

APARECIDA BARBOSA MAGESTE

**APLICAÇÃO DA MICROCALORIMETRIA E DO ESPALHAMENTO DE
RAIOS-X A BAIXOS ÂNGULOS NO ESTUDO DA INTERAÇÃO POLI (ÓXIDO
DE ETILENO) E DODECIL SULFATO DE SÓDIO: EFEITO DE COSOLUTOS
IÔNICOS**

**Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa,
como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em
Agroquímica, para obtenção do
título de *Magister Scientiae*.**

**VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2009**

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV

T

M192a
2009

Mageste, Aparecida Barbosa, 1986-

Aplicação da microcalorimetria e do espalhamento de raios-x a baixos ângulos no estudo da interação poli (óxido de etileno) e dodecil sulfato de sódio : efeito de Cosolutos iônicos / Aparecida Barbosa Mageste. – Viçosa, MG, 2009.

xv, 63f.: il. (algumas col.) ; 29cm.

Orientador: Luis Henrique Mendes da Silva.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Calorimetria. 2. Raio x - estrutura - Determinação.
3. Polímeros - Propriedades. 4. Surfactantes - Propriedades Físico-químicas. 5. Sais. 6. Raio x - Efeitos de radiação.
I. Universidade Federal de Viçosa. II. Título.

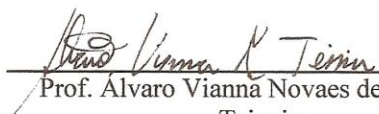
CDD 22.ed. 536

APARECIDA BARBOSA MAGESTE

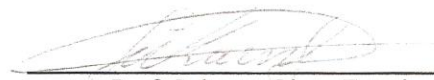
APLICAÇÃO DA MICROCALORIMETRIA E DO ESPALHAMENTO DE
RAIOS-X A BAIXOS ÂNGULOS NO ESTUDO DA INTERAÇÃO POLI (ÓXIDO
DE ETILENO) E DODECIL SULFATO DE SÓDIO: EFEITO DE COSOLUTOS
IÔNICOS

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa,
como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em
Agroquímica, para obtenção do título
de *Magister Scientiae*.

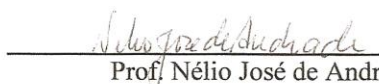
APROVADA: 16 de julho de 2009.




Prof. Alvaro Vianna Novaes de Carvalho
Teixeira
(Coorientador)



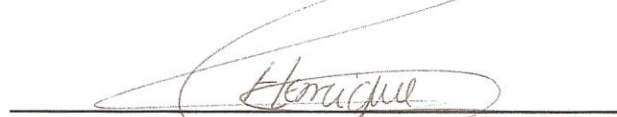
Prof. Sukarno Olavo Ferreira



Prof. Nélio José de Andrade



Prof. Marcelo Matos Santoro



Prof. Luis Henrique Mendes da Silva
(Orientador)

A minha família, em especial a minha mãe, que sempre me incentivou.

Ao Wendel pelo apoio, companheirismo e compreensão.

Dedico este trabalho.

“Se uma pequena luz te atrai segue-a. Se te conduz ao pântano, logo saíras dele. Mas se não a segues, toda a vida te mortificarás pensando que talvez fosse a tua estrela”

Sêneca

AGRADECIMENTOS

À Deus pela existência e por colocar no meu caminho as pessoas certas nas horas certas.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de estudos.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Programa de Pós-graduação em Agroquímica pela possibilidade de realização deste trabalho.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) pela realização das medidas de SAXS.

Agradeço ao professor Luis Henrique pela orientação, paciência, ensinamentos, apoio, confiança e exemplo de competência, caráter, dignidade e generosidade.

A professora Maria do Carmo pela co-orientação sinceridade, amizade, orientação, paciência, ensinamentos, confiança e exemplo de competência, caráter, dignidade e generosidade.

Ao Prof. Álvaro pela co-orientação e pelas discussões sobre a técnica de SAXS.

Ao professor Luciano que sempre acreditou em mim e me incentivou.

Aos amigos do QUIVECOM pelo apoio, amizade e agradável convivência.

Aos grandes amigos Pâmela, Igor, Leonel, Vânia, Viviane, Natália, Renata, Éder Gabriel e Guilherme M. pela ajuda especial.

A Maiby e a Luciana que mesmo em pouco tempo de convivência torceram por mim e me apoiaram.

Ao amigo Guilherme R. por todo apoio e ajuda, você contribuiu muito para essa conquista.

A toda a minha família.

Ao Wendel pelo apoio, companheirismo e compreensão, você é fundamental.

Aos professores que aceitaram o convite para participar desta defesa.

A todos que contribuíram para essa conquista o meu muito obrigado!

BIOGRAFIA

Aparecida Barbosa Mageste, filha de José Fernandes Mageste e Maria Vital Barbosa Mageste, nasceu aos 12 de agosto de 1986.

Em fevereiro de 2004 ingressou no curso de Licenciatura em Química no Centro Universitário de Caratinga e em dezembro de 2006 obteve o título de Licenciada em Química.

No período de maio de 2005 a abril de 2007 foi professora de química em escolas estaduais e particulares. De outubro de 2006 a abril de 2007 atuou como preceptora de Química pela Universidade de Uberaba em um curso de educação à distância.

Iniciou especialização à distância em Química na Universidade Federal de Lavras em abril de 2007, concluindo o curso em abril de 2009

Em março de 2007 iniciou o curso de pós-graduação em Agroquímica ao nível de mestrado com ênfase em Físico-química na Universidade Federal de Viçosa, submetendo-se à defesa de dissertação em julho de 2009.

SUMÁRIO

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	viii
LISTA DE FIGURAS.....	x
LISTA DE TABELAS.....	xiii
RESUMO.....	xiv
ABSTRACT.....	xv
Capítulo 1: Revisão de Literatura	1
1. Introdução	1
1.1. Efeito de cosolutos.....	3
1.1.2. Efeito dos cosolutos $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ e $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	4
1.2. Microcalorimetria.....	5
1.2.1. Aplicação da microcalorimetria no estudo das interações polímero-surfactante.....	8
1.3. Técnicas de Espalhamento	22
1.3.1. Espalhamento de luz estático.....	24
1.3.2. Espalhamento de raios-X a baixo ângulo.....	26
1.3.3. Tratamento dos dados de Espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS).....	28
2. Referências Bibliográficas.....	31
Capítulo 2: Microcalorimetric and SAXS determination of PEO-ionic surfactant interactions: the effect of ionic cosolutes	36
Abstract	36
1. Introduction.	37
2. Experimental Section.....	38
2.1. Materials.....	38
2.2. Isothermal titration calorimetry.....	39
2.3. Small-angle X-ray scattering (SAXS)	39

3. Results and Discussion.....	40
3.1.Effects of Simple Salts on the PEO-SDS interaction.....	45
3.2. Effects of complex Salts on the PEO-SDS interaction.....	50
4.Conclusion.....	58
5.References.....	59
6.Conclusões e perspectivas.....	63

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

- B - segundo coeficiente de virial
- C_2 – Concentração de saturação
- C_{ac} – Concentração de agregação crítica
- CLA - Comprimento da linha de amarração
- cmc- Concentração micelar crítica
- CPB – Brometo de cetilpiridina
- C_x - Concentração das partículas espalhadoras
- DSS - sodium decyl sulfate
- EHEC – etil (hidroxietilcelulose)
- E_o - amplitude de oscilação
- HEXA - Hexacobaltonitrito de sódio
- ITC – Titulação Microcalorimétrica Isotérmica
- K - Coeficiente de partição
- K_i - vetor de onda das radiações incidida
- K_s - vetor de onda das radiações espalhada
- LNLS - Laboratório nacional de Luz Síncrotron
- NPS - Nitroprussiato de sódio
- OTG - n-octyl β -D-thioglucopyranoside
- P – Pressão
- p - momento de dipolo induzido
- PEG – polietileno glicol
- PEO - poli (óxido de etileno)
- PPO – poli (óxido de propileno)
- PVP – polivinilpirrolidona
- q – vetor de espalhamento
- r - distância entre a amostra e o detector.
- $R_{s/p}$ - Razão polímero-surfactante
- RTAB – surfactantes catiônicos
- SAB – Sistema Aquoso Bifásico
- SAXS - espalhamento de raios-X a baixo ângulo
- SDS - Dodecil sulfato de sódio

T - Temperatura

t - tempo

TTAB – Brometo de tetradeciltrimetilamônio

$V_Y(c.m.c)$ – volume de surfactante adicionado até C_2 que não interage com o polímero

α - polarizabilidade

λ - comprimento de onda da luz

λ_i - comprimentos de onda da radiação incidida

Σq_{obs} - soma das entalpias observadas

$Yq_{demic+dil}$ - correção referente à entalpia de micelização e diluição

M_w - peso molecular médio ponderado das partículas espalhadoras

M - peso molecular do polímero

R_θ - razão de Rayleigh

$O(c^2)$ - termo de ordem maior para c

$O(q^4)$ - termo de ordem maior para q

R_G^2 - raio de giro quadrático médio

ΔH_{obs}^{agua} - variação de entalpia para adição de SDS em água

ΔH_{obs}^{PEO} - variação de entalpia para adição de SDS em PEO

Yn^{inj} - volume de surfactante adicionado até C_2

$\Delta\Delta G_{agg}$ – Variação da energia livre de Gibbs de agregação

ΔH_{agg} - Variação da entalpia de agregação

$\Delta H_{agg}(int)$ – Variação de entalpia de interação para a formação de um mol de agregados

ΔH_f – Variação de entalpia final

ΔH_i – Variação de entalpia inicial

$\Delta_{mic}G$ - Variação da energia livre de Gibbs de micelização

$\Delta_{mic}H$ - Variação de entalpia de micelização

$\Delta_{mic}S$ - variação de entropia de micelização

$\Delta_{obs}H$ – variação de entalpia de interação PEO-SDS

$\Delta_{PS}G$ - Variação da energia livre de Gibbs por mol de surfactante

ΔS_{agg} - Variação da entropia de agregação

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Representação da estrutura do agregado polímero-surfactante proposta por Cabane.....	2
Figura 2	Descrição do calorímetro.....	6
Figura 3	Deflexões obtidas do calorímetro.....	7
Figura 4	Curva de titulação calorimétrica.....	15
Figura 5	Representação das primeiras injeções de surfactante.....	16
Figura 6	Representação das injeções de surfactante a partir da cac.....	16
Figura 7	Representação das injeções de surfactante depois a partir do valor máximo $\Delta_{\text{obs}} H$	17
Figura 8	Representação das injeções de surfactante depois a partir do valor mínimo $\Delta_{\text{obs}} H$	17
Figura 9	Representação das injeções de surfactante depois de C_2	18
Figura 10	Curva de titulação calorimétrica.....	19
Figura 11	Geometria do experimento no equipamento de espalhamento.....	23
Figura 12	Esquema da linha de SAXS do LNLS.....	26
Figura 13	Imagem obtida ao incidir o feixe de raios-X sobre a amostra	27

Figura 14	Exemplo de imagem obtida no SAXS.....	28
Figura 15	Imagem da amostra após definir os raios internos e externos e aplicar a máscara.....	29
Figura 16	Gráfico I em função de q obtido após fazer o agrupamento dos pixels.....	30
Figura 17	Imagem captada pela câmara CCD para o behenato de prata.....	31

ARTIGO : MICROCALORIMETRIC AND SAXS DETERMINATION OF PEO-IONIC SURFACTANT INTERACTIONS: THE EFFECT OF IONIC COSOLUTES

Figure 1	Calorimetric titration curves from addition of 10.00 wt % SDS aqueous solution to 0.10 wt % PEO 35000 aqueous solution (■) and dilution in water (□) at 25 °C.....	41
Figure 2	Apparent molar enthalpy change of interaction between PEO35000 and SDS in pure water at 25 °C.....	43
Figure 3	Apparent molar enthalpy change of interaction between PEO35000 and SDS in NaCl aqueous solutions. 1.0 mmol L ⁻¹ (●) and 100 mmol L ⁻¹ (▼), at 25 °C.....	48
Figure 4	Apparent molar enthalpy change of interaction between PEO35000 and SDS in Na ₂ SO ₄ aqueous solutions. 1.0 mmol L ⁻¹ (●), 10.0 mmol L ⁻¹ (Δ) and 100.0 mmol L ⁻¹ (▼), at 25 °C.....	48
Figure 5	Apparent molar enthalpy change of interaction between PEO35000 and SDS in Li ₂ SO ₄ aqueous solutions. 1.0 mmol L ⁻¹ (●), 10.0 mmol L ⁻¹ (Δ) and 100.0 mmol L ⁻¹ (▼), at 25 °C.....	

- Figure 6** Apparent molar enthalpy change of interaction between PEO35000 and SDS in NaSCN aqueous solutions. 1.0 mmol L⁻¹ (●), 10.0 mmol L⁻¹ (Δ) and 100.0 mmol L⁻¹(▼), at 25 °C..... 49
- Figure 7** Apparent molar enthalpy change of interaction between PEO35000 and SDS in Na₂[Fe(CN)₅NO] aqueous solutions. 1.0 mmol L⁻¹ (●), 10.0 mmol L⁻¹ (Δ) and 100.0 mmol L⁻¹(▼), at 25 °C..... 53
- Figure 8** Apparent molar enthalpy change of interaction between PEO35000 and SDS in Na₃[Co(NO₂)₆] aqueous solutions. 1.0 mmol L⁻¹ (●), 10.0 mmol L⁻¹ (Δ) and 100.0 mmol L⁻¹(▼), at 25 °C..... 54
- Figure 9** Scattered intensity of PEO35000 in and SDS in Na₂[Fe(CN)₅NO] aqueous solutions at: (a) 1.0 mmol L⁻¹; and (b) 10.0 mmol L⁻¹. To clarify the visualization the same curves were shifted in (c) and (d). Each curve corresponds to a different volume of SDS solution with (○) 75 μL, (■) 125 μL, (Δ) 175 μL, (▲) 250 μL, (□) 350 μL and (●) 775 μL..... 56
- Figure 10** Scattered intensity of PEO35000 in and SDS in Na₃[Co(NO₂)₆] aqueous solutions at: (a) 1.0 mmol L⁻¹; and (b) 10.0 mmol L⁻¹. To clarify the visualization the same curves were shifted in (c) and (d). Each curve corresponds to a different volume of SDS solution with (○) 75 μL, (■) 125 μL, (Δ) 175 μL, (▲) 250 μL, (□) 350 μL and (●) 775 μL..... 57

LISTA DE TABELAS

ARTIGO : MICROCALORIMETRIC AND SAXS DETERMINATION OF PEO-IONIC SURFACTANT INTERACTIONS: THE EFFECT OF IONIC COSOLUTES

Table 1	Critical Aggregation Concentration (c.a.c), Saturation Concentration (C_2), Critical Micelle Concentration (c.m.c), Integral Enthalpy Change For Aggregate Formation ($\Delta H_{agg(int)}$), Standard Free Energy of Micelle Adsorption ($\Delta \Delta G_{agg}$) and Extent of Binding of Surfactant for PEO-SDS interaction on the presence of simple salt.....	44
Table 2	Critical Aggregation Concentration (c.a.c), Saturation Concentration (C_2), Critical Micelle Concentration (c.m.c), Integral Enthalpy Change For Aggregate Formation ($\Delta H_{agg(int)}$), Standard Free Energy of Micelle Adsorption ($\Delta \Delta G_{agg}$) and Extent of Binding of Surfactant for PEO-SDS interaction on the presence of complex salt.....	51

RESUMO

MAGESTE, Aparecida Barbosa, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2009. **Aplicação da microcalorimetria e do espalhamento de raios-x a baixos ângulos no estudo da interação poli (óxido de etileno) e dodecil sulfato de sódio: efeito de cosolutos iônicos.** Orientador: Luis Henrique Mendes da Silva. Coorientadores: Maria do Carmo Hespanhol da Silva e Álvaro Vianna Novaes de Carvalho.

Neste trabalho, estudou-se a influência dos cosolutos iônicos NaCl, Na₂SO₄, Li₂SO₄, NaSCN, Na₂[Fe(CN)₅NO] e Na₂[Co(NO₂)₆] na interação entre o poli(óxido de etileno) (PEO), de massa molar média 35000, e surfactantes iônicos. Cinco parâmetros termodinâmicos foram analisados: concentração de agregação crítica (cac), concentração de saturação (C₂), variação da energia livre de Gibbs de agregação ($\Delta\Delta G_{agg}$), extensão da ligação e variação de entalpia para a formação de um mol de agregados $\Delta H_{agg}(int)$. As análises foram realizadas por meio das técnicas de Titulação Calorimétrica Isotérmica (ITC) e Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo (SAXS). A influência dos cosolutos iônicos depende da natureza do eletrólito, uma vez que os parâmetros termodinâmicos se alteram em função as características de interação entre cada cosoluto e o PEO. Os cosolutos NaCl, Na₂SO₄, Li₂SO₄, NaSCN nas concentrações 10 e 100 mmol L⁻¹, promovem uma diminuição da cac e um aumento de C₂. Esse comportamento indica que a presença do eletrólito diminui a tensão interfacial entre a água e a macromolécula e/ou aumenta o potencial químico do surfactante. O cosoluto NPS nas concentrações de 10 e 100 mM modifica a interação polímero-surfactante a tal ponto de tornar a curva quase atérmica, o que sugere a ausência de interação polímero-surfactante. Entretanto, os dados de SAXS mostram que, sob estas condições, continua ocorrendo formação de agregados. Interessantemente, a estabilidade dos agregados formados ao longo da cadeia do polímero não foi alterada pela presença dos cosolutos.

ABSTRACT

MAGESTE, Aparecida Barbosa, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July of 2009
Application of microcalorimetric and the Smalls Angles X- Ray Scattering in the study of poly (ethylene oxide) and sodium dodecil sulfate interaction: effect of ionic Cosolutos. Adviser: Luis Henrique Mendes da Silva. Co-Advisers: Maria do Carmo Hespanhol da Silva and Álvaro Vianna Novaes de Carvalho.

The influence of the ionic cosolutes NaCl, Na₂SO₄, Li₂SO₄, NaSCN, Na₂[Fe(CN)₅NO] and Na₂[Co(NO₂)₆] in the interaction between poly(ethylene oxide) (PEO), of average molecular weight 35000, and ionic surfactants has been studied. Five parameters were analyzed: critical aggregation concentration (cac), the concentration of saturation (C₂), the variation of Gibbs free energy of aggregation ($\Delta\Delta G_{agg}$), extent of binding and the integral enthalpy change for aggregate formation ($\Delta H_{agg(int)}$). The analysis was performed using the isothermal titration calorimetry (ITC) technique and Small Angle X- Ray Scattering (SAXS). The influence of ionic cosolutes depends on the nature of the electrolyte, since the thermodynamic parameters change depending on the characteristics of the interaction between PEO and each cosolute. The cosolutes NaCl, Na₂SO₄, Li₂SO₄, NaSCN at concentrations of 10 and 100 mmol L⁻¹ cause a decrease of the cac and an increased of C₂. This behavior indicates that the presence of the electrolyte decreases the interfacial tension between water and macromolecule and / or increases the chemical potential of surfactant. NPS at concentrations of 10 and 100 mM modifies the surfactant-polymer interaction to the point of the curve almost become athermanous, which suggests the absence of surfactant-polymer interaction. Nevertheless, the SAXS data show that the formation of aggregates still occurring. Interestingly, the stability of clusters formed along the polymer chain was not altered by the presence of cosolutes.

Capítulo 1

Revisão de Literatura

1. Introdução

A interação entre polímeros não iônicos e surfactantes iônicos têm sido intensivamente estudada nas últimas décadas devido a promissoras aplicações em produtos industriais tais como: fármacos¹, agroquímicos², cosméticos³, produtos de limpeza⁴, tintas⁵, liberação controlada de drogas⁶ e recuperação de petróleo⁷.

A pesquisa sobre a formação dos complexos polímero-surfactante teve sua origem na bioquímica no estudo de interações proteína-surfactante⁸. Reconhece-se hoje, que os resultados destes trabalhos contribuíram e ainda contribuem para a melhor compreensão de problemas científicos que se relacionam aos processos bioquímicos e fisiológicos. Assim, acredita-se que estas pesquisas poderão desvendar o comportamento e a funcionalidade de surfactantes presentes nos pulmões⁹, o papel de surfactantes e lipídios na transcrição do DNA¹⁰ e os efeitos sinérgicos que ocorrem no fígado entre a albumina e sais de bile¹¹.

Em termos termodinâmicos não existe diferença significativa entre o comportamento de fases das misturas envolvendo polímero/surfactante e das misturas envolvendo proteína/surfactante. Conseqüentemente, a interação de proteínas e polímeros com surfactante pode ser discutida simultaneamente¹².

O primeiro estudo intensivo envolvendo a interação polímero-surfactante foi publicado em 1957 por Saito que investigou a interação entre polivinilpirrolidona (PVP) e dodecil sulfato de sódio (SDS)¹³. Neste trabalho ficou demonstrado que ao misturar polímero e surfactante, formando soluções ternárias com a água, estes dois compostos

produzem sistemas com propriedades físico-químicas muito diferentes daquelas observadas em soluções binárias (polímero + H₂O ou surfactante + H₂O) destes componentes. Duas observações importantes foram: a adição de PVP em SDS aumenta a solubilidade das micelas de SDS e a adição de SDS em PVP aumenta a viscosidade da solução. Essas observações pioneiras geraram uma expectativa muito grande em relação às misturas contendo polímero-surfactante, pois estes sistemas poderiam aumentar a solubilidade de produtos até então insolúveis.

A morfologia do agregado tornou-se um enigma para os químicos até que em 1977 Cabane estudando o sistema poli (óxido de etileno) (PEO) e SDS, por meio de Ressonância Magnética Nuclear, propôs um modelo que é aceito até os dias atuais¹⁴. Cabane percebeu que somente os três primeiros carbonos próximos do grupo sulfato no dodecil sulfato de sódio (SDS) sofriam deslocamento químico na presença de poli (óxido de etileno) (PEO), evidenciando que parte dos segmentos EO interage com a superfície da micela, ocupando segundo ele dois terços do agregado, enquanto os restantes dos segmentos do polímero formam laços que se projetam para o interior da solução, interagindo principalmente com moléculas de água.

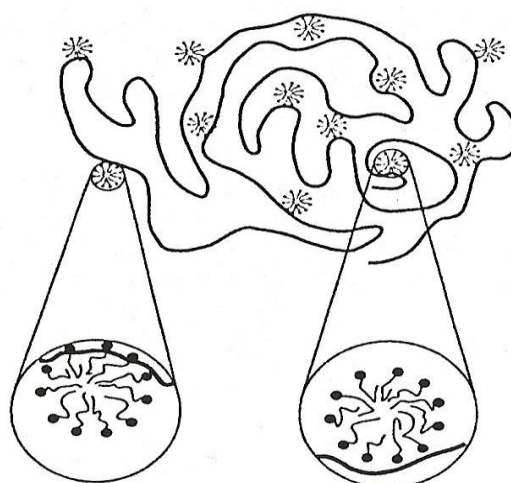


Figura 1. Representação da estrutura do agregado polímero-surfactante proposta por Cabane.

A micelização do surfactante e a conformação da cadeia polimérica são fortemente dependentes das características do solvente. Portanto, a adição de um cosolvente ou cosoluto pode alterar significativamente a interação polímero surfactante. A interação polímero surfactante é muito estudada em meio aquoso, porém são incipientes as pesquisas sobre o efeito de diferentes cosolutos e cosolventes nessa interação¹⁵.

Muitas técnicas como tensão interfacial¹⁶, viscosidade¹⁷, condutimetria¹⁸, espalhamento de luz¹⁹, espalhamento de raios-X a baixo ângulo²⁰ e titulação microcalorimétrica isotérmica²¹⁻³⁰ tem sido utilizadas no estudo das interações polímero surfactante, porém questões fundamentais sobre o mecanismo e a natureza das interações polímero-surfactante e a influência de diferentes cosolventes e cosolutos na agregação continuam em aberto. Elucidar tais questões pode permitir o desenvolvimento de novos produtos com aplicações orientadas, além de melhorar a nossa compreensão de processos bioquímicos e fisiológicos associados à interação proteína-surfactante.

1.1.Efeito de cosolutos

Quando o processo de interação polímero-surfatante é investigado em água pura, sabe-se que muitos parâmetros termodinâmicos deste processo de agregação já foram determinados durante as últimas décadas, mas, curiosamente, nenhum trabalho ainda foi publicado investigando o efeito da presença de cosolutos que interagem fortemente com o polímero sobre o processo de interação polímero-surfatante.

A influência dos cosolutos iônicos depende da natureza do eletrólito, uma vez que os parâmetros termodinâmicos se alteram em função das características de interação entre cada cosoluto e o polímero, porém ainda não se sabe se a presença de íons que interagem

fortemente com os segmentos EO do poli (óxido de etileno), formando assim um pseudo-poliíon, afetaria ou não a morfologia ou a termodinâmica de agregação dos complexos polímero-surfactante. Estas questões precisam ser respondidas, e correlacionadas com todas as informações já obtidas sobre estes sistemas, para que possam esclarecer sobre as forças motrizes que levam a esta agregação.

1.1.2. Efeito dos cosolutos $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ e $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$

A escolha dos cosolutos iônicos nitroprussiato de sódio (NPS) e hexacobaltonitrito de sódio (HEXA) deve-se a forte interação destes cosolutos com o poli (óxido de etileno) formando pseudo-poliíons.

Foi descoberto por da Silva e colaboradores³¹ uma interação entálpica específica EO- $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$. Esses autores fizeram a partição do $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ em sistema aquoso bifásico formado por PEO de massas molares 3350 e 35000 g mol^{-1} e diferentes sulfatos. Foi observado que os valores de coeficiente de partição aumentaram exponencialmente com o aumento do comprimento da linha de amarração (CLA) chegando a 1000. Os valores do coeficiente de partição, K, foram calculados pela razão entre as concentrações do ânion nas fases superior e inferior. A transferência do ânion para a fase rica em polímero é atribuída a uma interação entálpica específica entre o anion e os segmentos EO do polímero. A existência de uma interação direta EO- $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ foi confirmada por medidas de espectroscopia de infravermelho de $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ dissolvido em água e em solução de PEO. Quando $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ é dissolvido em água pura o comprimento de onda do NO observado foi de 1936 cm^{-1} . Esse valor decresce com o aumento da concentração de PEO atingindo um valor limite de 1898 cm^{-1} . O deslocamento na frequência do NO pode ser explicada considerando

que a interação entálpica específica entre o grupo NO e os segmentos EO do polímero altera a constante de ligação do grupo NO.

Mais recentemente demonstrou-se que o complexo octaédrico hexacobaltonitrato de sódio $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ particiona espontaneamente da fase enriquecida em sal para a fase concentrada em polímero em Sistemas Aquosos Bifásicos³². Observou-se que os valores de K aumentam exponencialmente com o aumento do CLA, semelhante ao comportamento do ânion nitroprussiato, $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$. Os valores de K do ânion atingiram valores de 3040 e 812 em SAB formados por PEO4000/ Li_2SO_4 e PEO4000/ Na_2SO_4 , respectivamente. Este comportamento pode ser atribuído às interações específicas entre o complexo e os segmentos óxido de etileno (EO) dos polímeros ou copolímeros presentes na fase superior dos SAB.

É muito importante o estudo dos efeitos do hexacobaltonitrato e do NPS na mistura polímero-surfactante, pois poucos trabalhos³³ investigaram o efeito de eletrólitos sobre a interação polímero-surfactante, e todos utilizaram apenas dois tipos de eletrólitos: NaCl, NaBr. Estes poucos estudos ainda não produziram resultados suficientes para que se possa construir um modelo mais realístico sobre a influência dos eletrólitos na interação polímero-surfactante.

1.2. Microcalorimetria

A energia liberada ou absorvida, na forma de calor em um processo termodinâmico pode ser medida por meio de equipamentos e técnicas calorimétricas que permitam a sua detecção. Com o desenvolvimento de microcalorímetros cada vez mais sensíveis a Titulação Microcalorimétrica Isotérmica (ITC) tem sido amplamente utilizada na determinação de vários processos moleculares³⁴.

A Titulação Microcalorimétrica Isotérmica permite detectar fluxos de energia da ordem de 10^{-9} J que ocorrem em um determinado processo. A energia liberada ou absorvida ao misturar polímero e surfactante é muito pequena, sendo necessárias técnicas muito sensíveis como a ITC para detectá-la.

O microcalorímetro CSC 4200 (figura 2a) detecta fluxos de energia da ordem de 0,02 μ W por meio de termopilhas situadas ao lado das celas de amostra e referência (figura 2b).

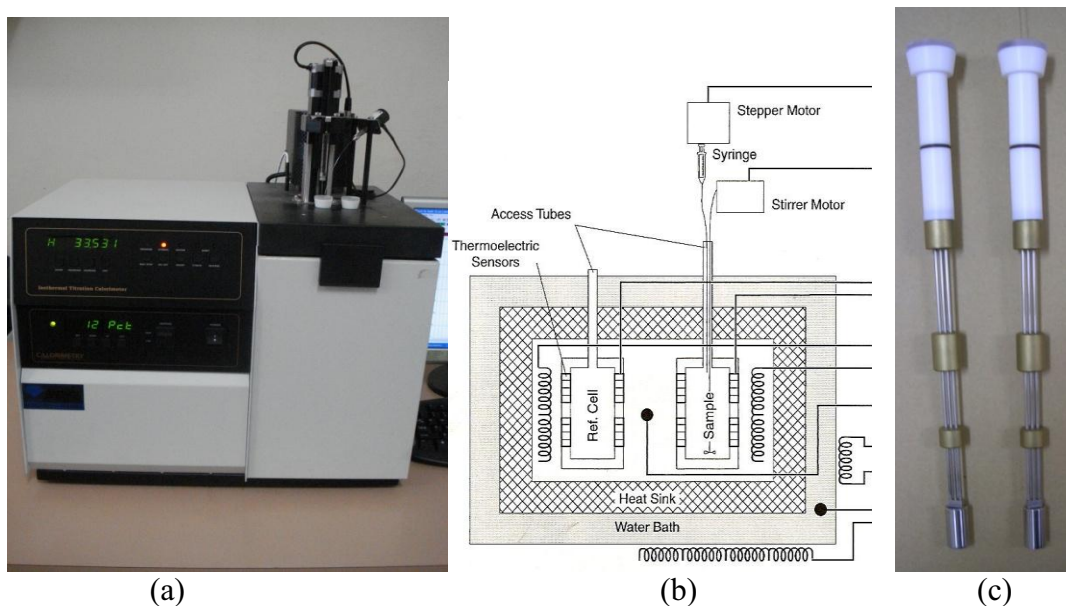


Figura 2. Descrição do calorímetro: (a) foto parte externa do calorímetro (b) Esquema de funcionamento do calorímetro de ITC (c) torres e cela da amostra e referência.

Neste equipamento são utilizadas duas torres (figura 2c), uma para a amostra e outra para referência. Em cada torre fica conectada uma cela de aproximadamente 1,8 mL. No caso da interação polímero-surfactante, ambas as celas contém solução polimérica sendo que na cela da amostra são feitas adições consecutivas de surfactante. As injeções são controladas por um motor de passo sendo que a adição é automática e o intervalo no tempo entre uma adição e outra é constante. A homogeneidade da amostra é garantida por um agitador (350 rpm).

Ao adicionar surfactante (na cela da amostra) começa a ocorrer um fluxo de energia diferente na cela da amostra em relação à cela de referência. Isso gera uma diferença de potencial elétrico que é automaticamente convertido em potência (figura 3a).

Os valores da energia liberada ou absorvida na forma de calor são obtidos por integrações das deflexões ocorridas a partir da linha base, como pode ser observado na figura 3b.

Em condições de T e P constantes pode-se considerar que a variação de entalpia é numericamente igual ao calor (equação 01). Assim obtêm-se a variação de entalpia após cada injeção de surfactante (equação 01).

$$\int_{U_i}^{U_f} dU = \int dq - \int_{V_i}^{V_f} PdV$$

$$\Delta U = q - P(V_f - V_i)$$

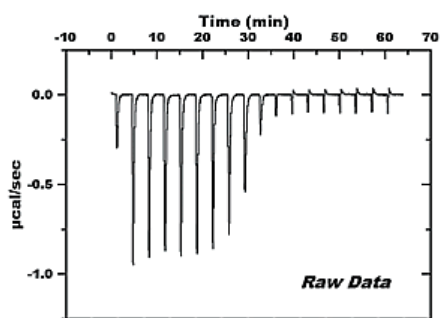
$$U_f - U_i = q - P_{int}(V_f - V_i)$$

$$(U_f + PV_f) - (U_i + PV_i) = q$$

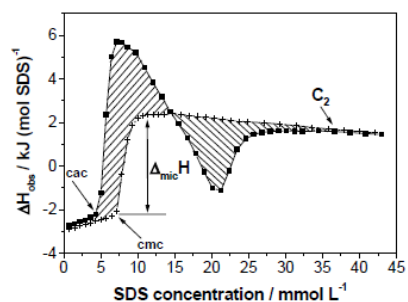
$$H_f - H_i = q$$

$$\Delta H = q$$

(1)



(a)



(b)

Figura 3. (a) Deflexões que correspondem à variação de potência ao se fazer injeções consecutivas de surfactante (b) Integral das deflexões

1.2.1. Aplicação da microcalorimetria no estudo das interações polímero-surfactante

Com o desenvolvimento de microcalorímetros cada vez mais sensíveis, o número de trabalhos que utilizam a ITC para estudar interação polímero surfactante tem crescido exponencialmente nos últimos anos²¹⁻³⁰.

Os primeiros a utilizar a ITC no estudo das interações polímero-surfactante foram Krescheck e Hargraves, que estudaram o efeito da temperatura na entalpia de interação entre polivinilpirrolidona (PVP) e diversos surfactantes. Os resultados foram publicados em 1981³⁵. As medidas calorimétricas foram feitas a 21, 25, 30, e 35° C. Os resultados mostraram que a mudança no calor medido pode ser atribuída a dois processos: a diluição de micelas e a interação polímero-surfactante, sendo que esta interação sempre ocorre a partir de uma concentração crítica de titulante adicionado (surfactante). A variação de entalpia é endotérmica e se torna maior quando se aumenta a concentração de PVP. A dependência do ΔH_i (variação de entalpia inicial) com a temperatura foi observada para todos os surfactantes e reflete a dependência entre a formação de micelas e a temperatura. A dependência de ΔH_t (variação total de entalpia) com a temperatura exibe um perfil similar a ΔH_i , o que sugere que a interação polímero surfactante não é dependente da temperatura. O autor afirma que ainda há muito a ser aprendido sobre os detalhes da termodinâmica de ligação de solutos hidrofóbicos, como surfactantes e polímeros não iônicos solúveis em água.

Entre os primeiros trabalhos de aplicação da ITC estão o de Skerjane et al.³⁶ que estudaram a interação entre o polieletrólito poli (estirenosulfonato) e os surfactantes catiônicos: cloreto de N-dodecilmiridina e cloreto de N-cetilpiridina. O número de contra-íons em torno do políon foi determinado por potenciometria. Com base nos

resultados de ITC e nestes cálculos os autores concluíram que são formados agregados de surfactante no polieletrólito antes da concentração micelar crítica (cmc).

Kevelam et al. utilizaram a ITC para realizar um estudo detalhado das interações envolvendo uma série de polímeros hidrofóbicos modificados e surfactantes aniônicos e catiônicos³⁷. A interação eletrostática dos polímeros modificados com surfactante é desfavorável, devido a forças repulsivas, portanto o processo de interação é menos exotérmico quando comparado à interação de polímeros neutros e surfactantes. Outra observação dos autores foi que as interações entre polímeros hidrofóbicos modificados e vesículas são essencialmente diferentes daquelas entre estes polímeros e micelas. Este fato pode ser atribuído primeiramente a menor concentração de monômeros livres na solução de vesícula quando comparado a micela, além do que a vesícula é bem maior que a micela ficando inviável a interação da vesícula com as junções da cadeia polimérica. Devido ao seu caráter hidrofóbico a cadeia polimérica âncora-se na bicamada da vesícula fazendo com que as repulsões eletrostáticas sejam superadas pelas interações hidrofóbicas.

Brackman et al. utilizou a ITC para evidenciar a interação de PPO e micelas de OTG (n-octyl β -D-thioglucopyranoside)³⁸. Ao comparar a curva de adição de OTG em água com a de adição em poli (óxido de propileno) (PPO), observa-se apenas um pequeno efeito endotérmico na região inicial da curva, correspondente a demicelização de micelas de OTG, além disso, a inflexão na curva está na mesma faixa de concentração, indicando que a cmc não foi alterada pela presença do polímero. No entanto, após a inflexão observa-se na curva de adição de OTG em PPO um forte efeito endotérmico, $4,3 \text{ kJ mol}^{-1}$. Esse efeito foi atribuído a interação PPO-OTG.

Os resultados mostraram que o efeito, muitas vezes observado, da redução da cmc, causado pela adição do polímero, não pode ser o único critério para determinar a existência da interação polímero-surfactante.

O surfactante (OTG) agrega sempre à mesma concentração, independente da concentração de (PPO) presente no sistema, isso porque a interação polímero-micela não afeta significativamente a estabilidade termodinâmica do agregado micelar, o que, conseqüentemente, não altera a cmc.

Bloor et al utilizou a ITC para caracterizar a interação entre poli(N- vinilpirrolidona) (PVP) e SDS³⁹. A variação de entalpia após cada adição de SDS foi plotada em função da concentração de surfactante. A partir da curva foi obtida a concentração onde se inicia a interação PVP-SDS. Os resultados mostraram que a ITC mostra um grande potencial na caracterização da concentração crítica onde ocorrem interações polímero-surfactante. Segundo os autores a ITC permite uma visão energética das diversas interações que ocorrem e pode, no futuro, se tornar o alvo de novas investigações.

Em trabalhos posteriores, Bloor et al⁴⁰ utilizaram a ITC combinada com eletroquímica, viscosidade, filtração em gel e medidas de relaxamento ultrasônicos no estudo de interações entre SDS e PPO /ou etil (hidroxietilcelulose) (EHEC). No sistema SDS/PPO a formação de micelas livres em solução pode ocorrer bem antes do polímero torna-se totalmente saturado com agregados de surfactante. Um cálculo rápido mostra que o complexo SDS/PPO consiste em um tipo de agregado micelar vinculado a duas ou três moléculas poliméricas. No sistema SDS/EHEC a formação de micelas livres em solução só ocorre após o polímero torna-se totalmente saturado com agregados de surfactante.

Wang e Olofsson²⁹ publicaram um estudo detalhado do mecanismo de interação entre EHEC e SDS e alguns surfactantes catiônicos, analisando o efeito da temperatura

e da hidrofobicidade do polímero nessa interação. A concentração de agregação crítica (cac), que marca o início da interação polímero-surfactante, a concentração de saturação (C_2) e o número de monômeros de SDS vinculados ao polímero foram obtidos a partir da curva de titulação calorimétrica de 0,25% de EHEC com solução concentrada de surfactante. A variação na temperatura não teve influencia nenhuma nessas propriedades embora a curva de ITC tenha mudado bruscamente. Essa mudança é atribuída a uma minimização nos processos de desidratação e rehidratação da cadeia polimérica. Os resultados obtidos mostram uma fraca interação do polímero com surfactantes catiônicos (RTAB) quando comparada ao surfactante aniônico SDS, essa diferença é atribuída à interação do SDS com os grupos etil e com os segmentos EO da macromolécula, enquanto os surfactantes haletos de trimetilamônio são indiferentes aos segmentos EO interagindo apenas com os grupos etil.

Após esses estudos houve um grande progresso no uso da ITC no estudo de interações polímero-surfactante: a obtenção de parâmetros termodinâmicos a partir da curva de ITC por Wang et al. estudando a interação entre poli(acrilamida) modificada e poli(acrilamida) não modificada, e os surfactantes SDS e brometo de tetradeciltrimetilamônio (TTAB)⁴¹. Os parâmetros termodinâmicos: cac , C_2 , $\Delta_{agg}G$ (Variação de energia livre de Gibbs de agregação), $\Delta_{agg}S$ (Variação de entropia de agregação), $\Delta_{agg}H$ (Variação de entalpia de agregação), $\Delta_{PS}G$ (Variação da energia livre por mol de surfactante) foram obtidos a partir da curva calorimétrica. Os parâmetros termodinâmicos indicaram que o processo de agregação do surfactante na presença do polímero é entropicamente dirigido. A interação de SDS com polímero é mais forte que do que TTAB. Uma possível explicação para essa diferença seria a presença de um volumoso grupo polar no TTAB.

Wang e colaboradores⁴², investigando o efeito da natureza do contra-íon do sistema PEO/MDS (M= Li⁺, Na⁺, Cs⁺), determinaram a partir da curva de ITC os parâmetros termodinâmicos de micelização e de agregação. A entalpia de interação de micelas de MDS com PEO foi de -3,7, -2,2 e $-3,4 \pm 0,5$ kJ mol⁻¹ para LiDS, NaDS, e CsDS respectivamente. Os valores de energia livre de agregação variaram significativamente indicando que a interação entre polímeros e surfactantes diminui na ordem: LiDS>SDS>CsDS.

Daí e Tam²⁵ utilizaram a ITC no estudo das interações entre polietileno glicol (PEG) e surfactantes iônicos. Os resultados mostraram que a interação do PEG com o SDS é dependente do peso molecular do polímero. Para baixos pesos moleculares (<400 Daltons) não foi observado interação SDS/PEG. Para peso molecular entre 900 e 1500 Daltons, foi observado um pico exotérmico característico da interação SDS/PEG. Quando o peso molecular excede 3350 Daltons observa se dois picos: um endotérmico referente à desidratação dos segmentos EO e dos monômeros de SDS e um exotérmico referente à reidratação de segmentos de EO previamente desidratados e da interação SDS/PEG. Ainda, segundo estes autores, a concentração de saturação (C₂) é fortemente influenciada pela concentração e pelo peso molecular do polímero, no entanto a cac independe da concentração e do peso molecular do polímero.

Da Silva e Loh estudaram o efeito da temperatura na interação de quatro poli (óxido de etileno), com massas molares de 1500, 3350, 10 000 e 100 000 g mol⁻¹ com dodecilsulfato de sódio (SDS), utilizando a ITC. O estudo calorimétrico realizado entre 15 e 65 ° C, revelou que a tendência de interação das moléculas de SDS com PEO não varia com a temperatura²⁷.

A variação de entalpia observada com concentração de SDS é consistente com uma incorporação inicial de unidades EO em pequenos agregados de SDS. Esse processo é

endotérmico devido à desidratação do PEO, seguido pelo movimento dos segmentos EO do interior dos agregados para uma posição mais externa, que são reidratados dando origem a uma contribuição exotérmica. Estes perfis são significativamente alterados quando a temperatura é aumentada para 35 e 65 ° C, sugerindo que a 65 ° C as unidades EO não estão incorporadas nos agregados SDS. Não há nenhuma mudança significativa na hidratação e, conseqüentemente, nenhuma mudança na entalpia é observada.

Em trabalhos posteriores Daí e Tam estudaram o efeito de cosolventes na interação PEO/SDS. A adição de diferentes glicóis em água altera a micelização do SDS, a polaridade do solvente e a estrutura do PEO¹⁵. A tendência de alterar a polaridade solvente é propilenoglicol > etilenoglicol > glicerol. Para a interação SDS-PEO em misturas de solventes, a presença de uma pequena quantidade de glicol reduz a solubilidade do PEO, o que minimiza tanto processos de desidratação e reidratação. Com o aumento da concentração glicol, o processo de desidratação, desaparece e só o processo de solubilização domina. Um aumento adicional na concentração glicol não apenas diminui a solubilidade do PEO, mas também diminui a capacidade de micelização de SDS. Acima de uma concentração crítica dos glicóis, nenhuma interação entre PEO e SDS em soluções foi observada, o que é atribuído à redução da polaridade e constante dielétrica do meio.

Mais recentemente Niemiec e Loh⁴³, utilizando a ITC, investigaram a interação de copolímeros blocos óxido de etileno (EO)-óxido de propileno (PO) com surfactantes iônicos, revelando novas características da interação entre estes copolímeros e surfactantes iônicos. Copolímeros randômicos EO/PO exibem uma interação semelhante à observada para outros polímeros hidrofílicos. Características como a intensidade de interação (obtida a partir da cac) e o perfil da curva de ITC foram determinadas para copolímeros blocos, para copolímeros randômicos e não randômicos.

Os copolímeros randômicos apresentam uma interação similar à observada com outros homopolímeros hidrofílicos, com uma característica peculiar: a intensidade da interação aumenta com a hidrofobicidade do copolímero. Para copolímeros blocos não agregados com grande quantidade de segmentos EO, curvas de ITC revelaram que o SDS interage com os blocos EO e PO quase independentemente sendo a interação com o bloco PO mais favorável, como indica o valor de χ . Informações obtidas sobre os efeitos da temperatura e do surfactante confirmam os dados relatados previamente na literatura. O trabalho demonstra a potencialidade do uso da técnica ITC no estudo das interações polímero-surfactante.

Um resultado típico de ITC, relacionado a adições consecutivas de surfactante em solução aquosa de polímero é representado na figura 5. Por meio da curva obtida pode se determinar a variação de entalpia durante o processo de interação e identificar os estágios presentes.

Nos experimentos de ITC são feitas injeções consecutivas de um mesmo volume de soluções aquosas de surfactante (5 μ L), acima da concentração micelar crítica (cmc), em solução aquosa de polímero (0,1% m/m) ou em água.

Não se sabe o quanto de surfactante em cada adição vai para a solução e o quanto adsorve na cadeia polimérica, não sendo possível calcular a variação de entalpia de interação. Subtraindo a curva de adição de surfactante em polímero pela curva de adição de surfactante em água obtém se a variação de entalpia aparente de interação (ΔH_{ap-int}).

Para o processo de mistura das soluções de polímero e surfactante, a medida da variação de entalpia é dada pela equação 2.

$$\Delta_{obs}H^{PEO} = \Delta_{dil} H + \Delta_{demichel} H + \Delta H_{ap-int} \quad (2)$$

Sendo que $\Delta_{demichel} H$ se refere às primeiras adições em que a solução de SDS está acima da cmc e quando adicionada na cela contendo solução polimérica as micelas são

quebradas em monômeros. O $\Delta_{dil} H$ refere-se a adições após a concentração de surfactante na cela ter atingido a cmc as micelas adicionadas serão apenas diluídas. O parâmetro ΔH_{ap-int} refere-se à variação de entalpia aparente de interação polímero-surfactante.

Para adição de SDS em água, temos:

$$\Delta_{obs}H^{AGUA} = \Delta_{dil} H + \Delta_{demichel} H \quad (3)$$

O ΔH_{ap-int} é obtido pela diferença entre $\Delta_{obs}H^{PEO}$ e $\Delta_{obs}H^{AGUA}$ e é plotado em função da concentração de surfactante (figura 4).

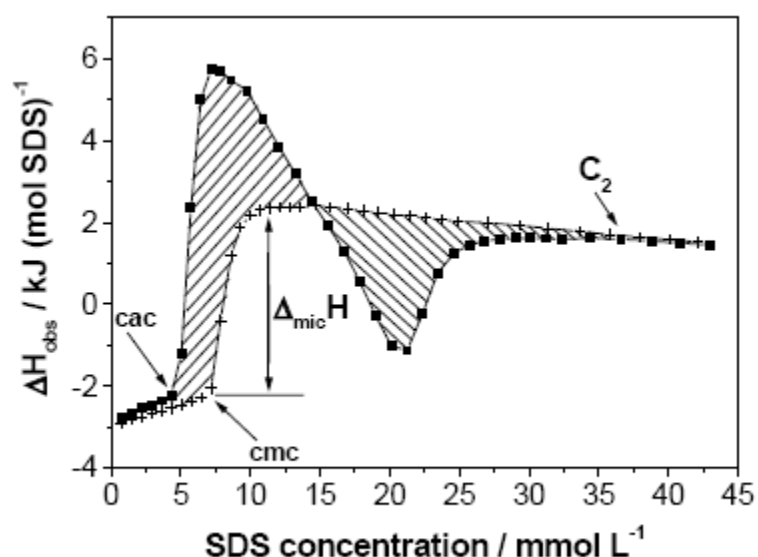


Figura 4. Curva de titulação calorimétrica²⁷: SDS em água (+) e solução aquosa de PEO35000 (0,1% em massa) (■), a 15°C.

Nos experimentos que originaram a figura 4 a seringa continha solução de surfactante acima da CMC, que foi diluído em água ou em solução polimérica. A diferença entre as curvas de titulação em solução de polímero e H₂O pode ser atribuída à interação polímero-surfactante.

Ambas as curvas, até a concentração de aproximadamente $4,2 \text{ mmol L}^{-1}$ referem-se à diluição de micelas presentes na seringa. Nesta faixa de concentração os monômeros de surfactante e a cadeia polimérica estão solvatados por moléculas de água, figura 5.

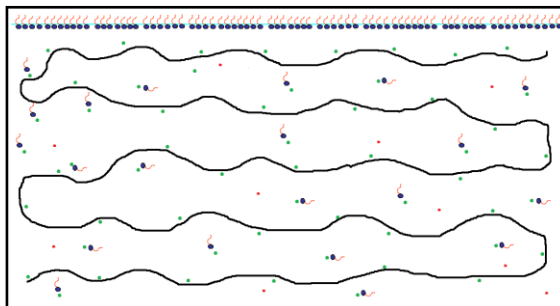






Figura 5. Representação das primeiras injeções de surfactante:  monômero de SDS;  molécula de água  íons sódio  molécula de PEO.

A partir da concentração de agregação crítica (cac), obtida pelo primeiro ponto de inflexão na curva de titulação da solução polimérica, parte dos monômeros de surfactante adicionados interagem com a cadeia polimérica e isso implica em um gasto energético na dessolvatação dos monômeros e do polímero e na liberação de energia proveniente da interação entre eles, o que é caracterizado pela presença do pico endotérmico, figura 6.

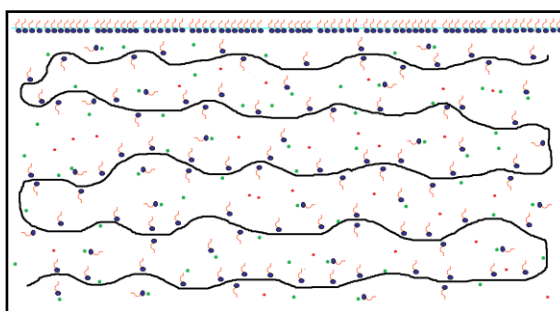






Figura 6. Representação das injeções de surfactante a partir da cac :  monômero de SDS;  molécula de água  íons sódio  molécula de PEO.

Os valores de variação de entalpia passam por um máximo e começam a diminuir devido a uma reorganização dos monômeros ao redor da cadeia polimérica, fazendo-os agregarem-se, permitindo a reidratação parcial da cadeia polimérica. Esse processo é exotérmico e continua até o valor de $\Delta_{\text{obs}} H$ aumentar novamente ($22,5 \text{ mmol L}^{-1}$), figura 7.

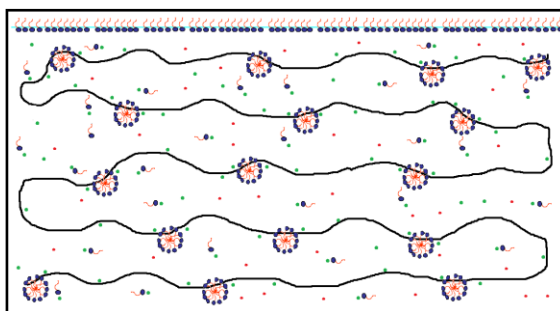






Figura 7. Representação das injeções de surfactante depois a partir do valor máximo $\Delta_{\text{obs}} H$:  monômero de SDS;  molécula de água  contra-íons sódio  molécula de PEO.

O aumento em $\Delta H_{\text{ap-int}}$ é atribuído a uma minimização da repulsão entre os monômeros pelos contra-íons do surfactante permitindo que os novos monômeros adicionados entrem nos agregados já existentes, aumentando o tamanho dos agregados, figura 8.

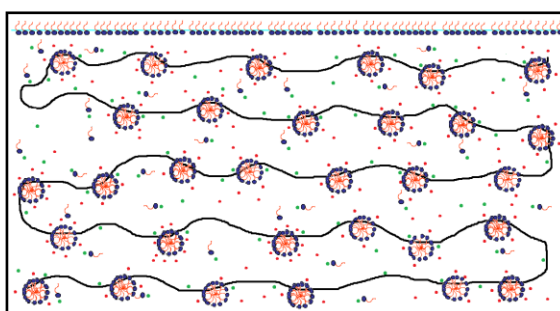






Figura 8. Representação das injeções de surfactante depois a partir do valor mínimo $\Delta_{\text{obs}} H$:  monômero de SDS;  molécula de água  contra-íons sódio  molécula de PEO.

O valor de $\Delta_{\text{obs}}H$ aumenta até atingir a concentração de saturação (C_2) onde as curvas de adição de surfactante em água e em polímero se sobrepõem. A partir dessa concentração o surfactante adicionado irá formar micelas livres em solução, figura 9.

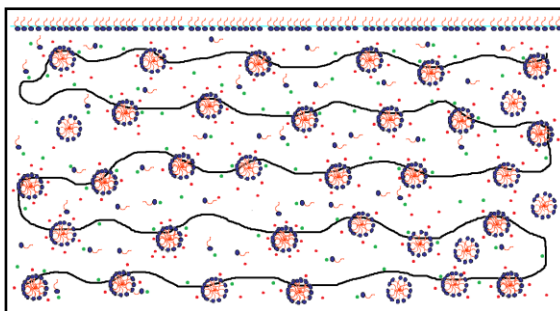






Figura 9. Representação das injeções de surfactante depois de C_2 :  monômero de SDS;  molécula de água  íons sódio  molécula de PEO.

A partir da curva $\Delta_{\text{obs}}H \times [\text{surf}]$, os seguintes parâmetros termodinâmicos podem ser calculados:

a) **Parâmetros termodinâmicos associados à micelização do surfactante em água.**

A concentração micelar crítica (cmc), a variação de entalpia de formação de micelas ($\Delta_{\text{mic}}H$), a variação da energia livre de Gibbs de micelização ($\Delta_{\text{mic}}G$) e a variação de entropia de micelização ($\Delta_{\text{mic}}S$) podem ser determinadas a partir da curva de ITC.

A curva de ITC na figura 10a foi obtida a partir de pequenas adições consecutivas de uma solução concentrada de Brometo de cetilpiridina (surfactante) em água. A variação

de entalpia por mol de surfactante adicionado é plotada em função da concentração de surfactante.

A variação da entalpia molar parcial antes e depois da cmc são extrapolados até a cmc e o valor de ($\Delta_{mic}H$) é obtido pela diferença entre o $\Delta_{obs}H$ (inicial) na região de pré-micelização e o $\Delta_{obs}H$ (final) na região de pós-micelização (figura 10a). No caso do CPB (Brometo de cetilpiridina) foi obtido um valor de $\Delta_{mic}H$ de $-18.6 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Olofsson et al.⁴⁴ recomendam que a cmc seja determinada como o primeiro ponto de inflexão na curva de ITC. Segundo os autores, a concepção de cmc não é bem definida, mas tem sua interpretação mais precisa dentro do modelo de separação de pseudofases, no qual a cmc é definida como a concentração na qual os monômeros de surfactante iniciam o processo de agregação.

A cmc é obtida pelo primeiro ponto de inflexão na curva da derivada da variação da entalpia integral molar do surfactante versus concentração do surfactante, nos experimentos de adição do surfactante à água pura figura 10b.

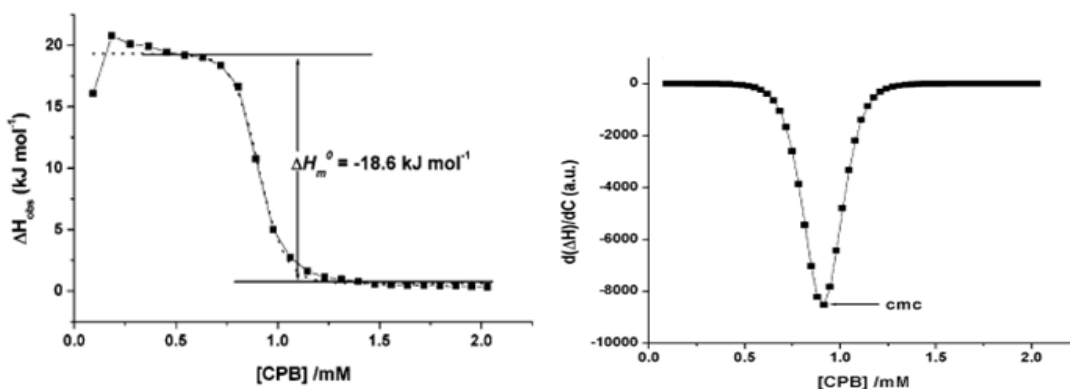


Figura 10. Curva de titulação calorimétrica⁴⁵: (10a) CPB em água (10b) derivada da curva de titulação de CPB em água, a 25°C

A partir do valor da cmc pode-se obter a variação da energia livre de Gibbs de micelização $\Delta_{mic}G$ utilizando a equação 4, o parâmetro que determina o grau de

espontaneidade dos processos moleculares que ocorrem na solução polimérica devido à adição do surfactante.

$$\Delta_{mic}G = -RT \ln c_{mc} \quad (4)$$

A entropia de micelização ($\Delta_{mic}S$) é obtida a partir dos valores de $\Delta_{mic}H$ e $\Delta_{mic}G$ utilizando a equação 5.

$$\Delta_{mic}S = \frac{\Delta_{mic}H - \Delta_{mic}G}{T} \quad (5)$$

b) Parâmetros termodinâmicos associados à agregação do surfactante em solução polimérica

Quando surfactante é adicionado em solução polimérica, auto-associação do surfactante é facilitada pela presença do polímero e a agregação cooperativa inicia a uma concentração de agregação crítica (cac) menor que a cmc.

Olofsson et al.⁴⁴ mostraram por meio de dados de ITC que a curva de titulação de SDS em PEO inicia um desvio da curva de titulação de SDS em água em 3.5 mmol Kg⁻¹, seguido de um amplo pico endotérmico e um pico exotérmico, respectivamente. Para os autores, assim como foi para a cmc, não há um consenso sobre como determinar a cac, mas ela pode ser bem definida como a concentração no início do pico endotérmico. No entanto, a forma da curva de titulação da adição de surfactante em solução polimérica varia com a temperatura e concentração do sistema estudado. A melhor escolha é o ponto em que a curva de titulação em polímero solução começa a se afastar da curva de diluição no mesmo solvente.

O valor de cac é importante porque ele indica a variação na energia livre para interação polímero-surfactante. O decréscimo na variação de energia livre para agregação na presença do surfactante pode ser estimado a partir da equação 6.

$$\Delta\Delta G_{agg} = RT \ln \left(\frac{cac}{cmc} \right) \quad (6)$$

O parâmetro variação da energia livre de Gibbs de agregação ($\Delta\Delta G_{agg}$) expressa quanto mais estável é a formação de agregados na presença do polímero quando comparado com a formação de micelas livres em solução.

Em uma segunda concentração crítica denominada concentração de saturação (C_2) cessa-se a influência do polímero na agregação do surfactante, a concentração de monômeros livres na solução aumenta atingindo a cmc e micelas livres começam a ser formadas.

Nesta concentração a quantidade de monômeros nos agregados é muito próxima da quantidade de monômeros nas micelas livres na solução. C_2 sofre uma influencia considerável da quantidade de polímero na solução, mostrando a necessidade de uma maior quantidade de surfactante para que todo o polímero seja saturado com o surfactante.

A partir dessa concentração (C_2) a curva de variação da entalpia integral molar do surfactante versus a concentração do surfactante obtida da titulação do surfactante na solução de polímero, dentro de certos limites de incerteza, se sobrepõe a curva resultante da titulação do surfactante na água pura⁴⁴.

Em C_2 a formação de agregados polímero-surfactante é finalizada e os agregados formados até então coexistem com monômeros. A variação de entalpia integral (total) para a formação de agregados pode ser estimada pela equação 6 proposta por Olofsson et al.⁴⁴.

O parâmetro $\Delta H_{agg}(\text{int})$ é a variação de entalpia para a formação de um mol de agregados a partir de monômeros de surfactante numa faixa de concentração de cac até C_2 .

Assume-se que C_2 tenha sido alcançado após Y injeções de n^{inj} mols de surfactante dando um volume total V_y . Na concentração C_2 a concentração de monômeros é igual a cmc e o volume de surfactante adicionado é Yn^{inj} , sendo que $[V_y(c.m.c)]$ não interage com o polímero. Então:

$$\Delta H_{agg}(int) = \left[\frac{\Sigma q_{obs} - Yq_{demic+dil}}{Yn^{inj} - V_y(c.m.c)} \right] \quad (7)$$

Onde Σq_{obs} é a soma das entalpias observadas após Y injeções, $Yq_{demic+dil}$ representa a correção referente à entalpia de micelização e diluição.

1.3. Técnicas de Espalhamento

As técnicas de espalhamento são utilizadas na caracterização de diversos sistemas tais como: nanopartículas⁴⁵, micelas⁴⁶, polímeros⁴⁷, proteínas⁴⁸ e DNA⁴⁹. Por meio dessas técnicas é possível determinar o tamanho, a forma e possíveis interações entre as partículas espalhadoras.

Os raios-X e os raios de luz visível são ondas eletromagnéticas formadas por oscilações de campos elétricos e magnéticos cuja intensidade varia senoidalmente com o tempo e espaço.

Ao incidir sobre a matéria feixes de luz visível ou raios-X o campo elétrico desta onda interage com a matéria distorcendo a nuvem eletrônica dos átomos constituintes do sistema. Os elétrons são continuamente acelerados e desacelerados, induzindo a formação de um dipolo oscilante que espalha a radiação em todas as direções possíveis com o mesmo comprimento de onda da radiação incidente.

Uma representação dos principais componentes das técnicas de espalhamento está representada na figura 11.

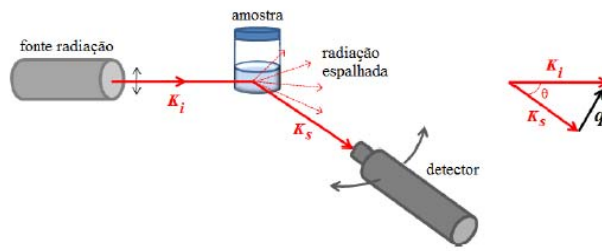


Figura 11. Geometria do experimento no equipamento de espalhamento⁵⁰.

Uma fonte de radiação incide sobre a amostra induzindo a formação de um dipolo oscilante que espalha a radiação incidente em todas as direções possíveis. Um detector capta a radiação espalhada pela amostra em um determinado ângulo (Θ) e a informação obtida será interpretada pelo programa utilizado.

A polarizabilidade (α) é uma medida da facilidade com que a nuvem eletrônica de um átomo pode ser distorcida pela ação de um campo elétrico externo. A polarizabilidade está diretamente associada ao momento de dipolo induzido p dado pela equação 8.

$$p = \alpha E \quad (8)$$

O campo elétrico (E) associado à radiação incidente tem caráter oscilatório e pode ser representado por uma função periódica do tipo

$$E = E_0 \cos 2\pi \left(ft - \frac{x}{\lambda} \right) \quad (9)$$

Onde E_0 representa a amplitude de oscilação, t o tempo, λ o comprimento de onda da luz.

A figura 11 mostra as relações geométricas existentes entre os vetores K_i , K_s e q onde K_i , K_s são os vetores de onda das radiações espalhada e incidida e q é o vetor de espalhamento, como pode ser visto q é perpendicular a bissetriz do ângulo entre K_i e K_s .

Considerando uma situação de espalhamento quase-elástico temos que o comprimento de onda espalhada é aproximadamente igual ao da onda incidente tem-se que:

$$|K_i| \approx |K_s| = \frac{2\pi}{\lambda_i} \quad (10)$$

Onde λ_i e λ_s são os comprimentos de onda da radiação incidente e espalhada no vácuo, respectivamente. Utilizando a relação $(1 - \cos\theta) = 2\text{sen}^2\left(\frac{\theta}{2}\right)$ obtemos o módulo do vetor q :

$$q^2 = 4K_i^2 \text{sen}^2\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

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

1.3.1 Espalhamento de luz estático

No espalhamento estático mede-se o valor médio da intensidade espalhada para várias configurações onde se consideram as partículas como pontos fixos no espaço (média de ensemble). Assume-se o sistema de interesse como uma solução diluída de partículas idênticas, essa condição implica na contribuição independente de cada partícula para a intensidade de espalhamento. A intensidade espalhada é proporcional ao espalhamento de uma partícula em todas as direções. Por meio da intensidade total espalhada (soma da intensidade espalhada por cada partícula) pode se determinar o peso molecular e o tamanho da partícula.

A razão entre a intensidade média de luz espalhada por um sistema e a intensidade incidente é dada por (equação 12):

$$\frac{I_s}{I_0} = \frac{4\pi^2 \left(\frac{dn}{dc}\right)^2 M c}{N \lambda^4 r^2} \quad (12)$$

Sendo $\left(\frac{dn}{dc}\right)^2$ o incremento no índice de refração com a concentração C_x das partículas espalhadoras, M o peso molecular do polímero, c a concentração de partículas espalhadora, λ o comprimento de onda da luz incidente e r a distância entre a amostra e o detector.

A partir da equação 12 pode-se perceber que a intensidade espalhada é diretamente proporcional ao peso molecular das partículas espalhadoras e inversamente proporcional ao comprimento de onda da luz incidente elevada a 4.

Na equação 12 as partículas foram consideradas como se estivessem no vácuo. Porém nos casos reais as partículas estão dispersas em solvente de modo que a intensidade i_s é obtida pela intensidade da solução subtraída da intensidade do solvente puro. Para sistemas polidispersos, numa solução de polímero, por exemplo, onde o tamanho das partículas não pode ser desprezado, nem a interação intermolecular a equação (12) é corrigida e os termos agrupados de modo a obter a equação (13).

$$\frac{K_c}{R_\theta} = \left[\left[\frac{1}{\langle M_w \rangle} + 2B_c + O(c^2) \right] \cdot \left[1 + q^2 \frac{\langle R_G^2 \rangle}{3} + O(q^4) \right] \right] \quad (13)$$

Sendo M_w o peso molecular médio ponderado das partículas espalhadoras, $O(c^2)$ e $O(q^4)$ são termos de ordem maiores para c e q , B o segundo coeficiente de virial que fornece informações sobre a natureza das interações entre as partículas espalhadoras, c é a concentração, R_θ é a razão de Rayleigh, q é o módulo do vetor de espalhamento e R_G^2 é o raio de giro quadrático médio (raio de inércia da partícula).

1.3.2 Espalhamento de raios-X a baixo ângulo

A técnica de espalhamento de raios-X a baixo ângulo (ou SAXS, do inglês, Small Angle X- Ray Scattering) é uma ferramenta muito útil na caracterização estrutural de partículas coloidais já que fornece informações sobre as dimensões das partículas e possíveis interações entre elas⁵¹. A teoria de SAXs baseia-se nos mesmos princípios do espalhamento de luz sendo que o evento principal é a interação da radiação eletromagnética com a matéria. A forma com que cada partícula espalha a radiação revela suas características intrínsecas uma vez que a faixa de valores de q varrida por SAXS corresponde a escalas de comprimento até duas vezes menor que os valores de q obtidos usando luz visível.

As medidas de SAXs realizadas neste trabalho foram feitas no Laboratório nacional de Luz Síncrotron(LNLS), Campinas- SP, linha D02A SAXS2, cujo esquema pode ser observado na figura 12.

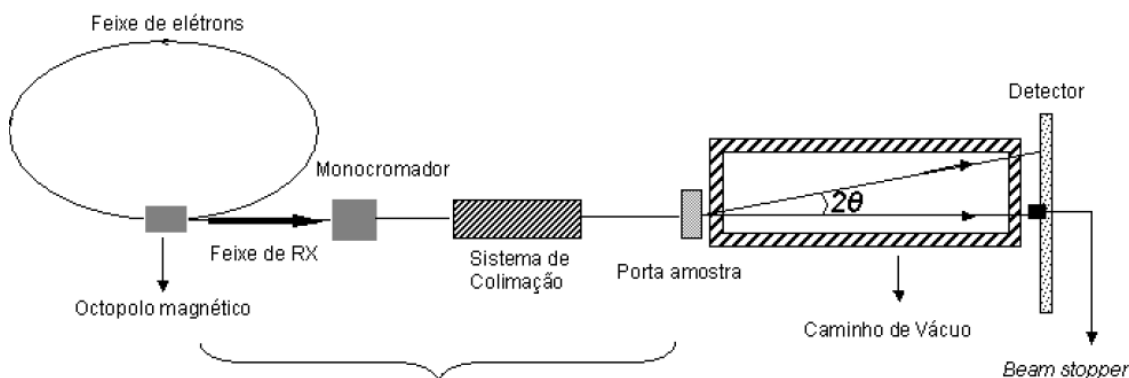


Figura 12. Esquema da linha de SAXS do LNLS⁵¹.

Os elétrons de alta energia fazem o percurso em um guia na forma de anel, emitindo feixes de raios-X tangencialmente. A linha de operação recebe o feixe e possui uma estrutura para monocromar, colimar e focalizar o feixe na amostra. Ao incidir na

amostra a radiação é irradiada em todas as direções sendo detectada numa câmara de CCD. A imagem obtida é apresentada na figura 13.

A análise da imagem foi feita no programa FIT2D, fornecendo a intensidade espalhada (I_q) em função do vetor de espalhamento(q).

O parâmetro (I_q) permite elucidar características importantes das partículas espalhadoras tais como: o raio de giração, o raio do núcleo e da casca das micelas e o número de agregação.

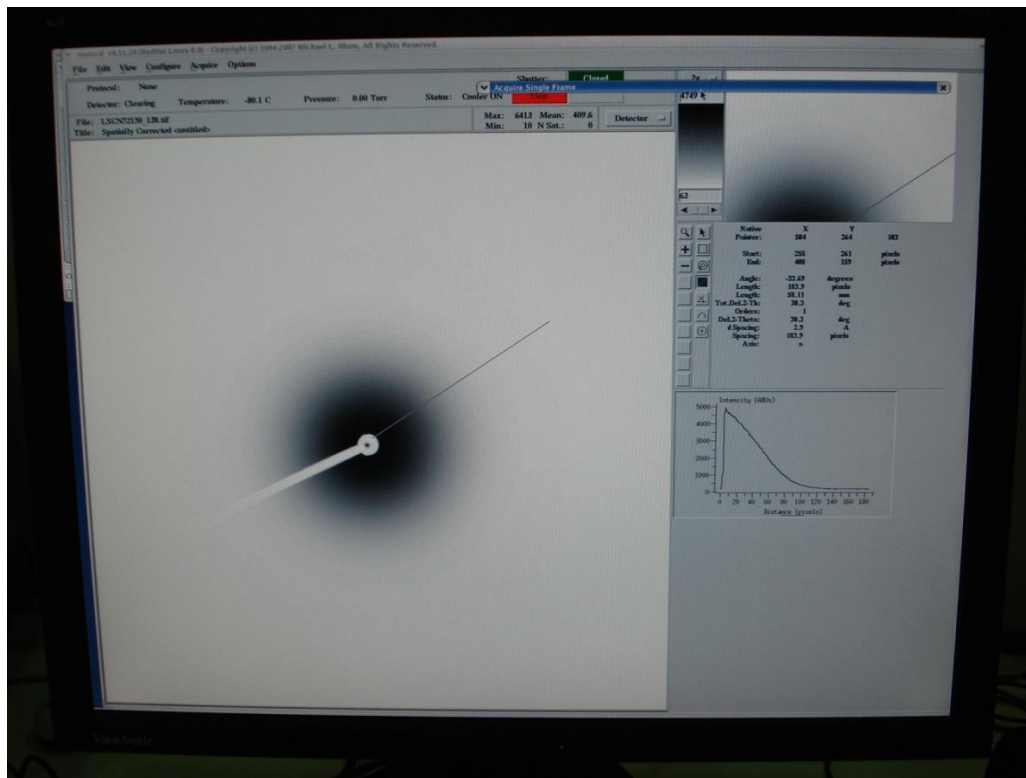


Figura13. Imagem obtida ao incidir o feixe de raios-X sobre a amostra

A intensidade de espalhamento de um sistema composto por cadeias poliméricas livres é dado pela relação de Debye, equação 14, através dessa relação pode-se determinar o R_g das partículas espalhantes.

$$I(q) \propto \frac{2(e^{-x} + x - 1)}{x^2} \quad (13)$$

Sendo $x = (R_g^2)q^2$, onde q é o módulo do vetor de espalhamento e R_g o raio de giro.

1.3.3 Tratamento dos dados de Espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS)

Inicialmente desconta-se o valor do ruído de fundo da intensidade espalhada pela amostra. O ruído de fundo é obtido pela medida da intensidade espalhada nas mesmas condições em que se faz a medida da amostra, porém com o feixe obstruído. A figura 14 mostra a imagem da amostra, do ruído de fundo e a diferença entre elas, sendo que o círculo no centro da imagem corresponde a um bloqueador do feixe, cuja função é impedir que o feixe incidido atinja o detector.

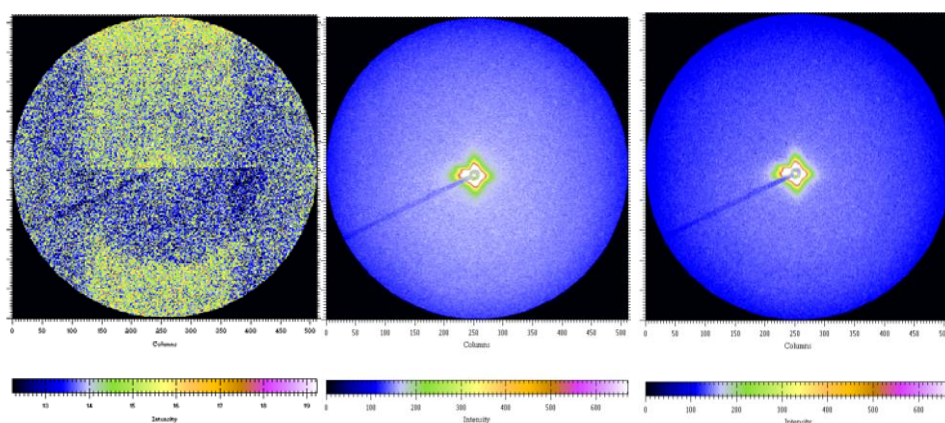


Figura 14. Exemplo de imagem obtida no SAXS: (a) ruído de fundo; (b) Espalhamento de uma amostra (água); (c) Espalhamento corrigido (b) – (a).

As medidas foram feitas em duas distâncias, na primeira distância as condições experimentais foram: dimensão do array 512x512 pixels, as coordenadas do centro 252,1503 e 244,1395, tamanho dos pixels horizontal e vertical 316 μm x 316 μm , distância da amostra e detector 2503,3 mm, $\lambda = 0,1488$ nm, raio interno e externo 13,1 e 267 pixels, respectivamente. Na segunda distância as condições foram: dimensão do

array 2048x2048 píxels, as coordenadas do centro 1043,635 e 987,6877, tamanho dos píxels horizontal e vertical 79 μm x 79 μm , distância da amostra e detector 382,9 mm, $\lambda = 0,1488$ nm, raio interno e externo 50 e 1054 píxels.

O agrupamento radial dos píxels gerando a curva $I(q)$ versus (q) , foi obtido usando o programa FIT2D. Após descontar o ruído de fundo multiplica-se a intensidade espalhada pela intensidade incidente e divide-se pela atenuação. O próximo passo foi ler o arquivo com uma máscara que informa ao programa os píxels que não devem ser considerados no agrupamento radial (em vermelho na figura 15). A imagem deverá ficar como na figura 15. Finalmente é feito o agrupamento dos píxels e o resultado final aparece como um gráfico I em função de q (figura 16).

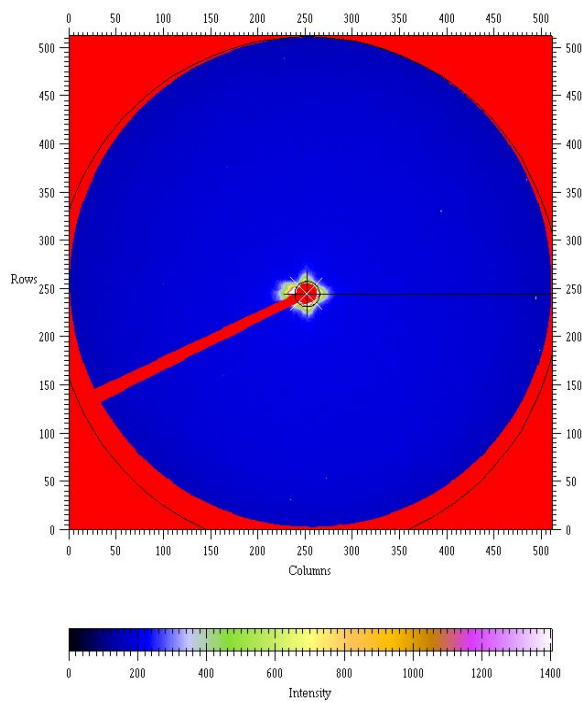


Figura 15. Imagem da amostra após definir os raios internos e externos e aplicar a máscara.

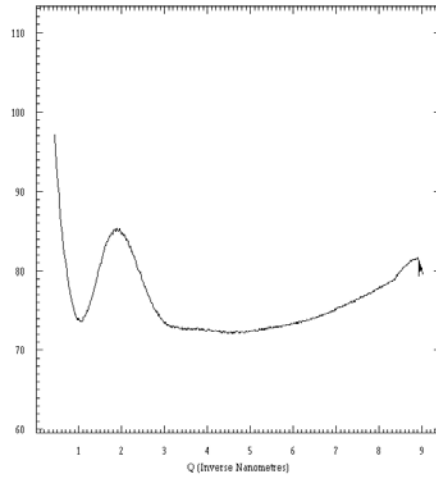


Figura 16. Gráfico I em função de q obtido após fazer o agrupamento dos pixels.

A relação entre q e a distância radial p na imagem é calculada a partir da distância amostra-detector (D), sendo $\theta \rightarrow q$ e $tg\theta = \frac{p}{D}$ (equação 15)

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \text{sen} \left(\frac{\theta}{2} \right) \quad (15)$$

Este cálculo é feito a partir do padrão behenato de prata $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOAg}$, que apresenta um pico em $q = 1,076 \text{ nm}^{-1}$. A imagem obtida em uma câmara CCD para o $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOAg}$ é apresentada na figura 17.

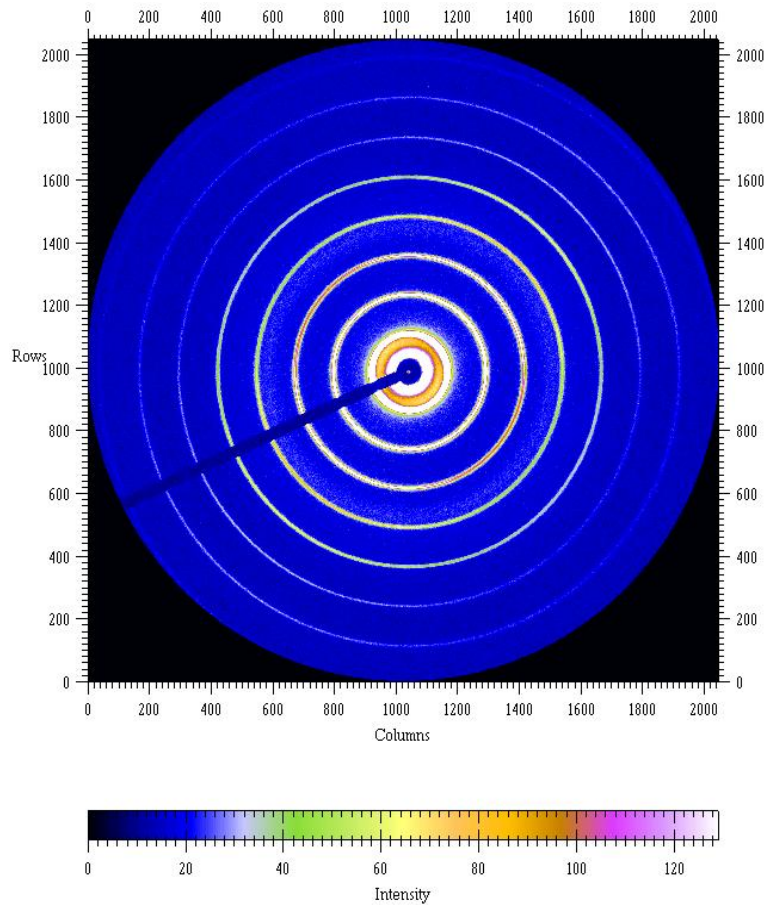


Figura 17. Imagem captada pela câmara CCD para o behenato de prata.

Para obtermos o espalhamento apenas das micelas, o sinal do solvente é subtraído, conforme equação 16, sendo I_A e I_S a intensidade espalhada pela amostra e a intensidade espalhada pelo solvente, nas mesmas condições, respectivamente.

$$I(q) = I_o^{-1} \left[\frac{I_A(q)}{T_A} - \frac{I_S(q)}{T_S} \right] \quad (16)$$

Onde T_A e T_S correspondem às transmitâncias da amostra e do solvente, respectivamente.

2. Referências

(1) Wang, Y.; Han, B.; Yan, H. *Langmuir* **1998**, 14, 6054-6058.

- (2) Dan, A.; Ghosh, S.; P. Moulik, S.P. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 8505–8513.
- (3) Shang, B.Z.; Wang, Z.; Larson, R.G. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 2888-2900.
- (4) Tzeng, J. K.; Hou, S.S. *Macromolecules* **2008**, *41*, 1281-1288.
- (5) Yan, H.; Kawamitsu, H.; Kushi, Y.; Kuwajima, T.; Ishii, K.; Toshima, N. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *315*, 94-98.
- (6) M. Paulsson, M.; K. Edsman, K. *Pharm. Res.* **2001**, *18*, 1586-1592.
- (7) Nizri, G.; Lagerge, S.; Kamyshny, A.; Major, D.T.; Magdassi, S. *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *320*, 74-81.
- (8) Putnam, F. W.; Neurath, H. *J. Biol. Chem.* **1945**, *159*, 195-209.
- (9) Hussain, A.; Arnold, J. J.; Khan, M. A.; Absan, F. *J. Controlled Rel.* **2004**, *94*, 15-24.
- (10) Mel'nikov, S. M.; Dias, R.; Mel'nikov, Y. S.; Marques, E. F.; Miguel, M. G.; Lindman, B. *FEBS Lett.* **1999**, *453*, 113-118.
- (11) Antonelli, M. L.; Capalbi, A.; Gente, G.; Palacios, A. C.; Salustio, S.; La Mesa, C. *Colloids Surf A* **2004**, *246*, 127-134.
- (12) Breur, M.M.; Robb, I.D. *Chemistry and Industry* **1972**, 530-535.
- (13) Saito, S. *Kolloid Z.* **1957**, *154*, 19-29.
- (14) B.Cabane, B. *J. Phys. Chem. B* **1977**, *81*, 1639-1645.
- (15) Dai, S. K. C. Tam, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *42*, 20794-20800.

- (16) Péron, N.; Campbell, R.A.; Nylander T.; Vareikis, A.; Makuska, R.; Gilányi, T.; Mészáros, R. *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112, 7410–7419.
- (17) Löf, D.; Matija Tomšič, M.; Glatter, O.; Fritz-Popovski, G.; Schillén, K. *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113, 5478–5486.
- (18) Tondre, C. *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 5101-5106.
- (19) Dai, S.; Tam, K. C. *Colloid Interface Sci.* **2005**, 292, 79-85.
- (20) Sks, D.; Cohen, Y.; Talmon, Y. *Polymer* **1995**, 36, 1809-1815.
- (21) Dai, S.; Tam, K. C. *Langmuir* **2004**, 20, 2177-2183.
- (22) Dai, S.; Tam, K. C. *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 10759-10763.
- (23) Loh, W.; Teixeira, L.A.C.; Lee, L. T. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 3196-3201.
- (24) Jansson, J.; Schillén, K.; Olofsson, G.; Silva, R. C.; Loh, W. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 82-92.
- (25) Dai, S.; Tam, K. C. *Colloids Surf.* **2006**, 289, 200-206.
- (26) Bao, H.; Li, L.; Gan, L. H.; Zhang, H. *Macromolecules* **2008**, 41, 9406-9412.
- (27) Silva, R. C.; Loh, W.; Olofsson, G. *Thermochim. Acta* **2004**, 417, 295-300.
- (28) Wang, G.; Olofsson, G. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 9276-9283.
- (29) Wang, G.; Olofsson, G. *J. Phys. Chem. B* **1995**, 99, 5588-5596.
- (30) Dai, S.; Tam, K. C.; Li, L. *Macromolecules* **2001**, 34, 7049-7055.

- (31) da Silva, L. H. M.; da Silva, M. C. H. ; de Aquino, R. A. N. ; Francisco, K. R. ; Cardoso, M. V. C. ; Minim, L. A. ; Coimbra, J. S. R.. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 23540-23546.
- (32) Brito, G.M.; Tese de Mestrado, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2007.
- (33) Xia, J.L.; Dubin, P.L.; Kim, Y.S. *J. Phys. Chem. B* **1992**, 96, 6805-6811.
- (34) Lof, D.; Niemiec, A.; Schillen, K.; Loh, W.; Olofsson, G. *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 5911-5920.
- (35) Kresheck, G.C.; Hargraves, W.A. *J. Colloid Interface Sci.* **1981**, 83, 1-10.
- (36) Skerjane, J.; Kojeg, K.; Vesuaver, G. *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 6382-6385.
- (37) Kevelam, J.; Van Breemen, J.F.L.; Blokzijl, W.; Engberts, J.B.N. *Langmuir* **1996**, 12, 4709-4717.
- (38) Brackman, J. C.; Van Os, J. N.M.; Engberts, J.B.N. *Langmuir* **1988**, 4, 1266-1269.
- (39) Bloor, M.D.; Holzwarth, J.F.; Wyn-Jones, E. *Langmuir* **1995**, 11, 3778-3781.
- (40) Bloor, M.D.; Wan-Yunus, W.M.Z.; Wan-Badhi, W.A.; Li, Y.; Holzwarth, J.F.; Wyn-Jones, E. *Langmuir* **1995**, 11, 3395-3400.
- (41) Wang, Y.; Han, B.; Yan, H.; Kwak, J.C.T. *Langmuir* **1997**, 13, 3119-3123.
- (42) Wang, Y.; Han, B.; H. Yan, H. *Langmuir* **1998**, 14, 6054-6058.
- (43) Niemiec, A.; Loh, W. *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112, 727-733.
- (44) Olofsson, G.; Loh, W. *J. Braz. Chem. Soc.* **2009**, 20, 577-593.
- (45) Bhattacharya, S.; Haldar, J. *Langmuir* **2005**, 21, 5747-5751.

- (46) Santiago, P.S.; Neto, D.S.; Leandro R.S. Barbosa, L.R.S.; Itri, R.; Tabak, M. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, 316, 730-740.
- (47) Megeen, W.V.; Pusey, P.N. *Phys. Rev. A* **1991**, 43, 5429-5441.
- (48) Oliveira, C.L.P.; de la Hoz, L.; Julio C. Silva, J.C.; Torriani, I.L.; Netto, F.M. *Biopolymers* **2006**, 85, 284-294.
- (49) Katrin G. Witten, K.G.; Bretschneider, J.C.; Eckert, T.; Richtering, W.; Simon, U.; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2008**, 10, 1870–1875.
- (50) Gomes, D.S.B. Tese de Mestrado, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2007.
- (51) Barbosa, L.R.S. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

Capítulo 2

ARTIGO

Microcalorimetric and SAXS determination of PEO-Ionic Surfactant Interactions:

The effect of ionic cosolutes

Abstract

The interaction of surfactants and poly (ethylene oxide) (PEO) in the presence of different cosolutes was examined by small angles X-ray Scattering and Isothermal Titration Calorimetric techniques. The critical aggregation concentration values, c.a.c, the saturation concentration, C_2 , the integral enthalpy change for aggregate formation, ΔH_{agg} (int) and standard free energy change of micelle adsorption on the macromolecule chain $\Delta\Delta G_{agg}$ were derived from the calorimetric titration curves. In the presence de cosolute 1 mmol L^{-1} it not observed any change in the parameters when compared with pure water, but for other concentrations the presence de cosolute lowered cac and increased C_2 . In the presence of NPS the calorimetric titration curves changed drastically showing a reduction in energy of interaction, but the SAXS data show the presence of aggregate adsorbed on the polymer chain.

Keywords: Cosolute; Polymer-surfactant interaction; Isothermal calorimetry; small angles X-ray scattering .

1. Introduction

There is a general scientific agreement that complex fluid formed by mixture between aqueous solutions of surfactant and macromolecules exhibit intriguing properties which are very well appreciated in formulation for paints and coatings, in cosmetic products, agrochemicals compounds and in laundry detergents¹. It is now recognized that this new mixture properties arise from a balance of relatively weak binding forces (hydrophobic, dipole-dipole, ionic-dipole and dispersion)² which controls the thermodynamic process of structures formation evolving the surfactant and polymer. For low surfactant concentrations (or small surfactant-to-polymer ratio $R_{s/p}$) individual molecules adsorbed along the polymer, which is characterized by a critical aggregation concentration, CAC. For intermediate $R_{s/p}$ values surfactant monomers aggregates close to macromolecule chain. After polymer molecule saturation (saturation concentration, C_2), further addition of surfactant (increase of $R_{s/p}$) promotes the micelle formation in pure water³. Innumerable previous studies have corroborated the molecular process described above, including surface tension measurements,⁴ conductivity,⁵ dialysis,⁶ viscosity,⁷ dye solubilization,⁸ microcalorimetry,⁹ and scattering techniques.¹⁰ The topic is treated in several and very good review articles¹¹ or books chapters¹². However, most of the studies so far carried out deal with polymer-surfactant interaction in pure aqueous microenvironment, whereas interactions occurring in electrolyte aqueous solutions have been scarcely considered¹³. Almost all studies have investigated the effect of simple inorganic salt, NaCl or NaBr, with exception to Saito's works, which investigated the effect of large organic ions¹⁴. Electrolyte effects on the polymer-surfactant complexes generally decrease the critical aggregation concentration (CAC) and increase the binding ratio of surfactant to polymer (C_2). Dubin et al¹⁵ suggested that surfactant counterions or cation from added salt play a role by interacting simultaneously

with micelles and PEO leading to an increase of the number of micelles bound per chain with the ionic strength. To our best knowledge, all investigation that evaluated the anion effect on the polymer-surfactant interaction, suggests none or small anion contribution to the surfactant adsorption on the polymer chain. In 2006 da Silva et al¹⁶ proposed a interaction between nitroprusside anion, $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ and poly(ethylene oxide). Based on their results, it is reasonable to propose that there should be a specific enthalpic interaction between the ion and the macromolecules, in order to complex anion to concentrate in the polymer rich phase of aqueous two-phase systems¹⁷. The enthalpic interaction between nitroprusside and poly(ethylene oxide) macromolecules probably occurs between the $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ and ethylene oxide units and is very dependent on the nature of central atom on the complex $[\text{M}(\text{CN})_5\text{NO}]^{X-}$ (M=Fe, Mn and Cr)¹⁸.

Our aim with the present work is to identify the ionic cosolute effects on the driving forces associated with the polymer-surfactant interaction. The contribution of the electrolytes, NaCl, Na_2SO_4 , Li_2SO_4 , NaSCN, $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ and $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ on the micellization and on the binding interaction between SDS and PEO is examined by isothermal titration calorimetric and small angle X-ray scattering (SAXS) techniques.

2. Experimental Section

2.1. Materials

Poly(ethylene oxide) sample, with average molar masses (according to the manufacturer) of 35000 g mol^{-1} (designated as PEO35k), was supplied by Fluka (USA). Sodium dodecyl sulfate (SDS), was purchased from Fluka, all of the highest purity available and were used without further treatment. The CMC values for the surfactant are in agreement with reported data in literature¹⁹. Cosolutes such as Na_2SO_4 , Li_2SO_4 ,

NaSCN, Na₂[Co(NO₂)₆] were manufactured by Vetec (Brazil) while Na₂[Fe(CN)₅NO] and NaCl by Merck (USA). All chemicals were used without further purification.

2.2. Isothermal titration calorimetry

The enthalpy changes of PEO and surfactants interactions, in the presence of four different concentration of ionic cosolute (0.0, 1.0, 10.0 and 100.0 mmol L⁻¹) were performed in triplicate using a CSC-4200 microcalorimeter (Calorimeter Science Corp.), controlled by ITCRun software, with 1.75 mL reaction cell (sample and reference). The whole calorimetric procedure was chemically calibrated by the heat of protonation of (tris(Hydroxymethyl)Aminomethane) as recommended²⁰. Each cosolute solutions were used as solvent in the preparation solutions of 0.10 wt% PEO, 10 wt% SDS, 30.9wt% DSS, 8.59wt% OSS. Deionized water was used for preparing all solutions. The titration was carried out by step-by-step injections (5 μL) of concentrated surfactant titrant solution, from a gas-tight Hamilton syringe (250 μL), controlled by the instrument, in interval of 10 min between each injection. Aliquots of concentrated surfactant solution, dissolved in pure water or in cosolute aqueous solution, was added in the sample cell containing pure aqueous solution of PEO or mixture formed by dissolved polymer in cosolute aqueous solution. Titrant solution in the sample cell was stirred at 350 rpm using a helix stirrers and measurements were carried out at a constant temperature of 25.0000 ± 0.0001° C.

2.3. Small-angle X-ray scattering (SAXS)

Small angle scattering measurements were performed at the D02A SAXS2 beam line in the Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS, Campinas-SP).

NPS and HEXA solutions were prepared in three different concentrations, 1.00, 10.0 and 100 mM. These solutions were used as solvent in the preparation solutions of

0.1wt% PEO, 10 wt% SDS. In flasks of 10 mL was made additions to 75, 125, 175, 250, 350, 775 μL of SDS and the volume was measured with a solution of PEO for 10 mL.

The data were collected using a CCD (MAR Research) at two sample-detector distance, 2503 and 383 mm and the X ray wavelength was fixed at $\lambda = 0,1488$ nm. In that way the values of the scattering vector $q = 4\pi/\lambda \sin (\theta/2)$, where θ is the scattering angle, covered were from $0,07 \text{ nm}^{-1}$ to 9 nm^{-1} . Data reduction to $I(q)$ vs. q and solvent subtractions were performed with the program FIT2D. Standard corrections and error calculations were included on this routine.

3. Results and Discussion

By using Isothermal Titration Calorimetry to investigate polymer-surfactant interactions, it is possible to obtain five important parameters that characterize these interactions, namely i) critical aggregation concentration values, c.a.c, ii) the saturation concentration, C_2 , iii) the integral enthalpy change for aggregate formation, $\Delta H_{\text{agg}}(\text{int})$ iv) standard free energy of micelle adsorption on the macromolecule chain $\Delta\Delta G_{\text{agg}}$ and iv) the number of moles of bound surfactant per PEO unit in the polymer. Additionally, based on the features of the apparent interaction enthalpy curves, we can have qualitative information about the progress of aggregation with increasing SDS concentration.²¹⁻²⁵

Figure 1 shows titration curves, where the observed enthalpy changes, ΔH_{obs} for each injection, are plotted against the total SDS concentration.

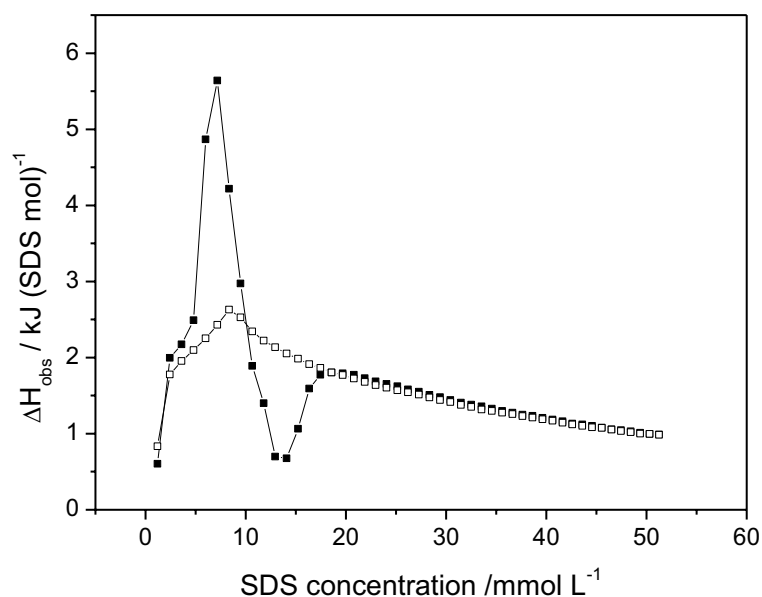


Figure 1. Calorimetric titration curves from addition of 10.00 wt % SDS aqueous solution to 0.10 wt % PEO 35000 aqueous solution (■) and dilution in water (□) at 25 °C.

In a typical experiment there is addition of 5 μL of a SDS aqueous solution (10 mass %) to i) dilute PEO 35000 g mol^{-1} aqueous solutions (0.1 mass %) and to ii) pure water. Our results are in agreement with others groups²⁶⁻²⁸, and they show a very small enthalpy change associated with SDS micelization process ($\Delta H_{\text{mic}} \cong -0,2 \text{ kJ mol}^{-1}$) which causes only a change in the dilution curve slope at c.m.c (8.3 mmol L^{-1}). At start of the titration experiment, both curves (in PEO solutions and in pure water) are coincident; indicating that at very small surfactant concentration there is no calorimetric detectable interaction between PEO and SDS. However, at c.a.c = ($3.6 \pm 0.1 \text{ mmol L}^{-1}$) of SDS, the titration curve in the PEO solution starts to deviate from the SDS dilution curve, showing a pronounced endothermic peak followed by a broad shallow exothermic one (relative to the dilution curve in water). This onset of surfactant aggregation in the presence of polymer is smaller than the c.m.c, which is an indication

that polymer-SDS interactions make the SDS micelles adsorbed at the polymer interface more stable than the similar aggregates dissolved in bulk solution. By making assumptions that the driving force for surfactants aggregating onto polymers is similar to that for normal free surfactant micellization process, the standard free energy of micelle adsorption on the macromolecule chain can be estimated from: $\Delta\Delta G_{\text{agg}} = RT \ln(c.a.c/c.m.c)$. For the PEO-SDS interaction in pure water $\Delta\Delta G_{\text{agg}} = -2.08 \pm 0.03 \text{ kJ mol}^{-1}$. This stabilization mainly arises from the solubilization of EO groups in the headgroup region of the micelles with a concomitant decrease of electrostatic repulsion. At the total SDS concentration equal to $(17.5 \pm 1.1) \text{ mmol L}^{-1}$, the PEO chain become saturated by SDS molecules and the influence of the polymer on the aggregation of surfactant in the calorimeter cell ceases, the free monomer concentration reaches the c.m.c and free micelles start to form. This critical concentration, defined as the concentration where the titration curve in polymer solution joins the dilution curve in water, is known as C_2 .

In order to evaluate the differential enthalpy change for PEO-SDS interaction, we must to subtract the titration curve in polymer solution and the dilution curve in water at each SDS concentration (fig.2).

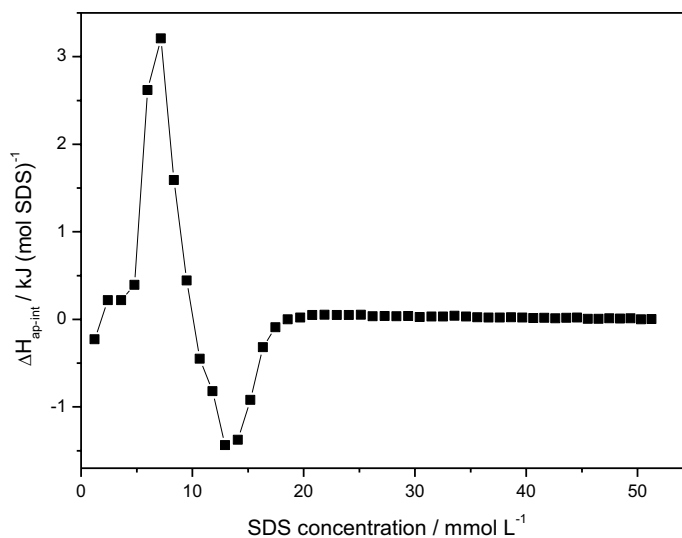


Figure 2. Apparent molar enthalpy change of interaction between PEO35000 and SDS in pure water at 25 °C.

Unfortunately, as the extent of binding (amount of aggregates formed) is not known, we can not calculate the exact molar enthalpy change of interaction, obtaining only an apparent molar enthalpy change, $\Delta H_{\text{ap-int}}$. However, the features of $\Delta H_{\text{ap-int}}$ curve give qualitative information about the progress of aggregation with SDS increasing concentration.²⁹⁻³¹ It is well established that the endothermic peak is associated with the SDS and PEO segments dehydration process, while the exothermic peak, observed at higher SDS concentration, is attributed to the rehydration of previously dehydrated PEO segments³².

In the absence of isothermal binding data of SDS to the PEO, we can calculate the integral enthalpy change for aggregate formation, $\Delta H_{\text{agg(int)}}$, which express the enthalpy change for the formation of one mole of aggregated surfactant from monomers over the concentration range from c.a.c up to C_2 . Following Olofsson and Loh,³³ for $\Delta H_{\text{agg(int)}}$ calculation, we assume that C_2 has been reached after Y injections of concentrate surfactant solution (each injection added n^{inj} mols of surfactant) to give

total volume V_Y . At C_2 we have added a total surfactant equal to $[Y n^{inj}]$, but from this total, $[V_Y(c.m.c)]$ mols do not interact with the PEO segments. Naturally, the total energy measured, $[\Sigma q_{obs}]$ should be discounted by the energy of demicellization and dilution, $[Yq_{demic+dil}]$. Mathematically, $\Delta H_{agg}(int)$ is calculated by equation 1.

$$\Delta H_{agg}(int) = \left[\frac{\Sigma q_{obs} - Yq_{demic+dil}}{Yn^{inj} - V_Y(c.m.c)} \right] \text{(eq. 1)}$$

A summary of all these SDS-PEO parameter, in the presence or absence of ionic cosolutes are presented in table 1.

TABLE 1: Critical Aggregation Concentration (c.a.c), Saturation Concentration (C_2), Critical Micelle Concentration (c.m.c), Integral Enthalpy Change For Aggregate Formation ($\Delta H_{agg}(int)$), Standard Free Energy of Micelle Adsorption ($\Delta \Delta G_{agg}$) and Extent of Binding of Surfactant for PEO-SDS interaction on the presence of simple salt

PEO35000/SDS system	c.a.c./	$C_2/$	c.m.c./	$\Delta H_{agg}(int)/$	$\Delta \Delta G_{agg}/$	extent of binding/
in water or salt	mmol L ⁻¹	mmol L ⁻¹	mmol L ⁻¹	kJ mol ⁻¹	kJ mol ⁻¹	mmol/g of polymer
Pure H ₂ O	3.6 ± 0.1	18.6 ± 1.1	8.3 ± 0.1	-0.91 ± 0.04	-2.1 ± 0.0	19.4 ± 2.0
NaCl 1 mmol L ⁻¹	3.6 ± 0.1	18.6 ± 1.1	8.3 ± 0.1	+0.64 ± 0.02	-2.1 ± 0.0	19.4 ± 1.8
NaCl 100 mmol L ⁻¹	2.4 ± 0.2	26.2 ± 1.7	5.9 ± 0.1	+0.35 ± 0.01	-2.2 ± 0.1	27.9 ± 2.3
Na ₂ SO ₄ 1 mmol L ⁻¹	3.6 ± 0.2	18.6 ± 1.1	8.3 ± 0.1	-0.63 ± 0.04	-2.1 ± 0.1	19.4 ± 1.6
Na ₂ SO ₄ 10 mmol L ⁻¹	2.4 ± 0.1	25.1 ± 1.4	7.5 ± 0.1	+0.07 ± 0.01	-2.8 ± 0.0	26.7 ± 1.8
Na ₂ SO ₄ 100 mmol L ⁻¹	2.4 ± 0.1	27.3 ± 1.4	4.0 ± 0.2	+0.03 ± 0.01	-1.3 ± 0.1	29.1 ± 2.1
Li ₂ SO ₄ 1 mmol L ⁻¹	3.6 ± 0.1	18.6 ± 1.1	8.3 ± 0.1	-0.63 ± 0.04	-2.1 ± 0.0	19.4 ± 1.0
Li ₂ SO ₄ 10 mmol L ⁻¹	2.4 ± 0.1	19.7 ± 1.1	6.0 ± 0.3	-1.00 ± 0.04	-2.3 ± 0.1	20.6 ± 1.2
Li ₂ SO ₄ 100 mmol L ⁻¹	2.4 ± 0.1	25.1 ± 1.1	4.8 ± 0.2	-0.40 ± 0.03	-1.7 ± 0.1	26.7 ± 1.6
NaSCN 1 mmol L ⁻¹	3.6 ± 0.1	18.6 ± 1.1	7.2 ± 0.2	+1.84 ± 0.04	-1.7 ± 0.0	19.4 ± 0.8
NaSCN 10 mmol L ⁻¹	3.6 ± 0.1	20.8 ± 1.1	4.8 ± 0.1	-0.76 ± 0.02	-0.7 ± 0.0	23.1 ± 1.1
NaSCN 100 mmol L ⁻¹	2.4 ± 0.1	24.1 ± 1.1	4.6 ± 0.1	+0.23 ± 0.01	-1.6 ± 0.1	25.5 ± 1.7

3.1. Effects of Simple Salts on the PEO-SDS interaction

The presence of different electrolytes, which can effectively modulate the solvent quality of water, could have a significant influence on the PEO-SDS aggregation characteristics. The water-structure forming salt such as NaCl, Na₂SO₄ and Li₂SO₄ decreases the solubility of both polymer and surfactant (salting out effect) and, probably, could reduce their critical aggregation parameters.

Table 1, columns 2 and 3, shows the effect of NaCl, Na₂SO₄, Li₂SO₄ and NaSCN, on the critical aggregation concentration (c.a.c) and on the saturation concentration (C₂). It was used three different cosolute concentrations (1.0, 10.0 and 100.0 mmol L⁻¹). In general, the magnitude of the effect was dependent on the electrolyte nature, but at 1 mmol L⁻¹ it was not observed any change on the both parameters when compared with pure water. However, for others cosolute concentrations, the increase in the salt concentration promoted an increase on the C₂ (consequently on extend of binding), which mean that higher ionic force makes possible to more surfactant monomer be adsorbed on the polymer chain. In addition, the presence of more electrolyte cause a decrease on the c.a.c values, indicating that the association starts at lower surfactant concentration. This is a general behavior observed by others studies.^{8,15,34-36}

Accordingly to the fundamental Gibbs equation of adsorption, $\Gamma = -\frac{d\gamma}{d\mu}$, both salt effects could be attributed to decreasing in the interfacial tension between PEO surface and water, $d\gamma < 0$, and/or the increasing on the surfactant chemical potential, $d\mu_s > 0$. The only one manner that a salt could decrease γ , is through specific interaction between the ions and the PEO segments. The adsorption and distribution of ions at interfaces of macromolecule/water is a fundamental process encountered in a wide range of biological and chemical systems. Specifically to PEO, is recognized that, the main

interaction of the PEO is with cations³⁷. However, Quina et al³⁸ followed the fluorescence quenching of free and polymer-bound chromophore by several salts (NaI, LiI, KI, NaSCN, LiSCN and KSCN) in water and methanol. They observed that with iodide and thiocyanate as anions, quenching was only observed with the polymer demonstrating that the PEO-ion interaction exists. It was observed the following order for the quenching: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Cs}^+ < \text{Rb}^+$. Moreover, when these experiments were repeated with NaCl and KCl, no quenching was observed, indicating that it was due to the anion and, hence, revealing an increased local concentration of the anion in the vicinity of the polymer. Therefore, any interaction between electrolytes and PEO is shown to involve both cations and anions. Recently, da Silva and Loh³⁹ based on calorimetric measurements, attribute the trend in efficacy of sodium and lithium sulfates in inducing ATPS formation to a cation-polymer interaction. In the same works the authors were capable to demonstrate that NaCl do not interact with PEO. Their proposed model is that, when PEO and sulfate salts are mixed, the cations and the polymer interact, releasing some water molecules that were solvating them, in a process, which is driven by the entropy increase. This cation binding continues as more electrolytes is added until a saturation point is reached after which no more entropy gain may be attained and phase splitting becomes more favorable. Therefore, the picture that arises from this proposed model is that in the systems containing macromolecules bound to cations, there is a formation of a pseudo-polycation, which is capable of interacting with negatively charged species. In fact, Dubin et al¹⁵ suggested that surfactant counterions play a role by interacting simultaneously with micelles (through electrostatic forces) and PEO and the number of micelles bound per chain increases with the ionic strength. Based on our results and on the above discussion, it is evident that the NaCl effect, which do not interact with PEO, was due to the increase on the

surfactant chemical potential, leading to a decrease not only on the c.a.c but also on the c.m.c. As the magnitude of the effects caused by others salts is the same as of the NaCl, we are suggesting that the possible interaction between cosolute ions and PEO segments is not intense enough to make great change on the thermodynamic of PEO-SDS interaction.

The change on the free energy of aggregation, $\Delta\Delta G_{agg}$, is a quantitative measure of how much more stable is the surfactant aggregate formed in the presence of polymer when compared with normal free surfactant micellization process. Interestingly, the electrolytes were capable to increase the amount of adsorbed surfactant (higher extend of binding) with out changing significantly $\Delta\Delta G_{agg}$, which means that ion-ion interaction is not a mean contribution on the delicate balance of forces responsible for the PEO-SDS interaction. This behavior corroborates with the point of view that the motriz power of the SDS-PEO interaction is of hydrophobic nature.⁴⁰ the small increasing on $\Delta\Delta G_{agg}$ values (less negative) when more surfactant is incorporated on the polymer chain, due to the presence of electrolyte, could be attributed to the electrostatic repulsion between surfactant hydrophilic part, which is not higher because salt stabilize surfactant aggregates by effectively screening electrostatic interactions in the micellar surface.¹⁵ The salt effect is pronounced on the $\Delta H_{agg}(int)$ parameter and on the $\Delta H_{ap-int}(dif)$ curves (fig 3-6).

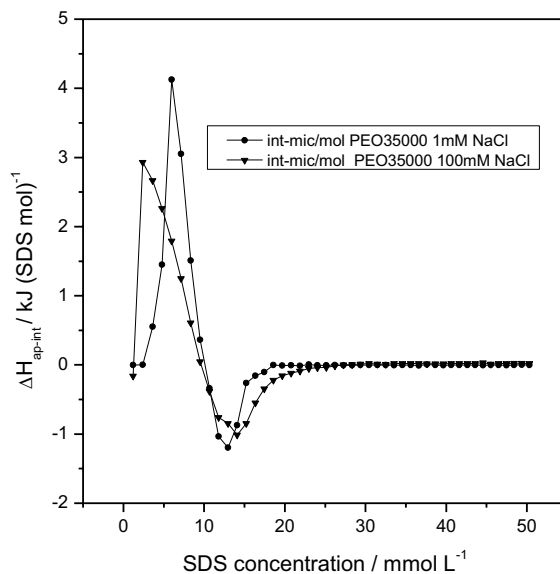


Figure 3. Apparent molar enthalpy change of interaction between PEO35000 and SDS in NaCl aqueous solutions. 1.0 mmol L^{-1} (\bullet) and 100 mmol L^{-1} (\blacktriangledown), at $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

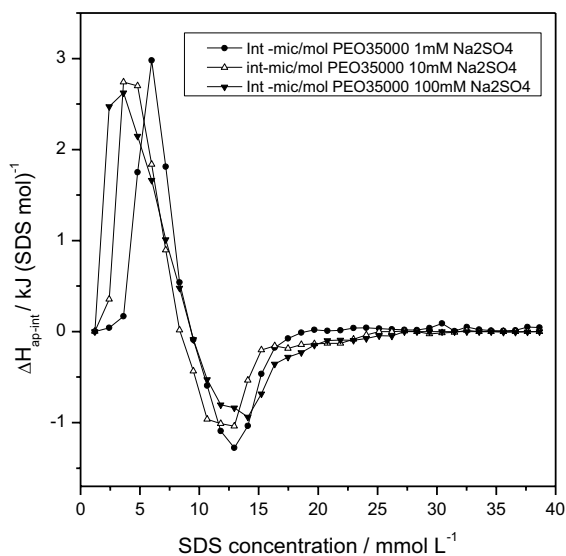


Figure 4. Apparent molar enthalpy change of interaction between PEO35000 and SDS in Na_2SO_4 aqueous solutions. 1.0 mmol L^{-1} (\bullet), 10.0 mmol L^{-1} (Δ) and $100.0 \text{ mmol L}^{-1}$ (\blacktriangledown), at $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

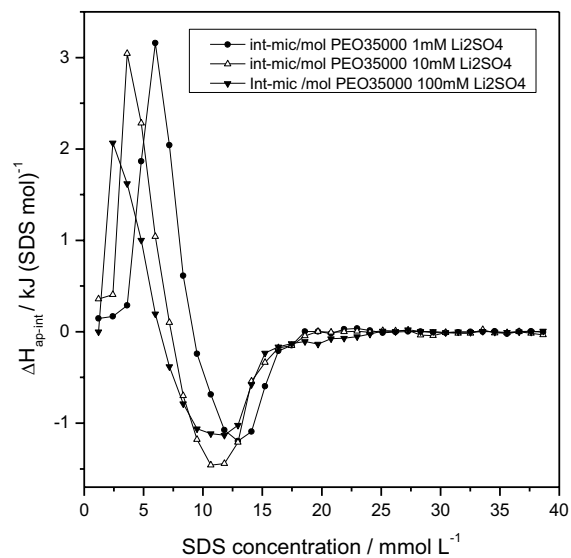


Figure 5. Apparent molar enthalpy change of interaction between PEO35000 and SDS in Li_2SO_4 aqueous solutions. 1.0 mmol L^{-1} (●), 10.0 mmol L^{-1} (Δ) and $100.0 \text{ mmol L}^{-1}$ (▼), at 25°C .

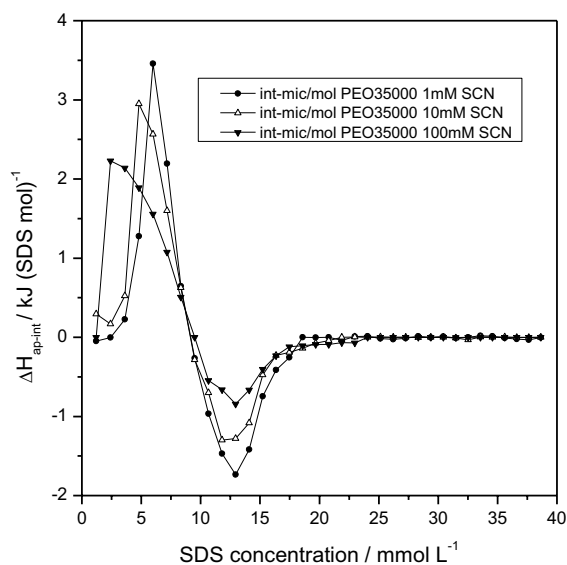


Figure 6. Apparent molar enthalpy change of interaction between PEO35000 and SDS in NaSCN aqueous solutions. 1.0 mmol L^{-1} (●), 10.0 mmol L^{-1} (Δ) and $100.0 \text{ mmol L}^{-1}$ (▼), at 25°C .

For all salts, except for Li_2SO_4 , the interactions promoted by the ions in the system were capable to make the aggregation processes to change from exothermic to endothermic, i.e, $\Delta H_{\text{agg}}(\text{int}) > 0$, highlighting again the hydrophobic character of PEO-SDS interaction. Based on the $\Delta H_{\text{ap-int}}(\text{dif})$ curves, it is evident that the salt effect is mainly on the solvation shell of the interacting particles, since both the peak on the curves, endothermic and exothermic, decrease with increasing of the salt concentration. For the Li_2SO_4 salt, $\Delta H_{\text{agg}}(\text{int})$ was exothermic for all concentrations, suggesting that this electrolyte interacts with EO segments, reducing the degree of hydration of the polymer and consequently decreasing the energy necessary for dehydration of the PEO segments (see the endothermic peak of $100.0 \text{ mmol L}^{-1}$).¹⁵

3.2.Effects of complex Salts on the PEO-SDS interaction

Recent research has showed that anions play a important role in determining the self-assembly behavior of some kind of surfactant, including some macromolecular amphiphilic.⁴¹ There have been various theoretical and experimental efforts aiming at an explanation for these effects, however any definitively model has been obtained. Some experimental results indicate that the anion and the polymer (or surfactant) interact strongly, similar to complex formation, and that this complex would then present a lower aqueous solubility.

TABLE 2: Critical Aggregation Concentration (c.a.c), Saturation Concentration (C_2), Critical Micelle Concentration (c.m.c), Integral Enthalpy Change For Aggregate Formation ($\Delta H_{agg}(int)$), Standard Free Energy of Micelle Adsorption ($\Delta\Delta G_{agg}$) and Extent of Binding of Surfactant for PEO-SDS interaction on the presence of complex salt

PEO35000/SDS system	c.a.c./	C_2 /	c.m.c./	$\Delta H_{agg}(int)$ /	$\Delta\Delta G_{agg}$ /	extent of binding/
in water or salt	mmol L ⁻¹	mmol L ⁻¹	mmol L ⁻¹	kJ mol ⁻¹	kJ mol ⁻¹	mmol/g of polymer
Pure H ₂ O	3.6 ± 0.1	18.6 ± 1.1	8.3 ± 0.1	-0.91 ± 0.04	-2.1 ± 0.0	19.4 ± 2.0
Na ₂ [Fe(CN) ₅ NO]						
1 mmol L ⁻¹	3.6 ± 0.1	21.9 ± 1.1	7.2 ± 0.1	-0.82 ± 0.05	-1.7 ± 0.0	23.1 ± 1.1
Na ₂ [Fe(CN) ₅ NO]						
10 mmol L ⁻¹	3.6 ± 0.1	23.0 ± 1.1	6.0 ± 0.1	+0.03 ± 0.01	-1.3 ± 0.0	24.3 ± 0.8
Na ₂ [Fe(CN) ₅ NO]						
100 mmol L ⁻¹	2.4 ± 0.2	31.5 ± 1.1	3.6 ± 0.1	-2.97 ± 0.02	-1.0 ± 0.0	34.0 ± 1.0
Na ₃ [Co(NO ₂) ₆]						
1 mmol L ⁻¹	2.4 ± 0.2	20.8 ± 1.1	8.3 ± 0.1	-0.17 ± 0.03	-3.1 ± 0.1	21.9 ± 0.9
Na ₃ [Co(NO ₂) ₆]						
10 mmol L ⁻¹	2.4 ± 0.1	23.0 ± 1.4	6.0 ± 0.1	+0.15 ± 0.01	-2.3 ± 0.0	24.3 ± 1.0
Na ₃ [Co(NO ₂) ₆]						
100 mmol L ⁻¹	2.4 ± 0.1	26.2 ± 1.4	6.0 ± 0.2	-0.11 ± 0.02	-2.3 ± 0.0	27.9 ± 1.0

In 2006, da Silva et. al¹⁶ proposed the existence of a direct interaction between $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ anion and PEO segments, causing a favorable enthalpy of transfer from the bottom phase to the top phase of an aqueous two-phase systems (ATPS). Accordingly to the authors, this specific interaction occur on the NO site, and that this proposition was supported by infrared spectroscopy measurements of $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ dissolved in water and in PEO aqueous solutions, where it was possible to see that the NO stretching band is very sensitivity to PEO concentration, while the other normal mode frequency values remain constant. When the sodium nitroprusside is dissolved in pure water this NO wave number is observed at 1936 cm⁻¹. However this values

decreases when the PEO concentration increases, reaching a limit value of 1898 cm^{-1} in pure liquid PEO. There is no dependence of the NO stretching frequency in relation to the size of PEO, indicating a site-specific interaction caused by an increased local concentration of the anion in the vicinity of the polymer. This increased local anion concentration must be promoted by the adsorption of the cation onto the PEO chain. The NO frequency shift could be explained considering the diamagnetic character of, usually described as low-spin $\text{Fe}^{\text{II}}\text{NO}^+$ species and its preferential solvation. So in PEO aqueous solutions, water molecules and EO segments will form the solvation shell around the anion, with a radial distribution that will depend on the polymer concentration. The acceptor-donor interaction between the ion species (mainly at the NO^+ site) and its solvation molecules (due the electron lone pair present in oxygen atom) will change the NO electron density, altering the force constants of the NO bond. More recently, our group discovered based on partitioning behavior in ATPS⁴², that the anion $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ also interacts with PEO segments, probably due to $-\text{NO}_2$ groups. Based on the above discussion we expect that the presence of these anions will change the interaction between PEO and SDS. Table 2 shows Critical Aggregation Concentration (c.a.c), Saturation Concentration (C_2), Critical Micelle Concentration (c.m.c), Integral Enthalpy Change For Aggregate Formation ($\Delta H_{\text{agg}}(\text{int})$), Standard Free Energy of Micelle Adsorption ($\Delta\Delta G_{\text{agg}}$) and Extent of Binding of Surfactant for PEO-SDS interaction on the presence of the complex salts, $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ and $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. As for simple salts, the increase of complex electrolytes concentration reduced the c.a.c and increased the C_2 . The parameter extend of binding become higher with more complex salt added but, but without a significative increase on the $\Delta\Delta G_{\text{agg}}$. In fact, for the case of $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, the increase in the amount of surfactant adsorbed on the polymer chain occur with the decrease on the Standard Free Energy of Micelle

Adsorption, $\Delta\Delta G_{\text{agg}}$. Based on these parameters, it is possible to suggest that this kind of complex electrolyte does not interact with PEO segments. However, when we look for the curve of apparent enthalpy change of interaction, $\Delta H_{\text{ap-int}}(\text{dif})$, (fig. 7 and 8), it is evident that there is a pronounced effect in the system containing the $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ salt.

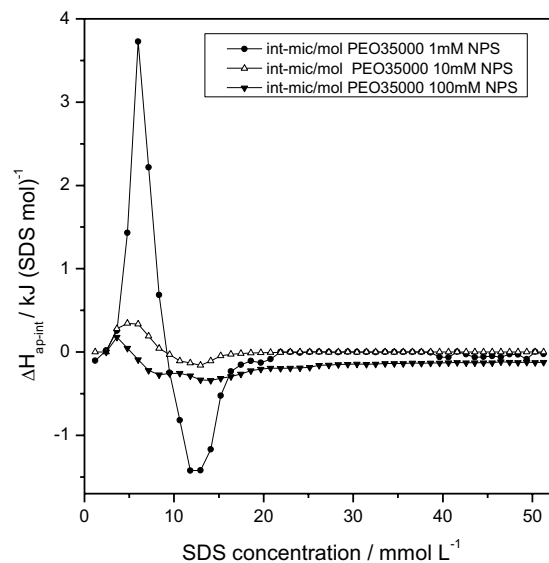


Figure 7. Apparent molar enthalpy change of interaction between PEO35000 and SDS in $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ aqueous solutions. 1.0 mmol L⁻¹ (●), 10.0 mmol L⁻¹ (Δ) and 100.0 mmol L⁻¹ (▼), at 25 °C.

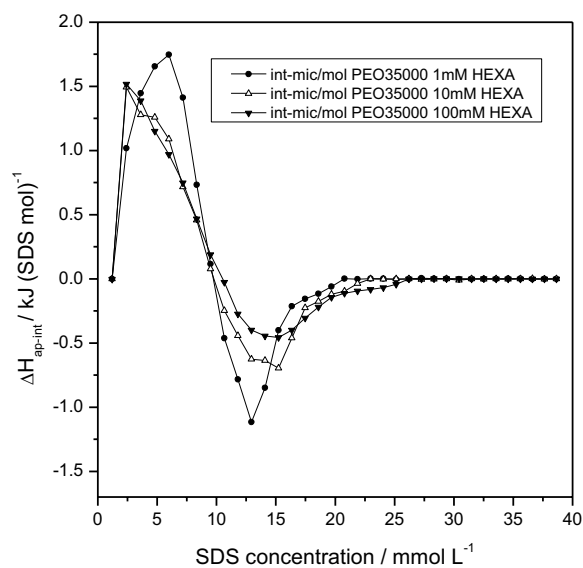


Figure 8. Apparent molar enthalpy change of interaction between PEO35000 and SDS in $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ aqueous solutions. 1.0 mmol L^{-1} (\bullet), 10.0 mmol L^{-1} (Δ) and $100.0 \text{ mmol L}^{-1}$ (\blacktriangledown), at $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

For $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ at concentrations of 10.0 mmol L^{-1} and $100.00 \text{ mmol L}^{-1}$, the $\Delta H_{\text{ap-int}}(\text{dif})$ reduce to almost zero.

In order to analyze the spatial organization of the SDS molecules and the existence of SDS aggregate adsorbed on the polymer chain we carried out small angles X-ray scattering experiments in solutions of PEO (0.10 wt%) in 1.0 mmol L^{-1} and 10.0 mmol L^{-1} of $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ and also solutions of PEO at the same conditions with 1.0 mmol L^{-1} and 10.0 mmol L^{-1} of $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. In flasks of 10 mL it was made additions to 75, 125, 175, 250, 350, 775 μL of SDS (10 wt%) in each one of the four mother-solutions. The corresponding SDS molar concentrations are: 2.60 mmol L^{-1} , 4.33 mmol L^{-1} , 6.06 mmol L^{-1} , 8.66 mmol L^{-1} , $12.13 \text{ mmol L}^{-1}$, $26.86 \text{ mmol L}^{-1}$.

All the scattering curves correspond to the solutions intensity subtracted from the one of pure water. It was observed that the signal due to the salts and also to the PEO at the same concentration is negligible comparing to water (results not shown here). In that

way we assumed that the scattered intensity is mainly due to the SDS molecules.

The scattering curves for PEO+SDS in presence of $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ at two concentrations (1.0 mmol L^{-1} and 10.0 mmol L^{-1}) are presented in fig. 9. In almost all curves is observed an oscillation in the scattered intensity which is characteristic of structures with narrow size distribution.

The formation of SDS micelles is confirmed by the valley-and-peak shape of the scattering curves in the range of the scattering vector from 1 nm^{-1} to 4 nm^{-1} , except for the most dilutes solutions ($75 \text{ }\mu\text{L}$ and $125 \text{ }\mu\text{L}$ for 1.0 mmol L^{-1} and $75 \text{ }\mu\text{L}$ for 10.0 mmol L^{-1}). These results suggest either that there is no micelles formed in those conditions or that the signal is not strong enough to show the oscillations. However, there is q -dependence at low values of the scattering vector. One possible interpretation is that, at low SDS concentration, the molecules associates along the PEO molecules without self-organize forming micelles. This association would increase the macromolecule optical contrast leading to a increase in the scattered intensity in the region of larger length scales (or small q values).

If we assume that the micelles are spherical then the intensity is zero at $qr = 4.5$, where r is the micelle radius. The radius calculated from the position of the scattering vector corresponding to the first minimum of intensity varies from 3.0 nm to 4.3 nm , increasing the amount of SDS, for salt concentration of 1.0 mmol L^{-1} and from 3.4 nm to 4.5 nm for 10.0 mmol L^{-1} which agrees with previous results of SDS + PEO systems^{32,43}. One other effect that could also be noted is that the intensity of the peaks at $q \approx 1.9 \text{ nm}^{-1}$ increases with the SDS amount due to the increase of the number of scatters (intensity is proportional to the SDS concentration). Finally it can be seeing that the form of the curves is not strongly altered by the salt concentration, meaning that 1.0 mmol L^{-1} is sufficient to promote the micelle formation.

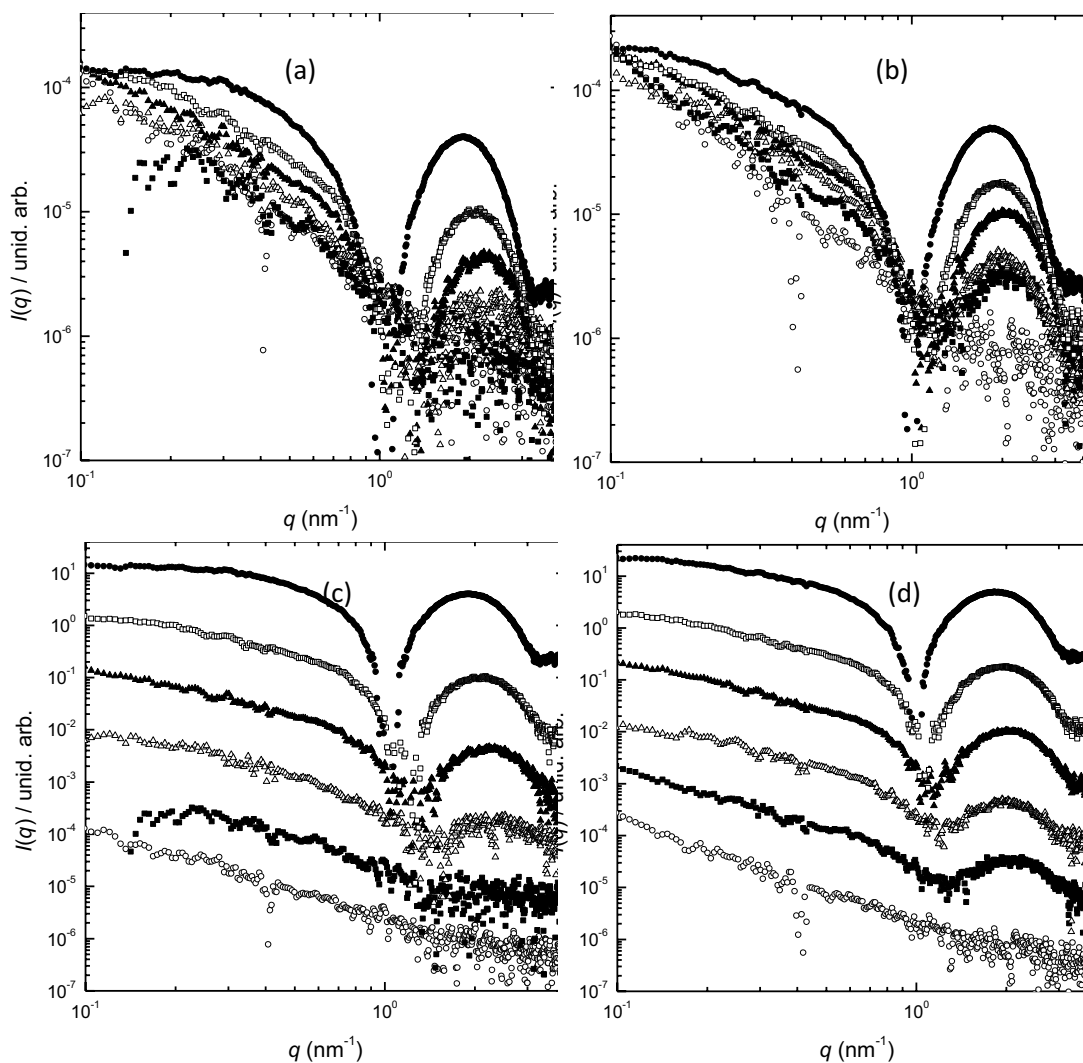


Figure 9. Scattered intensity of PEO35000 in and SDS in $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ aqueous solutions at: (a) 1.0 mmol L^{-1} ; and (b) 10.0 mmol L^{-1} . To clarify the visualization the same curves were shifted in (c) and (d). Each curve corresponds to a different volume of SDS solution with (○) $75 \mu\text{L}$, (■) $125 \mu\text{L}$, (△) $175 \mu\text{L}$, (▲) $250 \mu\text{L}$, (□) $350 \mu\text{L}$ and (●) $775 \mu\text{L}$.

Analogous analysis were made using $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ at the same salt concentration (1.0 mmol L^{-1} and 10.0 mmol L^{-1}) and the same volumes of SDS solution ($75 \mu\text{L}$ to $775 \mu\text{L}$). The results are analogous to the ones for the $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, but the intensity values are bigger than the ones observed using the previous salt, indicating that the formation of micelles is easier in the presence of $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ and that it is dependent of the salt concentration (the intensity increases when the salt concentration changes from 1.0

mmol L⁻¹ to 10.0 mmol L⁻¹). It is important to point out that a small oscillation appears in the curve with the smaller amount of SDS and salt showing that it is possible that micelles are formed in all concentrations of the two salts and the intensity curves were not precise enough to show it.

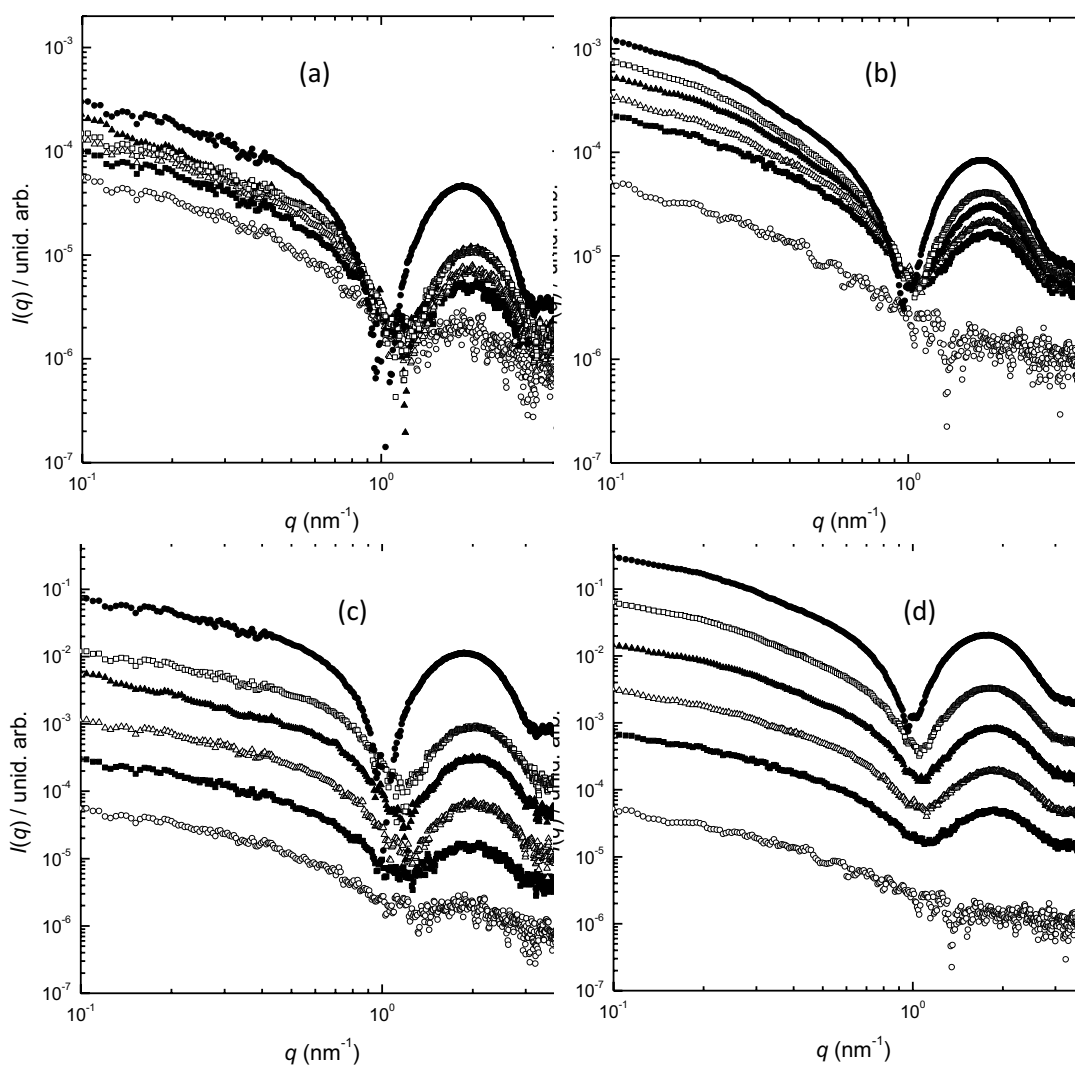


Figure 10. Scattered intensity of PEO35000 in and SDS in Na₃[Co(NO₂)₆] aqueous solutions at: (a) 1.0 mmol L⁻¹; and (b) 10.0 mmol L⁻¹. To clarify the visualization the same curves were shifted in (c) and (d). Each curve corresponds to a different volume of SDS solution with (○) 75 μL, (■) 125 μL, (△) 175 μL, (▲) 250 μL, (□) 350 μL and (●) 775 μL.

The results of Small Angle X- Ray Scattering collaborate with the models proposed in the discussion of the results of microcalorimetric. For the curve on the solution of PEO

in $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ the $\Delta H_{\text{ap-int}}(\text{dif})$ reduce to almost zero, subtends no formation of aggregates. But measures of scattering of Small Angle X- Ray Scattering showed that in the presence of $\text{Na}_2 [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ and $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ still there is the formation of aggregates. The drastic changes in the ITC curve are attributed to changing interactions with the presence of cosolute. Thus, the combination of these results leads us to conclude that the cosolute interact with the molecules of PEO, competing with the surfactant for adsorption sites that exist along the polymer chain.

Further analysis of these results is still necessary. It is possible to fit the entire scattering curve choosing the suitable model. One option is to consider the micelar structures as ellipsoids which organizes along the backbone of the PEO molecules as a fractal macro-structure⁴⁴⁻⁴⁵. The scattered intensity curves can be modeled as a product of a factor form $P(q)$ and a structure factor $S(q)$ where the first one reflects the interference pattern of different point in the same structure and the last one corresponds to the interparticle interference function. We expect to obtain important parameters like: mean radius of the micelles and the SDS-PEO aggregate, fractal dimension and aggregation number.

4. Conclusion

The present investigation revealed that the tendency of SDS molecules to interact with PEO does not change very much with the presence of cosolute. Enthalpic titration curves show the same basic features for different systems. These profiles are significantly changed in the presence of cosolutes $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, which causes a decrease on the Apparent molar enthalpy change of interaction between PEO35000 and SDS ($\Delta H_{\text{ap-int}}(\text{dif})$), suggesting absence of polymer-surfactant interaction. However the

SAXS data show the presence of aggregate adsorbed on the polymer chain. The cosolutes NaCl, Na₂SO₄, Li₂SO₄ and NaSCN in the concentrations 10.0 and 100.0 mmol L⁻¹ cause a decrease on the c.a.c values, indicating that association starts at lower surfactant concentration and promoted an increase on the C₂, both salt effect could be attribute to decreasing in the interfacial tension between PEO surface and water and the increasing on the surfactant chemical potential.

Further analysis of SAXS results is still necessary. It is possible to fit the entire scattering curve choosing the suitable model.

5. References

- (1) Dan, A.; Ghosh, S.; P. Moulik, S.P. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 8505–8513.
- (2) Yiyun Cheng, Y.; Wu, Q.; Hu, J.; Xu, T. *J. Phys. Chem B* **2009**, *113*, 8339–8346.
- (3) Niemiec, A.; Loh, W. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 727-733.
- (4) Péron, N; Campbell, R.A.; Nylander T.; Vareikis, A.; Makuska, R.; Gilányi, T.; Mészáros, R. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 7410–7419.
- (5) Nichifor, M.; Bastos, M.; Lopes, S.; Lopes, A. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 15554–15561.
- (6) Mylonas, Y.; Staikos, G. *Langmuir* **1999**, *15*, 7172–7175.
- (7) Löf, D.; Matija Tomšič, M.; Glatter, O.; Fritz-Popovski, G. ;Schillén, K. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 5478–5486.

- (8) Dubin, P.L.; Gruber, J.H.; Xia, J.; Zhang, H.J. *J. Colloid Interface Sci.* **1993**, 148, 35-41.
- (9) Lof, D. ; Niemiec, A. ; Schillen, K. ; Loh, W. ; Olofsson, G. *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 5911-5920.
- (10) Dai, S.; Tam, K. C. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 20794–20800.
- (11) Tam, K. C.; Wyn-Jones, E. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 693-709.
- (12) *Interaction of Surfactants with Polymer and Proteins*; Goddard E. D., Anathapadmanabhan, K. P., Eds; CRC Press: New York, 1993.
- (13) Jiang, N.; Li, P.; Wang, Y.; Wang, J.; Yan, H.; Thomas, R. K. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, 286, 755.
- (14) Saito, S., *J. Colloid Interface Sci.* **1967**, 24, 227-234.
- (15) Xia, J.L.; Dubin, P.L.; Kim, Y.S. *J. Phys. Chem. B* **1992**, 96, 6805-6811.
- (16) da Silva, L. H. M. ; da Silva, M. C. H. ; de Aquino, R. A. N. ; Francisco, K. R. ; Cardoso, M. V. C. ; Minim, L. A. ; Coimbra, J. S. R. . *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 23540-23546.
- (17) da Silva, L. H. M. ; da Silva, M. C. H. ; Amim Junior, J. ; Martins, J. P. ; Coimbra, J. S. R. ; Minim, L. A. *Sep.Purif. Technol.* **2008**, 60, 103-112. 🐼
- (18) da Silva, L. H. M. ; da Silva, M.C.H. ; Francisco, K. R. ; Cardoso, M. V. C. ; Minim, L. A. ; Coimbra, J. S. R. . *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112, 11669-11678.
- (19) *Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems*, Fendler, J. H., Academic Press: New York, London, 1975.

- (20) Christensen, J. J.; Hansen, L. D. and Izatt, R. M. Handbook of proton Ionization Heats and Related Thermodynamic Quantities 1976, John Wiley and Sons, New York.
- (21) Dai, S.; Tam, K. C. *Langmuir* **2004**, 20, 2177-2183.
- (22) Dai, S.; Tam, K. C. . *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 10759-10763.
- (23) Loh, W.; Teixeira, L.A.C.; Lee, L. T. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 3196-3201.
- (24) Jansson, J.; Schillén,K.; Olofsson, G.; Silva, R. C. ; Loh, W. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 82-92.
- (25) Dai, S.; Tam, K. C. *Colloids Surf.* **2006**, 289, 200-206.
- (26) Bao,H.; Li,L.; Gan,L. H.; Zhang, H. *Macromolecules* **2008**, 41, 9406-9412.
- (27) Silva, R. C.; Loh, W.; Olofsson, G. *Thermochim. Acta* **2004**, 417, 295-300.
- (28) Wang, G.; Olofsson, G. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 9276-9283.
- (29) Wang, G.; Olofsson, G. *J. Phys. Chem. B* **1995**, 99, 5588-5596.
- (30) Dai, S.; Tam, K. C. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 42, 20794-20800.
- (31) Dai, S.; Tam, K. C.; Li, L. *Macromolecules* **2001**, 34, 7049-7055.
- (32) Dai, S.; Tam, K. C. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, 292, 79-85.
- (33) Olofsson, G.; Loh, W. *J. Braz. Chem. Soc.* **2009**, 20, 577-593.
- (34) Sks,D.; Cohen,Y; Talmonl,Y. *Polymer* **1995**, 36, 1809-1815.
- (35) Minatti,E.; Zanette,D. *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, 113, 237-246.

- (36) Christoff, M.; da Silveira, N. P.; Samios, D. *Langmuir* **2001**,17, 2885-2888.
- (37) Satori, **R.**; Sepulveda, L.; Quina, F.; Lissi, E.; Albuin, E. *Macromolecules* **1990**, 23, 3878-3881
- (38) Quina, F.; Sepulveda, L.; Sartori, R.; Abuin, E.; Pino, C.; Lissi, E. *Macromolecules* 1986, 19, 990.
- (39) da Silva, L. H. M.; Loh, W. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 10069-10073.
- (40) Shang, B.Z.; Wang, Z.; Larson, R.G. *J. Phys. Chem. B* **2008**,112, 2888-2900.
- (41) Ganguly, R. and Aswal, V. K. *J. Phys. Chem. B* **2008**,112, 7726-7731.
- (42) Brito, G.M.; Tese de Mestrado, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2007.
- (43) Santos, S.F. *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, 262, 400-408.
- (44) Chen, S.-H.; Teixeira, J. *Physical Review Letters* **1986**, 57, 2583-2586.
- (45) Marignan, J.; Basserrou, P.; Delord, P., *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 645-652.

Conclusão e perspectivas

A influência dos cosolutos na interação polímero-surfactante depende principalmente da natureza do eletrólito, sendo que o eletrólito altera principalmente a camada de solvatação do PEO e do SDS, e em elevadas concentrações esses eletrólitos diminuem a estabilidade do agregado e aumentam a contribuição entrópica para a agregação.

A interação do Dodecil Sulfato de Sódio com o polímero foi mais intensa que as interações do polímero com os sais sulfato, evidenciando a natureza hidrofóbica as interações polímero surfactante.

Os dados de SAXS precisam ainda ser ajustados a um modelo para obter algumas características importantes do agregado como o raio de giro e informações sobre como esses agregados estão organizados em solução, além disso, efeitos de outros cosolutos e cosolventes na interação polímero-surfactante precisam ser estudados para compreendermos o mecanismo de interação polímero-surfactante.