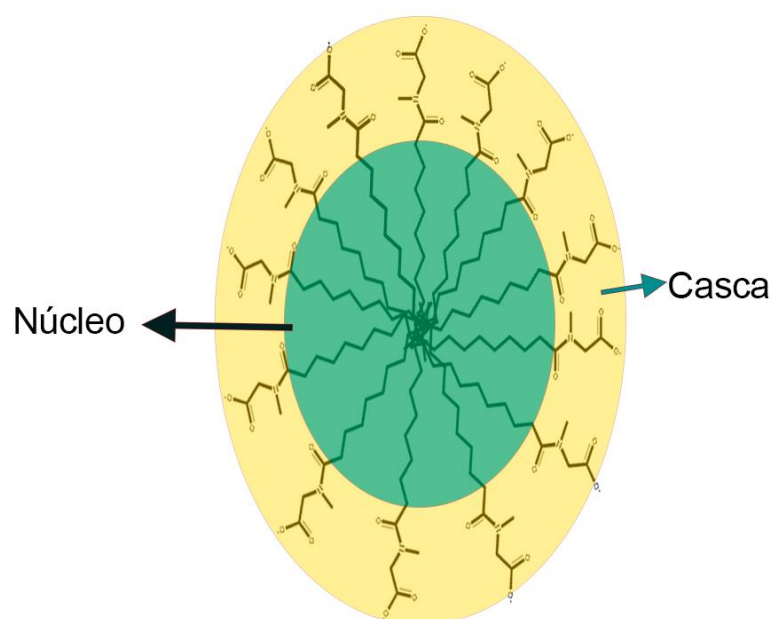


Figura 33: Representação do modelo de elipsoide núcleo-casca utilizado para descrever a micela do N-Lauril Sarcosinato de Sódio.

O ajuste obtido para a amostra LS 2% está apresentado na **Figura 34**. É importante ressaltar que na região inferior a $0,6 \text{ nm}^{-1}$, o ajuste do modelo à curva experimental não foi perfeito.

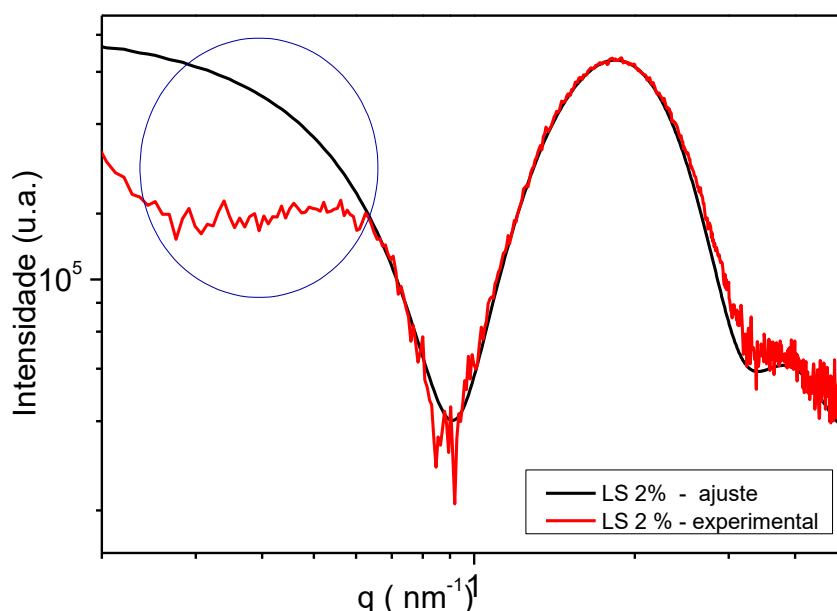


Figura 34: Comparação entre as curvas de espalhamento experimental e do ajuste utilizando o modelo de elipsoide núcleo-casca para a amostra LS 2%.

Levantou-se a hipótese de que já exista uma contribuição do fator estrutura nesta região. O fator estrutura pode estar relacionado a interações entre as micelas mesmo em concentrações relativamente baixas, fazendo com que ele não possa ser considerado como 1 na **Equação 24**, o que afeta o ajuste da curva experimental. Por isso, para essa amostra e todas até a concentração de 8%, tentou-se melhorar o ajuste adicionando o modelo de fator estrutura do tipo hardsphere ao modelo de elipsoide núcleo-casca. Esse modelo descrito na **Seção 5.5**, é o fator estrutura mais simples que pode ser incorporado. Contudo, essa adição não foi satisfatória, indicando que ele envolve interações mais complexas e outros modelos deveriam ser empregados.

Ainda assim, o ajuste utilizando o modelo de elipsoide núcleo-casca descreve muito bem a região em que o fator de forma é predominante ($q > 0,6 \text{ nm}^{-1}$), como pode ser observado na **Figura 34**. Isso permitiu a obtenção de parâmetros estruturais que são coerentes com as dimensões esperadas para as micelas.

O modelo elipsoide núcleo-casca foi empregado para todas as amostras com concentrações até 8%. Foram fixados todos os parâmetros relacionados à estrutura molecular do surfactante, como a espessura da casca e os valores de sld (núcleo, casca e solvente). O sld, como já dito, é correlacionado com o contraste da nuvem eletrônica da amostra e esse não se altera com os parâmetros que serão variados. As dimensões e o tipo de micela formada encontram-se na **Figura 35**. O valor R_p e R_e se relacionam ao valor do raio equatorial e raio polar do núcleo da micela, ou seja, correlacionam-se com o tamanho da cauda do surfactante. Os resultados obtidos indicam que a micela de LS 2% é um elipsoide prolato, no qual o raio polar é maior do que o raio equatorial. (**Figura 25**). A espessura da casca da micela está diretamente relacionada com o tamanho da cabeça do surfactante, que não sofre nenhuma modificação com o aumento da concentração e, por essa razão, ela tem seu valor fixado em 1,09 nm para todos os ajustes.

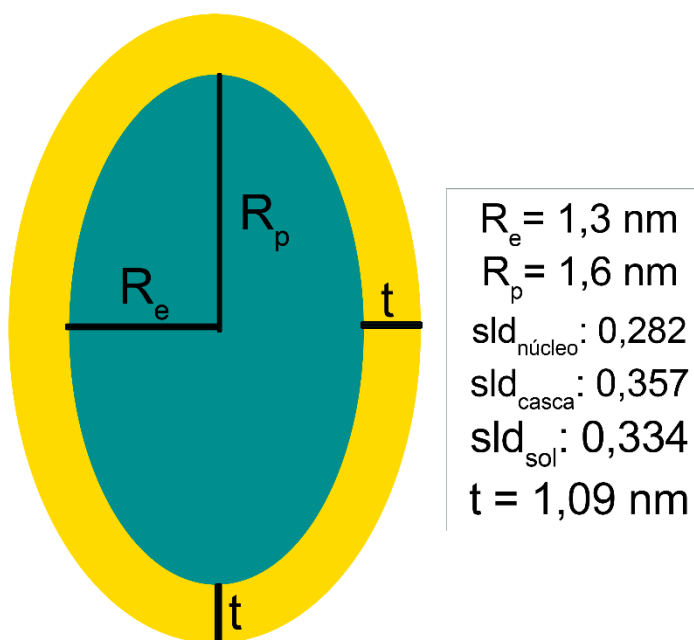


Figura 35: Dimensões obtidas para o ajuste de elipsoide núcleo-casca da amostra LS 2%.

Na **Tabela 3**, encontram-se os valores obtidos para os raios polar e equatorial para as amostras com diferentes concentrações de surfactante estudadas até 8%.

Tabela 3 Parâmetros de ajuste para as soluções aquosas de LS, em diferentes concentrações, obtidos pelo modelo elipsoide núcleo-casca.

| Amostra | Ajustes | |
|---------|------------------------|----------------------------|
| | Raio Polar Núcleo (nm) | Raio Equatorial Núcleo(nm) |
| LS 2% | 1,6 | 1,3 |
| LS 4% | 2,0 | 1,2 |
| LS 6% | 2,1 | 1,2 |
| LS 8% | 2,3 | 1,2 |

O valor utilizado para o ajuste do raio pode ser averiguado como compatível ao tamanho esperado para o núcleo, considerando o comprimento da cadeia carbônica que pode ser estimado pela **Equação de Tandford (Eq. 50)**:

$$\delta = (0,15 + 0,1265 n_c) \quad \text{Eq. 50}$$

Onde δ é o comprimento de uma cadeia carbônica estendida contendo n_c átomos de carbono. Portanto, para o N-Lauril Sarcosinato de Sódio, $n_c = 12$, $\delta = 1,67$ nm. Analisando os resultados da **Tabela 3** constate-se que eles estão adequados ao valor esperado já que em uma micela as caudas encontram-se fluídas.

Os resultados indicam que a micela sofre um crescimento unidimensional com o aumento da concentração, o que pode ser observado pelo aumento do valor do raio polar do núcleo, enquanto o raio equatorial praticamente não se modifica.

Esse fato indica que o aumento da concentração leva ao aumento do CPP, resultando em uma diminuição da curvatura da micela (**Figura 9**), o que é um fenômeno comumente observado para a maioria dos surfactantes em soluções aquosas.

Para o grupo de amostras mais concentradas, de 15 a 65%, o modelo elipsoide núcleo-casca não é suficiente para explicar sozinho o comportamento da curva. Isso se deve à intensificação do fator estrutura, que pode ser bem distinguido pela presença de um pico de correlação. Por isso, tentou-se incorporar um fator estrutura do tipo hardsphere ao ajuste. Embora a combinação dos modelos tenha se aproximado mais da curva experimental, não foi satisfatória para o tratamento dos dados e obtenção de parâmetros com confiança já que a curva experimental e do ajuste ainda ficaram distantes. (**Figura 36**). Esse fato corrobora a hipótese de que as interações entre as micelas são mais complexas e um modelo de fator estrutura

também mais complexo deveria ser empregado. Esse fator estrutura já estaria presente nas curvas de todas as amostras analisadas desde a concentração de 2%. No entanto, em concentrações baixas de surfactante era possível desprezá-lo. Conforme a concentração aumenta, ele se desloca para valores mais altos de q e se intensifica. A partir da concentração de 15%, ele não pode ser desprezado pois coincide com a região de observação do fator de forma da micela e se forma um pico de correlação de alta intensidade.

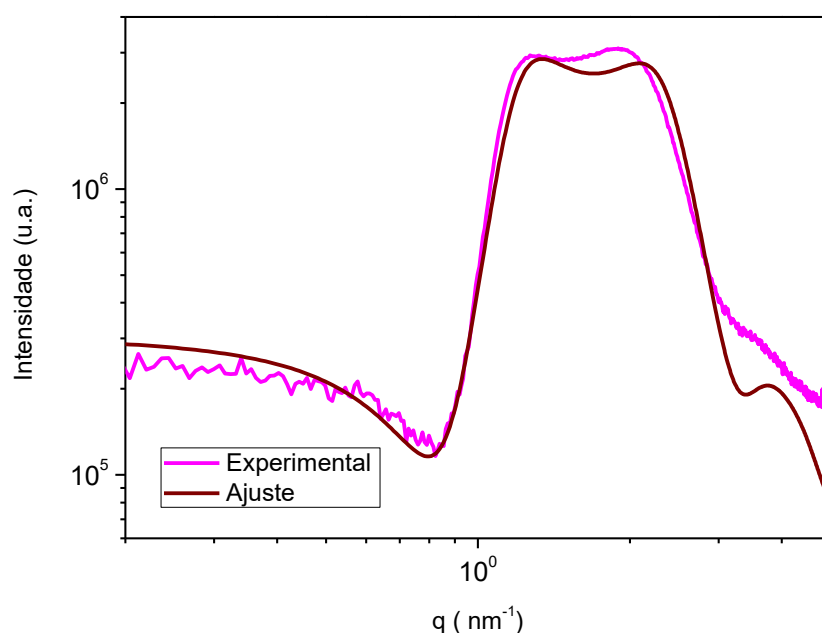


Figura 36: Tentativa de ajuste para a Curva de SAXS do LS 15%.

Com o aumento da concentração de 15% até 65% nota-se um aumento da intensidade de espalhamento e sobretudo para o pico de correlação, que continua se deslocando para valores maiores de q (**Figura 32**). A partir dos valores de q dos picos de correlação observados para as soluções mais concentradas, é possível calcular a distância de correlação, que é a distância média entre os centros de objetos espalhadores vizinhos. Ela é inversamente proporcional ao vetor de espalhamento q e calculada pela **Equação 39**. Este cálculo forneceu os valores de distância de correlação entre micelas nas concentrações de 15%, 25%, 50% e 65%, como sendo de 4,99, 4,91, 4,62 e 4,36 nm respectivamente. Isso significa que a distância de correlação entre os objetos espalhadores diminui e as interações entre as micelas aumentam, o que de fato é esperado que se ocorra com o aumento da

concentração. Até a maior concentração de surfactante analisada neste estudo, que é de 65%, não se observa picos de reflexão de Bragg que demonstrassem a formação de cristal líquido. Ao comparar com outros surfactantes iônicos, como o dodecil sulfato de sódio que forma cristal líquido a partir de 45% por exemplo, observa-se que o LS não tem a mesma tendência de se auto organizar pelo empacotamento das micelas. Uma hipótese é de que esta característica do LS esteja relacionada ao fato de que ele é um surfactante iônico fraco. O fato do surfactante não formar cristal líquido pode ser algo vantajoso para uma aplicação já que em diversas formulações são adicionados hidrótopos para evitar a formação desse tipo de estrutura, em uma formulação com o LS isso não seria necessário.

Até o momento o LS foi classificado como aniônico, porém um olhar mais atento na sua estrutura química mostra que uma melhor classificação seria anfótero, uma vez que a presença de cargas dependerá do pH em que a solução de surfactante se encontra. Por possuir um grupo ácido carboxílico com pKa de 4, em soluções com pH menores do que 4, as moléculas do LS estão majoritariamente em sua forma neutra. (**Figura 37**)

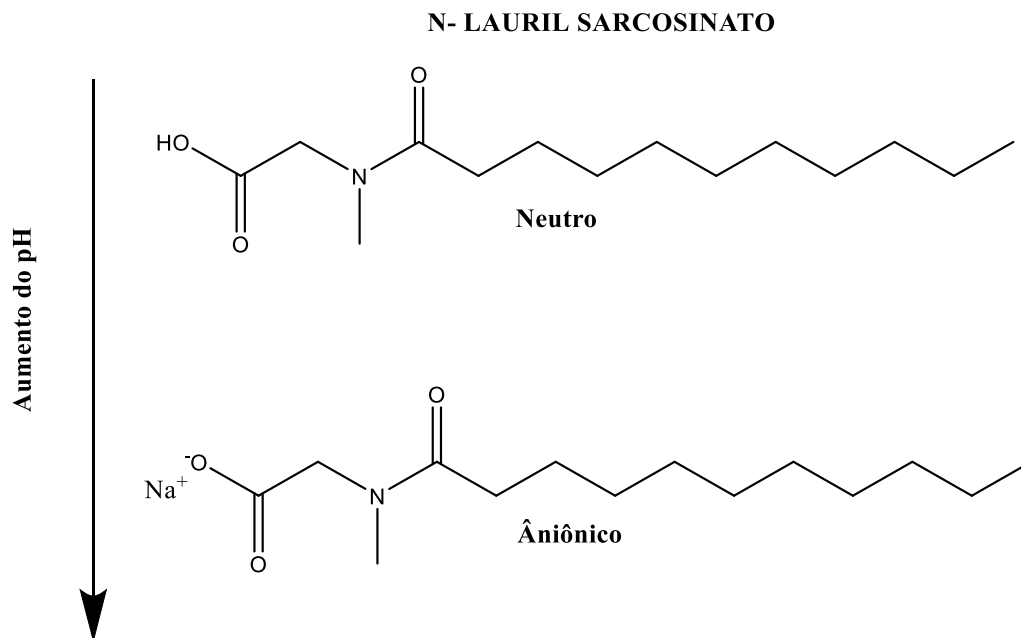


Figura 37: Influência do pH na estrutura do LS.

Nas amostras analisadas por SAXS discutidas até o momento, não foi feito controle do pH, mas em todos os casos ele estava perto de 7, indicando que o LS estava majoritariamente na sua forma aniônica. Porém, para investigar o efeito do

pH, neste trabalho também foram estudadas soluções de LS em pH 3, através da adição de solução de ácido clorídrico, conforme detalhado na **Seção 4.3.5**. Visualmente as soluções em pH 3 já apresentam grande diferença em relação às aquelas em pH 7. As amostras mais diluídas são levemente turvas, enquanto as soluções mais concentradas formam uma espécie de gel turvo em uma única fase.

Para avaliar o efeito do pH na escala nanométrica, foram obtidas curvas de SAXS de amostras a diferentes concentrações em pH =3, que estão apresentadas na **Figura 38**.

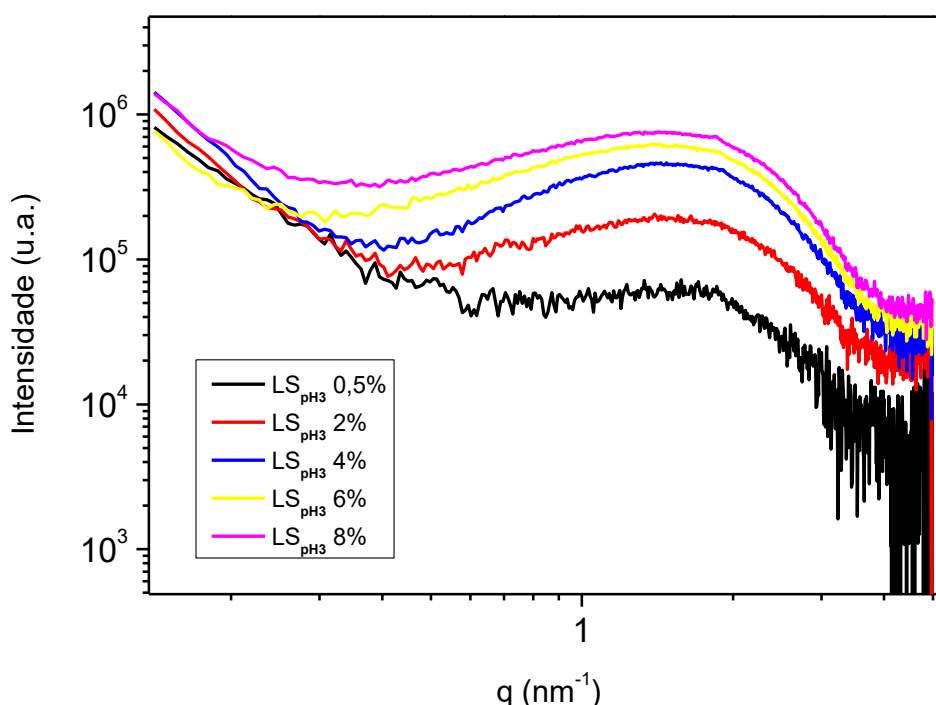


Figura 38: Curvas de Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos de soluções aquosas de N-Lauril Sarcosinato de Sódio em pH 3 e diferentes concentrações.

Diferente das amostras de LS da **Figura 32**, em pH 3 já foi possível obter informações estruturais da solução mais diluída analisada (0,5%). Este aumento na intensidade de espalhamento pode indicar a formação de objetos espalhadores maiores em meio ácido. Esse efeito também ocorre quando a radiação incidida é a luz, já que se observa a olho nu que as amostras são turvas em meio ácido. Com o aumento da concentração não foi observada alteração significativa no perfil das curvas da **Figura 38**. Observa-se apenas um aumento na intensidade de espalhamento que pode estar relacionado apenas ao aumento de concentração das

partículas espalhadoras, ou possivelmente também ao seu aumento de tamanho. Para confirmar isso, é necessário encontrar um modelo para fazer os ajustes adequados.

Comparando os perfis obtidos em pH 7 e 3, é claro que a estrutura de autoassociação é totalmente modificada pelo processo de acidificação, conforme exemplificado na **Figura 39**.

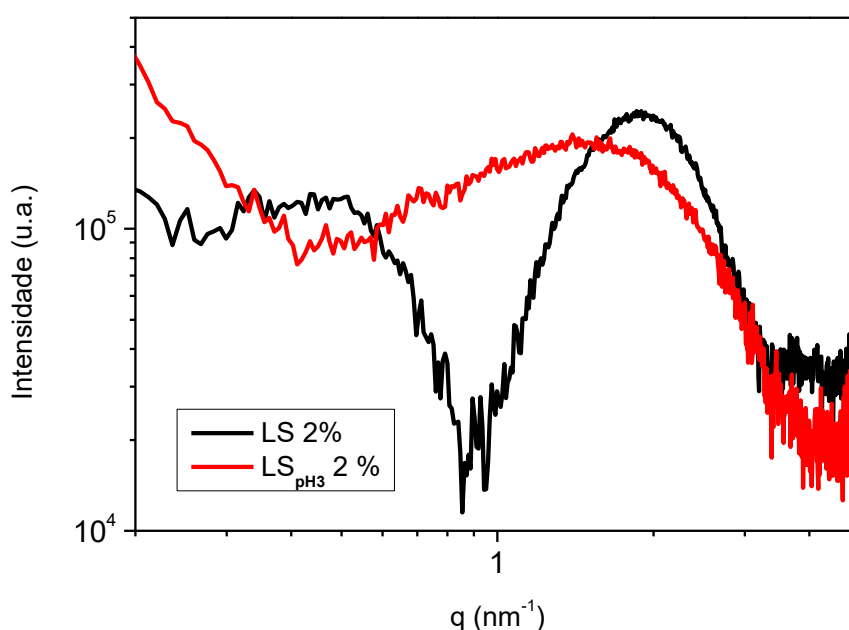


Figura 39: Comparação entre as curvas de SAXS em diferente pH.

Diferentes modelos comumente utilizados para ajustes curvas de SAXS de micelas, como o elipsoide núcleo-casca, esfera núcleo-casca e cilindro núcleo-casca, foram testados, mas nenhum foi adequado para o fator de forma exibido. A partir de testes com outros modelos mais complexos, o melhor ajuste possível foi observado ao utilizar o modelo de fractal núcleo-casca, ou também conhecido como colar de pérolas de esferas núcleo-casca. Nesse ajuste as micelas não estão separadas em solução e sim interligadas em um agregado semelhante a um colar, conforme representado na **Figura 40**. Como ele é baseado em esferas núcleo-casca deve-se considerar a espessura da casca, o raio do núcleo e os valores de sld que são referentes ao contraste da técnica e se relacionam a densidade de espalhamento da cauda e cabeça do surfactante. Os valores utilizados e fixados para o sld foram 0,28, 0,335 e 0,334 nm⁻² para o núcleo, casca e solvente, respectivamente. A

espessura é equivalente ao tamanho da cabeça do surfactante e, assim como no modelo anterior, não deve se modificar com o aumento da concentração. Por essa razão, foi considerada constante e o valor utilizado foi de 1,05 nm. Um outro parâmetro importante no modelo é correlação do comprimento, ξ , que é diretamente proporcional ao comprimento do colar de pérolas e varia com o aumento de concentração.

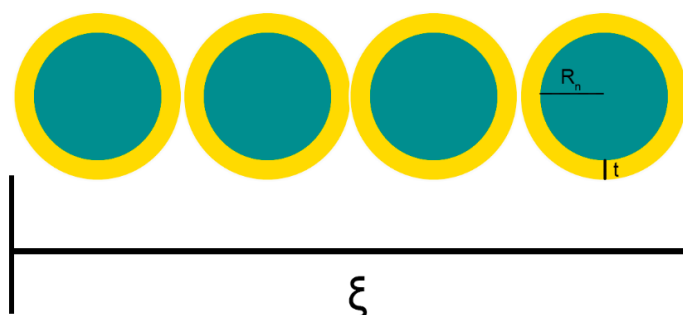


Figura 40: Representação do modelo de colar de pérolas de esferas núcleo-casca utilizado para o ajuste dos resultados de SAXS das amostras de LS em pH=3.

Para simplificação, o primeiro ajuste foi realizado para a amostra mais diluída, ou seja, a solução de 0,5% de LS em pH 3, cujo resultado está apresentado na **Figura 41**.

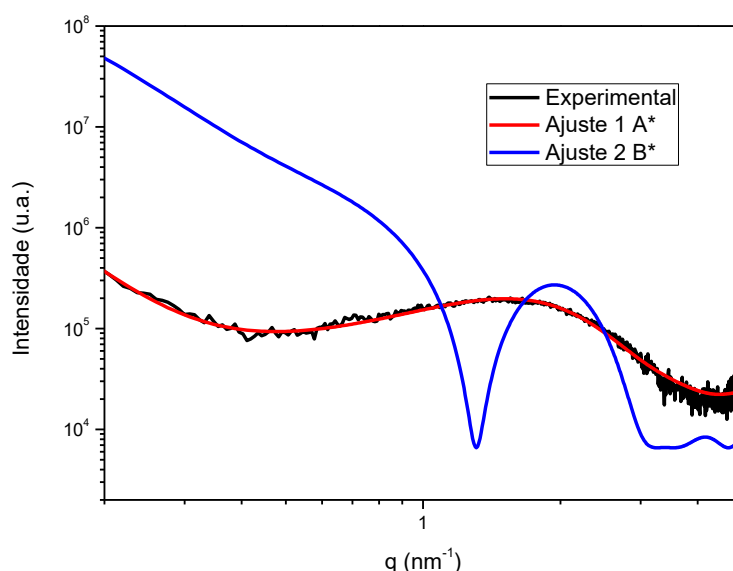


Figura 41: Comparação entre as curvas de espalhamento experimental e do ajuste utilizando o modelo de colar de pérolas de esferas núcleo-casca para a amostra LS 2%. Em A* foram utilizados os valores de sld 0,28, 0,335 e 0,334 nm⁻² e em B* 0,282, 0,357 e 0,344 nm⁻², para o núcleo, casca e solvente, respectivamente.

Os parâmetros obtidos através do melhor ajuste possível do modelo à curva experimental de 0,5% foram:

$$\Phi = 14,99$$

$$r_c = 1,8$$

$$D_f = 3,1$$

$$\xi = 6,4$$

Devido à concordância do modelo com a curva experimental, sugerimos que as moléculas de surfactante se organizam em micelas esféricas em pH 3 a 0,5%, porém elas também se auto-organizam em estruturas maiores semelhantes a um cordão de micelas. Isso provavelmente se deve à menor solubilidade do surfactante quando está em sua forma neutra.

Comparando os valores de sld para os dois grupos de amostras em diferentes pHs, nota-se que há uma alteração na cabeça do surfactante devido à protonação (0,357 para pH 7 e 0,335 para pH 3). Embora os valores possam parecer serem numericamente semelhantes, essa diferença resulta em grandes diferenças no ajuste, como pode ser observado na **Figura 41**.

O ajuste do modelo escolhido fornece ainda um parâmetro relacionado à dimensão fractal do objeto, D_f . Ela está relacionada ao grau de complexidade da superfície de uma partícula e pode variar de 1 a 4. Esse valor indica se a partícula é um fractal de massa ou superfície. Um fractal de massa é aquele que não possui uma estrutura homogênea, ou seja, que não possui uma densidade constante como é geralmente considerado para objetos sólidos. Para um fractal de massa o valor de D_f está entre 1 e 3. Já um fractal de superfície possui $4 > D_f > 3$ e descreve um objeto homogêneo, com superfície definida e com densidade constante. No ajuste encontrou-se um valor de D_f próximo a 3, isso significa que a partícula está no limite entre um fractal de massa e superfície. Isso provavelmente está relacionado com o fato de que ela é construída de esferas bem definidas, mas que formam agregados mais complexos.

Os ajustes do modelo foram aplicados às curvas de todas as amostras de LS em pH 3, com concentrações variando de 0,5 até 8%. Como já dito anteriormente foram considerados como parâmetros fixos a espessura e o sld do núcleo, casca e do solvente. Logo, os resultados obtidos mostram como o raio das micelas (R_t) e o comprimento do colar de pérolas (ξ) se modificam com o aumento da concentração. Estes resultados estão apresentados na **Tabela 4**.

Tabela 4: Parâmetros de ajuste para as soluções aquosas de LS em pH 3 e diferentes concentrações obtidos pelo modelo Fractal núcleo-casca.

| Amostra (pH 3) | Ajustes | |
|-------------------|-----------------|--------------------------------------|
| | Raio Total (nm) | Comprimento do Colar de Pérolas (nm) |
| LS 0,5% | 2,8 | 6,4 |
| LS 2% | 2,8 | 25,4 |
| LS 4% | 2,8 | 49,4 |
| LS 6% | 2,9 | 84,5 |
| LS 8% | 2,9 | 109,2 |

O aumento da concentração não leva a alterações significativas no raio da micela. A grande diferença é vista em relação ao crescimento do colar de pérolas que chega a seguir uma tendência linear, o que tornaria possível estimar o seu tamanho em outras concentrações (**Figura 42**). Isso significaria que, quanto maior a concentração, maior a agregação das micelas, sem alterações no CPP. No entanto, é possível observar macroscopicamente que este crescimento do agregado de micelas causa um aumento na viscosidade do sistema levando até à formação de gel.

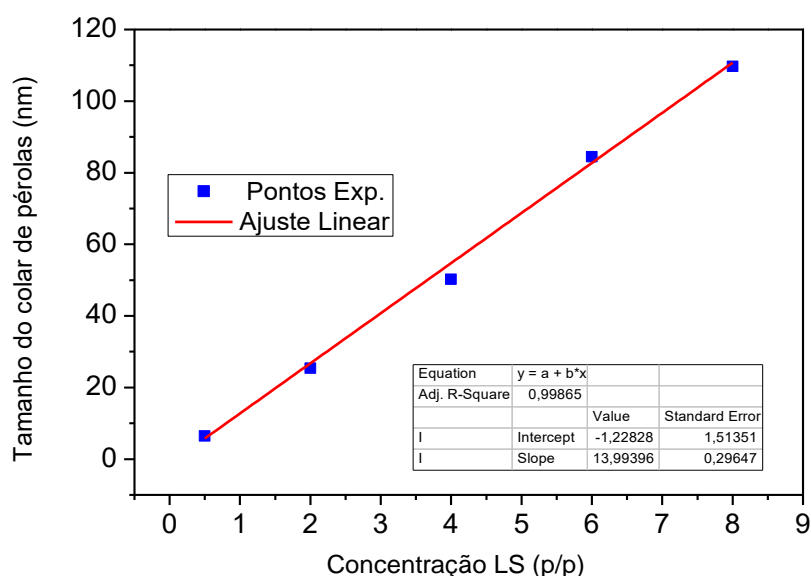


Figura 42: Ajuste Linear para a variação do Tamanho do colar de pérolas em função da concentração de LS.

As diferentes curvas de SAXS mostram que o pH é um fator que influencia na estrutura de autoassociação do surfactante LS. Por isso, uma diferença de pH pode resultar na formação de agregados totalmente diferentes, o que também pode afetar as propriedades da solução. A estrutura formada em pH 3 possui dimensões maiores do que a da micela em pH 7, provavelmente devido à sua menor solubilidade, o que também explica a turbidez mesmo em concentrações baixas.

Para caracterizar as estruturas em uma outra escala de tamanho, os resultados foram complementados com análises pela técnica de Espalhamento de Luz Dinâmico, que foi utilizada para fornecer a distribuição de tamanho hidrodinâmico do surfactante em solução e sob a influência do pH.

As medidas de DLS foram realizadas seguindo a metodologia descrita na **Seção 4.3.4.** e as distribuições de tamanho hidrodinâmico obtidas estão apresentadas na **Figura 43.** Estas distribuições são ponderadas em termos de intensidade de luz espalhada. As funções de autocorrelação e seus respectivos ajustes que evidenciam a qualidade da medida estão apresentadas na **Figura 63** do **Apêndice A.**

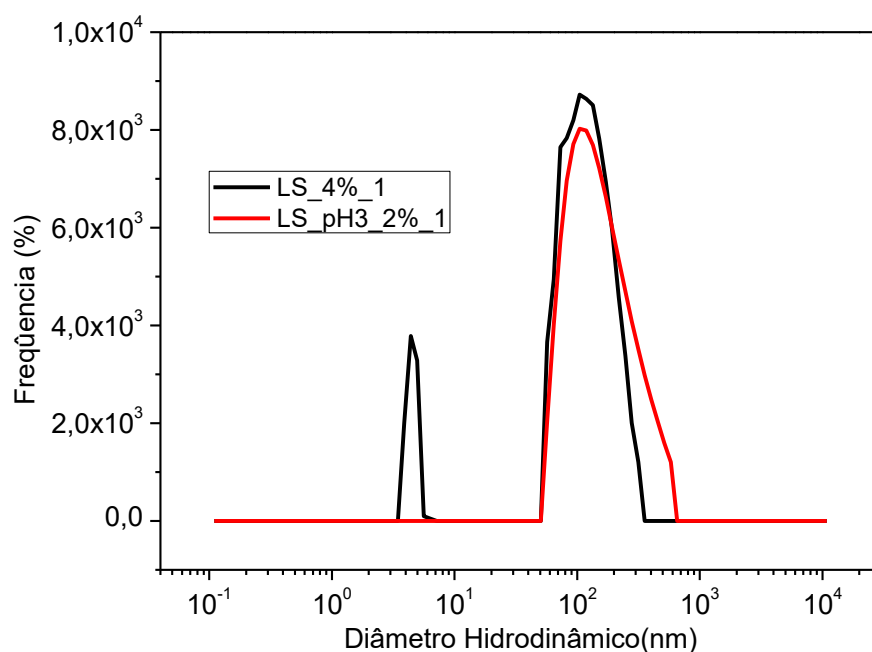


Figura 43: Distribuição de diâmetro hidrodinâmico para soluções de LS em pH 6,5 e concentração de 4%, e em pH3 e concentração de 2%.

Na **Figura 43**, encontram-se os dados referentes a uma medida em pH 6,5 e outra em pH 3. No entanto, não foi possível obter resultados de amostras na mesma concentração. Para o surfactante em pH 6,5, as análises de DLS foram realizadas em diferentes concentrações. Entretanto, acima de 4% as curvas apresentavam grande polidispersão e não apresentavam significado físico. Já em concentrações inferiores a 4%, a contagem de partículas espalhadoras era muito baixa e não fornecia estatística suficiente para a análise. Para a amostra de LS em pH3, não foi possível analisar amostras com concentração maior que 2%, porque elas eram muito turvas e viscosas, o que é inadequado para a técnica de DLS. Os valores de diâmetro hidrodinâmico médio para as diferentes amostras estão apresentados na **Tabela 5**. Para as diferentes condições de pH, observa-se uma clara diferença entre o tamanho dos agregados. Em uma concentração de 2%, a solução de surfactante em pH 3 já apresentava uma população com diâmetro maior do que a solução de surfactante 4% em pH 6.5.

Tabela 5: Valores de diâmetro hidrodinâmico médio (Dh) e seus respectivos desvios padrões (DP) obtidos por análises de DLS em triplicatas para amostras de LS.

| Amostra | Concentração (% p/p) | Dh (nm) | DP (nm) |
|-----------|----------------------|---------|---------|
| LS pH 6.5 | 4% | 80 | 19 |
| | 4% | 2,3 | 0,1 |
| LS pH 3 | 2% | 120 | 21 |

Em pH 6,5, a distribuição obtida por DLS apresentou duas populações, o que não era esperado para a amostra em questão, na qual esperávamos observar apenas uma população correspondente às micelas. A primeira população é referente a objetos de raio hidrodinâmico de 1,15 nm, e foi atribuída às micelas de surfactante. A segunda população é de objetos de 40 nm, dificultando a atribuição a alguma estrutura. Uma proposta possível é de que ela corresponda a uma aglomeração das micelas devido à interação entre elas. Isso poderia explicar o fator estrutura observado nas curvas de SAXS mesmo para amostras a baixas concentrações. Comparando os resultados de SAXS e DLS para a amostra em pH 7, observa-se que o raio hidrodinâmico é muito menor do que o raio total obtido pelo ajuste ao modelo de elipsoide núcleo-casca. Essa diferença poderia ser devido a desvios causados pela presença de uma outra população que apresenta espalhamento de luz muito mais intenso. Portanto, os resultados de SAXS seriam mais precisos para caracterizar os objetos na faixa de unidades de nanômetros.

Para a amostra em pH 3, apenas uma população de objetos de raio hidrodinâmico de 60 nm foi observada, que deve corresponder ao agregado de micelas (colar de pérolas), proposto a partir dos resultados de SAXS.

Um método descrito por Van de Sande et al.⁷⁴, permite o cálculo dos raios de giro, Rg, e hidrodinâmicos, Rh, através dos valores dos eixos do objeto espalhador. Para um elipsoide prolato o Rg é equivalente a:

$$R_g = \left[\frac{(a^2 + 2b^2)}{5} \right]^{0,5} \quad \text{Eq. 51}$$

E o Rh:

$$R_h = \left[\frac{Q}{\ln\left(\frac{a+Q}{b}\right)} \right]^{0,5} \quad \text{Eq. 52}$$

$$Q = (a^2 - b^2)^{0,5} \quad \text{Eq. 53}$$

Onde:

a= raio polar;

b = raio equatorial;

No caso do presente trabalho, é possível usar tais equações com os valores dos raios obtidos pelos ajustes das curvas de SAXS ao modelo de elipsoide núcleo-casca. Com os valores de R_g e R_h é possível confirmar se o formato é compatível ao esperado e compará-lo com os obtidos experimentalmente. Loscalzo et al.⁷⁵ determinaram a dependência do formato da partícula pela razão $\frac{R_g}{R_h}$. Quanto maior o valor desta razão, mais anisométrica é a partícula. Utilizando o R_g obtido da **Equação 51** e o valor de R_h determinado pela técnica de DLS, calculou-se uma razão de 1,75 para a amostra de LS 2%, indicando a existência de objetos mais alongados e anisotrópicos do que o esperado pelo modelo utilizado para o ajuste. Isto, conforme já mencionado anteriormente, pode estar relacionado a uma agregação das micelas resultando em objetos maiores. Mas também pode haver um erro na estimativa da razão, tendo em vista que estamos utilizando dados de experimentos realizados com fontes de radiação de natureza diferente (raios X e luz).

Ao comparar os resultados de DLS já descritos na literatura por diferentes grupos de pesquisa, observa-se uma discrepância entre eles e por isso fizemos uma comparação entre todos para compreender a razão destas diferenças e compreender melhor à luz dos resultados do presente trabalho.

Gshos et al.⁵⁵ descreveram apenas uma população com **Dh** de $3,61 \pm 0,21$ nm para solução aquosa de LS a 4,5% (**Figura 44**), que seria um tamanho intermediário às duas populações encontradas no presente trabalho, porém mais semelhante à primeira (de objetos espalhadores menores). Contudo, as informações fornecidas no artigo não são suficientes para determinar o valor de pH no qual foram medidas as amostras e, como já visto, o pH é um parâmetro que exerce forte influência na autoassociação, o que pode explicar a diferença nas análises.

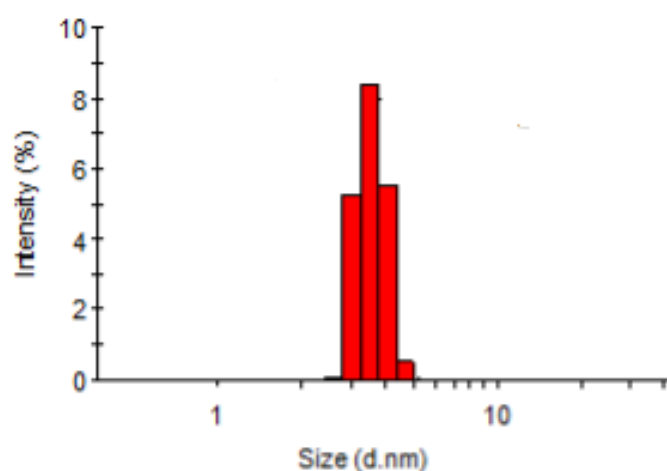


Figura 44: Distribuição de Diâmetro Hidrodinâmico para o LS. Adaptado com permissão de Gshos et al. (Copyright, 2018). ACS.

Dey et al.⁷⁶ também relataram valores de **Dh** em torno de 3 nm para uma solução de LS a 0,35%. (**Figura 45**). Porém, eles descrevem que não há uma grande interferência do pH no tamanho das micelas, na faixa de 5 e 7. No entanto, nossos resultados de SAXS mostram claramente esta diferença ao comparar amostras em pH 3 e 7.

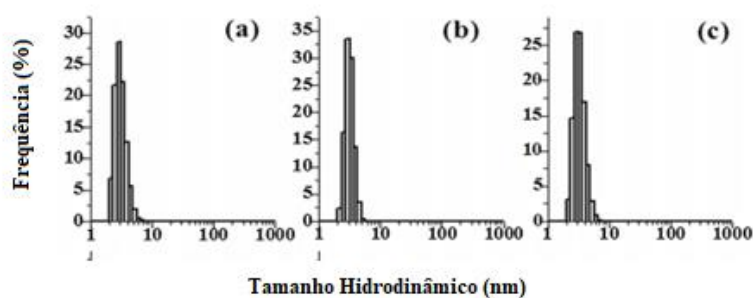


Figura 45: Distribuição de diâmetro hidrodinâmico para amostras de LS em soluções aquosas a: a) 12 mM, pH 7; b) 12 mM, pH 7, 37 °C; c) 12 mM, pH 5, 25 °C. Adaptado com permissão de Dey et al. (Copyright, 2018). J Colloid Interface Sci.

Wei et al.⁵⁹ descrevem uma população com diâmetro hidrodinâmico médio em torno de 40nm em pH 7 (**Figura 46**), ou seja, muito maior do que o descrito pelos dois trabalhos anteriores. Porém, este resultado é mais semelhante à segunda população observada no presente trabalho.

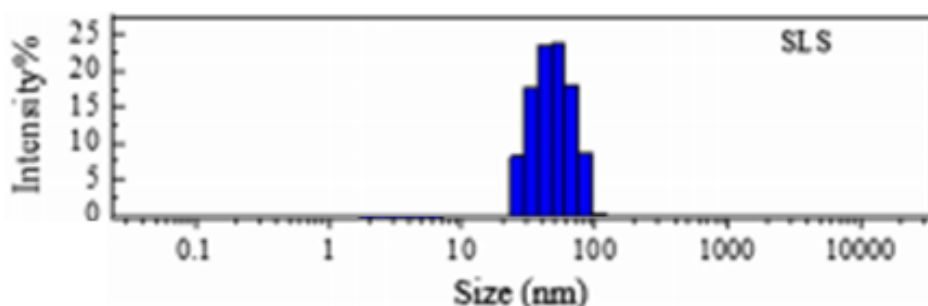


Figura 46: Histograma da distribuição de diâmetro hidrodinâmico para amostras de LS em soluções aquosas. Adaptado com permissão de Wei et al. (Copyright, 2020) Springer Nature.

O interessante desses estudos é que existem trabalhos que enxergaram apenas a menor população, como o de Gshos et al e Dey et al. Enquanto outros estudos como o de Wei et al. descrevem apenas a maior população. Já no presente trabalho as duas populações foram visualizadas, isso pode estar relacionado aos tipos de equipamentos utilizados ou até aos diferentes modos de tratamento dos dados. Todos esses estudos mostram a distribuição de tamanho na forma de histograma, o que não é uma prática recomendada para DLS, onde a distribuição de tamanho é uma função obtida a partir de uma função de correlação. Além disso, eles não fornecem informações em relação ao ajuste das funções de autocorrelação, e se a distribuição de tamanhos foi ponderada em termos de intensidade, volume ou tamanho o que pode afetar significativamente os resultados da técnica.

Para comparação, os resultados deste trabalho foram tratados para obtermos as distribuições de tamanhos ponderadas por volume e tamanho (**Figura 47**) e apenas a menor população foi observada. É importante ressaltar que para isso ser feito com precisão, seria necessário realizar a medida de índice de refração do surfactante, o que não foi realizado e pode trazer imprecisões ao resultado. No entanto, ao observar as distribuições obtidas, suspeita-se que os trabalhos mencionados acima^{55,59,76} tenham feito este tipo de tratamento que os levou a observar apenas uma das populações, de forma equivocada.

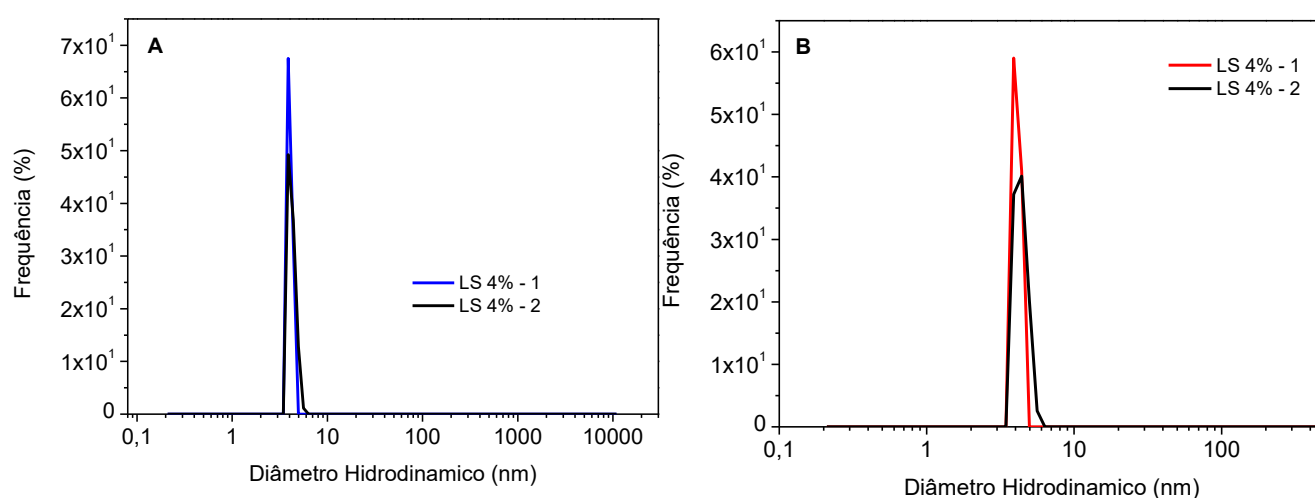


Figura 47: Distribuição de diâmetro hidrodinâmico para amostras de LS em soluções aquosas. A) Ponderada por volume B) Ponderada por tamanho.

Pela técnica de DLS fica claro a interferência do pH na estrutura nanométrica da micela, contudo os resultados obtidos ainda precisam ser melhor compreendidos tanto em relação aos valores observados que diferem de alguns resultados da literatura e apresentam tamanho maior do que o esperado.

6.2. N-Lauril Sarcosinato de Sódio e diferentes polímeros:

6.2.1. Caracterização dos parâmetros termodinâmicos na autoassociação do N-Lauril Sarcosinato de Sódio em misturas com diferentes polímeros:

O estudo da interação do surfactante, N-Lauril Sarcosinato (LS) com diferentes polímeros foi realizado pelas técnicas de condutivimetria, tensiometria e calorimetria. Através destas técnicas espera-se poder determinar os valores de C_2 e CAC e inferir se ocorre ou não interação entre as substâncias.

O estudo de interações polímero-surfactante iniciou-se pela técnica de condutivimetria que possui os mesmos princípios aplicados em uma solução de surfactante puro. A diferença está no fato de que o titulante é uma solução de surfactante e polímero e o titulado é uma solução de polímero de igual concentração ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). Desta forma, é possível avaliar o aumento da concentração de surfactante a uma concentração constante de polímero e como a interação com o polímero afeta a micelização do surfactante. Essa variação também gera um aumento linear na condutividade, até que em certa concentração este aumento torna-se menor, gerando um ponto de descontinuidade característico da CAC. Com a contínua adição de surfactante a curva se aproxima de um segundo ponto de descontinuidade equivalente a formação de micelas livres em solução, C_2 .

Os valores medidos de condutividade para cada concentração estão disponíveis no **Apêndice A**, e foram utilizados para obter as curvas de condutividade na presença dos diferentes polímeros apresentadas na **Figura 48**. Este experimento não foi realizado para o PDADMAC, já que a mistura deste polímero com o LS leva à precipitação de um sólido, o que afetaria a medida devido à possibilidade de adsorção no condutímetro.

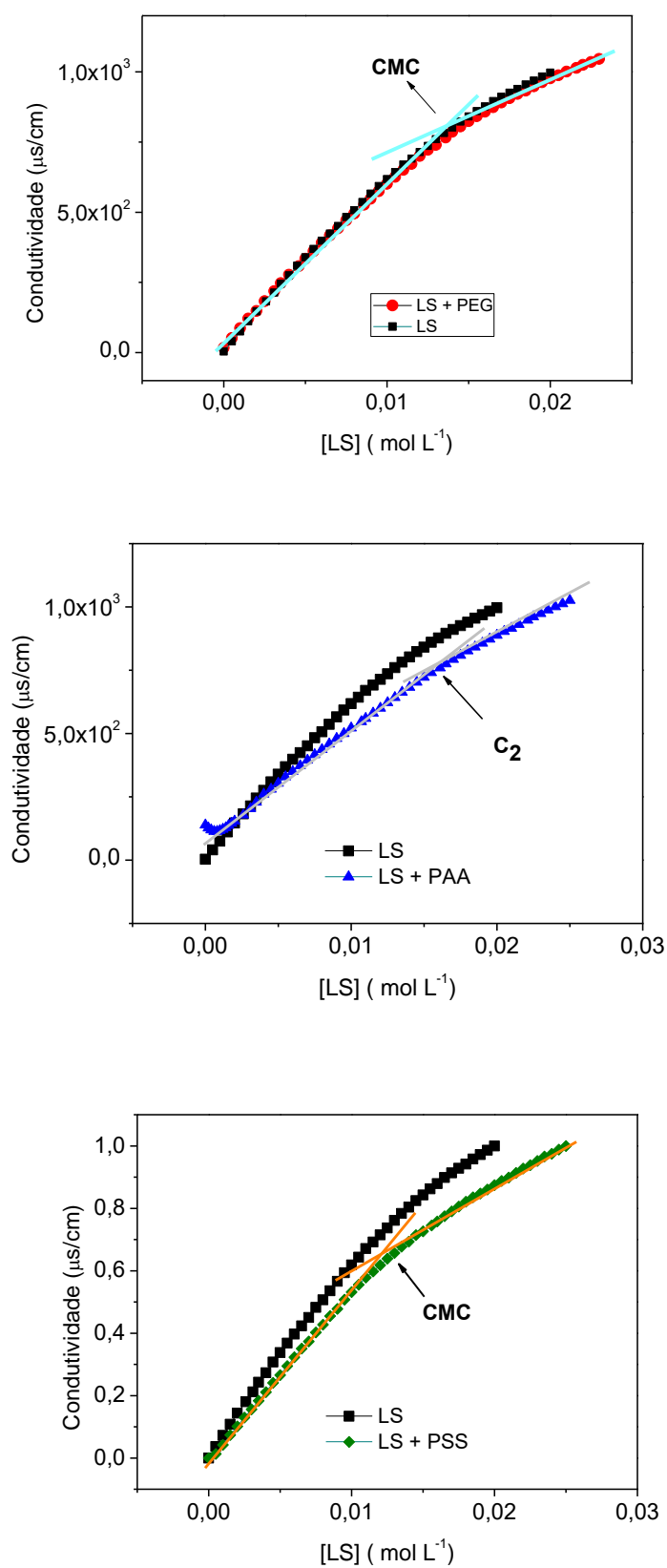


Figura 48: Curvas de Condutividade em função da concentração de LS na presença de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de diferentes polímeros (PEG, PAA e Curva Normalizada – NaPSS).

Assim como ocorreu com a curva de surfactante puro a **Curva 48b** não apresentou um comportamento com uma inflexão bem definida. O mesmo método de **Sugihara *et al.*⁶⁷**, mencionado anteriormente, foi aplicado para tentar tornar os dados mais sensíveis, contudo não foi suficiente para fornecer informações sobre a C_2 e a CAC do surfactante na presença destes polímero.

Por outro lado, foi possível extrair o grau de ionização micelar pelas inclinações das duas regiões, da mesma maneira citada na **Seção 6.1.1**. Os valores obtidos foram de 0,54 na presença de PEG, 0,67 na de PAA e 0,55 na de PSS. Pela intersecção destas duas inclinações, foi possível obter uma estimativa do valor de concentração onde ocorreria a inflexão. Esses valores encontram-se descritos na **Tabela 6**.

Tabela 6: Grau de ionização micelar e CMC estimada para as misturas de N-Lauril Sarcosinato de Sódio com 0,1 mol L⁻¹ de diferentes polímeros através da técnica de condutivimetria.

| | Grau de Ionização Micelar | CMC estimada (mmol L⁻¹) |
|-----------------|----------------------------------|---|
| LS + PEG | 0,54 | 12,5 |
| LS + PAA | 0,67 | 15,6 |
| LS + PSS | 0,55 | 13,1 |

Para a mistura de PEG e LS, observa-se que há praticamente uma sobreposição com a curva de LS puro, indicando que este polímero não interfere significativamente na micelização do surfactante. De fato, o valor da concentração em que se estima a inflexão é de $12,5 \pm 2$ mmol L⁻¹, ou seja, muito próximo da CMC do surfactante puro.

Na presença de PAA, foi possível observar um fenômeno diferente no início da titulação, em que uma queda na condutividade é observada. O decréscimo se deve à protonação de parte das moléculas do surfactante. Como se trata de um políácido, o pH do titulado antes de iniciar as adições encontrava-se em 4. E o pKa do LS é de 4,2 o que faz com que parte de suas moléculas sejam protonadas tornando-se neutras, o que reduz a condutividade da solução. O valor estimado de CMC foi de $15,6 \pm 2$ mmol L⁻¹, ou seja, um valor maior do que a CMC do surfactante puro o que indica uma provável interação.

Para a mistura com PSS, não há sobreposição das curvas como ocorreu com o PEG. Mas o valor estimado para a inflexão também é próximo da CMC do surfactante puro, o que provavelmente significa que não ocorre interação suficiente para observar a CAC.

Sendo assim, ambos PEG e PSS apresentam indícios de que não afetam a micelização do surfactante já que também não foram observadas duas interseções e três tendências lineares distintas no gráfico, na faixa de concentração estudada. Além disso, o grau de ionização micelar praticamente não se alterou quando comparado ao resultado obtido para o surfactante puro.

A fim de observar o efeito dos polímeros sobre as propriedades interfaciais do LS e confirmar os valores estimados por condutimetria, foram realizadas medidas de tensão superficial, cujos resultados estão apresentados na **Figura 49**. Assim como para condutimetria, também não foi possível realizar as medidas na presença de PDADMAC devido à formação de precipitado que poderia adsorver no anel.

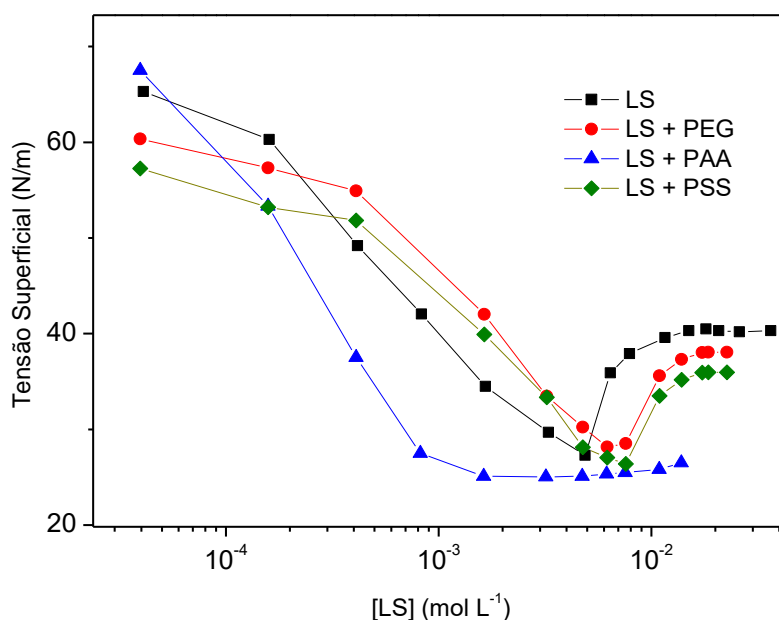


Figura 49: Comparação entre as curvas de Tensão Superficial em função da concentração de LS em água e das misturas 0,1 mol L⁻¹ de polímeros e LS, em 298 K.

Os dados de Tensão Superficial obtidos na presença de PEG e PSS resultaram em curvas com um padrão muito semelhante ao da curva do surfactante puro em água, confirmando que esses polímeros não interferem significativamente na micelização. Eles apenas são capazes de levar a uma maior redução da tensão superficial do que o surfactante puro em concentrações menores do que a CMC. Em valores próximos à CMC, constatou-se a mesma tendência de aumento da tensão superficial que, como explicado anteriormente, é característico da presença de impurezas hidrofóbicas. Os valores de CMC obtidos na presença de PEG e PSS foram de $12,1 \pm 1$ e $11,2 \text{ mmol} \pm 1 \text{ L}^{-1}$, respectivamente.

O sistema que apresentou maior diferença quando comparado ao surfactante puro foi o que possuía PAA. Com o aumento da concentração de surfactante, chegou-se a um platô de tensão superficial em concentrações mais baixas do que para os outros sistemas. A concentração de início deste platô foi atribuída como sendo a CAC de $0,99 \pm 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$. A concentração na qual as micelas livres em solução, C_2 , se formariam não foi observada na faixa de concentração estudada, indicando que o polímero só se satura em concentrações superiores a $14,5 \text{ mmol L}^{-1}$.

Para corroborar com os dados até agora obtidos e entender não só como os polímeros afetam na concentração na qual as micelas se formam, mas também nos parâmetros termodinâmicos envolvidos no fenômeno, foi utilizada a técnica de titulação calorimétrica isotérmica.

Os experimentos de titulação calorimétrica isotérmica foram feitos seguindo a metodologia descrita na **Seção 4.3.3**. Ou seja, a solução de surfactante é utilizada como titulante presente na seringa do equipamento, enquanto que cada solução de polímero é colocada na cela.

A titulação do LS sobre a solução de PEG resultou em uma curva que quase se sobrepõe à titulação do LS sobre água (**Figura 50**), indicando mais uma vez que o polímero neutro não afeta o processo de micelização deste surfactante. A CMC foi determinada no ponto de máximo da derivada $\frac{d\Delta H}{d[LS]}$ e o valor obtido foi de $15,1 \pm 0,8 \text{ mmol L}^{-1}$. Isso significa que a diferença entre os valores de CMC na presença e na ausência de PEG foi de 2% e está dentro do erro esperado para a técnica

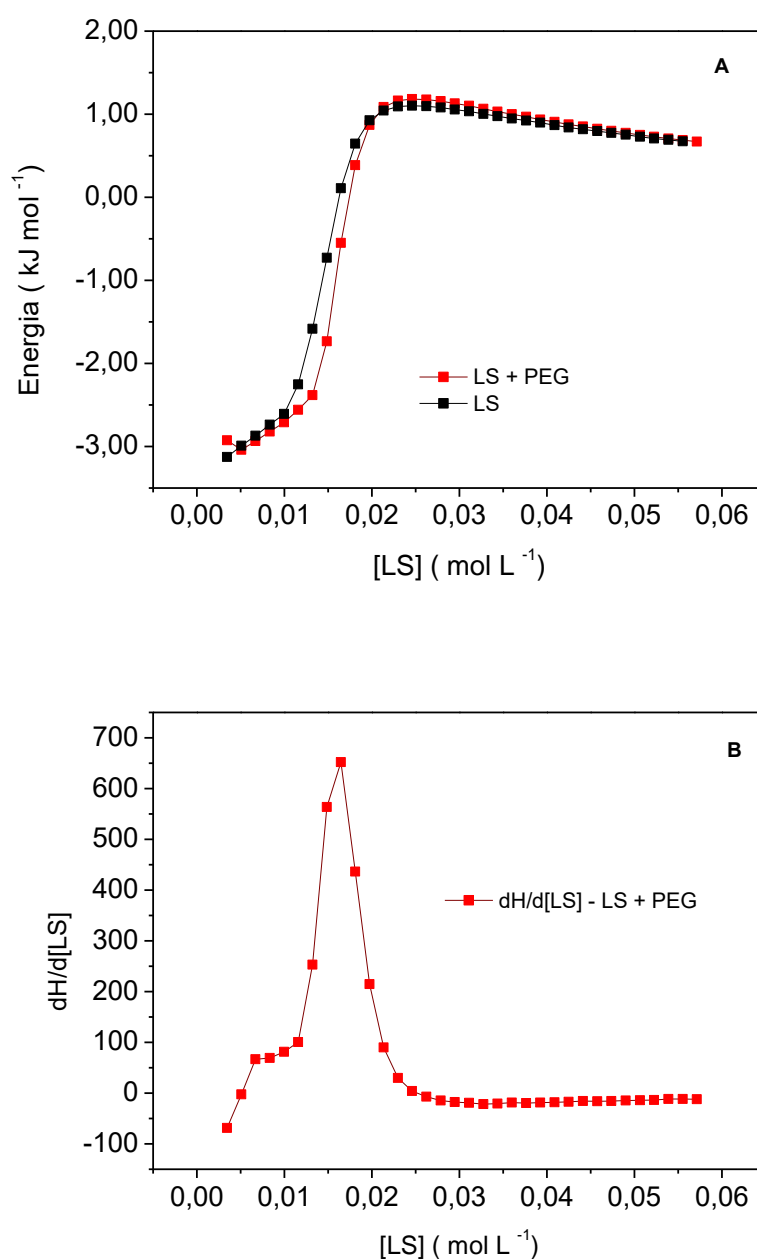


Figura 50: Curvas de Titulação para a Mistura PEG + LS a) Curva de titulação calorimétrica isotérmica obtida para a mistura N-Lauril Sarcosinato de Sódio e 9,69 mmol L⁻¹ de PEG a 298 K em comparação a curva obtida para o surfactante puro. b) Curva $\frac{dH}{d[LS]} \times [LS]$ para obtenção do valor de CMC.

Com o valor de CMC também foi possível calcular o valor do $\Delta_{mic}H^0$ e posteriormente os demais parâmetros termodinâmicos, usando as **Equações 17** e **18**. Para todos os cálculos utilizou-se o valor de α estipulado pela condutivimetria

do surfactante puro, tornando mais adequada a comparação entre todos os dados adquiridos. Todos os valores calculados estão na **Tabela 7**.

Os valores de $\Delta_{\text{mic}}H^0$ e $\Delta_{\text{mic}}S^0$ praticamente não se alteram em comparação com o resultado obtido para o LS em água. Por isso, a presença do polímero em solução não afetou a espontaneidade do processo já que os valores de $\Delta_{\text{mic}}G^0$ são praticamente iguais, considerando o erro da técnica. O fato do surfactante não interagir com o PEG é algo inesperado já que usualmente o polímero apresenta fortes interações com surfactantes aniônicos, como o SDS⁸, logo acreditava-se que haveria interação com o LS.

Quando se compara os entalpogramas do LS em água e na presença de PSS (**Figura 51**), pode-se notar que ambos apresentam o mesmo formato de curva, embora não se sobreponham. Na presença de PSS, o valor determinado para a CMC foi de $14,46 \pm 0,7 \text{ mmol L}^{-1}$. Como também é muito próximo do valor para o LS puro, confirma-se que o polieletrólito não interfere na micelização deste surfactante. Portanto, é possível concluir que a presença do anel aromático hidrofóbico do PSS não é suficiente para proporcionar interações atrativas que superem as forças repulsivas entre as cargas negativas equivalentes do polímero e do surfactante, logo, ele não irá afetar o processo de micelização.

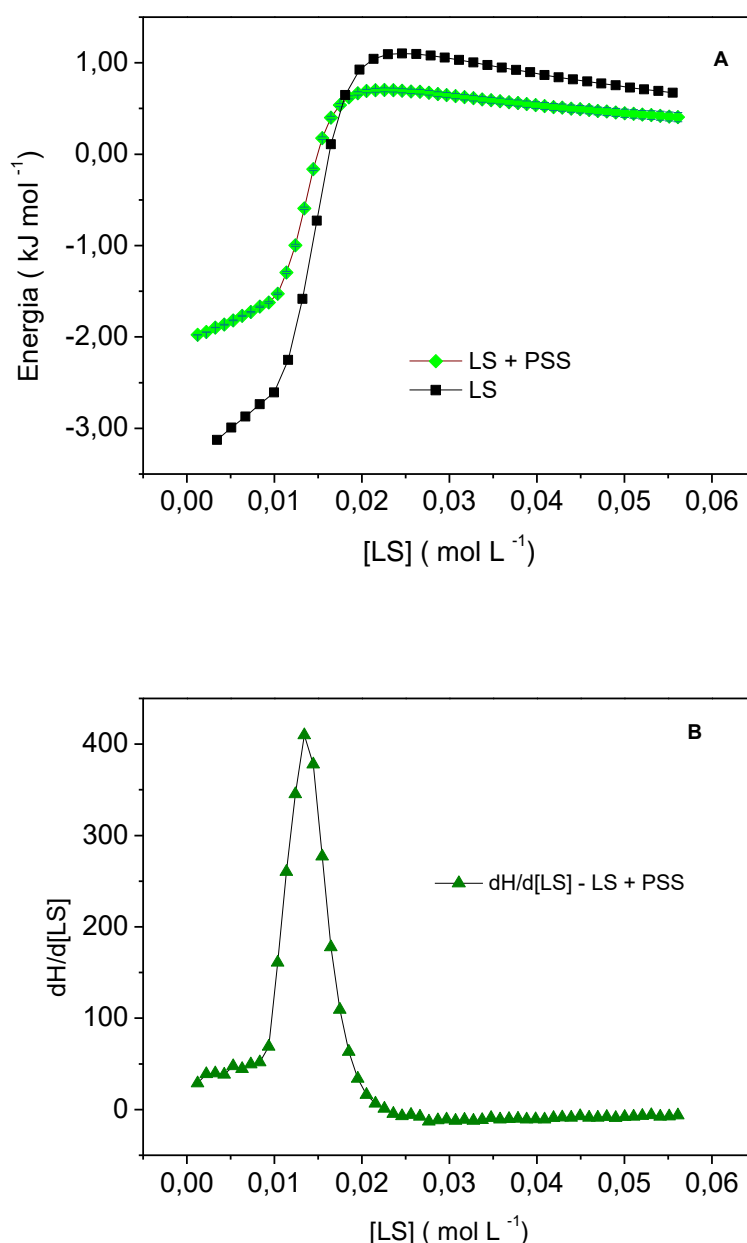


Figura 51: Curvas de Titulação para a Mistura PSS + LS a) Curva de titulação calorimétrica isotérmica obtida para a mistura N-Lauril Sarcosinato de Sódio e 2,91 mmol L⁻¹ de PSS a 298 K em comparação a curva de titulação para o surfactante puro b) Curva $\frac{dH}{d[LS]} \times [LS]$ para obtenção do valor de CMC.

Embora não sejam suficientes para afetar o processo de micelização, estas interações ainda podem ser relevantes. No entalpograma obtido para a mistura os valores de entalpia são mais positivos do que quando comparados a dissolução do surfactante. Esta diferença foi atribuída a interações entre a cadeia alquílica do LS e as regiões hidrofóbicas do polímero.⁸ Wang et al.⁷⁷ demonstraram que o PSS de mesma massa molecular pode formar, em solução, agregados semelhantes a

micelas. A fim de maximizar suas interações intermoleculares e minimizar a exposição dos grupos benzenos que são hidrofóbicos, a macromolécula tende a se autoassociar formando domínios hidrofóbicos que poderiam favorecer a interação com o surfactante. É importante ressaltar que essa interação não leva à formação de micelas induzida pela presença do polímero, que seria caracterizada por uma mudança brusca na tendência dos valores de entalpia em menores concentrações de surfactante (CAC). Ou seja, apesar de as cadeias poliméricas interagirem com as moléculas de surfactante, essas interações não são suficientes para afetar a sua micelização, provavelmente devido à repulsão eletrostática. Na presença de PSS, a micelização do LS ainda é um processo exotérmico e espontâneo com valores muito próximo ao do surfactante puro.

Na região pós micelar do gráfico, observa-se apenas a solubilização das micelas. Se não houvesse nenhuma interação entre as micelas e o polímero, seria esperado que a curva da mistura se sobrepusesse à curva de dissolução do surfactante. Como isto não é observado, sugere-se que as micelas livres apresentem algum tipo de interação com o polímero, resultando em um menor valor de variação de entalpia quando comparado ao do surfactante puro.

Para a análise da mistura de LS e PAA por ITC, foram preparadas soluções em diferentes valores de pH e foram realizadas três titulações distintas. O PAA é um polieletrólito fraco, já que seu grau de dissociação varia em função do pH em soluções aquosas. Sabe-se que o ácido acrílico possui pKa de 4,7, e, portanto, o respectivo polímero deve apresentar uma faixa de pKa (que é dependente do seu grau de polimerização) próxima a este valor.⁷⁸

Comparando-se todas as curvas de titulação nota-se uma clara interferência do pH na interação do polímero e do surfactante (**Figura 52**).

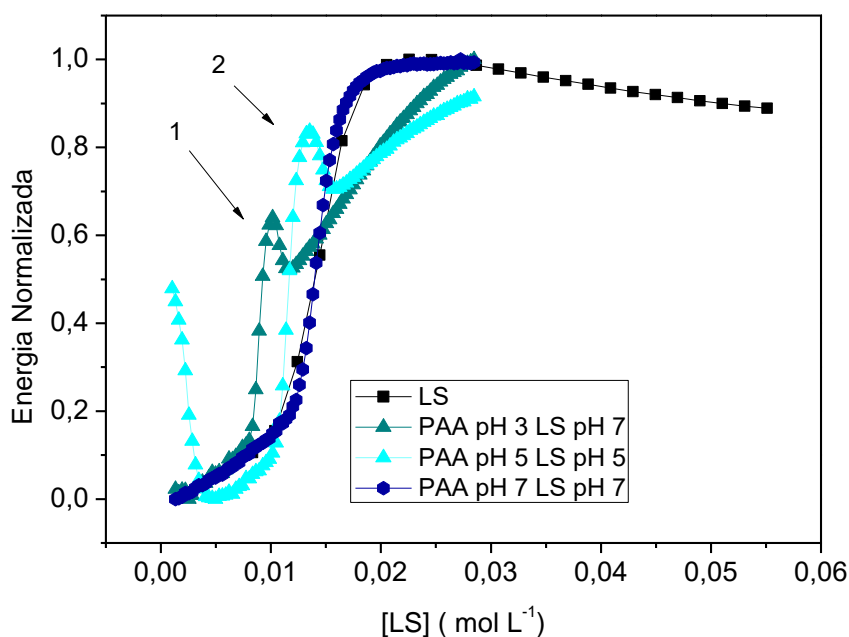


Figura 52: Curvas normalizadas de titulação calorimétrica isotérmica obtida para a mistura N-Lauril Sarcosinato de Sódio e 8,93 mmol L⁻¹ de PAA em diferentes valores de pH a 298 K.

Na primeira titulação, utilizou-se uma solução de LS em pH 7 como titulante e uma solução de PAA em pH 3 como titulado (**Figura 64 – Apêndice A**). Em pH 3, os grupos carboxílicos estão predominantemente em sua forma protonada, e, portanto, o polímero se comporta como não-iônico, adotando uma conformação de novelo mais compactada. Neste pH, não deve haver efeito significativo de interações eletrostáticas e nem de íon-dipolo. Mas pode haver uma maximização das ligações de hidrogênio entre os meros, ou com as moléculas de água e até de surfactante.

O perfil da curva de titulação foi muito diferente comparado ao outro polímero não-iônico estudado (PEG). Entretanto, não pode se descartar o efeito da diferença do pH entre as soluções na curva de titulação calorimétrica, pois o processo também será afetado pela variação de entalpia envolvida no equilíbrio do pH.

Os resultados de calorimetria confirmam que há interação significativa entre o polímero e surfactante e que essa interação interfere na micelização, já que diferem muito do comportamento do surfactante puro em água. O formato da curva na região micelar também é diferente dos resultados obtidos na presença dos outros

polímeros, apresentando uma distorção da forma sigmoidal. Essa distorção foi atribuída à possível formação de ligações de hidrogênio das moléculas de surfactante com os meros. A CAC para esta mistura foi determinada como sendo um valor equivalente a $0,99 \pm 0,05 \text{ mmol L}^{-1}$. No entanto, ela poderia ocorrer em uma concentração até menor, já que não foram realizadas medidas em concentrações menores e o primeiro ponto já se difere muito em relação ao observado para o surfactante puro. Comparando os gráficos obtidos pelas técnicas de tensiometria e calorimetria **Figura 53**, pode-se verificar que a CAC é detectada em valores próximos, com uma diferença aceitável considerando-se as características diferenciadas de cada técnica. Para a determinação de C_2 , foi considerado o ponto de máximo na curva da primeira derivada em função da concentração de surfactante do entalpograma, chegando-se ao valor de $8,96 \pm 0,5 \text{ mmol L}^{-1}$. Porém, a técnica de tensiometria não revelou a concentração na qual as micelas livres se formam, devido à diferença na faixa de concentração analisada. Apenas um aumento sutil é observado no final da curva, próximo ao valor de C_2 encontrado por calorimetria, mas seria necessário realizar o experimento até concentrações mais altas de surfactantes para confirmar.

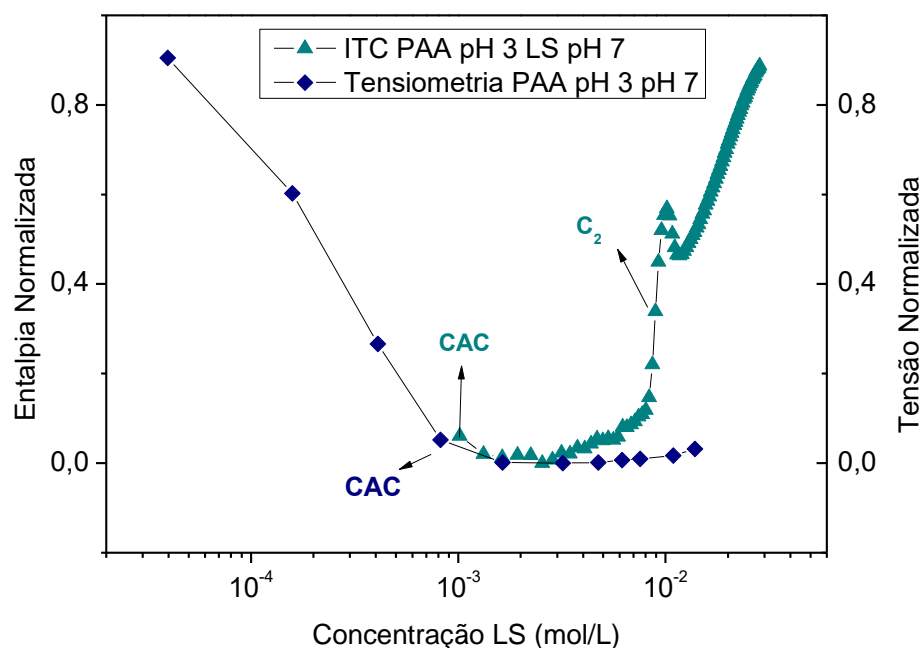


Figura 53: Comparação entre a Curva de titulação calorimétrica isotérmica obtida para a mistura N-Lauril Sarcosinato de Sódio (pH7) e $8,93 \text{ mmol L}^{-1}$ PAA (pH3) e a Curva de Tensão Superficial para a mistura de PAA e LS.

A variação de entalpia foi obtida pela subtração das entalpias observadas das regiões 1 e 2 no valor de C_2 obtido. E a partir dele, os demais parâmetros termodinâmicos foram calculados utilizando as equações 17 e 18 da Seção 5.3, e estão descritos na Tabela 7.

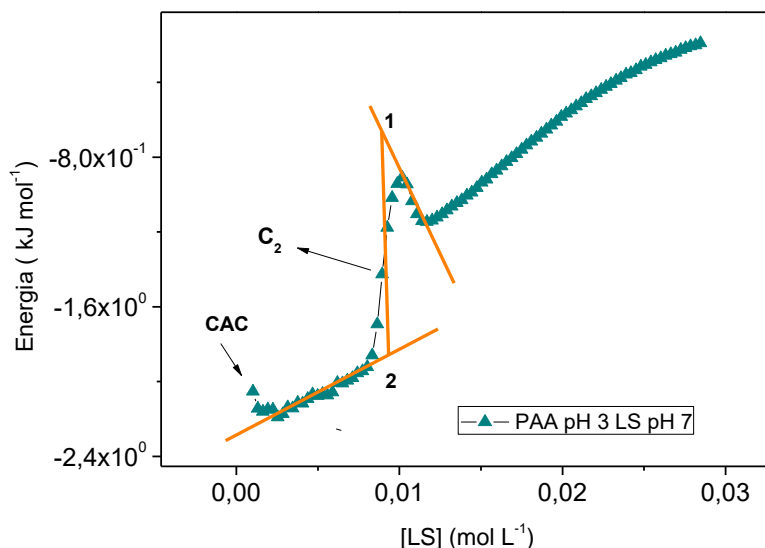


Figura 54: Curva de titulação calorimétrica isotérmica obtida para a mistura de N-Lauril Sarcosinato de Sódio (pH7) e 8,93 mmol L⁻¹ PAA (pH3), e ajuste para obtenção de $\Delta_{mic}H^0$.

Para a segunda titulação foi utilizado o mesmo valor de pH para as soluções de polímero e surfactante. O valor escolhido foi de 5 para garantir que as macromoléculas estivessem parcialmente protonadas durante toda a medida. Vale lembrar que neste caso, as moléculas de surfactante também estarão parcialmente protonadas, visto que seu pKa é de 4,2. Neste experimento, também foi observado um comportamento que indica que o PAA interfere na micelização do surfactante. O valor obtido para a CAC foi de $1,13 \pm 0,05$ mmol L⁻¹, porém como no caso anterior ela poderia possuir valores menores. Na titulação o que estaria sendo visto seria o fim do pico endotérmico que é característico da desidratação dos polímeros na interação com um surfactante **Figura 65- Apêndice A**. Para confirmar essa hipótese uma nova titulação deveria ser realizada utilizando-se uma faixa de concentração ainda mais baixas.

Por fim, realizou-se a terceira titulação com ambas soluções em pH 7. Nesta condição, garante-se que as moléculas de polímeros e de surfactantes estejam

majoritariamente desprotonadas. Pela **Figura 66 (Apêndice A)** ou **Figura 52** nota-se que a curva desta titulação se sobrepõe ao resultado obtido para a titulação do LS em água. Isto indica que em pH 7, o polímero não afeta o processo de micelização e não apresenta interações atrativas significativas com o surfactante. Isso se deve ao fato de que ambas espécies estão em sua forma aniônica, o que apenas possibilitaria interações repulsivas entre elas.

A partir do valor da primeira derivada obteve-se a CMC para a mistura sendo equivalente a $14,22 \pm 0,7 \text{ mmol L}^{-1}$, muito próximo ao valor encontrado para o surfactante puro, com uma diferença dentro da faixa que pode ser considerada como erro experimental.

Todos os parâmetros envolvidos na micelização do LS na presença do PAA foram calculados conforme a **Seção 5.3** e encontram-se na **Tabela 7**.

Para o cálculo dos valores envolvidos no $\Delta_{\text{cac}}G^0$ outras equações devem ser consideradas. Em uma mistura polímero-surfactante a variação de energia livre de Gibbs na CAC, para é definida por Gilany e Wolfram⁷⁹ como:

$$\Delta_{\text{cac}}G = (2 - \alpha)RT \ln(cac)^{80,81} \quad \text{Eq. 54}$$

A variação de entalpia na CAC, então pode ser calculada pela equação a seguir:

$$\Delta_{\text{cac}}H = -(2 - \alpha)RT^2 \left(\frac{d \ln(cac)}{dt} \right)^{80,81} \quad \text{Eq. 55}$$

Como a dependência da CAC em relação a temperatura não foi estudada no presente trabalho não se pode obter informações sobre a variação de entalpia para o processo e, consequentemente, para a variação de entropia.

A intensidade da interação do complexo formado pode ser medida através da variação de Energia Livre de Gibbs para a interação entre um polímero (ΔG_{PS}) e surfactante.^{82,83,84} A **Equação 56** demonstra que: quanto mais negativo o valor de ΔG_{PS} , maior é a intensidade da interação entre as substâncias e, mais favorecida é a formação de um complexo. Logo, para as misturas em pH 3 e pH 5 têm-se que:

$$\Delta G_{\text{PS}} = (2 - \alpha) RT \ln \left(\frac{cac}{cmc} \right) \quad \text{Eq. 56}$$

$$\Delta G_{PS1} = -7,80 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (pH 3)}$$

$$\Delta G_{PS2} = -8,18 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (pH 5)}$$

Ou seja, quando o PAA está em uma solução de pH 5, apresenta valores mais negativos de ΔG , indicando que existe uma maior tendência de agregação com o surfactante, do que quando o PAA está em pH 3.

As interações na mistura de PAA com LS estão diretamente associadas com o grau de desprotonação do polímero e do surfactante e, logo, com a variação de pH da solução. A partir do momento que o surfactante e o polímero possuem mais cargas negativas a interação entre ambos passa a não existir mais.

Para as curvas das Figuras **64 e 65 (Apêndice A)** era esperado que após a formação das micelas livres a entalpia do sistema se tornasse constante, entretanto, isso não foi observado o que indica que algum fenômeno ainda ocorre mesmo após a C_2 . Para uma melhor análise desse fenômeno, seria necessário repetir o experimento para observar uma faixa de concentração maior. Também se nota após a formação das micelas, que ainda há interação com o polímero, em ambos pHs, já que os valores de entalpia são menores do que os valores para a dissolução do surfactante puro.

Para a titulação do LS na presença de PDAMAC (**Figura 55**), já era esperado uma forte atração eletrostática devido às cargas opostas das espécies envolvidas. A curva apresentada é uma normalização dos dados para comparar com a titulação do surfactante em água, porque a CAC foi observada em valores muito baixos de concentração, sendo necessário diminuir a concentração da solução de surfactante na seringa (titulante) para que uma menor faixa de concentração pudesse ser analisada. No entalpograma obtido na presença do PDADMAC, três fenômenos distintos foram visualizados.

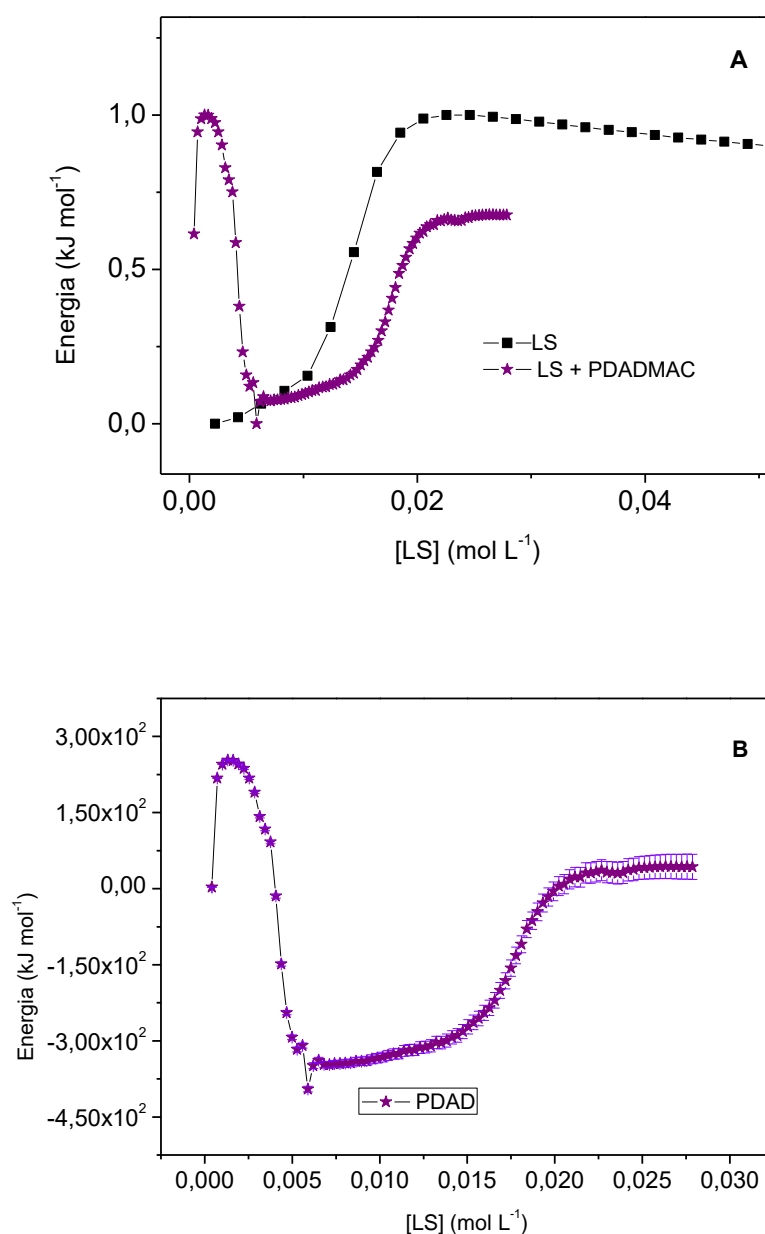


Figura 55: Comparação entre a curva de titulação calorimétrica isotérmica normalizada obtida para o N-Lauril Sarcosinato de Sódio em água e para a mistura de N-Lauril Sarcosinato de Sódio e 3,89 mmol L⁻¹ de PDADMAC. b) Curva de titulação calorimétrica isotérmica obtida para a mistura N-Lauril Sarcosinato de Sódio e PDADACMAC a 298 K.

O primeiro fenômeno é característico da interação entre o polímero e surfactante, ou seja, o processo de agregação que ocorre na CAC. No entalpograma, a CAC é definida como o ponto a partir do qual há uma diferença em relação à curva de titulação do surfactante em água. Algumas referências⁸⁴ também sugerem outro método de determinação da CAC, sendo ela o ponto de extrapolação referente à primeira mudança na tendência da curva. Para o PDAMAC, a diferença em

relação ao surfactante puro ocorre desde a primeira adição. Logo, pode-se inferir que a CAC seja igual ou inferior a $0,41 \pm 0,02 \text{ mmol L}^{-1}$. Para uma definição do valor exato da CAC uma nova titulação deveria ser realizada utilizando-se concentrações inferiores a 148 mmol L^{-1} como titulante. No entanto, os dados obtidos são suficientes para inferir que a CAC ocorre em valores extremamente baixos, indicando uma forte interação do polímero com o surfactante.

Para o cálculo dos parâmetros termodinâmicos envolvidos na CAC utilizou-se a **Equação 54**. É importante ressaltar que os valores obtidos consideram o valor de CAC equivalente a $0,41 \text{ mmol L}^{-1}$ sendo uma estimativa dos parâmetros termodinâmicos envolvidos no fenômeno. Entretanto, esse valor poderia ser inferior ao apresentado.

A Titulação Isotérmica Calorimétrica é uma excelente técnica para indicar a ocorrência de um determinado fenômeno a uma certa concentração. Porém, por si só, não é capaz de identificar qual é o fenômeno. Isso explica a situação com que nos deparamos na segunda região do entalpograma.

Na concentração de 6 mmol L^{-1} , o experimento indica que um fenômeno mais exotérmico do que o esperado está ocorrendo, o que foi confirmado pela medida em duplicata. Diversos estudos como o caso de **Lof et al.**⁸⁵ indicam que observações como esta podem estar relacionadas a transições de estruturas nanométricas formadas entre os surfactantes e o polímero. O grupo de pesquisa descreve em um de seus trabalhos um fenômeno parecido no qual o sistema se organiza em micelas cilíndricas em concentrações próximas a 4 mmol L^{-1} , concentrações inferiores e superiores a essa existia apenas micelas tipicamente elipsoidais. Essa transformação era característica no entalpograma como um pico exotérmico similar ao observado na **Figura 55**. A interpretação desta transição foi possível através da caracterização das fases por técnicas de espalhamento, como DLS.

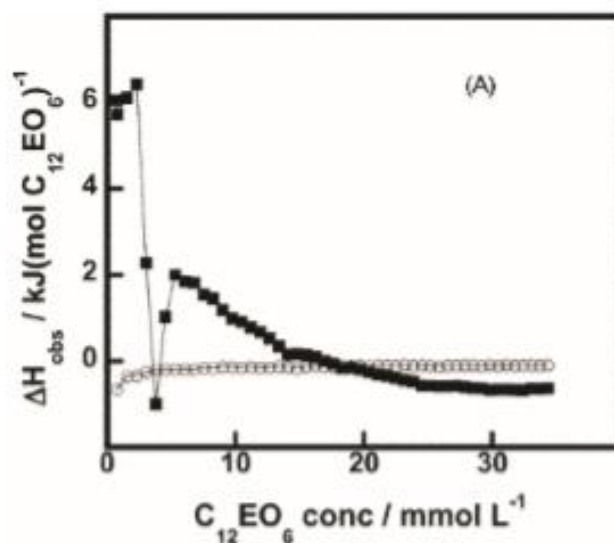


Figura 56: Pico exotérmico característico da transição de estrutura nanométrica proposto por Lof et al. Adaptado com permissão de Lof et al. Copyright (2007) J. Phys. Chem.

No presente trabalho, a hipótese levantada é a de que o pico exotérmico seja referente a uma transição das estruturas de autoassociação. No entanto, para identificar esta transição com precisão, amostras nesta faixa de concentração deveriam ser analisadas por técnicas de caracterização estrutural, como as de espalhamento de luz e Raios X.

O último fenômeno observado no entalpograma da mistura do PDADMAC com o LS é a formação de micelas livres em solução. A partir de uma concentração de 15 mmol L⁻¹ observa-se o início de uma curva sigmoidal semelhante à da dissolução do surfactante em água. Através do gráfico da primeira derivada, foi obtido o valor de $17,85 \pm 0,9$ mmol L⁻¹ para a C₂. Com os valores de C₂ e $\Delta_{mic}H^0$, também foram calculados os parâmetros termodinâmicos envolvidos na formação de micelas livres do surfactante, utilizando as fórmulas descritas na **Seção 5.3** nas quais o α utilizado é o equivalente a dissolução do surfactante, permitindo uma melhor compressão sobre os fenômenos que governam as interações. Além disso, através da **Equação 54** foi possível calcular o $\Delta_{cac}G^0$. Os valores encontram-se descritos na **Tabela 7**.

Analisando o entalpograma (**Figura 55**), é observado que após a CAC há um aumento dos valores de entalpia que levam a um pico endotérmico. Esse pico estará relacionado à desidratação da cadeia polimérica devido à interação polímero-surfactante. A partir da agregação entre essas substâncias, tem-se que as moléculas

de água que estavam solvatando a cadeia polimérica são expelidas, gerando a desidratação do polímero que é um fenômeno endotérmico.⁸⁶

Depois de um valor máximo a entalpia adquire valores cada vez mais negativos. Essa diminuição ocorre devido à menor contribuição para a desidratação da cadeia polimérica conforme mais sítios do polímero são ocupados.

A intensidade da interação do complexo formado pode ser medida pela **Equação 56** através da variação de Energia Livre de Gibbs para a interação entre um polímero (ΔG_{PS}) e surfactante. Quanto mais negativo o valor de ΔG_{PS} , maior é a intensidade da interação entre as substâncias e, mais favorecida é a formação de um complexo por atração eletrostática. O valor obtido foi de $-13,37 \text{ kJ mol}^{-1}$. Comparando com resultados obtidos em outros trabalhos^{82,83,84} é possível dizer que a interação entre o PDADMAC e LS é muito forte. Comparando o valor de ΔG_{PS} entre o PAA e o PDADMAC fica claro que as interações no segundo caso são mais favoráveis já que ocorrem via forças eletroestáticas enquanto que para o PAA ocorrem através de ligações de hidrogênio. Isso explica o fato de que a separação de fases associativa foi observada desde concentrações tão baixas quanto 2% de LS.

Tabela 7: Parâmetros Termodinâmicos envolvidos na autoassociação do N-Lauril Sarcosinato de Sódio na presença de diferentes polímeros.

| Amostras | | Parâmetros Termodinâmicos | | | | | |
|--------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|---|---|--|---|
| | | CMC (mmol L ⁻¹) | CAC (mmol L ⁻¹) | $\Delta_{\text{mic}}\text{H}^{\theta}$ (kJ mol ⁻¹) | $\Delta_{\text{mic}}\text{G}^{\theta}$ (kJ mol ⁻¹) | $T\Delta_{\text{mic}}\text{S}^{\theta}$ (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹) | $\Delta_{\text{cac}}\text{G}^{\theta}$ (kJ mol ⁻¹) |
| LS | | 14,70 | X* | 3,48 | -14,95 | -11,48 | X |
| LS + PEG | | 15,10 | X | 3,59 | -14,76 | -11,17 | X |
| LS + PSS | | 14,46 | X | 2,17 | -15,01 | -12,84 | X |
| LS + PDADMAC | | 17,85 | 0,41 | 1,50 | -14,24 | -12,74 | -27,63 |
| + PAA | LS pH 7 PAA pH 3 | 8,96 | 0,99 | 1,48 | -16,71 | -15,23 | -24,51 |
| | LS pH 5 PAA pH 5 | 11,37 | 1,13 | 1,22 | -15,87 | -14,65 | -24,04 |
| | LS pH 7 PAA pH 7 | 14,22 | X | 1,61 | -15,07 | -13,46 | X |

*X: sinaliza as amostras onde o fenômeno não foi observado.

Dentre todos os polímeros a mistura do LS com PEG, considerando a faixa de erro, não apresentou diferença nos parâmetros termodinâmicos.

A mistura do LS com PSS mostrou uma diferença nos valores de $\Delta_{mic}H^0$ provavelmente devido à presença dos anéis aromáticos que favorecem a interação com o surfactante, reduzindo a entalpia. Porém, no geral o processo não apresentou grande diferença em relação aos valores de $\Delta_{mic}G^0$ que foram balanceados com a diminuição da entropia. Como o termo entrópico envolve a temperatura ele terá uma maior contribuição para o $\Delta_{mic}G^0$ do que a variação na entalpia.

Para as misturas com o PDADMAC e com o PAA foram observados valores bem menores de $\Delta_{mic}H^0$, o que está diretamente relacionado com a forte interação que esses polímeros apresentaram com o surfactante. Os valores de $\Delta_{mic}G^0$ foram maiores do que os vistos para o surfactante puro, porém este termo está relacionado apenas com a formação de surfactantes livres em solução. Para esses polímeros, a formação de micelas ocorreu, aproximadamente, em concentrações 14 vezes menores na presença do PAA (menos para o PAA em pH 7 que não apresentou CAC) e 34 vezes para o PDADMAC. Como esperado, o PDADMAC é o polímero que apresenta interação mais forte com o surfactante.

6.2.2. Caracterização estrutural da micela na presença dos polímeros:

A técnica de Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos foi utilizada para avaliar como os polímeros afetam as estruturas de autoassociação do LS. A **Figura 57** mostra as curvas de SAXS para amostras de LS a 2% na presença de diferentes polímeros, indicando que cada um leva à formação de padrões de espalhamento diferentes.

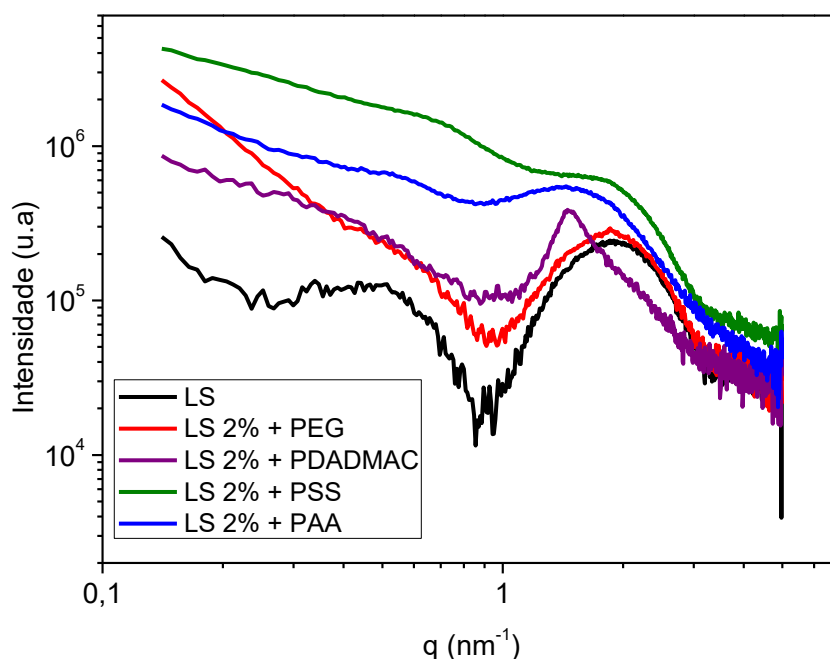


Figura 57: Curvas de Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos das misturas estequiométricas de N-Lauril Sarcosinato de Sódio e diferentes polímeros a 25 °C.

Para o ajuste das curvas utilizou-se o Sasfit, já que ele permite o uso de mais de um modelo diferente simultaneamente. Os modelos de ajustes usados foram o de elipsoide núcleo-casca (para micelas) e o Novelo Gaussiano Generalizado (para polímeros). Por esse método, a curva de ajuste obtida é uma combinação por multiplicação de todos os modelos utilizados. Ao empregar essa metodologia, é considerado que há cadeias de polímero em excesso quando ocorre a interação entre polímeros e surfactantes, o que é identificado pela inclinação nas curvas em baixos valores de q . Como no trabalho todos os polímeros possuem elevado valor de massa molecular era esperado esse comportamento nas curvas de espalhamento.

Para o preparo de todas as amostras levou-se sempre em consideração a razão estequiométrica entre as moléculas de surfactante e os meros. As curvas estão apresentadas em termos de fração mássica do surfactante. Os valores exatos de concentração molar encontram-se descritos no **Apêndice A**.

Para o sistema formado por PEG e LS, observa-se que o aumento da concentração não leva a variações no perfil de espalhamento, mas apenas a um aumento da intensidade (**Figura 58**).

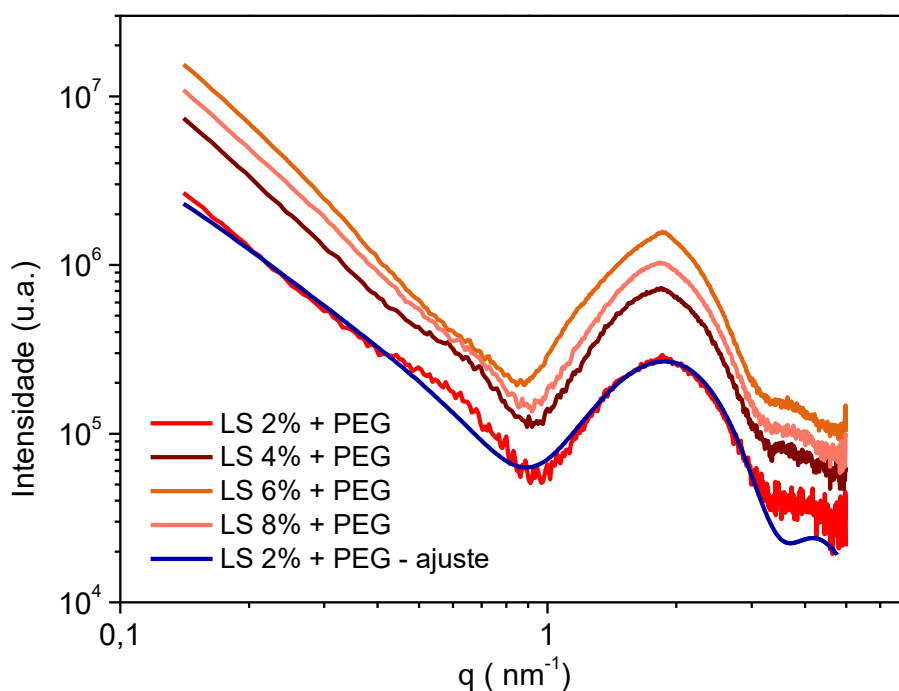


Figura 58: Curvas de Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos das misturas de N-Lauril Sarcosinato de Sódio e PEG em diferentes concentrações a 25 °C.

Na **Figura 58** há exemplificado a comparação entre uma curva experimental e o modelo de ajuste, observa-se que a curva não é perfeitamente ajustada na faixa de q 0,4 a 0,8 nm^{-1} , faixa essa semelhante à do fator estrutura visto na **Seção 6.1.2** do surfactante.

Foram considerados parâmetros fixos todos aqueles que não deveriam se modificar com o aumento de concentração, tanto do polímero quanto do surfactante (de sld do núcleo, casca e solvente). Na **Tabela 8** encontram-se descritos os parâmetros utilizados e sua variação com o aumento da concentração.

Tabela 8: Parâmetros de ajustes determinados para a mistura do N-Lauril Sarcosinato e PEG, em diferentes concentrações.

| Amostra | Ajustes | | | |
|-------------|-------------------------------|----------------------|-------------------|------|
| | Modelo Elipsoide Núcleo-Casca | | Novelo Polimérico | |
| | Raio Polar (nm) | Raio Equatorial (nm) | Raio de Giro (nm) | Nu |
| PEG + LS 2% | 1,6 | 1,3 | 16,5 | 0,43 |
| PEG+ LS 4% | 2,0 | 1,3 | 16,7 | 0,45 |
| PEG+ LS 6% | 2,1 | 1,2 | 16,9 | 0,45 |
| PEG+ LS 8% | 2,3 | 1,2 | 17,2 | 0,49 |

Comparando os valores da **Tabela 8** com aqueles obtidos para o surfactante puro, **Tabela 3**, observa-se que eles são próximos e, portanto, a presença do polímero praticamente não altera o formato da micela do surfactante. A diferença no perfil de espalhamento se deveria apenas ao fator de forma dos novelos poliméricos.

Também observa-se que a micela apresenta a mesma tendência de diminuição do raio equatorial e aumento do raio polar, fato que está relacionado ao aumento do CPP pelo crescente aumento da concentração de surfactante em solução, o que leva a um aumento do número de agregação da micela e, conseqüentemente, a diminuição da sua curvatura.

O parâmetro Nu está relacionado à qualidade do solvente. Quando ele é igual a 0,5 indica que o polímero estará na condição θ . Para o PEG os resultados obtidos encontram-se muito próximos a este valor, indicando que as interações entre polímero-polímero são muito semelhantes às interações polímero-solvente. Mas com o aumento de concentração, é observado um aumento do valor de Nu, por consequência de uma pequena melhora na qualidade do solvente. Portanto, ocorre uma expansão e observa-se que o raio de giro tem um crescimento proporcional com a concentração.

Mesmo nas concentrações mais altas analisadas neste estudo, não foi observada formação de cristais líquidos. No entanto, foi observada uma separação de fases segregativas em concentrações maiores que 8%.

Conforme demonstrado pelos resultados de ITC na **Seção 6.2.1**, o PSS apresenta interação com o surfactante, porém não é suficiente para interferir no processo de micelização. De fato, a mistura não apresenta separação de fase nas concentrações estudadas. Este fato é interessante, pois a mistura de polímeros e surfactantes de cargas

iguais possui tendência de separação de fase segregativa, devido a repulsão e falta de interação atrativa entre as moléculas.

Os dados foram tratados de maneira similar ao do PEG, utilizando-se o Sasfit e dois modelos separados (elipsoide núcleo-casca e Novelo Gaussiano Generalizado) que somados resultam na curva de ajuste. Na **Figura 59** encontra-se as curvas de SAXS em relação ao aumento da concentração das amostras e elegeu-se uma para exemplificar o ajuste em relação aos dados experimentais.

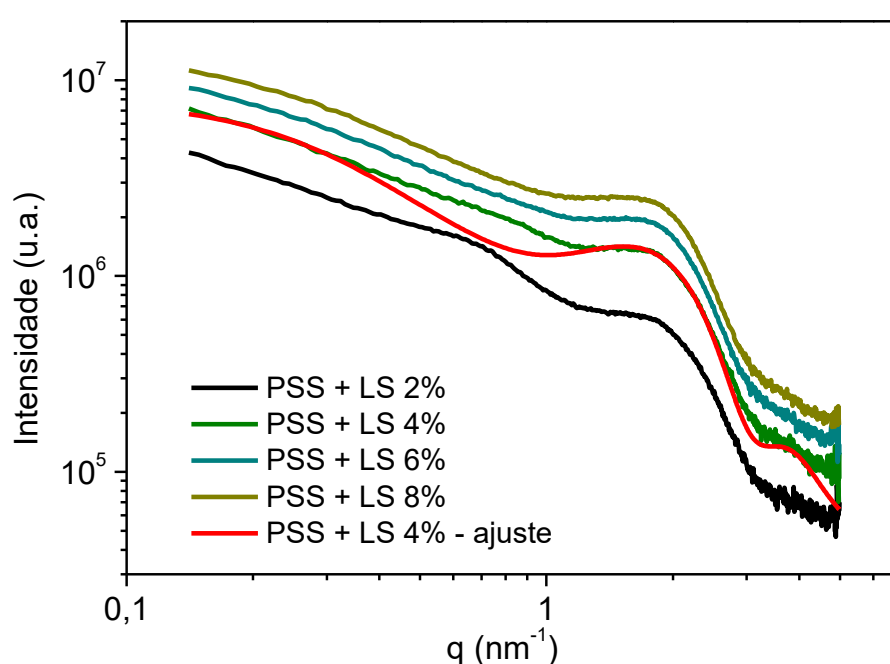


Figura 59: Curvas de Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos das misturas de N-Lauril Sarcosinato de Sódio e PSS em diferentes concentrações a 25 °C.

Para o sistema formado por PSS e LS, observa-se que o aumento da concentração, assim como no caso do PEG, não leva a variações no perfil de espalhamento, mas apenas a um aumento da intensidade.

A **Tabela 9** apresenta os dados obtidos pelos ajustes.

Tabela 9: Parâmetros de ajustes determinados para a mistura do N-Lauril Sarcosinato e PSS, em diferentes concentrações.

| Amostra | Ajustes | | | |
|-------------|-------------------------------|----------------------------|-------------------|------|
| | Modelo Elipsoide Núcleo-Casca | | Novelo Polimérico | |
| | Raio Polar (nm) | Raio Equatorial Total (nm) | Raio de Giro (nm) | Nu |
| PSS + LS 2% | 1,6 | 1,3 | 4,7 | 0,52 |
| PSS + LS 4% | 2,9 | 1,2 | 4,5 | 0,38 |
| PSS + LS 6% | 3,1 | 1,2 | 4,4 | 0,30 |
| PSS + LS 8% | 3,3 | 1,2 | 4,2 | 0,23 |

A diferença observada no sistema contendo PSS é que ocorre um crescimento significativamente maior da micela do que o surfactante puro. O PSS é um polieletrólito que pode atuar como sal e liberar seus contraíons de sódio em solução, afetando a camada dielétrica da micela. Embora ele não interfira no processo de micelização, seus contraíons podem blindar as cabeças aniônicas do surfactante, diminuindo a repulsão entre elas e aumentando assim o número de agregação da micela. Isso resultará em um aumento do CPP, ou em outras palavras, um crescimento unidimensional da micela, e conseqüentemente numa diminuição da curvatura. Um aumento do CPP também ocorre com o aumento da concentração do surfactante puro, entretanto, ele é mais acentuado para a mistura com o PSS, devido a este efeito de blindagem das cargas.

Com o aumento da concentração, a qualidade do solvente diminui o que pode ser visto pelos valores de Nu. O aumento da concentração de surfactante e do próprio polímero aumentam a quantidade de íons em solução e a força iônica do meio, levando a formação de novelos mais compactos do polímero. Além disso, em concentrações mais altas, é possível que o sistema não esteja mais no chamado regime diluído.

As misturas de PAA e LS estudadas por SAXS indicaram que a interação existente afeta a estrutura de autoassociação. A **Figura 60** indica o início da formação de cristal líquido pelo aparecimento de um pico em $q = 1,87 \text{ nm}^{-1}$, porém não é possível identificar a estrutura cristalina, já que apenas um pico é observado. Análises de amostras em maiores concentrações poderiam trazer maiores informações. Porém, através desse pico foi possível obter a distância de correlação pela **Equação 39**, sendo essa equivalente a **3,41 nm**. O ajuste utilizado para o fator de forma deste sistema foi similar ao dos outros polímeros citados.

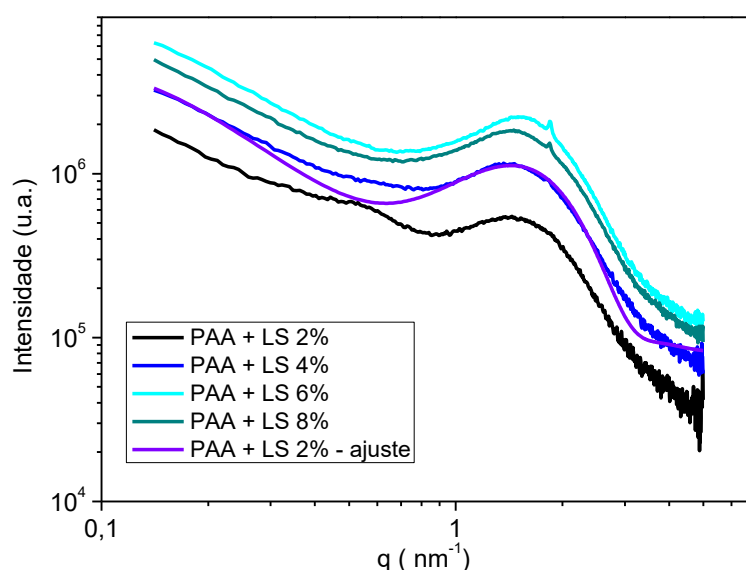


Figura 60: Curvas de Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos das misturas de N-Lauril Sarcosinato de Sódio e PAA em diferentes concentrações a 25 °C.

Por SAXS foi possível observar a incorporação das micelas no novelo polimérico já que os valores do ajuste se diferem bastante dos obtidos para o surfactante puro e pela interação previamente identificada, **Tabela 10**.

Tabela 10: Parâmetros de ajustes determinados para a mistura do N-Lauril Sarcosinato e PAA, em diferentes concentrações.

| Amostra | Ajustes | | | |
|-------------|-------------------------------|----------------------|-------------------|------|
| | Modelo Elipsoide Núcleo-Casca | | Novelo Polimérico | |
| | Raio Polar (nm) | Raio Equatorial (nm) | Raio de Giro (nm) | Nu |
| PAA + LS 2% | 2,3 | 1,4 | 11,3 | 0,73 |
| PAA + LS 4% | 2,5 | 1,5 | 10,1 | 0,53 |
| PAA + LS 6% | 2,6 | 1,5 | 10,0 | 0,50 |
| PAA + LS 8% | 3,3 | 1,6 | 10,2 | 0,51 |

Comparando os valores com a **Tabela 3** identifica-se dimensões maiores de raio polar, provavelmente relacionado a incorporação das micelas na cadeia polimérica. Com o aumento de concentração há um crescimento da micela em todas as direções, porém o crescimento na região polar é maior indicando uma diminuição da sua curvatura.

O raio de giro e o parâmetro do volume excluído, Nu, do polímero diminuem significativamente com o aumento da concentração de 2 para 4%. Acima desta

concentração, estes parâmetros tendem a ficar constantes e indicam que o sistema fica próximo da condição θ . A diminuição do raio de giro é esperada com a diminuição da qualidade do solvente já que a cadeia polimérica se compacta.

Para o sistema contendo PDADMAC, os ajustes utilizando os modelos de elipsoide núcleo-casca e Novelo Gaussiano Generalizado não ofereceram resultados satisfatórios (**Figura 61**). Então foi necessário incorporar o modelo para o fator estrutura do tipo hardsphere. A seguir encontram-se descritas as diferentes curvas obtidas e a comparação de uma delas com o ajuste utilizado.

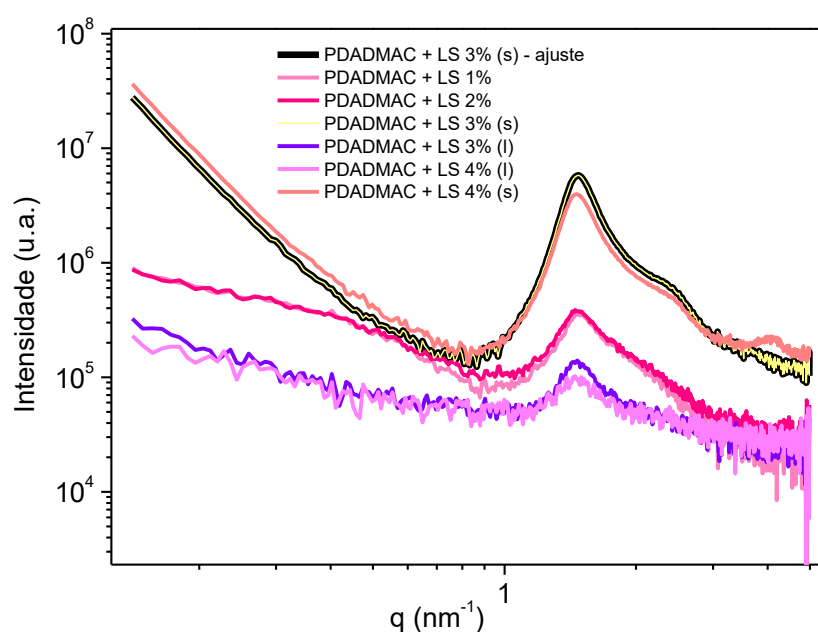


Figura 61: Curvas de Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos das misturas de N-Lauril Sarcosinato de Sódio e PDADMAC em diferentes concentrações a 25 °C.

Os valores utilizados encontram-se descritos na **Tabela 11**.

Tabela 11: Parâmetros de ajustes determinados para a mistura do N-Lauril Sarcosinato e PDADMAC, em diferentes concentrações.

| Amostra | Ajustes | | | | |
|-------------------|-------------------------------|----------------------|--------------------|-------------------|------|
| | Modelo Elipsoide Núcleo-Casca | | Fator Estrutura | Novelo Polimérico | |
| | Raio Polar (nm) | Raio Equatorial (nm) | Fração Volumétrica | Raio de Giro (nm) | Nu |
| PDAMAC + LS 1% | 1,8 | 1,3 | 0,47 | 5,7 | 0,45 |
| PDAMAC + LS 2% | 1,8 | 1,4 | 0,48 | 5,8 | 0,55 |
| PDAMAC + LS 3% 1* | 1,7 | 1,4 | 0,55 | 24,9 | 0,60 |
| PDAMAC + LS 3% s* | 1,7 | 1,4 | 0,56 | 16,9 | 0,25 |
| PDAMAC + LS 4% 1* | 1,8 | 1,3 | 0,54 | 26,8 | 0,61 |
| PDAMAC + LS 4% s* | 1,8 | 1,3 | 0,55 | 15,7 | 0,26 |

(* 1 referente a solução. s* referente ao precipitado)

As amostras com concentrações de 1 a 4% foram preparadas pelo mesmo método. Entretanto, a partir de 3% ocorreu a complexação eletrostática entre polímero e surfactante, levando a uma separação de fases associativa, na qual tem-se uma fase concentrada no complexo LS-PDAMAC (s-sólida) e outra rica em água e contra-íons (l-líquida).

O aumento da concentração não afetou significativamente o tamanho da micela. As maiores diferenças se encontram na variação da fração volumétrica e nos parâmetros relacionados ao polímero. Para ambas fases líquidas o valor do Nu é maior do que nas fases sólidas, o que é esperado por ele se encontra mais expandido em solução. Com a formação de precipitado tem-se uma fase concentrada em polímero alterando o regime no qual ele se encontra. Já na fase líquida, é esperado um Nu maior que 0,5, evidenciando o fato de as interações polímero-solvente serem mais fortes do que as interações polímero-polímero. Para um poli-íon espera-se que as interações com o solvente, nesse caso água, sejam fortes devido à formação de ligações intermoleculares do tipo íon-dipolo, que são mais favoráveis do que as interações entre os meros que possuem mesma carga.

A diferença no Rg entre essas amostras também pode ser explicada de maneira similar. Em uma fase composta majoritariamente por água o poli-íon tende a possuir um novelo mais aberto evitando a repulsão entre os meros. A partir do momento que o surfactante é adicionado, ele deve interagir fortemente com os meros, anulando suas cargas. Logo, o polímero pode adotar um novelo mais compacto já que seus meros apresentarão menor grau de repulsão.

A presença do polímero levou à formação de uma estrutura com características idênticas àquelas observada para amostras do surfactante puro em altas concentrações.

Em uma concentração de 4% p/p da mistura, houve a formação da mesma estrutura formada apenas quando o surfactante puro atingiu a concentração de 65% p/p. Por essa razão, é necessário considerar o fator estrutura para poder fazer o ajuste ao pico de correlação que já é observado mesmo em baixas concentrações.

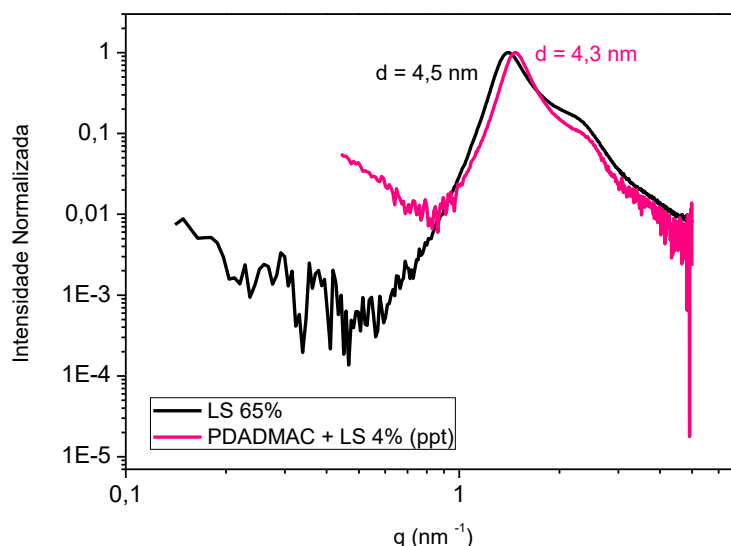


Figura 62: Comparação entre as curvas de Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos de uma solução de N-Lauril Sarcosinato de Sódio a 65% e de uma mistura PDADMAC e N-Lauril Sarcosinato de Sódio a 4%.

Os valores da distância de correlação foram obtidos pela **Equação 39** e não variam significativamente com o aumento da concentração. O precipitado não apresentou indício de formação de cristal líquido.

O fato da mistura do LS com PAA apresentar indício de formação de cristal líquido enquanto que a mistura com PDADMAC não apresenta, foi uma observação oposta ao que era esperado já que na presença do PDADMAC há formação até de um precipitado que tenderia a possuir uma organização maior das partículas. Essa diferença deve ser melhor estudado para se compreender o fenômeno observado.

Na **Tabela 12** encontram-se um resumo de todos os ajustes usados para as diferentes amostras.

Tabela 12: Resumo de todos os parâmetros de ajustes obtidos para todas as misturas de N-Lauril Sarcosinato com os diferentes polímeros

| Amostra | Ajustes | | | | |
|--------------------------|-------------------------------|----------------------|-------------------|----------|--------------------|
| | Modelo Elipsoide Núcleo-Casca | | Novelo Polimérico | | Fator Estrutura |
| | Raio Polar (nm) | Raio Equatorial (nm) | Raio de Giro (nm) | Nu | Fração Volumétrica |
| LS 2% | 1,6 | 1,3 | X | X | X |
| LS 4% | 2,0 | 1,2 | X | X | X |
| LS 6% | 2,1 | 1,2 | X | X | X |
| LS 8% | 2,3 | 1,2 | X | X | X |
| PEG + LS 2% | 1,6 | 1,3 | 16,5 | 0,43 | X |
| PEG+ LS 4% | 2,0 | 1,3 | 16,7 | 0,45 | X |
| PEG+ LS 6% | 2,1 | 1,2 | 16,9 | 0,45 | X |
| PEG+ LS 8% | 2,3 | 1,2 | 17,2 | 0,49 | X |
| PSS + LS 2% | 1,6 | 1,3 | 4,7 | 0,52 | 1,6 |
| PSS + LS 4% | 2,9 | 1,2 | 4,5 | 0,38 | 2,9 |
| PSS + LS 6% | 3,1 | 1,2 | 4,4 | 0,30 | 3,1 |
| PSS + LS 8% | 3,3 | 1,2 | 4,2 | 0,23 | 3,3 |
| PAA + LS 2% | 2,3 | 1,4 | 11,3 | 0,73 | X |
| PAA + LS 4% | 2,5 | 1,5 | 10,1 | 0,53 | X |
| PAA + LS 6% | 2,6 | 1,5 | 10,0 | 0,50 | X |
| PAA + LS 8% | 3,3 | 1,6 | 10,2 | 0,51 | X |
| PDAMAC + LS 1% | 1,8 | 1,3 | 0,47 | 5,7 | 0,45 |
| PDAMAC + LS 2% | 1,8 | 1,4 | 0,48 | 5,8 | 0,55 |
| PDAMAC + LS 3% I* | 1,7 | 1,4 | 0,55 | 24,9 | 0,60 |
| PDAMAC + LS 3% s* | 1,7 | 1,4 | 0,56 | 16,9 | 0,25 |
| PDAMAC + LS 4% I* | 1,8 | 1,3 | 0,54 | 26,8 | 0,61 |
| PDAMAC + LS 4% s* | 1,8 | 1,3 | 0,55 | 15,7 | 0,26 |

7. Conclusão

Este trabalho mostrou que a natureza química dos polímeros altera o tipo de interação com o surfactante N-Lauril Sarcosinato de Sódio, e consequentemente, alguns deles podem afetar o fenômeno de micelização e/ou a estrutura da micela formada. Além disso, foi possível obter dados que ampliam o conhecimento sobre os parâmetros termodinâmicos e estruturais da autoassociação do surfactante.

A variação da estrutura elipsoidal formada pela autoassociação do LS em diferentes concentrações foi descrita pela primeira vez através da técnica de SAXS. Os resultados mostram que, para futuras aplicações, é importante controlar o pH da solução na qual o surfactante se encontra, uma vez que a estrutura da micela e as propriedades macroscópicas da amostra podem ser alteradas por este parâmetro, como solubilidade, viscosidade e turbidez, afetando o desempenho do produto e comprometendo a formulação. Além disso, não foi observada a formação de estruturas líquido cristalinas para o surfactante em altas concentrações o que pode ser resultar em uma interessante aplicação para cosméticos. Em diversas formulações adiciona-se hidrótopos para evitar a formação dessas estruturas, já em uma contendo o N-Lauril Sarcosinato de Sódio isso não seria necessário, reduzindo custos para fabricação.

Em relação à interação com diferentes polímeros, observa-se que o N-Lauril Sarcosinato interage fortemente com moléculas de cargas opostas, como o PDADMAC, através de forças eletroestáticas atrativas, reduzindo significativamente a concentração necessária de surfactante para iniciar o processo de autoassociação, nessa mistura a formação de micelas ocorreu em uma concentração 34 vezes menor do que para o surfactante puro. Nas misturas de LS com PEG ou com PAA em pH 7 não foram constatadas evidências de interação. Porém em valores mais baixos de pH, observou-se uma forte interação com PAA que resultou na formação de micelas em baixas concentrações, cerca de 14 vezes menor quando se compara a micelização do surfactante puro. Isso indica que o surfactante em sua forma iônica não tende a interagir significativamente com polímeros neutros ou aniônicos. Porém em pH baixo, quando o surfactante está protonado, bem como o PAA que passa a se comportar como um polímero neutro, essa interação pode ser favorecida principalmente pela formação de ligações de hidrogênio que aumentam a sinergia do sistema. O grupo aromático de outro polímero aniônico, o PSS, leva a uma interação com o surfactante, porém não é suficiente para

afetar o processo de micelização. Mas os contra íons deste polieletrólito provoca um maior incremento no CPP do surfactante com o aumento da sua concentração.

7.1. Propostas para Trabalhos Futuros:

Um estudo por SAXS em concentrações ainda mais elevadas das misturas de polímero e surfactante pode ser interessante para observar se há ou não formação de cristal líquido e, caso ocorra, conseguir caracterizar sua estrutura. Somado a isso dados referentes a diferentes razões na mistura de polímeros e surfactantes podem ser obtidos e através deles determinar um diagrama de fases para cada mistura.

Propriedades macroscópicas como espumabilidade, molhabilidade e viscosidade também podem ser estudadas para averiguar como a presença do polímero irá afetá-las.

Além disso, é interessante para futuros estudos explorar a interação do N-Lauril Sarcosinato em pH 3 com todos os polímeros citados. Isto tornará possível, através da comparação com os dados adquiridos no presente trabalho, classificar como a carga do surfactante afetará nas interações das misturas polímero/surfactante.

8. Bibliografia

1. Lindman B, Nylander T. Polymer–Surfactant Interactions. In: *Cosmetic Science and Technology*. Elsevier; 2017:449-469. doi:10.1016/B978-0-12-802005-0.00026-4
2. Winnik MA, Bystryak SM, Chassenieux C, Strashko V, Macdonald PM, Siddiqui J. Study of interaction of poly(ethylene imine) with sodium dodecyl sulfate in aqueous solution by light scattering, conductometry, NMR, and microcalorimetry. *Langmuir*. 2000;16(10):4495-4510. doi:10.1021/la991553u
3. Manna K, Panda AK. Physicochemical studies on the interfacial and micellization behavior of CTAB in aqueous polyethylene glycol media. *J Surfactants Deterg*. 2011;14(4):563-576. doi:10.1007/s11743-011-1261-8
4. CANEVAROLO S V. *Ciência Dos Polímeros - Um Texto Básico Para Tecnólogos e Engenheiros*. 2ª Edição. (Artiiber Editora Ltda, ed.). Artiiber Editora Ltda; 2002.
5. Alves L, Lindman B, Klotz B, Böttcher A, Haake H-M, Antunes FE. On the rheology of mixed systems of hydrophobically modified polyacrylate microgels and surfactants: Role of the surfactant architecture. *J Colloid Interface Sci*. 2018;513:489-496. doi:10.1016/j.jcis.2017.11.047
6. Teraoka I. *Polymer Solutions: An Introduction to Physical Properties*. (John Wiley & Sons I, ed.). John Wiley & Sons, Inc.; 2002. doi:10.1128/AAC.03728-14
7. Percebom AM. Autoassociação de sais complexos de surfactantes e copolímeros aleatórios e enxertados. Published online 2012.
8. Dai S, Tam KC. Isothermal titration calorimetry studies of binding interactions between polyethylene glycol and ionic surfactants. *J Phys Chem B*. 2001;105(44):10759-10763. doi:10.1021/jp0110354
9. Barros KVG, Souza PM, Freitas MM, Filho EXF, Junior AP, Magalhães PO. PEG/NaPA aqueous two-phase systems for the purification of proteases expressed by *Penicillium restrictum* from Brazilian Savanna. *Process Biochem*.

- 2014;49(12):2305-2312. doi:10.1016/j.procbio.2014.09.022
10. Wang Y, Fu J, Liu M, Fu Q, Zhang J. Understanding the effect of chain entanglement state on melt crystallization of the polymer freeze-extracted from solution: The role of critical overlap concentration. *Polymer (Guildf)*. 2019;178(May):121588. doi:10.1016/j.polymer.2019.121588
 11. Lukic M, Pantelic I, Savic S. An overview of novel surfactants for formulation of cosmetics with certain emphasis on acidic active substances. *Tenside, Surfactants, Deterg*. 2016;53(1):7-19. doi:10.3139/113.110405
 12. Felipe LDO, Dias SDC. Surfactantes sintéticos e biossurfactantes : vantagens e desvantagens. *Química Nova na Esc*. 2017;39(3):228-236. doi:http://dx.doi.org/10.21577/0104-8899.20160079
 13. Myers D. *Surfactant Science and Technology*. Third Edit. John Wiley & Sons, Inc.; 2006. doi:10.1007/s13398-014-0173-7.2
 14. Oliveira JM de, Mei LHI. Surfactantes reativos não-iônicos em polimerização em emulsão de látices de acetato de vinila - vinil neodecanoato: influência nas propriedades de barreira à água. *Polímeros*. 2009;19(1):22-30. doi:10.1590/s0104-14282009000100009
 15. Seweryn A. Interactions between surfactants and the skin – Theory and practice. *Adv Colloid Interface Sci*. 2018;256(2017):242-255. doi:10.1016/j.cis.2018.04.002
 16. Ugel de Almeida Lima, Eugênio Aquarone, Walter Borzani WS. *Biotecnologia Industrial_Vol._III_-_Borz*. 2ª Edição. Editora Blucher; 2001.
 17. Onkar Sumant LS. *Global Surfactants Market - Opportunity Analysis and Industry Forecast, 2018-2025*; 2018.
 18. Myers D. *Surfactant Science and Technology THIRD EDITION John Wiley & Sons, Inc*; 2006. doi:10.1007/s13398-014-0173-7.2
 19. Scott MJ, Jones MN. The biodegradation of surfactants in the environment. *Biochim Biophys Acta - Biomembr*. 2000;1508(1-2):235-251. doi:10.1016/S0304-4157(00)00013-7

20. Moran MC, Pinazo A, Perez L, et al. "Green" amino acid-based surfactants. *Green Chem.* 2004;6(5):233-240. doi:10.1039/B400293H
21. Krister H. Natural surfactants. *Curr Opin Colloid Interface Sci.* 2001;6(2):148-159. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359029401000747>
22. Bordes R, Tropsch J, Holmberg K. Role of an amide bond for self-assembly of surfactants. *Langmuir.* 2010;26(5):3077-3083. doi:10.1021/la902979m
23. Bordes R, Holmberg K. Amino acid-based surfactants - Do they deserve more attention? *Adv Colloid Interface Sci.* 2015;222:79-91. doi:10.1016/j.cis.2014.10.013
24. Lanigan RS. Final Report on the Safety Assessment of Cocoyl Sarcosine, Lauroyl Sarcosine, Myristoyl Sarcosine, Oleoyl Sarcosine, Stearoyl Sarcosine, Sodium Cocoyl Sarcosinate, Sodium Lauroyl Sarcosinate, Sodium Myristoyl Sarcosinate, Ammonium Cocoyl Sarcosinate, and. *Int J Toxicol.* 2001;20(2):1-14. doi:10.1080/109158101750300919
25. Chandra N, Tyagi VK. Synthesis, Properties, and Applications of Amino Acids Based Surfactants: A Review. *J Dispers Sci Technol.* 2013;34(6):800-808. doi:10.1080/01932691.2012.695967
26. Azum N, Asiri AM, Rub MA, Al-youbi AO, Khan A. Thermodynamic aspects of polymer – surfactant interactions : Gemini (16- 5 -16) -PVP-water system. *Arab J Chem.* 2016;9:S1660-S1664. doi:10.1016/j.arabjc.2012.04.015
27. Naskar B, Ghosh S, Moulik SP. Interaction of normal and reverse pluronics (L44 and 10R5) and their mixtures with anionic surfactant sodium N-dodecanoylsarcosinate. *J Colloid Interface Sci.* 2014;414:82-89. doi:10.1016/j.jcis.2013.10.003
28. Piculell L, Lindman B. Association and segregation in aqueous polymer/polymer, polymer/surfactant, and surfactant/surfactant mixtures: similarities and differences. *Adv Colloid Interface Sci.* 1992;41:149-178. doi:10.1016/0001-8686(92)80011-L
29. Dan A, Ghosh S, Moulik SP. Interaction of cationic hydroxyethylcellulose (JR400)

- and cationic hydrophobically modified hydroxyethylcellulose (LM200) with the amino-acid based anionic amphiphile Sodium N-Dodecanoyl Sarcosinate (SDDS) in aqueous medium. *Carbohydr Polym.* 2010;80(1):44-52. doi:10.1016/j.carbpol.2009.10.061
30. Olofsson G, Loh W. On the use of titration calorimetry to study the association of surfactants in aqueous solutions. *J Braz Chem Soc.* 2009;20(4):577-593. doi:10.1590/S0103-50532009000400002
 31. Ansari AA, Kamil M, Kabir-ud-Din. Polymer-Surfactant Interactions and the Effect of Tail Size Variation on Micellization Process of Cationic ATAB Surfactants in Aqueous Medium. *J Dispers Sci Technol.* 2013;34(5):722-730. doi:10.1080/01932691.2012.685850
 32. Ábrahám Á, Kardos A, Mezei A, Campbell RA, Varga I. Effects of ionic strength on the surface tension and nonequilibrium interfacial characteristics of poly(sodium styrenesulfonate)/ dodecyltrimethylammonium bromide mixtures. *Langmuir.* 2014;30(17):4970-4979. doi:10.1021/la500637v
 33. Binana-Limbele W, Zana R. Interactions between sodium dodecyl sulfate and polycarboxylates and polyethers. Effect of Ca^{2+} on these interactions. *Colloids and Surfaces.* 1986;21(C):483-494. doi:10.1016/0166-6622(86)80111-1
 34. Iliopoulos I, Wang TK, Audebert R. Viscometric Evidence of Interactions between Hydrophobically Modified Poly(sodium acrylate) and Sodium Dodecyl Sulfate. *Langmuir.* 1991;7(4):617-619. doi:10.1021/la00052a003
 35. Svensson A, Piculell L, Cabane B, Iekti P. A new approach to the phase behavior of oppositely charged polymers and surfactants. *J Phys Chem B.* 2002;106(5):1013-1018. doi:10.1021/jp0120458
 36. Kogej K, Škerjanc J. Fluorescence and conductivity studies of polyelectrolyte-induced aggregation of alkyltrimethylammonium bromides. *Langmuir.* 1999;15(12):4251-4258. doi:10.1021/la9811517
 37. Goddard ED, Leung PS. Studies of gel formation, phase behavior and surface tension in mixtures of a hydrophobically modified cationic cellulose polymer and surfactant. *Colloids and Surfaces.* 1992;65(2-3):211-219. doi:10.1016/0166-

6622(92)80276-8

38. Bystryak SM, Winnik MA, Siddiqui J. Unusual conductivity changes for sodium dodecyl sulfate solutions in the presence of polyethyleneimine and polyvinylamine. *Langmuir*. 1999;15(11):3748-3751. doi:10.1021/la981552m
39. Ferreira MS, Westfahl H, Loh W. Phase Diagrams and Structural Characterization of Mixtures of Silicone Surfactants + Silicone Oils + Water. *J Phys Chem B*. 2019;123(49):10522-10532. doi:10.1021/acs.jpcc.9b06922
40. Usma CL, Lindman B, Alfredsson V, Taboada P, Renamayor CS, Pacios IE. Association of imidazolium surfactants with poly(N-isopropylacrylamide). *J Mol Liq*. 2018;265:46-52. doi:10.1016/j.molliq.2018.05.051
41. Wang C, Tam KC. Interactions between poly(acrylic acid) and sodium dodecyl sulfate: Isothermal titration calorimetric and surfactant ion-selective electrode studies. *J Phys Chem B*. 2005;109(11):5156-5161. doi:10.1021/jp045468t
42. Brinatti C, Mello LB, Loh W. Thermodynamic study of the micellization of zwitterionic surfactants and their interaction with polymers in water by isothermal titration calorimetry. *Langmuir*. 2014;30(21):6002-6010. doi:10.1021/la5012346
43. Percebom AM, Barbosa LRS, Itri R, Loh W. How does the ethoxylated grafting of polyelectrolytes affect the self-assembly of polyanion-cationic surfactant complex salts? *Langmuir*. 2014;30(39):11493-11503. doi:10.1021/la5019604
44. Pinazo A, Manresa MA, Marques AM, Bustelo M, Espuny MJ, Pérez L. Amino acid-based surfactants: New antimicrobial agents. *Adv Colloid Interface Sci*. 2016;228:17-39. doi:10.1016/j.cis.2015.11.007
45. Pinheiro L, Faustino C. Amino Acid-Based Surfactants for Biomedical Applications. *Appl Charact Surfactants*. Published online 2017. doi:10.5772/67977
46. Bondi S. Lipoproteins and the Significance of Cellular Fatty Degeneration. II. Lipopeptides: Lauryl glycine and Lauryl alanine. *Biochem Z*. 1909;17:543.
47. Naudet M. Theory of Liquid–Liquid Extraction. *Bull Soc Chim*. Published online 1950:358.

48. Takehara M, Moriyuki H, Yoshimura I, Yoshida R. Surface active N-acylglutamate: II. Physicochemical properties of long chain N-acylglutamic acids and their sodium salts. *J Am Oil Chem Soc.* 1972;49(3):143-150. doi:10.1007/BF02633782
49. Fosdick LS, Calandra JC, Blackwell RQ, Burrill JH. A New Approach to the Problem of Dental Caries Control. *J Dent Res.* 1953;32(4):486-496. doi:10.1177/00220345530320040701
50. Jungermann E, Gerecht JF, Krems IJ. The Preparation of Long Chain N-Acylamino Acids. *J Am Chem Soc.* 1956;78(1):172-174. doi:10.1021/ja01582a049
51. Hoxie Orville D. Sarcosinate-based shampoo. Published online 1961:8.
52. ZIPKIN I, MCCLURE FJ. Effect of sodium lauroyl sarcosinate and dehydroacetic acid on sulcal and smooth surface caries (buccal-lingual) in the white rat. *J Am Dent Assoc.* 1957;55(1):15-21. doi:10.14219/jada.archive.1957.0149
53. Gad EAM, El-Sukkary MMA, Ismail DA. Surface and thermodynamic parameters of sodium N-acyl sarcosinate surfactant solutions. *JAOCs, J Am Oil Chem Soc.* 1997;74(1):43-47. doi:10.1007/s11746-997-0117-x
54. Basu Ray G, Ghosh S, Moulik SP. Physicochemical studies on the interfacial and bulk behaviors of sodium N-dodecanoyl sarcosinate (SDDS). *J Surfactants Deterg.* 2009;12(2):131-143. doi:10.1007/s11743-008-1105-3
55. Patra N, Ray D, Aswal VK, Ghosh S. Exploring Physicochemical Interactions of Different Salts with Sodium N-Dodecanoyl Sarcosinate in Aqueous Solution. *ACS Omega.* 2018;3(8):9256-9266. doi:10.1021/acsomega.8b00718
56. Dal-Bó AG, Laus R, Felipe AC, Zanette D, Minatti E. Association of anionic surfactant mixed micelles with hydrophobically modified ethyl(hydroxyethyl)cellulose. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp.* 2011;380(1-3):100-106. doi:10.1016/j.colsurfa.2011.02.028
57. Popova M V., Michel D. Behavior of Sodium Lauroyl Sarcosinate in Solution and Binary Mixtures by Means NMR. *Appl Magn Reson.* 2014;45(4):353-364. doi:10.1007/s00723-014-0531-9

58. Lu H, Yuan M, Fang B, Wang J, Guo Y. Wormlike Micelles in Mixed Amino Acid-Based Anionic Surfactant and Zwitterionic Surfactant Systems. *J Surfactants Deterg.* 2015;18(4):589-596. doi:10.1007/s11743-015-1683-9
59. Wei H, Zhang R, Lei Z, Dang L. Synergistic Effect of Cocamidopropyl Betaine and Sodium Lauroyl Sarcosinate. *Trans Tianjin Univ.* 2020;(0123456789). doi:10.1007/s12209-020-00244-w
60. Bagheri A, Jafari-chashmi P. Study of aggregation behavior between N -lauryl sarcosine sodium and Dodecyltrimethylammonium bromide in aqueous solution , using conductometric and spectrophotometric techniques. *J Mol Liq.* 2019;282:466-473. doi:10.1016/j.molliq.2019.03.015
61. Owoyomi O, Ogunlusi GO, Olatan OM. Conductometric study of the mixing behaviour of sodium benzoate and salicylate with an anionic surfactant sodium lauroyl sarcosinate. *Phys Chem Liq.* 2016;54(6):769-778. doi:10.1080/00319104.2016.1161041
62. Abdel-Rahem R. The influence of hydrophobic counterions on micellar growth of ionic surfactants. *Adv Colloid Interface Sci.* 2008;141(1-2):24-36. doi:10.1016/j.cis.2008.02.002
63. Kresheck GC, Hargraves WA. Enthalpy titration studies of the binding of surfactants to polyvinylpyrrolidone. *J Colloid Interface Sci.* 1981;83(1):1-10. doi:10.1016/0021-9797(81)90002-3
64. Banipal TS, Kaur H, Banipal PK, Sood AK. Effect of head groups, temperature, and polymer concentration on surfactant - Polymer interactions. *J Surfactants Deterg.* 2014;17(6):1181-1191. doi:10.1007/s11743-014-1633-y
65. Mizoue LS, Tellinghuisen J. The role of backlash in the “first injection anomaly” in isothermal titration calorimetry. *Anal Biochem.* 2004;326(1):125-127. doi:10.1016/j.ab.2003.10.048
66. Eising R, Morés S, Bellettini IC, Felipe AC, Dal-Bó AG, Zanette D. Formação de micelas mistas entre o sal biliar colato de sódio e o surfactante aniônico dodecanoato de sódio. *Quim Nova.* 2008;31(8):2065-2070. doi:10.1590/S0100-40422008000800029

67. Sugihara G, Nakamura AA, Nakashima TH, Araki YI, Okano T, Fujiwara M. An electroconductivity study on degree of counterion binding or dissociation of a-sulfonatomyristic acid methyl ester micelles in water as a function of temperature. *Colloid Polym Sci.* 1997;275(8):790-796. doi:10.1007/s003960050149
68. El-Hefian EA, Yahaya AH. Investigation on some properties of SDS solutions. *Aust J Basic Appl Sci.* 2011;5(7):1221-1227.
69. Perinelli DR, Cespi M, Lorusso N, Palmieri GF, Bonacucina G, Blasi P. Surfactant Self-Assembling and Critical Micelle Concentration: One Approach Fits All? *Langmuir.* 2020;36(21):5745-5753. doi:10.1021/acs.langmuir.0c00420
70. Evans DF, Wennerstrom H. *The Colloidal Domain - Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Meet.* Second Edi. Wiley-VCH; 1999.
71. Pilcher G, Jones MN, Espada L, Skinner HA. Enthalpy of micellization I. Sodium n-dodecylsulphate. *J Chem Thermodyn.* 1969;1(4):381-392. doi:10.1016/0021-9614(69)90068-8
72. Espada L, Jones MN, Pilcher G. Enthalpy of micellization II. n-dodecyltrimethylammonium bromide. *J Chem Thermodyn.* 1970;2(1):1-8. doi:10.1016/0021-9614(70)90058-3
73. Kroflič A, Šarac B, Bešter-Rogač M. Influence of the alkyl chain length, temperature, and added salt on the thermodynamics of micellization: Alkyltrimethylammonium chlorides in NaCl aqueous solutions. *J Chem Thermodyn.* 2011;43(10):1557-1563. doi:10.1016/j.jct.2011.05.015
74. Van De Sande W, Persoons A. The size and shape of macromolecular structures: Determination of the radius, the length, and the persistence length of rodlike micelles of dodecyldimethylammonium chloride and bromide. *J Phys Chem.* 1985;89(3):404-406. doi:10.1021/j100249a007
75. Loscalzo J, Slayter H, Handin RI, Farber D. Subunit Structure and Assembly of Von Willebrand Factor Polymer: Complementary Analysis by Electron Microscopy and Quasielastic Light Scattering. *Biophys J.* 1986;49(1):49-50.

doi:10.1016/S0006-3495(86)83588-3

76. Bajani D, Gharai D, Dey J. A comparison of the self-assembly behaviour of sodium N-lauroyl sarcosinate and sodium N-lauroyl glycinate surfactants in aqueous and aqueo-organic media. *J Colloid Interface Sci.* 2018;529:314-324. doi:10.1016/j.jcis.2018.06.026

77. Wang H, Wang Y. Studies on interaction of poly(sodium acrylate) and poly(sodium styrenesulfonate) with cationic surfactants: Effects of polyelectrolyte molar mass, chain flexibility, and surfactant architecture. *J Phys Chem B.* 2010;114(32):10409-10416. doi:10.1021/jp9102405

78. Shin MS, Kim SJ, Park SJ, Lee YH, Kim SI. Synthesis and characteristics of the interpenetrating polymer network hydrogel composed of chitosan and polyallylamine. *J Appl Polym Sci.* 2002;86(2):498-503. doi:10.1002/app.11008

79. Gilányi T, Wolfram E. Interaction of ionic surfactants with polymers in aqueous solution. *Colloids and Surfaces.* 1981;3(2):181-198. doi:10.1016/0166-6622(81)80077-7

80. Sharma V, Yañez O, Alegría-Arcos M, Kumar A, Thakur RC, Cantero-López P. A physicochemical and conformational study of co-solvent effect on the molecular interactions between similarly charged protein surfactant (BSA-SDBS) system. *J Chem Thermodyn.* 2020;142:106022. doi:10.1016/j.jct.2019.106022

81. Bali M, Masalci O. Interactions of cationic surfactants with polyvinylpyrrolidone (PVP): Effects of counter ions and temperature. *J Mol Liq.* 2020;303:112576. doi:10.1016/j.molliq.2020.112576

82. Loh W, Teixeira LAC, Lee LT. Isothermal Calorimetric Investigation of the Interaction of Poly(N-isopropylacrylamide) and Ionic Surfactants. *J Phys Chem B.* 2004;108(10):3196-3201. doi:10.1021/jp037190v

83. Bayrak Y, Tüfekçi S. Thermodynamic Studies of Interaction Between CTAB and Carboxymethylcellulose Using Different Techniques. *J Dispers Sci Technol.* 2013;34(8):1079-1084. doi:10.1080/01932691.2012.737747

84. Niemiec A, Loh W. Interaction of ethylene oxide-propylene oxide copolymers with ionic surfactants studied by calorimetry: Random versus block copolymers. *J Phys Chem B*. 2008;112(3):727-733. doi:10.1021/jp0761362
85. Löf D, Niemiec A, Schillén K, Loh W, Olofsson G. A calorimetry and light scattering study of the formation and shape transition of mixed micelles of EO20PO68EO20 triblock copolymer (P123) and nonionic surfactant (C12EO6). *J Phys Chem B*. 2007;111(21):5911-5920. doi:10.1021/jp071101n
86. Wang G, Olofsson G. Ethyl(hydroxyethyl)cellulose and ionic surfactants in dilute solution. Calorimetric and viscosity study of the interaction with SDS and some cationic surfactants. *J Phys Chem*. 1995;99(15):5588-5596. doi:10.1021/j100015a049

9. Apêndice

9.1. Apêndice A - Informações Suplementares:

Tabela 13: Concentrações em mmol L^{-1} para as Amostras de SAXS de Surfactante Puro:

| | Amostras (%) | Concentrações (mmol L^{-1}) | Massa Pesada* (g) |
|------|--------------|--|-------------------|
| pH 7 | 2 | 67,14 | 0,098 |
| | 4 | 138,34 | 0,203 |
| | 6 | 202,51 | 0,296 |
| | 8 | 266,68 | 0,391 |
| | 15 | 505,28 | 0,749 |
| | 25 | 852,14 | 1,249 |
| | 50 | 1704,27 | 2,501 |
| | 65 | 2215,56 | 3,250 |
| pH 3 | 0,5 | 15,67 | 0,023 |
| | 2 | 63,74 | 0,101 |
| | 4 | 133,95 | 0,207 |
| | 6 | 189,41 | 0,301 |
| | 8 | 265,87 | 0,410 |

* Para 5 mL de solução.

Tabela 14: Concentrações em mmol L⁻¹ para as Amostras de SAXS das misturas Surfactante + PEG:

| Amostras (%) | Concentrações (mmol L ⁻¹) | | Massa Pesada(g)* | |
|--------------|---------------------------------------|--------|------------------|-------|
| | Surfactante | PEG | Surfactante | PEG |
| 2 | 68,03 | 67,85 | 0,099 | 0,020 |
| 4 | 136,81 | 138,41 | 0,200 | 0,044 |
| 6 | 202,26 | 207,41 | 0,296 | 0,064 |
| 8 | 270,09 | 266,45 | 0,396 | 0,082 |

Tabela 15: Concentrações em mmol L⁻¹ para as Amostras de SAXS das misturas Surfactante + PSS:

| Amostras (%) | Concentrações (mmol L ⁻¹) | | Massa Pesada(g)* | |
|--------------|---------------------------------------|--------|------------------|-------|
| | Surfactante | PSS | Surfactante | PSS |
| 2 | 67,14 | 67,85 | 0,098 | 0,069 |
| 4 | 141,38 | 138,80 | 0,207 | 0,143 |
| 6 | 201,37 | 202,38 | 0,295 | 0,208 |
| 8 | 267,23 | 267,81 | 0,392 | 0,275 |

Tabela 16: Concentrações em mmol L⁻¹ para as Amostras de SAXS das misturas Surfactante + PAA:

| Amostras (%) | Concentrações (mmol L ⁻¹) | | Massa Pesada(g)* | |
|--------------|---------------------------------------|--------|------------------|-------|
| | Surfactante | PAA | Surfactante | PAA |
| 2 | 67,13 | 70,83 | 0,098 | 0,025 |
| 4 | 137,02 | 137,22 | 0,201 | 0,049 |
| 6 | 203,76 | 211,11 | 0,298 | 0,076 |
| 8 | 270,00 | 272,27 | 0,396 | 0,098 |

* Para 5 mL de solução.

Tabela 17: Concentrações em mmol L⁻¹ para as Amostras de SAXS das misturas Surfactante + PDADMAC:

| Amostras (%) | Concentrações (mmol L ⁻¹) | | Massa Pesada(g)* | Volume Polímero (uL) |
|--------------|---------------------------------------|---------|------------------|----------------------|
| | Surfactante | PDADMAC | Surfactante | PDADMAC |
| 1 | 35,83 | 34,61 | 0,049 | 131 |
| 2 | 70,81 | 71,20 | 0,097 | 267 |
| 3 | 107,78 | 106,21 | 0,154 | 419 |
| 4 | 136,22 | 135,11 | 0,200 | 551 |

*Para 5mL de solução.

Tabela 18: Valores obtidos para Condutivimetria do LS

| Concentração de LS mol L⁻¹ | Condutividade µs cm⁻¹ | DP |
|--|---|-----------|
| 0 | 3 | 1 |
| 0,00050 | 41 | 1 |
| 0,0010 | 75 | 1 |
| 0,0015 | 110 | 3 |
| 0,0020 | 141 | 7 |
| 0,0025 | 175 | 7 |
| 0,0030 | 207 | 7 |
| 0,0035 | 238 | 8 |
| 0,0040 | 269 | 8 |
| 0,0045 | 301 | 9 |
| 0,0050 | 327 | 13 |
| 0,0055 | 358 | 10 |
| 0,0060 | 387 | 11 |
| 0,0065 | 416 | 8 |
| 0,0070 | 442 | 9 |
| 0,0075 | 471 | 12 |
| 0,0080 | 497 | 11 |
| 0,0085 | 525 | 11 |
| 0,0090 | 553 | 13 |
| 0,0095 | 578 | 15 |
| 0,0100 | 605 | 13 |
| 0,0105 | 635 | 7 |
| 0,0110 | 661 | 8 |
| 0,0115 | 684 | 6 |
| 0,0120 | 710 | 7 |
| 0,0126 | 737 | 8 |
| 0,0130 | 757 | 6 |
| 0,0135 | 779 | 6 |
| 0,0140 | 802 | 8 |
| 0,0146 | 825 | 12 |
| 0,0150 | 841 | 11 |
| 0,0155 | 857 | 12 |
| 0,0160 | 876 | 9 |
| 0,0165 | 893 | 10 |
| 0,0170 | 909 | 10 |
| 0,0175 | 926 | 11 |
| 0,0180 | 940 | 11 |
| 0,0185 | 955 | 12 |
| 0,0190 | 971 | 12 |
| 0,0195 | 985 | 13 |
| 0,0200 | 1000 | 15 |

Tabela 19: Valores obtidos para Condutivimetria da Mistura LS + PEG:

| Concentração de LS mol L⁻¹ | Condutividade $\mu\text{s cm}^{-1}$ | DP |
|--|---|-----------|
| 0 | 17 | 2 |
| 0,0005 | 47 | 7 |
| 0,0010 | 82 | 7 |
| 0,0015 | 114 | 10 |
| 0,0020 | 145 | 8 |
| 0,0025 | 177 | 8 |
| 0,0031 | 212 | 8 |
| 0,0035 | 240 | 10 |
| 0,0040 | 270 | 10 |
| 0,0045 | 301 | 9 |
| 0,0050 | 327 | 10 |
| 0,0055 | 355 | 10 |
| 0,0060 | 385 | 10 |
| 0,0065 | 411 | 10 |
| 0,0070 | 439 | 9 |
| 0,0075 | 466 | 8 |
| 0,0080 | 492 | 8 |
| 0,0085 | 521 | 10 |
| 0,0090 | 545 | 8 |
| 0,0095 | 573 | 8 |
| 0,0100 | 598 | 6 |
| 0,0105 | 620 | 8 |
| 0,0110 | 646 | 8 |
| 0,0115 | 669 | 6 |
| 0,0120 | 693 | 8 |
| 0,0125 | 717 | 8 |
| 0,0130 | 738 | 7 |
| 0,0136 | 761 | 7 |
| 0,0140 | 782 | 7 |
| 0,0145 | 800 | 7 |
| 0,0150 | 819 | 7 |
| 0,0155 | 838 | 7 |
| 0,0160 | 855 | 4 |
| 0,0165 | 871 | 6 |
| 0,0170 | 887 | 8 |
| 0,0175 | 902 | 6 |
| 0,0180 | 917 | 5 |
| 0,0185 | 931 | 5 |
| 0,0190 | 946 | 5 |
| 0,0195 | 960 | 4 |

| | | |
|--------|------|---|
| 0,0200 | 974 | 4 |
| 0,0205 | 986 | 3 |
| 0,0210 | 998 | 3 |
| 0,0216 | 1011 | 4 |
| 0,0220 | 1023 | 3 |
| 0,0225 | 1035 | 3 |
| 0,0230 | 1046 | 3 |

Tabela 20: Valores obtidos para Condutivimetria da Mistura LS + PSS:

| Concentração de LS mol L⁻¹ | Condutividade $\mu\text{s cm}^{-1}$ | DP |
|--|---|-----------|
| 0 | 1033 | 4 |
| 0,0005 | 1048 | 0 |
| 0,0010 | 1077 | 4 |
| 0,0015 | 1102 | 1 |
| 0,0020 | 1127 | 1 |
| 0,0025 | 1154 | 1 |
| 0,0030 | 1181 | 4 |
| 0,0035 | 1205 | 3 |
| 0,0040 | 1230 | 3 |
| 0,0045 | 1256 | 1 |
| 0,0050 | 1280 | 3 |
| 0,0055 | 1305 | 1 |
| 0,0060 | 1329 | 1 |
| 0,0065 | 1356 | 1 |
| 0,0070 | 1377 | 1 |
| 0,0075 | 1402 | 1 |
| 0,0080 | 1425 | 0 |
| 0,0085 | 1449 | 1 |
| 0,0090 | 1470 | 1 |
| 0,0095 | 1495 | 4 |
| 0,0100 | 1517 | 5 |
| 0,0106 | 1541 | 1 |
| 0,0110 | 1559 | 5 |
| 0,0115 | 1576 | 6 |
| 0,0120 | 1594 | 6 |
| 0,0125 | 1612 | 7 |
| 0,0130 | 1630 | 6 |
| 0,0135 | 1648 | 6 |
| 0,0140 | 1664 | 4 |
| 0,0145 | 1681 | 7 |
| 0,0150 | 1695 | 3 |
| 0,0156 | 1711 | 4 |
| 0,0160 | 1722 | 6 |

| | | |
|--------|------|---|
| 0,0166 | 1739 | 3 |
| 0,0170 | 1751 | 6 |
| 0,0175 | 1766 | 5 |
| 0,0181 | 1779 | 6 |
| 0,0185 | 1792 | 6 |
| 0,0190 | 1804 | 4 |
| 0,0195 | 1816 | 5 |
| 0,0200 | 1828 | 6 |
| 0,0205 | 1840 | 6 |
| 0,0210 | 1852 | 4 |
| 0,0215 | 1864 | 5 |
| 0,0220 | 1876 | 6 |
| 0,0225 | 1888 | 3 |
| 0,0230 | 1899 | 5 |
| 0,0235 | 1911 | 6 |
| 0,0240 | 1920 | 5 |
| 0,0245 | 1933 | 4 |
| 0,0250 | 1944 | 4 |

Tabela 21: Valores obtidos para Condutivimetria da Mistura LS + PAA:

| Concentração de LS mol L⁻¹ | Condutividade $\mu\text{s cm}^{-1}$ | DP |
|--|---|-----------|
| 0 | 141 | 3 |
| 0,0002 | 130 | 5 |
| 0,0004 | 120 | 1 |
| 0,0006 | 115 | 1 |
| 0,0008 | 115 | 1 |
| 0,0010 | 118 | 2 |
| 0,0012 | 124 | 2 |
| 0,0014 | 131 | 4 |
| 0,0016 | 139 | 3 |
| 0,0018 | 148 | 2 |
| 0,0020 | 157 | 5 |
| 0,0026 | 183 | 6 |
| 0,0031 | 209 | 6 |
| 0,0035 | 233 | 6 |
| 0,0040 | 262 | 1 |
| 0,0045 | 284 | 6 |
| 0,0050 | 308 | 6 |
| 0,0055 | 332 | 4 |
| 0,0060 | 356 | 8 |
| 0,0065 | 378 | 6 |

| | | |
|--------|------|---|
| 0,0070 | 399 | 6 |
| 0,0075 | 422 | 6 |
| 0,0080 | 443 | 8 |
| 0,0085 | 465 | 8 |
| 0,0090 | 485 | 6 |
| 0,0095 | 505 | 7 |
| 0,0100 | 527 | 6 |
| 0,0106 | 549 | 3 |
| 0,0110 | 565 | 7 |
| 0,0115 | 587 | 8 |
| 0,0120 | 605 | 6 |
| 0,0125 | 628 | 8 |
| 0,0130 | 647 | 7 |
| 0,0135 | 669 | 8 |
| 0,0140 | 689 | 8 |
| 0,0145 | 709 | 8 |
| 0,0150 | 728 | 8 |
| 0,0155 | 747 | 8 |
| 0,0161 | 764 | 6 |
| 0,0165 | 781 | 8 |
| 0,0170 | 798 | 7 |
| 0,0175 | 814 | 7 |
| 0,0180 | 831 | 6 |
| 0,0185 | 847 | 7 |
| 0,0190 | 861 | 6 |
| 0,0195 | 877 | 5 |
| 0,0200 | 892 | 6 |
| 0,0205 | 908 | 6 |
| 0,0210 | 922 | 8 |
| 0,0215 | 936 | 6 |
| 0,0221 | 951 | 4 |
| 0,0225 | 964 | 4 |
| 0,0230 | 978 | 6 |
| 0,0235 | 992 | 5 |
| 0,0240 | 1005 | 5 |
| 0,0245 | 1018 | 6 |
| 0,0250 | 1031 | 6 |

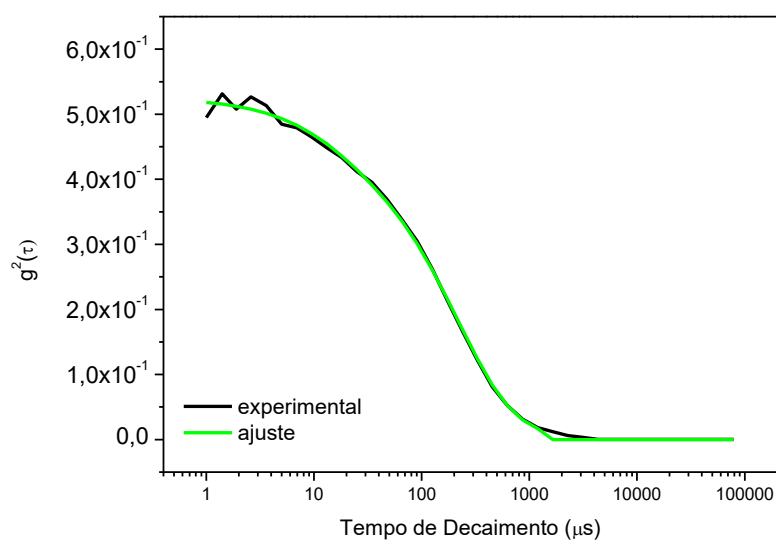


Figura 63: Gráfico do ajuste da função de correlação versus o tempo de decaimento para uma solução aquosa de LS a 4%.

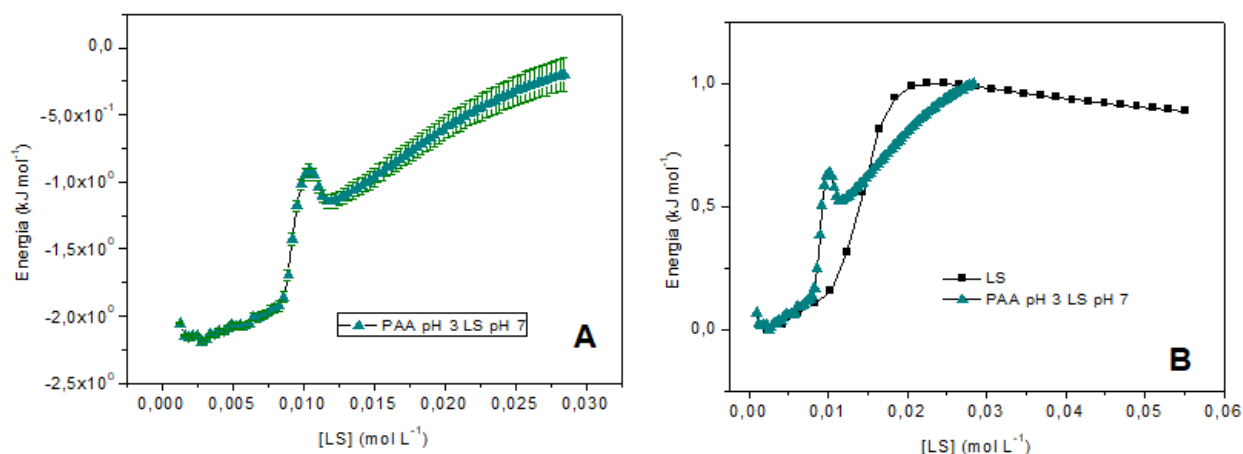


Figura 64: A) Curva de titulação calorimétrica isotérmica obtida para a mistura de N-Lauril Sarcosinato de Sódio(pH7) e 8,93 mmol L⁻¹ PAA (pH3) com barra de erros. B) Comparação da curva normalizada da mistura com a diluição do surfactante em água.

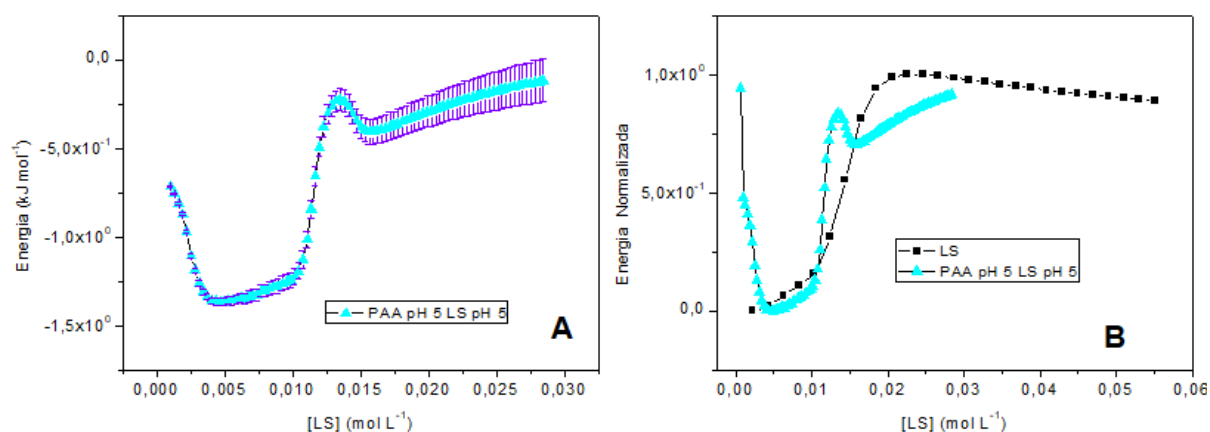


Figura 65: A) Curva de titulação calorimétrica isotérmica obtida para a mistura de N-Lauril Sarcosinato de Sódio(pH5) e 8,93 mmol L⁻¹ PAA (pH5) com barra de erros. B) Comparação da curva normalizada da mistura com a diluição do surfactante em água.

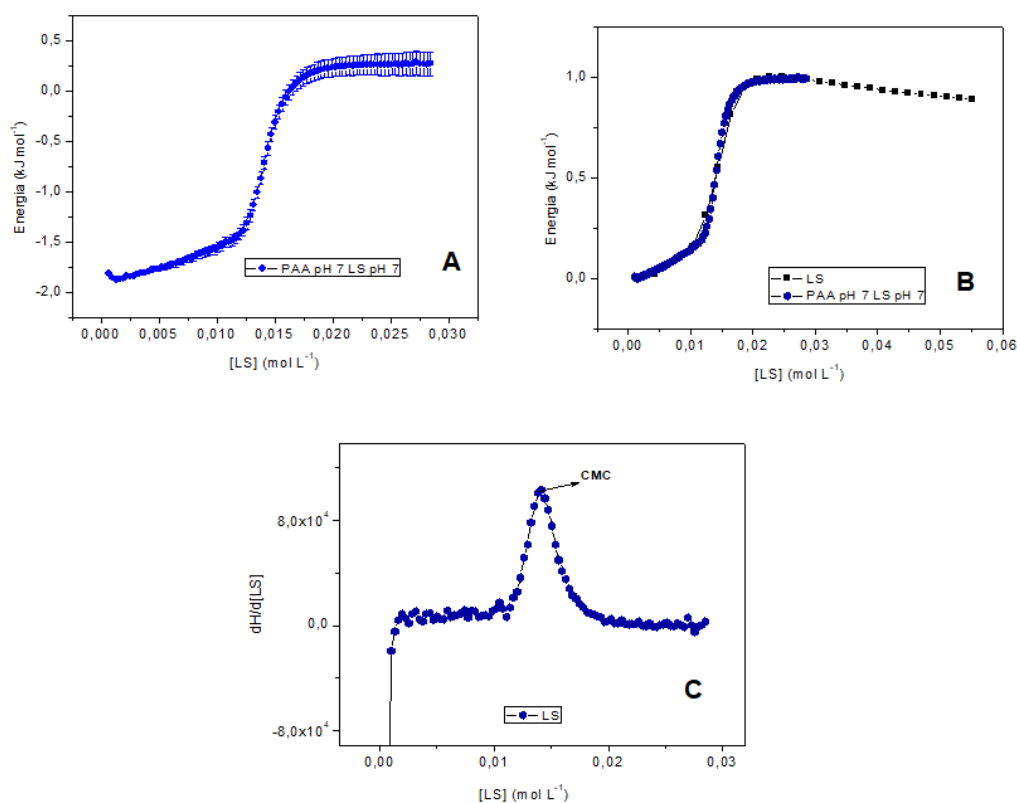



Figura 66: A) Curva de titulação calorimétrica isotérmica obtida para a mistura de N-Lauril Sarcosinato de Sódio(pH7) e 8,93 mmol L⁻¹ PAA (pH7) com barra de erros. B) Comparação da curva normalizada da mistura com a diluição do surfactante em água. C) Método da derivada para obtenção da CMC.

9.2. Apêndice B - Documentos comprobatórios de autorização para reprodução de imagens.

Permissão referente a Figura 14:



Isothermal Titration Calorimetry Studies of Binding Interactions between Polyethylene Glycol and Ionic Surfactants
 Author: S. Dai, K. C. Tam
 Publication: The Journal of Physical Chemistry B
 Publisher: American Chemical Society
 Date: Nov 1, 2001
 Copyright © 2001, American Chemical Society

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE


This type of permission/license, instead of the standard Terms & Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any other uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested, permission must be obtained from that source.

BACK
CLOSE WINDOW

Permissão referente a Figura 44



Dear Dr. Ouverney,

Your permission requested is granted and there is no fee for this reuse. In your planned reuse, you must cite the ACS article as the source, add this direct link <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.8b00718> and include a notice to readers that further permissions related to the material excerpted should be directed to the ACS.

If you need further assistance, please let me know.

Sincerely,
 Simran Mehra
 ACS Publications Support
 Customer Services & Information
 Website: <https://help.acs.org/>

Incident Information:

Incident #: 3726369
Date Created: 2020-08-06T03:01:26
Priority: 3
Customer: Matheus Ouverney
Title: Permission to use the article
Description: Hello,

I would like to use 1 Figure of the following article:
https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.8b00718#article_content-right

Permissão referente a Figura 45



Thank you for your order!

Dear Mr. Matheus Ouverney,

Thank you for placing your order through Copyright Clearance Center's RightsLink® service.

Order Summary


Licensee: Mr. Matheus Ouverney
Order Date: Aug 5, 2020
Order Number: 4882701052534
Publication: Journal of Colloid and Interface Science
Title: A comparison of the self-assembly behaviour of sodium N-lauroyl sarcosinate and sodium N-lauroyl glycinate surfactants in aqueous and aqueo-organic media
Type of Use: reuse in a thesis/dissertation
Order Total: 0.00 USD


View or print complete [details](#) of your order and the publisher's terms and conditions.


Sincerely,


Copyright Clearance Center


Permissão referente a Figura 46



Copyright
Clearance
Center





 Home

 Help

 Email Support

 Sign in

 Create Account



Synergistic Effect of Cocamidopropyl Betaine and Sodium Lauroyl Sarcosinate

Author: Hongyuan Wei et al

Publication: Transactions of Tianjin University

Publisher: Springer Nature


Date: Mar 24, 2020


Copyright © 2020, Springer Nature

Quick Price Estimate

This service provides permission for reuse only.

If you do not have a copy of the article you are using, you may copy and paste the content and reuse according to the terms of your agreement. Please be advised that obtaining the content you license is a separate transaction not involving RightsLink.

 This reuse request is free of charge although you are required to obtain a license through RightsLink and comply with the license terms and conditions. You will not be charged for this order. Please select the Continue button and place an order for this reuse.

 Adaptations/modifications - Springer Nature allows adaptation of figures for style and formatting purposes under this license under the condition that this does not alter the meaning of the content.

Permissão referente a Figura 56:

A Calorimetry and Light Scattering Study of the Formation and Shape Transition of Mixed Micelles of EO20PO68EO20 Triblock Copolymer (P123) and Nonionic Surfactant (C12EO6)

Author: David Löf, , Karin Schillén, et al

Publication: The Journal of Physical Chemistry B

Publisher: American Chemical Society

Date: May 1, 2007

Copyright © 2007, American Chemical Society

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms & Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any other uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested, permission must be obtained from that source.

BACK

CLOSE WINDOW