

GUILHERME MAX DIAS FERREIRA

**TERMODINÂMICA DE FORMAÇÃO DE NANOAGREGADOS GERADOS
PELA INTERAÇÃO ENTRE O BIOPOLÍMERO XILANA E DIFERENTES
SURFATANTES**

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

**VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2012**

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

T

F383t
2012

Ferreira, Guilherme Max Dias, 1987-

Termodinâmica de formação de nanoagregados gerados pela interação entre o biopolímero xilana e diferentes surfatantes / Guilherme Max Dias Ferreira. – Viçosa, MG, 2012.

xiii, 45f. : il. (algumas col.) ; 29cm.

Texto em português e inglês.

Orientador: Luis Henrique Mendes da Silva.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Termodinâmica. 2. Calorimetria. 3. Biopolímeros.
4. Surfactantes. 5. Condutividade elétrica. I. Universidade
Federal de Viçosa. II. Título.

CDD 22. ed. 541.369

GUILHERME MAX DIAS FERREIRA

**TERMODINÂMICA DE FORMAÇÃO DE NANOAGREGADOS GERADOS
PELA INTERAÇÃO ENTRE O BIOPOLÍMERO XILANA E DIFERENTES
SURFATANTES**

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

APROVADA: 03 de julho de 2012.

Luis Antônio Minim

Marcelo Valadares de Magalhães
Pereira

Luis Henrique Mendes da Silva
(Orientador)

*“Olha devagar para cada coisa.
Aceita o desafio de ver o que a multidão não viu.
Em cascalhos disformes e estranhos
diamantes sobrevivem solitários.”*

Fábio de Melo

AGRADECIMENTOS

Reconheço que esta vitória não é só minha, mas de todos que torceram e estiveram ao meu lado dando-me todo o apoio de que precisei. Por isto agradeço:

A Deus pelos dons que me possibilitaram chegar até aqui;

À Universidade Federal de Viçosa e ao Programa de Pós-graduação em Agroquímica por proporcionarem a realização deste trabalho;

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de estudos;

Ao Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas (INCTAA), à Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro ao projeto;

À Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) pelo financiamento do microcalorímetro;

Aos meus pais que acreditaram em mim mais do que eu mesmo acreditei. E da forma como eles continuam acreditando, o Nobel vai ser pouco. Eles são, com certeza, as pessoas que mais contribuíram para que eu chegasse até aqui. Obrigado pai e mãe;

De forma especial ao meu irmão Gabriel. É uma vida inteira de convivência, em que o respeito superou a competição, a humildade deixou de lado a arrogância e a partilha venceu o egoísmo. Espero que continuemos a vencer juntos os desafios que estão por vir;

Ao meu irmão Gustavo, “pequeno gafanhoto insano”, pelo carinho e pelos momentos de descontração;

Aos professores e amigos Luis Henrique e Maria do Carmo que contribuíram muito para minha formação profissional e pessoal;

À amiga Aparecida, que foi exemplo de dedicação e perseverança, contribuindo muito para a realização deste trabalho;

A todos os amigos do grupo Quivecom, pelas conversas descontraídas e divertidas e pelo exemplo de vida de cada um deles que me mostrou que a ciência pode unir pessoas diferentes por um mesmo objetivo;

Aos professores Marcelo e Minim por aceitarem participar desta banca;
Enfim, agradeço a todos que tornaram esta vitória possível.

SUMÁRIO

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIações.....	vi
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xi
RESUMO	xii
ABSTRACT	xiii

CAPÍTULO 1: Revisão de literatura	1
1. Introdução	1
2. Surfatantes e polieletrólitos: características físico-químicas	3
2.1. Surfatantes	3
2.2. Polieletrólitos	6
3. Estudo da interação entre macromoléculas e surfatantes	9
3.1. Interação entre polieletrólitos e surfatantes	9
3.2. Aplicação da microcalorimetria na investigação da interação entre polímeros e surfatantes.....	12
3.3. Morfologia dos agregados e mecanismos de interação entre polieletrólitos e surfatantes.....	19
4. Fontes, características estruturais e aplicações do biopolímero Xilana.....	22
5. Referências bibliográficas	26

CAPÍTULO 2: Thermodynamics of the interaction between xylan biopolymer and ionic surfactants in aqueous solution	29
1. Introduction	29
2. Material and methods	30
2.1. Materials	30
2.2. Solution preparation.....	31
2.3. Isothermal Titration Calorimetry.....	31
2.1. Conductimetric Experiments.....	32
3. Results and discussion	32
3.1. Effect of pH on the micellization of SDS, DSS and DoTAB surfactants	32
3.2. Surfactant-xylan interaction: effect of xylan concentration	35
3.3. Effect of pH on the surfactant-xylan interaction	40
4. Conclusion	42
5. References.....	44

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

CAPÍTULO 1: Revisão de literatura

α : grau de dissociação micelar;

cac: concentração de agregação crítica;

cmc: concentração micelar crítica;

DoTAB: brometo de dodeciltrimetilamônio;

ITC: Titulação Microcalorimétrica Isotérmica;

LAE: arginato láurico;

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura;

NaPA: poli (acrilato de sódio);

NaPES: poli (estirenosulfonato de sódio);

n : número de monômeros de surfatante;

n_{inj} : número de mols de surfatante adicionado em cada injeção durante a titulação calorimétrica;

PEO: poli (óxido de etileno);

PDAC: cloreto de dialildimetilamônio

PVP: polivinilpirrolidona;

q : quantidade de energia trocada entre sistema e vizinhança na forma de calor;

q_i : quantidade de energia trocada entre sistema e vizinhança na forma de calor para cada injeção durante a titulação calorimétrica;

$q_{demic+dil}$: energia de diluição e demicelização das micelas;

SDS: dodecilsulfato de sódio;

V_y : volume total;

w : energia trocada entre sistema e vizinhança na forma de trabalho;

Y : número de injeções;

ΔG_{agg}^o : variação de energia livre de Gibbs de agregação;

ΔG_{mic}^o : variação de energia livre de Gibbs de micelização;

$\Delta H_{agg}(int)$: variação de entalpia integral de agregação;

ΔH_{obs} : variação de entalpia observada para cada injeção no experimento de ITC;

ΔH_{ap-int} : variação de entalpia aparente de interação;

ΔU : variação de energia interna;
 S^+ : monômero de surfatante ionizado;
 C^- : contra-íon do surfatante;
 A^{p+} : agregado micelar formado por n monômeros de surfatante catiônico e com carga efetiva $+p$.
 ACM^{p+} : complexo surfatante-macromolécula;
 M : macromolécula;
 C_0 , C_1 e C_2 : concentrações de A^{p+} , S^+ e C^- , respectivamente;

CAPÍTULO 2: Thermodynamics of the interaction between xylan biopolymer and ionic surfactants in aqueous solutions

α : micellar dissociation degrees;
 cac : critical aggregation concentration;
 cmc : critic micelar concentration;
 C_2 : saturation concentration;
DSS: sodium decyl sulfate;
DoTAB: cationic (dodecyl trymetyl ammonium);
ITC: Isothermal titration calorimetry;
 n_{inj} : moles of injected surfactant;
PEO: poly (ethylene oxide);
 $q_{demic+dil}$: energy of demicellization and dilution of micelles;
 R : gas constant;
SDS: sodium dodecyl sulfate;
 T : absolute temperature;
 V_y : total volume;
 Y : number of injections;
 κ : conductivity;
 $\Delta H_{agg}(int)$: integral enthalpy change for aggregate formation;
 ΔH_{ap-int} : apparent enthalpy change of interaction;
 ΔH_{obs} : observed molar enthalpy change;
 ΔH_{mic} : micellization enthalpy change;

$\Delta\Delta G_{agg}$: standard free energy of micelle adsorption on the macromolecule chain;

ΔG_{mic}^0 : Gibbs free energy of micellization;

ΔG_{transf}^0 : Gibbs free energy change of transfer;

ΔG_{def}^0 : conformational Gibbs free energy change;

ΔG_{sur}^0 : Gibbs free energy change of surface;

ΔG_{int}^0 : interaction Gibbs free energy change;

Σq_{obs} : total energy measured from cac to C_2 ;

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1: Revisão de literatura

- Figura 1.** Estrutura do surfatante dodecil sulfato de sódio..... 3
- Figura 2.** (a) polietileno, um homopolímero e (b) um copolímero dibloco constituído por um bloco de poli (óxido de etileno) e outro bloco de poli (óxido de propileno)..... 7
- Figura 3.** Representação esquemática do comportamento de um polieletrólito catiônico em solução aquosa: (—●—) polieletrólito carregado positivamente; (●) contraíons do polieletrólito e (●) moléculas de água..... 8
- Figura 4.** Curvas de titulação calorimétrica para adição de solução aquosa de SDS 10,0 %(m/v) em uma solução aquosa de PEO 35000 0,10 %(m/v) (○) e em água (■), a 25°C¹². 15
- Figura 5.** Esquema do mecanismo de interação entre PEO e SDS: (a) faixa de concentração, antes da *cac*, em que não se verifica interação; (b) processo iniciado após a *cac* que se reflete no pico endotérmico; (c) processo que se reflete no pico exotérmico e (d) concentração a partir da qual micelas são formadas na solução. (—) Cadeia do polímero, (●) moléculas de água, (●) contraíons do SDS e (↖) monômeros de SDS..... 17
- Figura 6.** Esquema do mecanismo de interação entre um surfatante iônico e um polieletrólito de carga oposta: (a) distribuição assimétrica de cargas induzida pelo poli-íon; (b) interação entre a cabeça do surfatante e os sítios carregados no polímero; (c) formação de micelas induzidas pelo polieletrólito e (d) C_2 . (—●—) Cadeia do polímero contendo sítios carregados, (●) moléculas de água, (●) contraíons do surfatante e (↘) monômeros de surfatante. 20
- Figura 7.** Estrutura molecular da (a) celulose e da (b) xilana contendo resíduos de ácido 4-O-metil-glucurônico em sua cadeia lateral⁴¹. 24

CAPÍTULO 2: Thermodynamics of the interaction between xylan biopolymer and ionic surfactants in aqueous solutions

Figure 1. Calorimetric titration curves from addition of **(a)** 10.00 %(m/v) SDS or **(b)** 20.00 %(m/v) DoTAB in water with adjusted pH value at (○) 5.00, (▲) 7.00 or (□) 10.00, at 298.15 K..... 32

Figure 2. Conductivity of SDS as a function of SDS concentration at pH equal to 5.00 and 298.15 K. 34

Figure 3. Apparent molar enthalpy change of interaction between xylan and **(a)** SDS or **(b)** DSS versus surfactant concentration in water pH 5.00 at different xylan concentration: (●) 0.10 %(m/v), (Δ) 0.50 %(m/v) and (■) 1.00 %(m/v), at 298.15 K. 36

Figure 4. Apparent molar enthalpy change of interaction between 0.10 %(m/v) xylan and **(a)** SDS or **(b)** DSS in water with adjusted pH at (○) 5.00, (▲) 7.00 and (□) 10.00, at 298.15 K. 40

Figure 5. Apparent molar enthalpy change of interaction between 0.10 %(m/v) xylan DoTAB in water with adjusted pH at (○) 5.00, (▲) 7.00 and (□) 10.00, at 298.15 K. 41

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 2: Thermodynamics of the interaction between xylan biopolymer and ionic surfactants in aqueous solutions

Table 1. *Cmc*, α and ΔG_{mic}^o values of surfactants SDS, DSS and DoTAB in different values of pH, obtained by conductivity..... 34

Table 2. Thermodynamic parameters of the xylan-surfactant interaction at different conditions studied, for SDS and DSS. 38

Table 3. Thermodynamic parameters of xylan-surfactants interaction at different conditions studied, for DoTAB. 42

RESUMO

FERREIRA, Guilherme Max Dias, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2012. **Termodinâmica de formação de nanoagregados gerados pela interação entre o biopolímero xilana e diferentes surfatantes** Orientador: Luis Henrique Mendes da Silva. Coorientadoras: Maria do Carmo Hespagnol da Silva e Ana Clarissa dos Santos Pires.

O processo de interação entre o biopolímero xilana e surfatantes iônicos (SDS, DSS e DoTAB) foi examinado em diferentes valores de pH por meio da técnica de titulação calorimétrica isotérmica. Os parâmetros termodinâmicos associados a estas interações foram obtidos a partir dos resultados das curvas de titulação calorimétrica. O pH do sistema não afetou o processo de micelização dos surfatantes estudados, de tal forma que os valores de ΔG_{mic}^o permaneceram praticamente constantes em todos os valores de pH. Os valores de $\Delta\Delta G_{agg}$ foram negativos para todas as condições estudadas, mostrando que a presença do biopolímero torna o processo de agregação dos surfatantes mais favorável. As variações de entalpia associadas à interação dos surfatantes com a xilana, $\Delta H_{agg}(int)$, foram negativas para DoTAB e SDS. Por outro lado, o processo de interação para o DSS foi endotérmico, o que está associado ao pequeno efeito de re-hidratação da cadeia do biopolímero. As curvas de titulação entálpicas para interação xilana-DoTAB não foram afetadas pelas mudanças de pH, mostrando que outras interações, diferentes das interações eletrostáticas, desempenham um papel fundamental no processo de agregação entre xilana e esse surfatante.

ABSTRACT

FERREIRA, Guilherme Max Dias, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2012. **Thermodynamic of formation of nanoaggregates resulted from interaction between xylan biopolymer and different surfactants.** Adviser: Luis Henrique Mendes da Silva. Co-Advisers: Maria do Carmo Hespagnol da Silva and Ana Clarissa dos Santos Pires.

Interaction between the xylan biopolymer and ionic surfactants (SDS, DSS and DoTAB) has been examined at different pH values by isothermal titration calorimetry technique. The thermodynamic parameters for these interactions were obtained from the results of the calorimetric titration curves. The pH did not affect the micellization process of studied surfactants. Values of ΔG_{mic}^o remained almost constants at all pH values. Values of $\Delta\Delta G_{agg}$ were negatives for all investigated conditions showing that the presence of the biopolymer made the aggregation process of the surfactant more favorable. The enthalpy changes associated with binding of surfactant to xylan, $\Delta H_{agg}(int)$, were negatives for DoTAB and SDS. On the other hand, aggregation process between DSS and xylan was exothermic, associated to small biopolymer chain rehydration effect. Enthalpic titration curves for xylan-DoTAB interaction were not affected by pH changes, indicating that other interaction, different of electrostatic interactions, play an important role on the aggregation process between xylan and this surfactant.

CAPÍTULO 1

Revisão de literatura

1. Introdução

A comunidade científica de forma geral concorda que sistemas auto-organizados constituídos pela mistura de soluções aquosas de macromoléculas e surfatantes apresentam determinadas propriedades que os tornam atrativos para a aplicação em diversas formulações industriais, tais como tintas¹, cosméticos², agroquímicos³, produtos de limpeza⁴, prospecção de petróleo⁵, matrizes para síntese de nanocompostos⁶, dentre outros.

Os estudos de interação entre macromoléculas e surfatantes originaram-se a partir do interesse da comunidade científica em sistemas constituídos por proteínas associadas a lipídios naturais, bem no início do século XX⁷, e a partir daí vários trabalhos vem sendo publicados com o intuito de compreender e aplicar estes sistemas surpreendentes.

Em 1957, Saito⁸ publicou o primeiro estudo sistemático sobre a formação de agregados envolvendo polímeros e surfatantes. Em seu trabalho ficou demonstrado que a formação de complexos do tipo polímero-micela altera significativamente as propriedades termodinâmicas do sistema em relação àqueles formados apenas por micelas ou apenas por polímeros. As duas principais alterações observadas em seu estudo foram um aumento na viscosidade de uma solução aquosa de polivinilpirrolidona (PVP) quando era adicionada a esta uma solução do surfatante dodecilsulfato de sódio (SDS) e um aumento na capacidade solubilizadora das micelas de SDS quando era acrescida a este sistema moléculas de PVP. Estes resultados pioneiros já apontavam uma aplicação tecnológica muito importante de sistemas desta natureza para a obtenção de formulações com propriedades reológicas específicas⁹ e com uma elevada capacidade de solubilizar compostos insolúveis em água¹⁰.

Além da motivação de estudo relativa às diversas aplicações para as quais esses sistemas auto-organizados têm sido utilizados, os processos de autoassociação da matéria, como aqueles que ocorrem neste tipo de

sistema, são importantes por constituírem um pré-requisito fundamental para a existência da vida. Logo, compreender as interações entre polímeros e surfatantes pode levar ao entendimento de diversas questões bioquímicas e fisiológicas, como por exemplo, o esclarecimento do papel de surfatantes e lipídios na transcrição do DNA e dos efeitos de sinergismo que existem entre a albumina e sais de bile no fígado¹¹.

Deve ficar claro, pois, que não são apenas as razões técnicas que têm levado os cientistas a estudarem os sistemas constituídos por macromoléculas e surfatantes. Estes sistemas continuam, desde muito tempo, a fornecer novos desafios científicos aos pesquisadores, o que é, em parte, resultado da grande quantidade de surfatantes e macromoléculas que tem a capacidade de interagirem, revelando uma rica variedade de estruturas complexas formadas.

Como resultado desta variedade de surfatantes e macromoléculas que são estudados, os muitos trabalhos que vêm sendo publicados nesta área podem ser agrupados de acordo com as características estruturais das substâncias envolvidas. Em relação aos tipos de macromoléculas que vêm sendo investigadas encontram-se homopolímeros e copolímeros^{10, 12, 13}, polieletrólitos¹⁴ e polímeros/polieletrólitos hidrofobicamente modificados^{15, 16}. Essa diferenciação ajudará a restringir o foco desta revisão, que se concentrará na interação entre polieletrólitos e surfatantes.

Os sistemas constituídos por polieletrólitos e surfatantes têm sido extensivamente explorados em soluções diluídas, principalmente aqueles contendo surfatantes e polieletrólitos com cargas opostas. Estes sistemas são muito complexos, pois o comportamento de interação é afetado por diversas variáveis relacionadas à estrutura do polieletrólito, à composição do sistema e à natureza do solvente¹⁴. É dentro deste contexto que também tem crescido o número de estudos envolvendo surfatantes e biopolímeros com o objetivo de substituir produtos que estão presentes em diversas formulações industriais e são nocivos ao meio ambiente por produtos que sejam menos prejudiciais ao mesmo¹⁷.

Na perspectiva apresentada até aqui, este trabalho visa a contribuir para o entendimento termodinâmico de sistemas formados por biopolímeros

e surfatantes, em particular, em sistemas formados por xilanas e diferentes surfatantes iônicos (dodecil sulfato de sódio, decil sulfato de sódio e brometo de dodeciltrimetilamônio). Esse estudo pode possibilitar a compreensão das forças motrizes que regem a formação dos nanoagregados gerados pela interação entre estes componentes, possibilitando o desenvolvimento de aplicações estratégicas para os mesmos.

2. Surfatantes e polieletrólitos: características físico-químicas

2.1. Surfatantes

Um surfatante é uma substância que, mesmo quando presente em pequenas concentrações em um dado sistema termodinâmico, é capaz de alterar significativamente as propriedades interfaciais deste sistema. Essa capacidade de alterar as propriedades interfaciais é resultado do fenômeno de adsorção dessas substâncias sobre as interfaces dos sistemas.

As propriedades distintas exibidas pelos surfatantes estão intrinsecamente relacionadas às características estruturais dos monômeros que os constituem (o termo monômero é utilizado para indicar uma unidade estrutural do surfatante e é preferível à molécula, pois vários surfatantes não são compostos moleculares). De forma geral, podemos identificar neste tipo de substância uma região liofóbica que interage menos favoravelmente com o solvente quando comparada a uma região liofílica, que interage mais favoravelmente com o solvente. A figura 1 ilustra a estrutura de um monômero de dodecil sulfato de sódio (SDS), indicando seus grupos hidrofóbico e hidrofílico, neste caso também denominados de cauda e cabeça do surfatante, respectivamente.

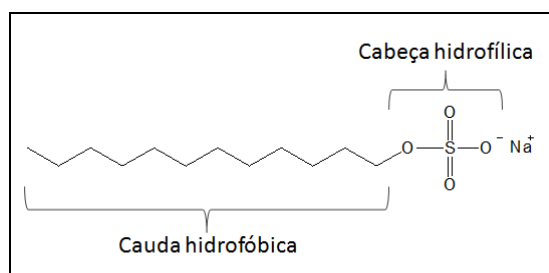


Figura 1. Estrutura do surfatante dodecil sulfato de sódio.

O grupo hidrofílico dos surfatantes pode apresentar diferentes características estruturais quando solubilizado em um solvente de polaridade elevada e isso permite classificá-los em três grupos distintos: i) surfatantes iônicos cujo grupo hidrofílico se dissocia em solução aquosa levando à formação de grupos carregados na cabeça do surfatante; ii) surfatantes não iônicos cuja parte hidrofílica não apresenta carga elétrica em solução e iii) surfatantes zwitteriônicos que contêm na parte hidrofílica grupos carregados tanto positiva quanto negativamente. Outra classe de surfatantes que vem sendo recentemente estudada são os surfatantes conhecidos como gemini, ou surfatantes diméricos, que são aqueles que apresentam dois ou três grupos hidrofóbicos e dois grupos hidrofílicos na estrutura do monômero¹⁸.

Já no início dos estudos envolvendo sistemas contendo surfatantes, a comunidade científica reconheceu certas características dessas espécies químicas em solução aquosa que não são usuais para outros tipos de substâncias. A partir de uma determinada concentração de surfatante em solução, denominada de concentração micelar crítica (*cmc*), monômeros de surfatante se agregam para formarem estruturas coloidais denominadas micelas. Esse fenômeno de micelização é muito importante uma vez que a maneira como as soluções de surfatantes se comportam depende se os monômeros de surfatante encontram-se livres ou na forma de micelas.

Usualmente a *cmc* é determinada avaliando-se o valor de uma propriedade físico-química da solução em função da concentração total de surfatante. Na *cmc*, verifica-se uma mudança brusca na variação da propriedade físico-química com a concentração de surfatante. Técnicas comuns que têm sido utilizadas para este propósito são a condutimetria, a tensiometria, espalhamento de luz, espectroscopia de fluorescência, microcalorimetria, dentre outras.

A determinação deste parâmetro conhecido como *cmc* é relevante visto que ele permite a determinação de outros parâmetros, tal como a variação de energia livre de Gibbs de micelização, que fornecem características importantes sobre a termodinâmica do processo de micelização⁸.

Para entender esse parâmetro, considere a equação química a seguir

que representa o processo de micelização de um surfatante catiônico (S^+C^-):



em que S^+ representa o monômero ionizado, C^- o contra-íon do surfatante e A^{p+} o agregado formado por n monômeros de surfatante e com carga efetiva $+p$.

A constante de equilíbrio associada à equação 1 pode ser expressa pela equação 2:

$$K_{mic} = \frac{a_{A^{p+}}}{(a_{S^+})^n (a_{C^-})^{n-p}} \quad (2)$$

em que a_i representa a atividade de cada espécie química i na solução. Considerando que a solução de surfatante se encontra na condição de diluição infinita, a atividade de cada espécie química pode ser aproximada por sua concentração e a equação 2 torna-se:

$$K_{mic} = \frac{[A^{p+}]}{[S^+]^n [C^-]^{n-p}} \quad (3)$$

Sejam C_0 , C_1 e C_2 as concentrações de A^{p+} , S^+ e C^- , respectivamente, na *cmc*. Aplicando o logaritmo natural em ambos os membros da equação 3, obtém-se a equação 4:

$$\ln K_{mic} = \ln C_0 - n \ln C_1 - (n - p) \ln C_2 \quad (4)$$

Dessa forma, a variação de energia livre de Gibbs para o processo simbolizado pela equação 1 pode ser obtida da relação fundamental $\Delta G^o = -RT \ln K_{mic}$, que fornece a igualdade 5:

$$\Delta G^o = RT[-\ln C_0 + n \ln C_1 + (n - p) \ln C_2] \quad (5)$$

Podemos expressar a relação 5 por mol de monômeros de surfatante dividindo cada membro da equação por n , obtendo desta forma a equação 6:

$$\Delta G_{mic}^o = RT \left[\frac{-\ln C_0}{n} + \ln C_1 + \left(1 - \frac{p}{n}\right) \ln C_2 \right] \quad (6)$$

A variação de energia livre de Gibbs de micelização (ΔG_{mic}^o) refere-se à variação de energia livre de Gibbs do sistema quando 1 mol de monômeros de surfatante se agregam para formar micelas de carga líquida $+p$ em solução.

Desde que o número de agregação n é grande, o primeiro termo dentro de colchetes pode ser desconsiderado. Além disso, C_1 pode ser substituído pela cmc sem provocar erros elevados e na ausência de outros eletrólitos em solução, C_2 é igual à cmc . Logo a equação 6 pode ser escrita com boa aproximação como mostra a equação 7:

$$\Delta G_{mic}^o = RT(2 - \alpha) \ln (cmc) \quad (7)$$

em que o parâmetro $\alpha = p/n$ é o grau de dissociação micelar. O grau de dissociação micelar expressa a fração de contraíons dos monômeros na micela que se encontra dissociado no “bulk” da solução.

2.2. Polieletrólitos

Antes de compreender o que é um polieletrólito é preciso definir alguns conceitos que, apesar de não trazerem muitas informações sobre as propriedades físico-químicas destas substâncias, facilitarão a compreensão da linguagem utilizada nas discussões pertinentes.

De maneira mais geral é preciso conhecer o que vem a ser uma macromolécula. As macromoléculas são fundamentalmente moléculas formadas por uma enorme coleção de átomos que estão unidos covalentemente entre si, formando longas cadeias. Estes átomos configuram-se no espaço formando um conjunto de unidades estruturais (ou unidades constitucionais) que se repetem de forma aleatória ou ordenada ao

longo da cadeia da macromolécula.

As macromoléculas podem ser obtidas a partir de reações de polimerização de pequenas moléculas denominadas de monômeros. São o tipo de monômero e as condições de reação que definem o padrão de repetição das unidades estruturais ao longo da cadeia da macromolécula, segundo o qual as mesmas são classificadas.

Quando na reação de polimerização todos os monômeros são idênticos, tem-se uma macromolécula em que as unidades estruturais se repetem uma após a outra constituindo um homopolímero. Se mais de um tipo de monômero estiver envolvido na reação de polimerização, levando à obtenção de macromoléculas constituídas por unidades constitucionais diferentes, estas são denominadas de copolímeros. Estes podem ser classificados em copolímeros randômicos, em que as unidades estruturais se repetem de forma aleatória ou copolímeros blocos, em que a cadeia do polímero é constituída por diferentes blocos de homopolímeros ligados entre si¹⁹.

A figura 2 ilustra alguns exemplos de polímeros.

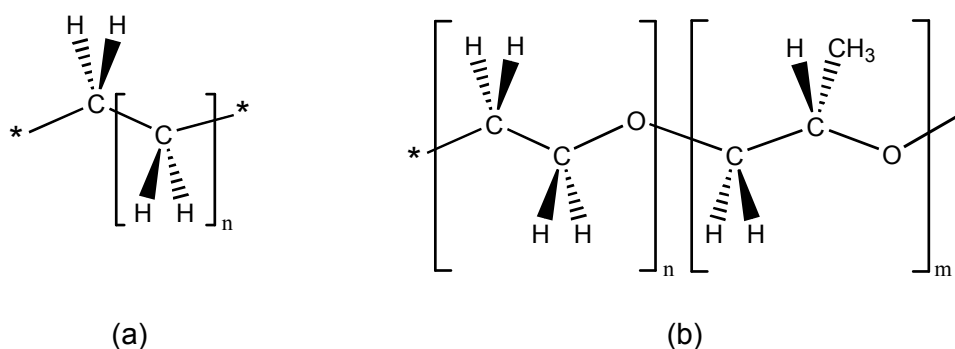


Figura 2. (a) polietileno, um homopolímero e **(b)** um copolímero dibloco constituído por um bloco de poli (óxido de etileno) e outro bloco de poli (óxido de propileno).

Macromoléculas contendo grupos iônicos que se dissociam ou se ionizam em um determinado solvente, tal como água, para formarem poli-íons com múltiplas cargas e íons de cargas opostas (contraíons) são denominadas de polieletrólitos²⁰.

A figura 3 ilustra de maneira esquemática o comportamento de

polieletrólitos em solução.

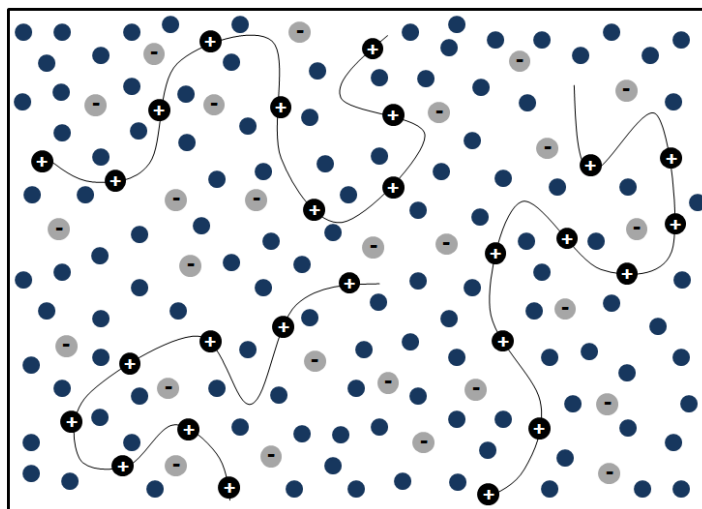


Figura 3. Representação esquemática do comportamento de um polieletrólito catiônico em solução aquosa: (—+) polieletrólito carregado positivamente; (●) contraíons do polieletrólito e (●) moléculas de água.

Grupos funcionais comumente presentes na cadeia de polieletrólitos são grupos carboxílicos, sulfatos, amônio ou aminas, de tal forma que a carga líquida dos mesmos em soluções aquosas é uma função do pH do meio. A presença de cargas ao longo da cadeia dos polieletrólitos tem grande influência sobre a conformação destas macromoléculas, de modo que elas tendem a se apresentarem mais estendidas em solução devido à repulsão eletrostática que ocorre entre os seus segmentos carregados^{21, 22}. Conseqüentemente, a modulação do pH do meio pode levar à variações na conformação da cadeia da macromolécula.

Se a densidade de carga do poli-íon formado em solução for elevada, uma fração considerável dos seus contraíons estará localizada na interface poli-íon/solução, sendo esta fração definida pelo balanço entálpico/entrópico que rege a interação entre o contraíon e o poli-íon²².

A descoberta de uma gama de novos polieletrólitos, compreendendo desde macromoléculas naturais, como polissacarídeos, até materiais sintéticos, tem aumentado o interesse da comunidade científica nas propriedades destes materiais, sendo o campo de investigação da interação

entre polieletrólitos e surfatantes ainda amplo, como é discutido a seguir.

3. Estudo da interação entre macromoléculas e surfatantes

3.1. Interação entre polieletrólitos e surfatantes

Sistemas constituídos por polímeros carregados e surfatantes são de grande interesse científico e destacam-se pelo fato de que os polieletrólitos interagem mais fortemente, em solução aquosa, com moléculas anfifílicas e micelas carregadas com cargas opostas a sua do que o fazem os polímeros não iônicos. Esse resultado é proveniente de interações eletrostáticas entre as cargas presentes no polieletrólito e as cargas do surfatante iônico que contribuem muito para o processo de agregação, resultando na formação de um complexo polieletrólito-surfatante²³.

A interação que ocorre entre os polieletrólitos e surfatantes de cargas opostas pode chegar a ser tão intensa que normalmente ela está associada a fenômenos de separação de fase, dentre os quais se diferenciam a coacervação e a precipitação. Durante o processo de coacervação, uma solução aquosa de uma macromolécula separa-se em duas fases líquidas: uma fase mais densa, relativamente concentrada no complexo macromolécula-surfatante, em equilíbrio com uma fase relativamente diluída do mesmo complexo. No processo de precipitação ocorre a separação entre uma fase sólida e outra fase líquida como resultado da formação de um sal complexo de baixa solubilidade entre os íons do surfatante e o poli-íon²⁴. Interessantemente, o aumento da concentração de surfatante na solução pode levar à solubilização do precipitado formado²⁰.

Referente ao estudo da interação entre polímeros e surfatantes, há um interesse científico tanto na busca pela compreensão de processos moleculares que ocorrem no interior das soluções^{25, 26} quanto em compreender como ocorre tal interação na interface desses sistemas coloidais^{27, 28}. Neste trabalho, estamos interessados em contribuir cientificamente com o primeiro caso.

Diversos são os fatores que têm sido avaliados e que podem influenciar o processo de interação entre surfatantes e polieletrólitos, tais

como a massa molar do polieletrólito, a estrutura do surfatante, o pH do meio, a presença de cossolutos e cossolventes, dentre outros. A seguir faz-se a descrição de alguns trabalhos que podem ajudar a compreender um pouco sobre os desafios enfrentados no campo de estudo das interações entre macromoléculas e surfatantes.

Yang e colaboradores¹⁷ (2008) estudaram a interação entre o polieletrólito alginato de sódio e o surfatante aniônico dodecil sulfato de sódio (SDS) em diferentes valores de pH utilizando a técnica calorimétrica de ITC. Os autores mostraram que o processo de interação entre o SDS e o alginato é influenciado pelo pH do meio, verificando que a diminuição do mesmo resulta em uma diminuição na concentração de agregação crítica (*cac*) de 3,7 mM (em pH igual a 5) para 2,7 mM (em pH igual a 3). Em valores de pH mais baixos, o número de grupos carboxílicos dissociados presentes sobre a cadeia do alginato diminui, levando à diminuição da repulsão eletrostática entre os grupos carregados do polímero e a cabeça do surfatante. Dessa forma, os autores atribuem a diminuição da *cac* ao aumento do número de interações hidrofóbicas entre o biopolímero e a porção hidrofóbica dos monômeros de SDS. O processo de agregação foi entropicamente dirigido para todos os valores de pH avaliados, ocorrendo com uma pequena diminuição da entalpia de agregação (valores maiores que $-0,62 \text{ kJ mol}^{-1}$). Em valores de pH iguais a 6 e 7, os autores não verificaram a interação entre o biopolímero e o SDS, resultado da forte repulsão eletrostática entre ambos.

A interação entre o biopolímero aniônico pectina e o surfatante catiônico arginato láurico (LAE) foi analisada por Asker e colaboradores²⁹ (2009) utilizando as técnicas de ITC, espalhamento de luz, microeletroforese e titulação turbidimétrica. Os resultados de turbidimetria mostraram que os complexos formados entre a pectina e o LAE podem ser solúveis ou insolúveis em água, dependendo da composição do sistema. O perfil das curvas de variação de entalpia em função da concentração de surfatante demonstrou que diferentes fenômenos físico-químicos ocorrem na solução contendo o biopolímero e o surfatante, dentre as quais se destacam a dissociação das micelas e a interação entre monômeros e micelas com a

cadeia do polímero. A contribuição entálpica para o processo de interação entre o LAE e a pectina foi exotérmica, sendo atribuída à interação eletrostática atrativa entre o surfatante catiônico e o biopolímero aniônico. O aumento da concentração do biopolímero promoveu um aumento da concentração de agregação crítica (*cac*), da concentração de saturação da cadeia do biopolímero (C_{micela}) e da concentração de surfatante em que a concentração de monômeros livres atinge a concentração necessária para a formação de micelas livres em solução (C_2). Assim, verificou-se que a capacidade de o surfatante se ligar à pectina diminuiu com o aumento da concentração do biopolímero, sendo estes valores de 1,4; 1,3; 0,9 e 0,5 gramas de surfatante por grama de pectina para as concentrações de 0,05; 0,1; 0,2 e 0,5% (m/v) do biopolímero, respectivamente. Este resultado foi atribuído à interação entre surfatante e pectina que ocorre em elevadas concentrações do polieletrólito, em que os autores sugerem que duas ou mais moléculas de pectina podem compartilhar uma mesma micela de LAE.

Wang e Wang¹⁴ (2010) avaliaram a interação entre os polieletrólitos poli (acrilato de sódio), NaPA, e poli (estirenosulfonato de sódio), NaPES, com diferentes surfatantes catiônicos. Os autores avaliaram o efeito da massa molar e da flexibilidade da cadeia do polieletrólito, bem como da arquitetura do surfatante, sobre o processo de interação. Os surfatantes avaliados foram o surfatante *gemin*i hexametileno-1,6-bis(brometo de dodecildimetilamônio), de fórmula molecular $C_{12}H_{25}(CH_3)_2N(CH_2)_6N(CH_3)_2C_{12}H_{25}Br_2$, e o surfatante catiônico brometo de dodeciltrimetilamônio (DoTAB). Ambos os surfatantes avaliados apresentaram uma interação intensa com os polieletrólitos NaPES e NaPA, sendo que as propriedades termodinâmicas dos processos de interação em questão demonstraram dependência considerável da estrutura do polieletrólito: em baixas concentrações de surfatante o processo de interação foi exotérmico para a interação surfatante-NaPES (valores de ΔH_{obs} de até -16 kJ mol^{-1}) e endotérmico para a interação surfatante-NaPA (com valores de ΔH_{obs} de até 12 kJ mol^{-1}). Além disso, a massa molar do polieletrólito teve grande influência sobre o processo de interação dos surfatantes com NaPS (de cadeia polimérica mais rígida), enquanto que este

efeito foi pouco pronunciado para a interação entre os surfatantes e o NaPA (de cadeia polimérica mais flexível), sendo este efeito mais pronunciado para o surfatante gemini, com o qual os polímeros interagiram mais favoravelmente. Nesse sentido os autores atribuem à flexibilidade da cadeia do polieletrólito um importante papel no processo de interação, desde que a mesma influencia diretamente na magnitude das interações hidrofóbicas entre as caudas alquílicas dos surfatantes e o polímero.

Mukherjee e colaboradores²⁴ (2011) avaliaram a interação entre o polímero catiônico poli(cloreto de dialildimetilamônio) e diferentes surfatantes aniônicos (dodecil sulfato de sódio, dodecilbenzenosulfonato de sódio e N-dodecanoilsarcosinato de sódio) em água e em mistura de água com álcool isopropílico. O processo de interação foi detalhadamente estudado utilizando-se as técnicas de tensiometria, turbidimetria, calorimetria, viscosimetria, espalhamento dinâmico de luz e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados obtidos demonstraram que o processo de interação entre os surfatantes e o poli-íon estudado é influenciado pelo grupo cabeça do surfatante e pelo tipo de solvente utilizado. Imagens de MEV demonstraram que a morfologia dos agregados formados é alterada pelo tipo de surfatante avaliado e pela concentração de álcool isopropílico no meio.

Como pode ficar claro, diversas têm sido as técnicas utilizadas para compreender e caracterizar o processo de agregação que ocorre em sistemas formados por polieletrólitos e surfatantes. Dentre tais técnicas, a ITC tem recebido considerável atenção nos últimos anos porque sua utilização tem rendido sucesso na identificação dos fatores e forças motrizes que governam as interações nos referidos sistemas coloidais. Este trabalho dá destaque ao uso desta técnica, a qual é discutida com mais detalhes na seção seguinte.

3.2. Aplicação da microcalorimetria na investigação da interação entre polímeros e surfatantes

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. A mistura de soluções aquosas de polímero e de surfatante, em geral, produz efeitos térmicos muito pequenos, mas que são detectáveis por técnicas modernas de calorimetria, como a Microcalorimetria de Titulação Isotérmica (ITC, do inglês *Isothermal Titration Calorimetry*) que tem sido amplamente utilizada na determinação de vários processos moleculares desta natureza^{30, 31}.

Em um microcalorímetro de titulação isotérmica, os processos termodinâmicos que ocorrem no sistema são avaliados sob as condições de temperatura e pressão constantes. Desta forma, em acordo com a equação simplificada que expressa a primeira lei da termodinâmica, escrita em sua forma diferencial, tem-se:

$$dU = dq + dw \quad (8)$$

Na equação 8, U é a energia interna do sistema, q é a energia trocada entre sistema e vizinhança na forma de calor e w é a energia trocada entre sistema e vizinhança na forma de trabalho. Considere-se que o processo sob análise ocorra entre um estado inicial i e um estado final f e que o sistema está restrito apenas à realização de trabalho de expansão ou compressão. Integrando a equação 8 sob estas condições tem-se:

$$\int_i^f dU = \int_i^f dq - \int_i^f p dV \quad (9)$$

Resolvendo as integrais definidas na equação 9, obtém-se:

$$U_f - U_i = q - p(V_f - V_i) \quad (10)$$

Reordenando os termos na equação 10, obtém-se a equação 11:

$$(U_f + PV_f) - (U_i + PV_i) = q \quad (11)$$

À quantidade $U + PV$ dá-se o nome de entalpia (H), e

consequentemente:

$$\Delta H = H_f - H_i = q \quad (12)$$

Esta equação expressa que a variação de entalpia do sistema num dado processo termodinâmico é numericamente igual à quantidade de energia transferida na forma de calor entre sistema e vizinhança, quando satisfeitas as seguintes condições: o sistema realiza um processo isotérmico em que apenas trabalho de expansão é permitido, no qual a pressão externa se mantém constante e o sistema está em equilíbrio mecânico com as vizinhanças. Dessa forma, utilizando-se um calorímetro pode-se determinar a variação de entalpia que ocorre em um sistema como resultado de algum processo termodinâmico.

Os estudos microcalorimétricos de interação entre surfatantes e polímeros têm sido conduzidos de forma típica através da técnica de ITC. A concentração de um dos componentes é aumentada através do procedimento de titulação (realizado de forma precisa por uma seringa acoplada a um motor de passo) e a concentração do outro componente é mantida praticamente constante em um vaso calorimétrico. Os efeitos térmicos produzidos dessa forma geram informações sobre os processos de interação que ocorrem no sistema entre macromolécula e surfatante³¹.

Nesses experimentos, a quantidade de moléculas anfifílicas adicionada em cada injeção (n_{inj}) é conhecida e a quantidade de energia transferida na forma de calor no processo sob investigação (q_i), em cada injeção, é calculada pela integração dos picos calorimétricos nas curvas de potência versus tempo. A variação de entalpia molar pode, dessa forma, ser calculada como expressa a equação 13:

$$\Delta H_{obs} = \frac{q_i}{n_{inj}} \quad (13)$$

A partir da curva experimental que relaciona a variação da entalpia molar do surfatante com a concentração total do mesmo pode-se obter uma

série de informações importantes a respeito do processo de interação que ocorre entre polímeros e surfatantes, a destacar as características dos mecanismos de associação e a determinação de parâmetros termodinâmicos de interação³².

A figura 4 ilustra um resultado típico de experimento utilizando a técnica de ITC referente à titulação de SDS em água e em solução de poli (óxido de etileno), a 25°C¹².

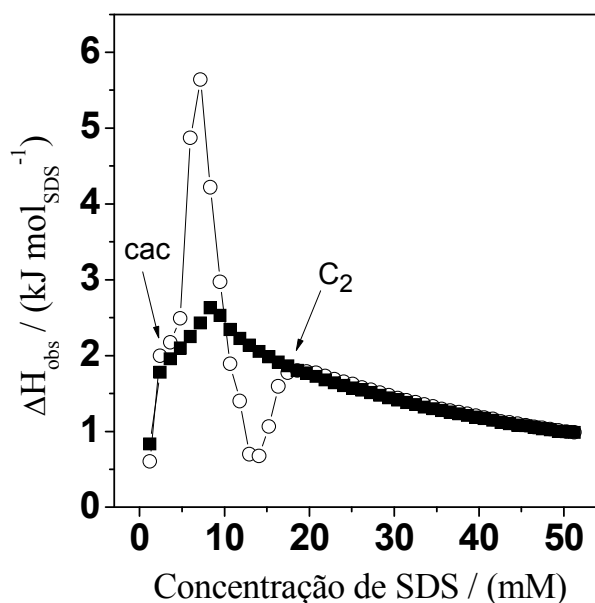


Figura 4. Curvas de titulação calorimétrica para adição de solução aquosa de SDS 10,0 % (m/v) em uma solução aquosa de PEO 35000 0,10 % (m/v) (○) e em água (■), a 25°C¹².

Referente ao experimento de titulação de SDS em água (curva com símbolo preenchido na figura 4) pode-se notar uma concentração de surfatante na qual ocorre uma mudança brusca no coeficiente angular da curva de variação de entalpia molar em função da concentração total de SDS. Essa concentração é aquela na qual as moléculas de surfatante iniciam o processo de agregação para formarem micelas em solução e corresponde à *cmc* do SDS, em 8,3 mmol L⁻¹.

Comparando as duas curvas na figura 4, percebe-se uma diferença marcante entre as mesmas e essa diferença é atribuída ao processo de

interação PEO-SDS que ocorre durante a titulação de SDS na solução do polímero. A variação de entalpia associada ao processo de adição de SDS à solução de PEO no vaso calorimétrico, após cada injeção, é resultado de uma série de possíveis contribuições, a saber: i) rompimento e diluição das micelas de surfatante; ii) diluição do surfatante e da macromolécula; iii) mudanças nas camadas de solvatação da macromolécula e do surfatante; iv) interação entre o surfatante e a macromolécula; v) interação entre monômeros de surfatante e/ou entre segmentos do polímero e vi) mudanças conformacionais na cadeia do polímero³³.

Pode-se notar que a partir de uma dada concentração total de surfatante a curva de titulação em solução de polímero começa a se afastar da curva de diluição em água. A concentração em que isto é verificado é menor do que a *cmc* do SDS e é denominada de concentração de agregação crítica (*cac*), na qual se inicia o processo de interação dos monômeros de SDS com a cadeia polimérica.

Logo após a *cac*, nota-se a presença de um pico endotérmico seguido de um pico exotérmico na curva de titulação de SDS em PEO (a expressão pico exotérmico nesse caso é relativa à curva de adição de surfatante em água, ou seja, a diferença entre os valores de variação de entalpia observados para a curva de adição de SDS em solução de PEO e para curva de diluição do surfatante é que resultam em variação de entalpia negativa), demonstrando que processos entálpicos opostos estão dirigindo o processo de interação. O pico endotérmico tem sido atribuído ao processo de interação entre o polímero e o surfatante, que requer a desidratação das espécies que interagem. A energia associada ao processo de desidratação é maior, em módulo, do que a energia liberada nas interações entre polímero e surfatante e entre as moléculas do solvente que foram liberadas. O pico exotérmico, por outro lado, é resultante do processo de re-hidratação da cadeia de PEO, ocasionado pela reorganização dos monômeros de SDS sobre a cadeia polimérica.

Em uma concentração total de SDS igual a $17,5 \text{ mmol L}^{-1}$ a curva de titulação de SDS em solução de PEO volta a se sobrepor à curva de titulação de SDS em água e este resultado sugere que a cadeia do polímero

torna-se saturada com monômeros de SDS. Nessa concentração, a influência do polímero sobre o processo de agregação cessa-se no interior da cela calorimétrica e a concentração de monômeros livres alcança a cmc, levando a formação de micelas livres em solução. Essa concentração é definida como concentração de saturação (C_2), e é dependente da concentração de polímero na cela de titulação.

Com base nas observações acima, pode-se dizer que a interação cooperativa entre PEO e SDS ocorre numa faixa de concentração que se estende da cac até C_2 , apresentando diferentes estágios, os quais são representados de forma esquemática na figura 5.

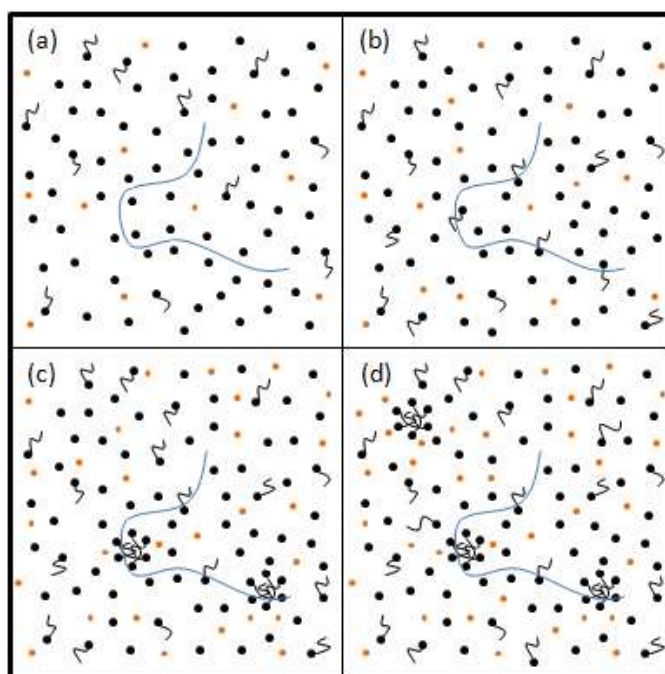


Figura 5. Esquema do mecanismo de interação entre PEO e SDS: **(a)** faixa de concentração, antes da cac , em que não se verifica interação; **(b)** processo iniciado após a cac que se reflete no pico endotérmico; **(c)** processo que se reflete no pico exotérmico e **(d)** concentração a partir da qual micelas são formadas na solução.

(—) Cadeia do polímero, (●) moléculas de água, (●) contraíons do SDS e (◐) monômeros de SDS.

A variação de energia livre de Gibbs para o processo de agregação pode ser derivada do modelo de ação das massas de forma análoga

àquela utilizada na obtenção da variação de energia livre de Gibbs de micelização¹⁷ (equação 6). O processo em questão pode ser representado pela equação química mostrada na equação 14:



em que M representa a macromolécula e ACM^{p+} o complexo surfatante-macromolécula formado. A variação de energia livre de Gibbs de agregação para o referido processo pode ser obtida, após algumas considerações, pela equação 15:

$$\Delta G_{agg}^o = RT(2 - \alpha') \ln(cac) \quad (15)$$

Este parâmetro expressa a variação de energia livre de Gibbs do sistema quando um mol de monômeros de surfatante forma agregados de carga $+p$ sobre a superfície da macromolécula, na temperatura T . Na equação 15, α' é o grau de dissociação da micela na presença da macromolécula e foi considerado, neste trabalho, possuir o mesmo valor de α na equação 7.

Outro parâmetro importante que pode ser derivado dos dados calorimétricos é a variação de entalpia molar integral de agregação²⁰ $\Delta H_{agg}(int)$, que expressa a variação de entalpia associada à formação de agregados a partir de um mol de monômeros de surfatante, na faixa de concentração que se estende da cac até C_2 .

Para a determinação do valor de $\Delta H_{agg}(int)$, assume-se que a concentração de saturação C_2 tenha sido alcançada após Y injeções da solução de surfatante contendo n_{inj} mols de monômeros, o que resulta em um volume total de solução V_y . Em C_2 a concentração de monômeros de surfatante livres em solução é igual à cmc . Dessa forma, sendo o número de mols de surfatante total adicionado igual à $Y \cdot n_{inj}$, o produto $V_y \cdot cmc$ é o número de mols de surfatante que não interage com o polímero. Então:

$$\Delta H_{agg}(int) = \left[\frac{\sum q_{obs} - Yq_{demic+dil}}{Y \cdot n_{inj} - V_y \cdot cmc} \right] \quad (16)$$

em que $\sum q_{obs}$ é a soma das entalpias observadas após Y injeções e $Yq_{demic+dil}$ representa a correção referente à entalpia de demicelização e diluição do surfatante.

Os parâmetros termodinâmicos discutidos até aqui são muito importantes e permitem elucidar as forças motrizes que regem o processo de interação entre polímeros e surfatantes.

3.3. Morfologia dos agregados e mecanismos de interação entre polieletrólitos e surfatantes

A morfologia dos agregados polímero-surfatante foi, por muito tempo, um enigma para os químicos até que Cabane³⁴, em 1977, estudando o sistema formado por PEO e dodecil sulfato de sódio (SDS) por meio de Ressonância Magnética Nuclear, propôs um modelo que é aceito até os dias atuais. Cabane percebeu que somente os três primeiros átomos de carbono próximos ao grupo sulfato no SDS sofriam deslocamento químico na presença de PEO, evidenciando que parte dos segmentos de óxido de etileno do polímero interage com a superfície da micela, ocupando, segundo ele, dois terços do agregado. Por outro lado, o restante dos segmentos do polímero forma “laços” que se projetam para o interior da solução e interagem principalmente com moléculas de água.

Referente aos sistemas constituídos por polieletrólitos e surfatantes com cargas opostas, algumas considerações relevantes devem ser pontuadas para compreendermos as características dos mesmos. A presença dos polieletrólitos leva a uma distribuição assimétrica de cargas na solução como resultado das interações eletrostáticas. A concentração de contraíons é fortemente aumentada próximo ao polieletrólito e diminui com o aumento da distância da superfície dele. Essa distribuição desigual de contraíons também se aplica aos surfatantes monoméricos com carga de sinal igual à do contraíon do polieletrólito. Consequentemente, a concentração de surfatante próximo ao polieletrólito é aumentada

naturalmente por efeito de interação eletrostática, o qual não está associado à natureza anfifílica do surfatante.

A razão cooperativa pela qual as moléculas de surfatante se ligam a polieletrólitos de carga oposta é a estabilização eletrostática das micelas de surfatante, de tal forma que se o polieletrólito é hidrofílico, não há força motriz que leve os segmentos da macromolécula a penetrar no núcleo das micelas de surfatante. Essa situação conseqüentemente tem aspectos diferentes daqueles presentes em sistemas contendo polímeros não carregados e surfatantes⁸, embora algumas semelhanças possam ser notadas.

A figura 6 esquematiza alguns dos aspectos do mecanismo de interação entre um surfatante iônico e um polieletrólito de carga oposta. Que fique claro que as características desses processos de interação são dependentes dos sistemas estudados e não podem ser generalizadas.

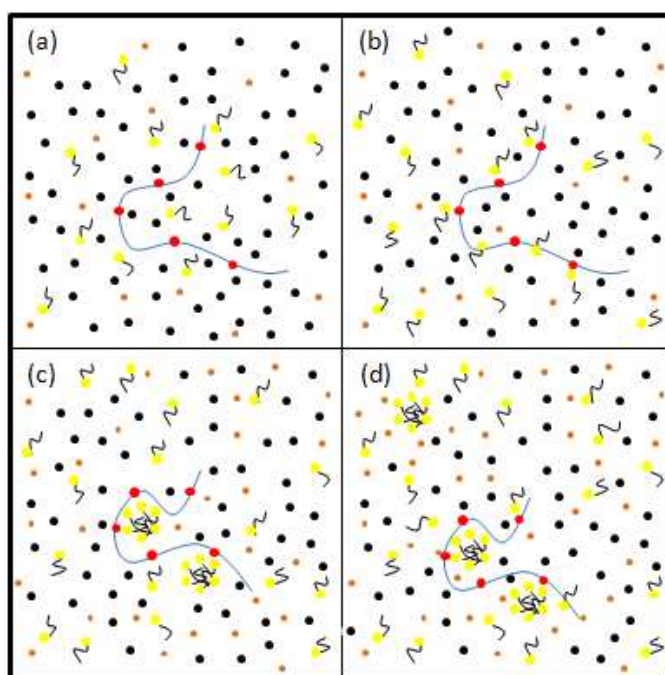


Figura 6. Esquema do mecanismo de interação entre um surfatante iônico e um polieletrólito de carga oposta: (a) distribuição assimétrica de cargas induzida pelo poli-íon; (b) interação entre a cabeça do surfatante e os sítios carregados no polímero; (c) formação de micelas induzidas pelo polieletrólito e (d) C_2 . (—●—) Cadeia do polímero contendo sítios carregados, (●) moléculas de água, (●) contraíons do surfatante e (S) monômeros de surfatante.

Outra característica geral em sistemas formados por polieletrólitos e surfatantes de cargas opostas e que não é mostrada na figura 6 é que à medida que os monômeros do surfatante começam a interagir com o polieletrólito, o complexo formado tem sua carga líquida diminuída com o aumento da concentração de surfatante, o que pode levar ao processo de separação de fase. Com o aumento da concentração de surfatante, o complexo pode adquirir carga líquida novamente e assim ser solubilizado devido à repulsão eletrostática entre os complexos formados⁸. A formação de precipitados e sua dissolução têm efeitos entálpicos que estarão refletidos nas curvas de titulação calorimétrica, sendo importante o conhecimento desses fenômenos antes de se realizarem os experimentos de titulação calorimétrica²⁰.

Wang e Tan¹³ (2002), estudando sistemas constituídos por DoTAB e polieletrólitos aniônicos, sugeriram que os monômeros do surfatante são atraídos pelos sítios carregados do polieletrólito antes que ocorra a formação de micelas (figura 6b). As curvas calorimétricas de interação entre DoTAB e polieletrólito poliácrlato sugeriram que o surfatante interage com o poli-íon em dois estágios, caracterizados por um pico endotérmico pronunciado e outro pico, também endotérmico, mas menos evidente. O primeiro pico foi atribuído à interação entre as cabeças do surfatante, carregadas positivamente, e os grupos carboxílicos carregados negativamente ao longo da cadeia do polímero. O segundo pico corresponderia ao processo de micelização dos monômeros de surfatante ligados ao longo da cadeia do polieletrólito (figura 6c).

Nizri e colaboradores⁵ (2008) estudaram o mecanismo de interação entre o surfatante SDS e o polieletrólito poli (cloreto de dialildimetilamônio) (PDAC) combinando isotermas de ligação com a técnica de calorimetria, medidas de condutividade e de potencial zeta, além de cálculos teóricos. Medidas de potencial zeta em função da razão molar entre o surfatante e o polímero (r) mostraram que os valores de r tiveram papel importante na carga do complexo polieletrólito-surfatante, sendo que em valores de r elevados, a carga da partícula sofreu pouca alteração. Medidas de condutividade forneceram informações adicionais sobre a formação do

complexo. A condutividade do sistema contendo o polímero e o surfatante foi maior quando comparada àquela contendo apenas o surfatante, para uma mesma concentração de surfatante, o que foi atribuído a maior mobilidade dos contraíons naquele sistema em relação a este.

Os autores sugeriram que o mecanismo de interação entre polímero e surfatante pode ser explicado com base em duas forças motrizes: uma eletrostática e outra hidrofóbica. Cálculos teóricos permitiram aos autores atribuir à interação hidrofóbica um importante papel na formação do complexo, sem excluir a possibilidade de interação eletrostática entre o políon e os monômeros de surfatante de carga oposta e que os monômeros de SDS na superfície do polímero se repelem, também por interações eletrostáticas. Resultados de calorimetria mostraram que o processo de interação é exotérmico na ausência de eletrólitos (valores de variação de entalpia molar diferencial na faixa de - 4 a - 1 kJ mol⁻¹), liberando menos energia entálpica para maiores concentrações de surfatante, como resultado da interação lateral entre os monômeros na superfície do polímero (tanto interações repulsivas entre as cabeças quanto interações hidrofóbicas entre as caudas do surfatante). Na presença do eletrólito NaCl, porém, o processo passou a ser menos exotérmico, sendo que para maiores concentrações do sal o processo passou a ser entropicamente dirigido. Isso foi resultado da blindagem eletrostática promovida pelos íons do NaCl, minimizando a repulsão entre as cabeças do surfatante ao longo da cadeia do polímero, demonstrando o importante papel desempenhado pelas interações hidrofóbicas no processo de interação entre o SDS e o PDAC.

4. Fontes, características estruturais e aplicações do biopolímero Xilana

Os biopolímeros têm recebido grande atenção nos últimos anos, principalmente devido à maior consciência ambiental surgida com o advento da Química Verde no que se refere à formulação de diversos produtos. Esses polímeros podem ser encontrados em todos os organismos vivos e, portanto, são obtidos a partir de fontes renováveis sendo disponíveis quase que de forma ilimitada, além de serem biodegradáveis. Essas duas

características são muito atrativas, pois elas conferem aos materiais contendo estes tipos de compostos efeitos menos maléficos sobre o meio ambiente quando comparados àqueles materiais que utilizam compostos obtidos de fontes como o petróleo.

Uma fonte extremamente rica de biopolímeros que merece especial atenção são as paredes celulares dos tecidos de vegetais superiores, particularmente das madeiras de coníferas. Tais estruturas são constituídas de celulose e de outros polissacarídeos de massas moleculares geralmente menores, denominados comumente de hemiceluloses, além de lignina³⁵.

As hemiceluloses podem ser definidas como uma classe de componentes poliméricos presentes em vegetais fibrosos, cada um desses componentes possuindo propriedades únicas³⁶. As hemiceluloses são encontradas entre as fibras de celulose nas paredes celulares das células vegetais e representam cerca de 30% da massa seca da madeira em algumas plantas. Sua presença nos vegetais contribui para o fortalecimento dos mesmos através de sua interação com a celulose e, em alguns casos, com a lignina. De tal forma, o papel biológico mais importante das hemiceluloses, assim como o da celulose, é de natureza estrutural, desempenhando funções na regulação do crescimento e desenvolvimento das plantas³⁷⁻³⁹.

Do ponto de vista de estrutura molecular, enquanto a celulose (figura 7a) é constituída de uma cadeia polimérica altamente uniforme de moléculas de glicose ligadas entre si por ligações glicosídicas do tipo β -(1→4), as hemiceluloses apresentam-se como polissacarídeos contendo diversos resíduos de monossacarídeos, dentre os quais podem ser destacados glicose, xilose, manose, galactose, arabinose, ácido glucurônico e ácido galacturônico³⁵. Sabe-se que a estrutura detalhada das hemiceluloses e sua abundância relativa no ambiente variam comumente entre os diferentes tipos de plantas e os diferentes tipos de células de onde as mesmas são extraídas³⁸.

As xilanas são as mais conhecidas das hemiceluloses. Elas são consideradas o segundo grupo mais abundante de biopolímeros do reino vegetal, perdendo apenas para a celulose³⁵. Embora se trate de uma classe

de substâncias de natureza estrutural variável, é possível reconhecer em vegetais superiores uma característica geral na estrutura desse tipo de polissacarídeo que é a presença de uma cadeia principal formada por ligações glicosídicas β -(1 \rightarrow 4) entre resíduos de xilose e diferentes carboidratos ligados a esta cadeia, tais como ácidos urônicos e seus derivados (figura 7b). A maioria das xilanas são acetiladas em graus variados, estando este grupo acetil ligado mais comumente ao oxigênio do carbono 3 da xilose³⁸.

A estrutura das cadeias laterais das xilanas varia de acordo com a origem taxonômica, sendo ainda que muitas de suas variações estruturais são desconhecidas³⁸. Estas diferentes características das cadeias laterais determinam características físico-químicas distintas para as xilanas, determinando sua solubilidade, conformação e reatividade⁴⁰.

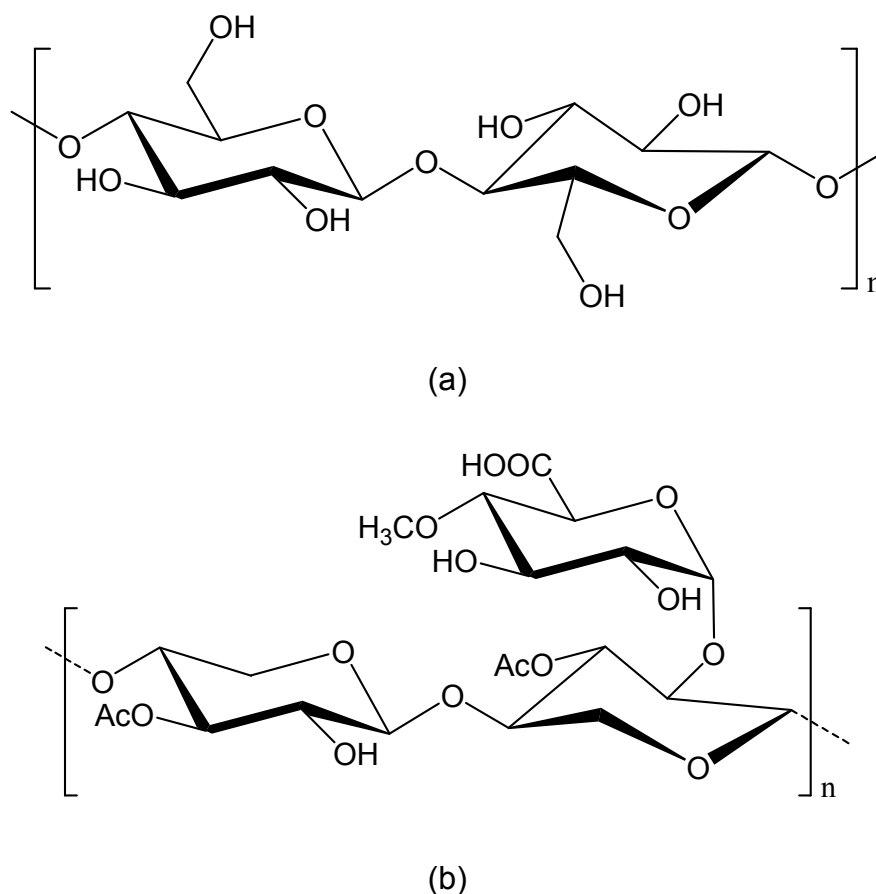


Figura 7. Estrutura molecular da (a) celulose e da (b) xilana contendo resíduos de ácido 4-O-metil-glucurônico em sua cadeia lateral⁴¹.

Em virtude de suas propriedades estruturais únicas, o biopolímero xilana tem demonstrado uma vasta gama de aplicações, a destacar na indústria de papel⁴², de alimentos⁴³ e farmacêutica^{44, 45}.

A utilização de xilanas na produção de filmes para empacotamento também tem sido explorada. Saxena e colaboradores⁴⁶ (2011) avaliaram as propriedades de barreiras contra a umidade apresentadas por filmes formados por xilana reforçados com material celulósico. Os autores observaram que os filmes formados por xilana e celulose nanocristalina apresentaram propriedades de transmissão de umidade bastante reduzidas, demonstrando potencialidade para o desenvolvimento de membranas biodegradáveis com a referida função.

Em virtude das diversas potencialidades de aplicação do biopolímero xilana, julgou-se de extrema importância avaliar o comportamento termodinâmico de sistemas constituídos por este biopolímero. Não se tem nenhum registro de trabalhos que tenham investigado como a xilana interage com surfatantes, o que pode fornecer idéias para ampliar as aplicações deste biopolímero ou até mesmo potencializá-la nos campos de aplicação já existentes como, por exemplo, no campo de desenvolvimento de carreadores de fármacos.

5. Referências bibliográficas

- [1] Yan, H.; Kawamitsu, H.; Kushi, Y.; Kuwajima, T.; Ishii, K.; Toshima, N. *J. Colloid Interface Sci.* 320, **2007**, 74-81.
- [2] Shang, B. Z.; Wang, Z.; Larson, R. G. *J. Phys. Chem. B* 112, **2008**, 2888-2900.
- [3] Dan, A.; Ghosh, S.; Moulik, S. P. *J. Phys. Chem. B* 113, **2009**, 8505-8513.
- [4] Tzeng, J. K.; Hou, S. S. *Macromolecules* 41, **2008**, 1281-1288.
- [5] Nizri, G.; Lagerge, S.; Kamyshny, A.; Major, D. T.; Magdassi, S. *J. Colloid Interface Sci.* 320, **2008**, 74-81.
- [6] Taguchi, M.; Yamada, K.; Suzuki, K.; Sato, O.; Einaga, Y. *Chem. Matter* 17, **2005**, 4554-4559.
- [7] Lindman, B.; Thalberg, K. in: Goddard, D. E.; Ananthapadmanabhan, K. P. *Interaction of Surfactants with Polymers and Proteins*, CRC Press, Boca Raton, 1993.
- [8] Saito, S. *Kolloid Z.* 154, **1957**, 19-29.
- [9] Roscigno, P.; D'Auria, G.; Falcigno, L.; D'Errico, G.; Paduano, L. *Langmuir* 21, **2005**, 8123-8130.
- [10] Wesley, R. D.; Dreiss, C. A.; Cosgrove, T.; Armes, S. P.; Thompson, L.; Baines, F. L.; Billingham, N. C. *Langmuir* 21, **2005**, 4856-4861.
- [11] La Mesa, C. *J. Colloid Interface Sci.* 286, **2005**, 148-157.
- [12] Barbosa, A. M.; Santos, I. J. B.; Ferreira, G. M. D.; da Silva, M. C. H.; Teixeira, A. V. N. C.; da Silva, L. H. M. *J. Phys. Chem. B* 114, **2010**, 11967-11974.
- [13] Wang, C.; Tam, K. C. *Langmuir* 18, **2002**, 6484-6490.
- [14] Wang, H.; Wang, Y. *J. Phys. Chem. B* 114, **2010**, 10409-10416.
- [15] Bai, G.; Wang, Y.; Yan, H.; Thomas, R. K.; Kwak, J. C. T. *J. Phys. Chem. B* 106, **2002**, 2153-2159.
- [16] Deo, P.; Somasundaran, P. *Langmuir* 21, **2005**, 3950-3956.

- [17] Yang, J.; Zhao, J.; Fang, Y. *Carbohydr. Res.* 343, **2008**, 719-725.
- [18] Rosen, M. J. *Surfactants and Interfacial Phenomena*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2004.
- [19] Jones, R. A. L. *Soft condensed matter*, Oxford University Press, New York, 2002.
- [20] Olofsson, G.; Loh, W. *J. Braz. Chem. Soc.* 20, **2009**, 577-593.
- [21] Holmberg, K.; Jönsson, B.; Kronberg, B.; Lindman, B. *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2003.
- [22] Kötz, J.; Kosmella, S.; Beitz, T. *Prog. Polym. Sci.* 26, **2001**, 1199-1232.
- [23] Mantzaridis, C.; Mountrichas, G.; Pispas, S. *J. Phys. Chem. B* 113, **2009**, 7064-7070.
- [24] Mukherjee, S.; Dan, A.; Bhattacharya, S. C.; Panda, A. K.; Moulik, S. P. *Langmuir* 27, **2011**, 5222-5233.
- [25] Kogej, K.; Evmenenko, G.; Theunissen, E.; Berghmans, H.; Reynaers, H. *Langmuir* 17, **2001**, 3175-3184.
- [26] Pojják, K.; Bertalanits, E.; Mészáros, R. *Langmuir* 27, **2011**, 9139-9147.
- [27] Petkova, R.; Tcholakova, S.; Denkov, N. D. *Langmuir* 28, **2012**, 4996-5009.
- [28] Taylor, D. J. F.; Thomas, R. K.; Penfold, J. *Adv. Colloid Interface Sci.* 132, **2007**, 69-110.
- [29] Asker, D.; Weiss, J.; McClements, D. J. *Langmuir* 25, **2009**, 116-122.
- [30] Wang, X.; Li, Y.; Wang, J.; Wang, Y.; Ye, J.; Yan, H.; Zhang, J.; Thomas, R. K. *J. Phys. Chem. B* 109, **2005**, 12850-12855.
- [31] Loh, W.; Brinatti, C. *Sci. China Chem.* 54, **2011**, 2024-2027.
- [32] Lapitsky, Y.; Parikh, M.; Kaler, E. W. *J. Phys. Chem. B* 111, **2007**, 8379-8387.
- [33] Yan, H.; Kawamitsu, H.; Kushi, Y.; Kuwajima, T.; Ishii, K.; Toshima, N. *J. Colloid Interface Sci.* 315, **2007**, 94-98.

- [34] Cabane, B. *J. Phys. Chem. B* 81, **1977**, 1639-1645.
- [35] Ebringerová, A.; Heinze, T. *Macromol. Rapid Commun.* 21, **2000**, 542-556.
- [36] Morais, S. A. L.; Nascimento, E. A.; de Melo, D. C. R. *Árvore* 29, **2005**, 461-470.
- [37] Magaton, A. S.; Piló-Veloso, D.; Colodete, J. L. *Quim. Nova* 31, **2008**, 1085-1088.
- [38] Scheller, H. V.; Ulvskov, P. *Annu. Rev. Plant Biol.* 61, **2010**, 623-289.
- [39] Ferreira, V. F.; Rocha, D. R.; da Silva, F. C. *Quim. Nova* 32, **2009**, 623-638.
- [40] Wong, K. K. Y.; Tan, L. U. L.; Saddler, J. N. *Microbiol. Rev.* 52, **1988**, 305-317.
- [41] Li, J.; Shi, C.; Lindström, M. E.; Henriksson, G. *O Papel* 72, **2011**, 54-65.
- [42] Schönberg, C.; Oksanen, T.; Suurnäkki, A.; Kettunen, H.; Buchert, J. *Holzforschung* 55, **2001**, 639-644.
- [43] Li, X.; Shi, X.; Wang, M.; Du, Y. *Food Chem.* 126, **2011**, 520-525.
- [44] Ebringerová, A.; Hromádková, Z. *Biotechnol. Genet. Eng.* 16, **1999**, 325-346.
- [45] Daus, S.; Heinze, T. *Macromol. Biosci.* 10, **2010**, 211-220.
- [46] Saxena, A.; Elder, T. J.; Ragauskas, A. J. *Carbohydr. Polym.* 84, **2011**, 1371-1377.

CAPÍTULO 2

Thermodynamics of the interaction between xylan biopolymer and ionic surfactants in aqueous solution

1. Introduction

In the last years, great effort has been made to understand physicochemical properties of systems formed by surfactants and macromolecules in aqueous solution because of their applications in several industrial formulations and processes, their relevance to biological systems, as well as their importance in fundamental research¹. In this respect much attention has been given to study of surfactant/nonionic polymer/water²⁻⁴ and surfactant/polyelectrolyte/water⁵⁻⁷ systems.

Previous studies have demonstrated that polyelectrolyte-surfactant systems generally have different physicochemical characteristics from those of nonionic polymer-surfactant systems⁸. In solutions composed by surfactants and nonionic polymers, it is known that the peculiar properties of these systems are result of the balance of relatively weak intermolecular forces (hydrophobic, dipole-dipole, ionic-dipole and dispersion) involved in the formation process of polymer-surfactant nanoaggregates⁴. Beyond the forces already mentioned, in mixtures of surfactants and polyelectrolytes, the electrostatic forces can play an important role on the aggregation phenomenon^{9, 10}.

In the polyelectrolyte-surfactant systems, the electrostatic forces between oppositely charged macromolecules and surfactants have been focus of several studies, both experimental^{11, 12} and theoretical¹³. In these systems, it is recognized that charged sites of polyelectrolyte interact favorably with the surfactants head groups; this interaction, in association with hydrophobic forces, can be strong enough to promote the formation of insoluble complexes and consequent phase separation in the system⁹.

Amid increasing concern with the environmental issue, it has arisen a great interest in the use of an especial class of compounds in the study of macromolecules-surfactant interaction: the biopolymers^{8, 12}. These natural materials are strategic because they have their origin in renewable resources

and have a great structural diversity¹⁴. A sustainable category of biopolymers that has lately emerged are the hemicelluloses that represent about 20–35% of lignocellulosic biomass. One of the most common hemicelluloses is the xylan which corresponds to the most abundant polysaccharide in nature after cellulose¹⁵. Xylan is both a biopolymer and a polyelectrolyte that has largely been explored for several industrial applications such as in foods¹⁶, in paper¹⁷ and in pharmaceutical industries^{18, 19}.

There are many structural varieties of xylans but, in the general, they are a diverse group of polysaccharides with the common feature of a main chain formed by β -(1→4)-linked xylose residues and different carbohydrates linked in side chain, such as uronic acids and their derivatives²⁰. Xylans have monomeric units with hydroxyl and/or carboxyl groups along their chains conferring different charge densities in according with the pH of the medium. Hence, hydrophilic-hydrophobic balance along of the polyelectrolyte chain can be altered by the protonation and deprotonation of hydroxyl and carboxyl groups in the macromolecular structure of xylan. In this context, the studied of interaction between xylan and surfactants is strategic since can promote a better understanding of the driving forces involved in the polyelectrolyte-surfactants interaction and lead to wider applications of this biopolymer.

The aim of this work was to determine the driving forces involved in the interaction between xylan biopolymer and anionic (sodium dodecyl sulfate, SDS, and sodium decyl sulfate, DSS) and cationic (dodecyl trimethyl ammonium (DoTAB)) surfactants, at different pH values and distinct biopolymer concentration. The isothermal titration calorimetric technique was used to investigate this interaction.

2. Material and methods

2.1. Materials

Xylan from Birchwood (X-0502) was purchased from Sigma-Aldrich (U.S.A.). Anionic surfactants sodium dodecyl sulfate and sodium decyl sulfate were obtained from Fluka (U.S.A.). Cationic surfactant dodecyltrimethylammonium bromide was purchased from Sigma-Aldrich. All surfactants were of the highest purity available. Analytical grade sulfuric acid

was obtained from Merck (Brazil) and sodium hydroxide was supplied by Vetec (Brazil). All chemicals were used without further purification. Milli-QII water (Millipore, USA) water was used for the preparation of all solutions.

2.2. Solution preparation

A biopolymer solution was prepared by dissolving a xylan mass in water with pH adjusted appropriately to 5.00, 7.00 or 10.00. Xylan was solubilized under warming and stirring for at least two hours to ensure complete dispersion and the resulting solution was transferred to a flask in order to get 0.10, 0.50 or 1.00 %(m/v) of xylan. The pH of water was adjusted with sodium hydroxide or sulfuric acid. Stock solutions of 10.00 %(m/v) SDS, 8.59 %(m/v) DSS and 20.00 %(m/v) DoTAB were prepared in water. The pH of each of the solutions was adjusted to the appropriate value prior to mixing in calorimetric vase. In the experiments of conductivity, stock solutions of DSS and DoTAB were prepared at concentration of 10.00 and 15.00 %(m/v).

2.3. Isothermal Titration Calorimetry

The interactions enthalpy changes of xylan and each available surfactant at different pH values were conducted in a CSC-4200 microcalorimeter (Calorimeter Science Corp.) controlled by ItcRun software. The whole calorimetric procedure was chemically and electrically calibrated to the heat of protonation of (tris(hydroxymethyl)aminomethane) and the joule effect, as recommended²¹.

The titrations were carried out by step-by-step injections (5 μL) of each one of concentrated surfactants titrants solutions (SDS, DSS or DoTAB) into a 1.75 mL reaction cell containing xylan solution in a given concentration and at the same pH value of the titrant solution. The injections of surfactant solution were performed by a gastight Hamilton syringe (250 μL) and controlled by an instrument, with time interval of 20 minutes between each injection. The solutions were titrated in the sample cell with stirring at 300 rpm using a helix stirrer, and measurements were conducted at a constant temperature of 25.000 ± 0.001 °C. The reference cell was filled with the same solution of xylan initially placed in the reaction cell. Similar experiments were performed by replacing of xylan solution by water with pH adjusted in the

same value of titrant solution. Raw data were obtained as a plot of power (μW) against time (minutes). These raw data were then integrated to obtain a plot of observed molar enthalpy change (ΔH_{obs}) against surfactant concentration. Experiments were realized in triplicate.

2.1. Conductimetric Experiments

Surfactant (DSS, SDS or DoTAB) solution was added into a conductimetric vessel containing a solvent volume of 25.00 mL, at pH equal to 5.00, 7.00 or 10.00. The conductivity measurements were performed in an EC 215 conductivimeter, at 298.15 K. Conductivity versus surfactant concentration curves were plotted and micellar dissociation degrees (α) were obtained by ratio of slope after and before cmc.

3. Results and discussion

3.1. Effect of pH on the micellization of SDS, DSS and DoTAB surfactants

Titration curves of SDS and DoTAB in solvent (water at different pH values) are shown in figure 1 where the observed molar enthalpy changes for each injection of surfactant solution are plotted against total surfactant concentration, at 298.15 K.

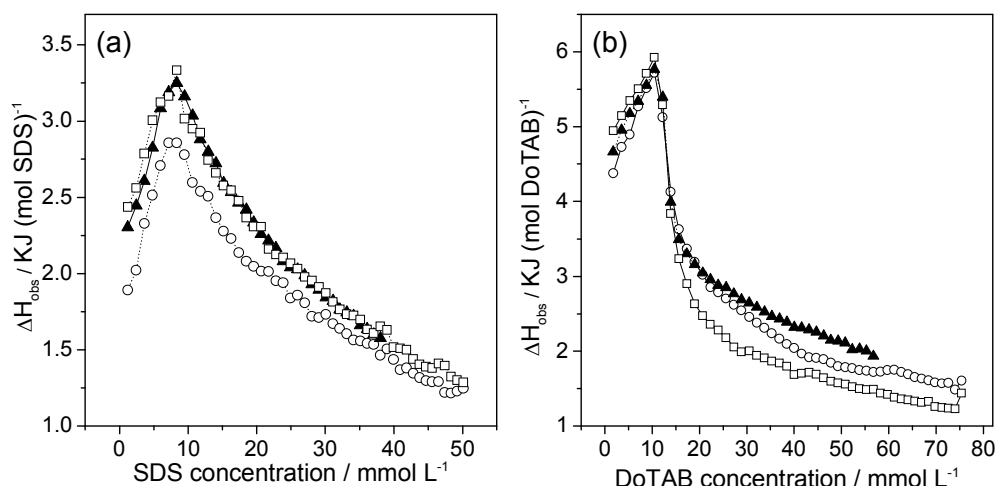


Figure 1. Calorimetric titration curves from addition of (a) 10.00 % (m/v) SDS or (b) 20.00 % (m/v) DoTAB in water with adjusted pH value at (○) 5.00, (▲) 7.00 or (□) 10.00, at 298.15 K.

As noted in figure 1, the profile of titration curves remains unchanged at the different pH evaluated. In addition, observed molar enthalpy change values for each surfactant concentration are little affected by the pH variation (ΔH_{obs} values did not vary more than 1.0 kJ mol⁻¹). Similar analyses were obtained for DSS surfactant. These results are in accord with other studies that have shown that the pH variation does not affect the micellization process of surfactants^{8, 23}.

In the calorimetric titration curves of micellization, sign and magnitude of the ΔH_{obs} values for the overall process are governed by the superposition of two contributions, namely, enthalpy change of dilution of the micellar solution and enthalpy change of demicellization. In more detail, for the titration of surfactant in water, titrant solution contains surfactant in the micellar form and when the final concentration in calorimetric vessel is below the *cmc*, the added micelles are firstly dilute, and then, they break up to give singly dispersed monomers of surfactant. In beginning of process, monomers interact one each other and this reflect in ΔH_{obs} values for the first injections. When the surfactant concentration into calorimetric vessel is above the *cmc*, micelles in the titrant solution are only diluted, and ΔH_{obs} values reflect the interaction among them²². Since ΔH_{obs} values are little affected at all evaluated pH values, our results suggest that the pH of solution do not affect surfactant-surfactant interactions neither micelle-micelle interactions.

The profile of calorimetric curves of SDS dilution (figure 1a) does not allow to determinate the magnitude of enthalpies of micelle formation (ΔH_{mic}) for this surfactant. For DSS and DoTAB, these values are in the range of (1.7 ± 0.2) and (-2.6 ± 0.6) kJ mol⁻¹, respectively. As can be noted, the ΔH_{mic} values are exothermic for SDS and DoTAB and endothermic for DSS.

In order to understand the insensitivity of micellization process to pH, the Gibbs free energy of micellization (ΔG_{mic}^o) for all surfactants were estimated by equation 1²⁴.

$$\Delta G_{mic}^o = RT(2 - \alpha) \ln (cmc) \quad (1)$$

where R is the gas constant, T is the absolute temperature and α is the micellar dissociation degree.

Critic micelar concentrations and micellar dissociation degrees at different pH values, for all surfactants, were obtained by conductivity measurements. Figure 2 shows the conductivity (κ) of SDS system as a function of SDS concentration, at pH equal to 5.00. The slope of the κ versus SDS concentration curves in region I is different from that in the region II as a result of the micelles formation after cmc .

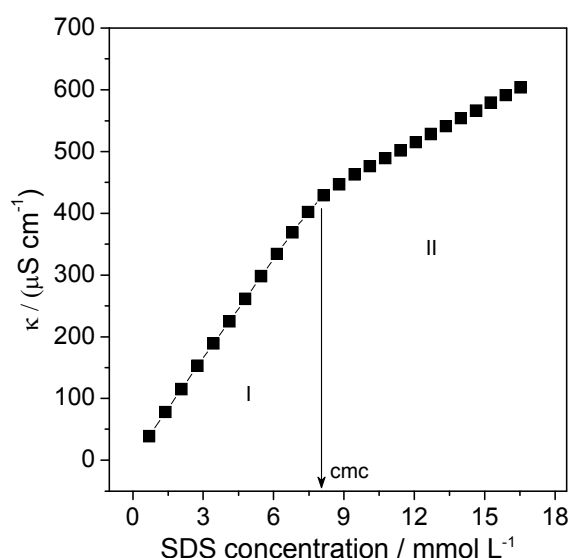


Figure 2. Conductivity of SDS as a function of SDS concentration at pH equal to 5.00 and 298.15 K.

Values of cmc , α and ΔG_{mic}^o of the different surfactants at several pH are listed in table 1. It can be noted that values of cmc and α remain constants in the range of studied pH.

Table 1. cmc , α and ΔG_{mic}^o values of surfactants SDS, DSS and DoTAB in different values of pH, obtained by conductivity.

pH	$cmc / \text{mmol L}^{-1}$			α			$\Delta G_{mic}^o / \text{kJ mol}^{-1}$		
	SDS	DSS	DoTAB	SDS	DSS	DoTAB	SDS	DSS	DoTAB
5.00	8.0	31.8	14.8	0.37	0.45	0.25	-19.5	-13.2	-18.3
7.00	8.1	31.8	14.9	0.37	0.45	0.26	-19.5	-13.2	-18.1
10.00	8.0	31.8	15.0	0.37	0.45	0.26	-19.5	-13.2	-18.1

As can be noted, ΔG_{mic}^o values are not affected by pH changes. In accord to Nagarajan and Ruckenstein²⁵, the micellization process of surfactants are accompanied by a Gibbs free energy change that is composed by a number of different contributions, namely i) Gibbs free energy change of transfer of the surfactant tail from bulk phase into the hydrophobic core of micelle (ΔG_{transf}^o); ii) the conformational Gibbs free energy change of the surfactant tails inside the aggregates due to the constrained location of the head groups on the aggregate surface (ΔG_{def}^o); iii) the Gibbs free energy change of formation of an interface separating the micelle core from the bulk solution (ΔG_{sur}^o) and iv) the interaction Gibbs free energy change between the headgroups of the surfactant at the aggregate surface (ΔG_{int}^o).

Among the different contributions to ΔG_{mic}^o value, ΔG_{def}^o is not affected by nature of solvent; although ΔG_{transf}^o and ΔG_{sur}^o contributions depend of solvent, the interaction between the surfactant tail and water molecules is not significantly affected by pH changes, so that these contributions remain almost unchanged at all evaluated pH values.

In addition, the pH variation does not affect the charges on headgroups of surfactants and all of them have a similar dissociation degree throughout the studied pH range. Thus, the contribution of interaction Gibbs free energy change between surfactant headgroups (ΔG_{int}^o) is not also affected by the pH change. Consequently, ΔG_{mic}^o values remain constants at all pH levels that were evaluated.

3.2. Surfactant-xylan interaction: effect of xylan concentration

Isothermal titration calorimetry (ITC) is a sensitive and reproductive technique that has successfully been used in several works for understanding of the interaction between charged surfactants and polyelectrolytes^{9, 10, 12, 26}. In this respect, the features of the apparent enthalpy change of interaction for the xylan-surfactant interaction (ΔH_{ap-int}) versus [surfactant] curves give qualitative informations about the progress of aggregation process with the increase in surfactant concentration. To determinate values of ΔH_{ap-int} , we subtracted the dilution curve in solvent from the titration curve of surfactant in biopolymer solution for each surfactant

concentration. As the amount of aggregates formed is unknown, so we cannot calculate the exact molar enthalpy change of this interaction, but only an apparent molar enthalpy change.

Moreover, ITC enables obtain four important parameters that characterize the surfactant-polyelectrolyte interaction, namely (i) the critical aggregation concentration, cac ; (ii) the saturation concentration, C_2 ; (iii) the integral enthalpy change for aggregate formation, $\Delta H_{agg}(int)$; (iv) the standard free energy of micelle adsorption on the macromolecule chain, $\Delta\Delta G_{agg}$ and (v) the extent of binding, N_s .

Figures 3a and 3b show the enthalpic titration curves obtained from addition of SDS and DSS, respectively, to solutions of xylan (at different concentrations) in water at pH 5.00, where the apparent molar enthalpy change of interaction for each injection of surfactant solution is plotted against total surfactant concentration.

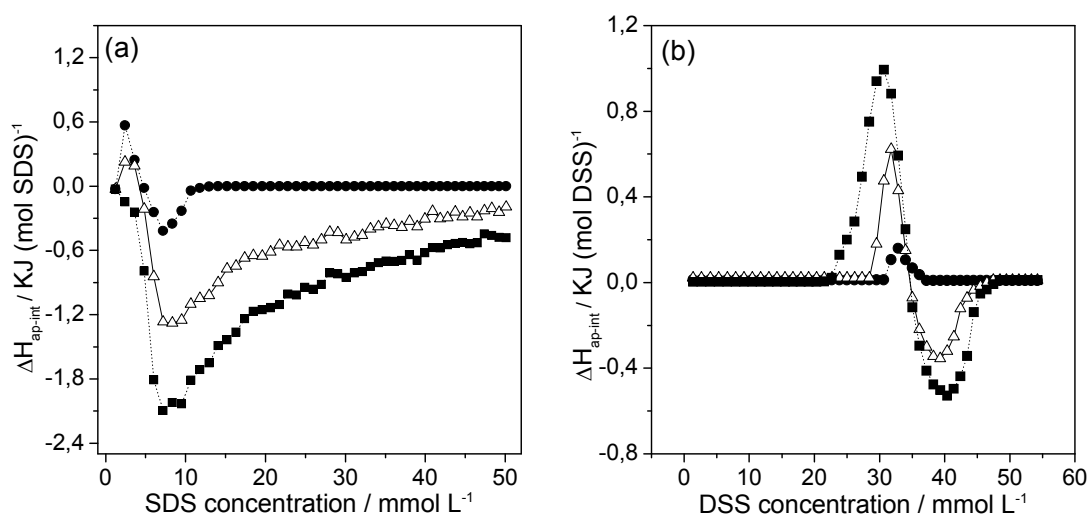


Figure 3. Apparent molar enthalpy change of interaction between xylan and (a) SDS or (b) DSS versus surfactant concentration in water pH 5.00 at different xylan concentration: (●) 0.10 %(m/v), (Δ) 0.50 %(m/v) and (■) 1.00 %(m/v), at 298.15 K.

Figure 3a shows that, for the SDS surfactant, the increase of xylan concentration promotes a decrease in endothermic peak (lowest surfactant concentration) that vanish for 1.00 %(m/v) of xylan and, at the same time, a growing in exothermic peak (highest surfactant concentration). In respect to

curves of DSS presented in figure 3b, one notes that for 0.10 %(m/v) of xylan only endothermic peak appears and both endothermic and exothermic peaks increase with the growing of biopolymer concentration. Similar result was obtained for DoTAB-xylan interaction, but in this case, only an exothermic peak was observed.

Enthalpic titration curves obtained in this work have very similar features to those verified in the interaction studies between SDS and poly (ethylene oxide) polymer (PEO)²². In this respect, the effect of xylan and PEO on the aggregation process of these surfactants should be similar.

The endothermic peak at smallest concentrations of xylan is resulted of the balance of water-water, water-surfactant, water-xylan and xylan-surfactant interactions. ΔH_{ap-int} values are positives because the energy absorbed in the dehydration of SDS and xylan are larger, in magnitude, than energy released in interaction between surfactant-xylan and water-water. On the other hand, the exothermic peak arises from a major contribution of biopolymer segments rehydration, as a result of the reorganization of surfactant monomers on the xylan chain.

The increase of xylan concentration favors the formation of xylan-surfactant complex for both surfactants DSS and SDS. Because of this, at highest xylan concentrations the amount of formed xylan-surfactant aggregate is greater and, consequently, the magnitude of energy released in the rehydration process is also larger leading to the increase in exothermic peak. Similar results were obtained at pH value equals to 10.00.

Thermodynamic parameters of the xylan-surfactant interaction can help to understand the effect of xylan concentration on the aggregation process. These parameters are listed in table 2.

Table 2. Thermodynamic parameters of the xylan-surfactant interaction at different conditions studied, for SDS and DSS.

pH	[Xylan]/ %(m/v)	<i>cac</i> / mmol L ⁻¹	<i>C</i> ₂ / mmol L ⁻¹	$\Delta H_{agg}(int)$	$\Delta\Delta G_{agg}$	$T\Delta S_{agg}$	<i>N</i> _s / (mmol g ⁻¹) of xylan
5	0.10	2.42	10.7	-4.39	-5.0	10.7	2.4
5	0.50	2.42	50.1	-3.33	-5.0	11.7	8.4
5	1.00	2.42	50.1	-3.39	-5.0	11.6	4.2
7	0.10	6.00	17.4	-4.04	-1.3	7.4	9.1
10	0.10	2.42	18.5	-4.22	-5.0	10.8	10
10	0.50	2.42	50.1	-3.91	-5.0	11.1	8.4
5	0.50	29.6	44.4	7.75	-0.46	12.4	2.2
5	1.00	23.8	45.5	8.83	-1.3	14.3	1.2
10	0.10	32.9	39.3	1.20	-0.44	5.5	2.4
10	0.50	29.6	44.4	2.16	-0.85	6.8	1.5

As can be noted, at all xylan concentrations, *cac* values are smaller than *cmc* values of the surfactants. *Cac* concentration is an important parameter associated to the free energy change of surfactant-macromolecule interactions. The free energy change for surfactant aggregation in the presence of polymer ($\Delta\Delta G_{agg}$) was estimated from equation 2. In this equation we made assumptions that the driving force for surfactant aggregation process onto biopolymer is similar to that for normal free surfactant micellization process.

$$\Delta\Delta G_{agg} = RT(2 - \alpha)\ln\left(\frac{cac}{cmc}\right) \quad (2)$$

Values of $\Delta\Delta G_{agg}$ (table 2) are negative for all systems studied, indicating that the aggregation process of surfactant become more favorable in presence of biopolymer. Interestingly, aggregation process of SDS was more favorable that aggregation process of DSS. As can be observed, in all conditions evaluated, the *cac* value of the DSS was very larger than *cac* of the SDS.

Values of cac obtained for DSS are very dependent of xylan concentration. They decrease with the increase of xylan concentration. In this respect, the effect of biopolymer concentration is similar to that promoted by addition of salts in micellar systems. Polyelectrolyte and its counterions contribute to the increase in ionic strength in the system leading to a stabilization of surfactant aggregates by screening electrostatic.

The absence of exothermic peak in 0.10 %(m/v) of xylan for DSS system (figure 3b) arise from the little amount of monomers that interacts with the macromolecule segments at this biopolymer concentration. Thus, the effects associated to the energy released in the biopolymer chain rehydration are negligible so that this energy cannot be detected by ITC technique.

The increase at xylan concentration promotes an increase at C_2 values. C_2 expresses the concentration in which the saturation of macromolecule surface occurs. It was estimate as the surfactant concentration where the curve in the biopolymer solution joins with the curve in solvent.

Integral enthalpy change for aggregate formation, $\Delta H_{agg}(int)$, was estimated by equation 3 proposed by Olofsson and Loh²².

$$\Delta H_{agg}(int) = \left[\frac{\sum q_{obs} - Yq_{demic+dil}}{Y \cdot n_{inj} - V_y \cdot cmc} \right] \quad (3)$$

$\Delta H_{agg}(int)$ is the enthalpy change for the formation of a mole of aggregates from surfactant monomers in a concentration range of cac to C_2 . It was calculated by assumption that C_2 has been achieved after Y injections of n_{inj} moles of surfactant giving a total volume V_y . At C_2 the monomer concentration in the bulk is equal to cmc . The total amount of added surfactant is Yn_{inj} , but from this total, $V_y(cmc)$ moles do not interact with the polymer. Naturally, the sum of enthalpy observed ($\sum q_{obs}$) should be discounted by the energy of demicellization and dilution ($Yq_{demic+dil}$).

It can be noted in table 2 that the aggregation process of SDS is enthalpically driven. On the other hand, aggregation process of DSS occurs with positive $\Delta H_{agg}(int)$ values and it is driven by the entropy increase. This result is observed because a small amount of DSS interacts with the

biopolymer and leads to a negligible enthalpic effect of the rehydration of the xylan chain.

3.3. Effect of pH on the surfactant-xylan interaction

Figures 4 and 5 show the ΔH_{ap-int} for titration of studied surfactants into 0.10 % (m/v) xylan solution plotted against the overall surfactant concentration, at different pH values.

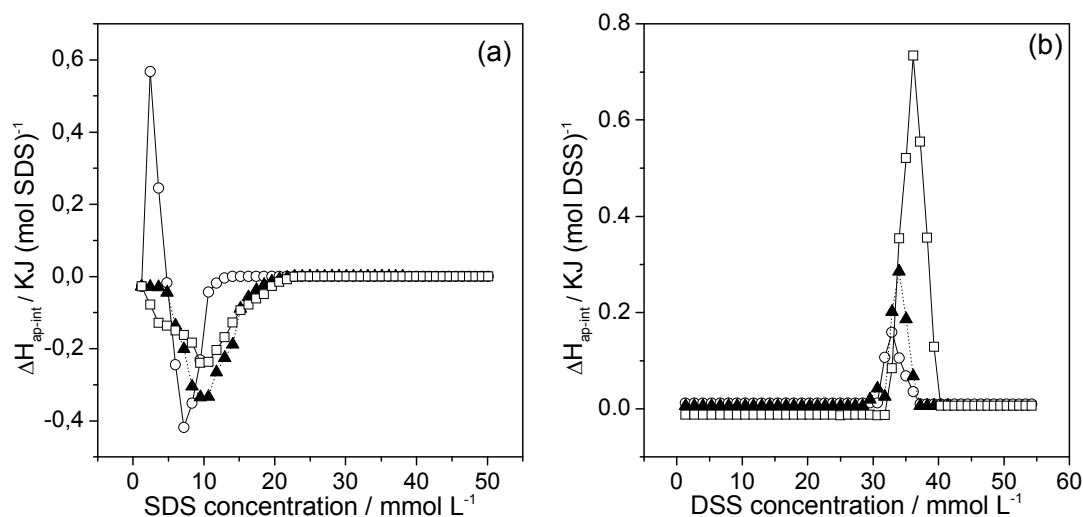


Figure 4. Apparent molar enthalpy change of interaction between 0.10 % (m/v) xylan and **(a)** SDS or **(b)** DSS in water with adjusted pH at (○) 5.00, (▲) 7.00 and (□) 10.00, at 298.15 K.

As observed in figure 4, there is an outstanding influence of pH on the interaction between xylan and SDS or DSS surfactant. For the titration of SDS surfactant (figure 4a), the increase in the pH values promotes a decrease in the endothermic peak that disappears at values of pH equals to 7.00 and 10.00. At the same time, exothermic peak diminishes at highest pH values. On the other hand, for the DSS system (figure 4b), the increase in the pH values leads to increase of the endothermic peak in the ΔH_{ap-int} versus [DSS] curve.

The increase in pH values leads to deprotonation of carboxylic and hydroxyl groups in xylan chain that promotes an increase in negative charge density on biopolymer. The increase in negative density of charge on the xylan chain with the increase in pH values implies in a greater energy of

xylan-surfactant repulsive interaction, that promotes an increase in endothermic peaks in DSS titration curves (figure 4b).

The decrease in exothermic peak in SDS titration curves (figure 4a) can be attributed to increase in repulsive interaction energy promoted by a higher amount of negatively charged groups on biopolymer that interact with surfactants headgroups minimizing rehydration effects. An opposite tendency is observed to endothermic peak in SDS-xylan interaction curves in relation to DSS-xylan interaction curves.

At pH 7.00, for SDS surfactant, the aggregation process was less favorable than the aggregation process at the other pH values. At this pH and at lowest SDS concentration, xylan charge is near to zero and consequently xylan-xylan interactions are more favorable than xylan-surfactant interactions.

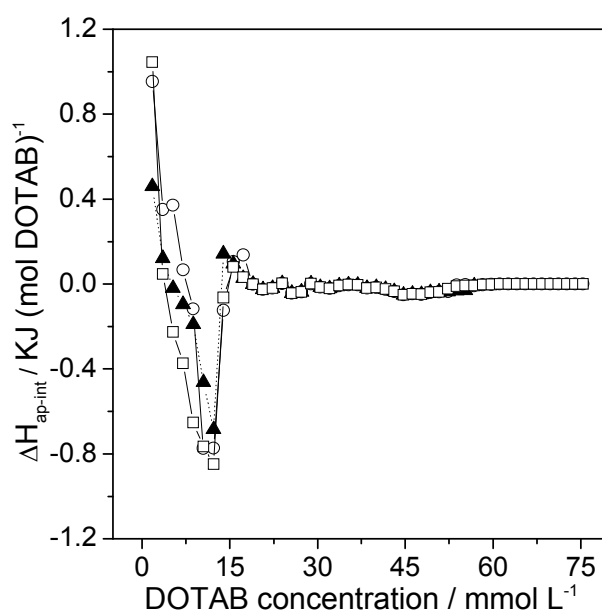


Figure 5. Apparent molar enthalpy change of interaction between 0.10 %(m/v) xylan DoTAB in water with adjusted pH at (○) 5.00, (▲) 7.00 and (□) 10.00, at 298.15 K.

Figure 5 shows that the pH values variation does not affect the ΔH_{ap-int} versus surfactant concentration curves that was obtained by titration of 20.00 %(m/v) DoTAB into 0.10 %(m/v) xylan solution. Curiously, the shape of the titration curves differs from that observed for SDS and DSS surfactants. Even

so, we can note that *cac* is smaller than *cmc*. Similar results were obtained in the xylan concentration of 0.50 %(m/v).

Table 3 resumes the values of the thermodynamic parameters of interaction between DoTAB and xylan in several evaluated conditions. Values of *cac* were not determined with high precision because, yet at first injection of DoTAB solution into calorimetric vessel, ΔH_{ap-int} is different from zero.

Table 3. Thermodynamic parameters of xylan-surfactants interaction at different conditions studied, for DoTAB.

pH	[Xylan] / %(m/v)	C_2 / mmol L ⁻¹	$\Delta H_{agg(int)}$ / kJ mol ⁻¹	N_s / (mmol g ⁻¹) of xylan
5	0.10	19.0	-1.75	5.1
5	0.50	19.0	-2.65	1.0
7	0.10	17.3	-1.36	3.4
10	0.10	17.3	0.65	5.0
10	0.50	19.0	-1.57	1.0

The results in figure 5 and in table 3 indicate that the balance of relatively weak binding forces (hydrophobic, dipole-dipole, ion-dipole and dispersion forces) has an important role on the xylan-DoTAB interaction. This result can be understood by the low charge density of the DoTAB headgroup.

4. Conclusion

ITC technique was successfully used in studied of interaction between xylan and different ionic surfactants. The results have shown that the interacting behaviors between SDS (or DSS) and biopolymer xylan are dependent on the pH of solution, but DoTAB-xylan interaction does not. The aggregation process has a contribution of electrostatic interactions that are verified by the effect of pH on the values of enthalpy change of interaction. This is a result of the different charge density of xylan at different pH values.

Surfactants micellization process was not affect by solvent protonation degree, indicating that the pH act modulating the electrostatic interaction between polyelectrolyte and surfactants.

For all evaluated cases, association process between surfactant and xylan was observed, even in the systems where electrostatic repulsion between biopolymer and surfactant take places. This showed that hydrophobic forces and other relatively weak binding forces contribute to the xylan-surfactant interaction.

5. References

- [1] Dan, A.; Ghosh, S. P.; Moulik, S. P. *J. Phys. Chem. B* 113, **2009**, 8505-8513.
- [2] Dubin, P. L.; Gruber, J. H.; Xia, J.; Zhang, H. J. *J. Colloid Interface Sci.* 148, **1993**, 35-41.
- [3] Niemiec, A.; Loh, W. *J. Phys. Chem. B* 112, **2008**, 727-733.
- [4] Barbosa, A. M.; Santos, I. J. B.; Ferreira, G. M. D.; da Silva, M. C. H.; Teixeira, A. V. N. C.; da Silva, L. H. M. *J. Phys. Chem. B* 114, **2010**, 11967-11974.
- [5] Antonietti, M.; Conrad, J.; Thunemann, A. *Macromolecules* 27, **1994**, 6007-6011.
- [6] Mantzaridis, C.; Mountrichas, G.; Pispas, S. *J. Phys. Chem. B* 113, **2009**, 7064-7070.
- [7] Bakshi, M. S.; Sachar, S. *Colloid Polym. Sci.* 283, **2005**, 671-676.
- [8] Yang, J.; Zhao, J.; Fang, Y. *Carbohydr. Res.* 343, **2008**, 719-725.
- [9] Mukherjee, S.; Dan, A.; Bhattacharya, S. C.; Panda, A. K.; Moulik, S. P. *Langmuir* 27, **2011**, 5222-5233.
- [10] Wang, H.; Wang, Y. *J. Phys. Chem. B* 114, **2010**, 10409-10416.
- [11] Hoffmann, I.; Heunemann, P.; Prevost, S.; Schweins, R.; Wagner, N. J.; Gradzielski, M. *Langmuir* 27, **2010**, 4386-4396.
- [12] Asker, D.; Weiss, J.; McClements, D. J. *Langmuir* 25, **2009**, 116-122.
- [13] von Ferber, V.; Löwen, H. *J. Chem. Phys.* 118, **2003**, 10774-10779.
- [14] Petersson, L.; Oksman, K. *Compos. Sci. Technol.* 66, **2006**, 2187-2196.
- [15] Ebringerová, A.; Heinze, T. *Macromol. Rapid Commun.* 21, **2000**, 542-556.
- [16] Li, X.; Shi, X.; Wang, M.; Du, Y. *Food Chem.* 126, **2011**, 520-525.
- [17] Schönberg, C.; Oksanen, T.; Suurnäkki, A.; Kettunen, H.; Buchert, J. *Holzforchung* 55, **2001**, 639-644.

- [18] Ebringerová, A.; Hromádková, Z. *Biotechnol. Genet. Eng.* 16, **1999**, 325-346.
- [19] Daus, S.; Heinze, T. *Macromol. Biosci.* 10, **2010**, 211-220.
- [20] Scheller, H. V.; Ulvskov, P. *Annu. Rev. Plant Biol.* 61, **2010**, 623-289.
- [21] Christensen, J. J.; Hansen, L. D. Izatt, R. M. *Handbook of proton Ionization Heats and Related Thermodynamic Quantities*; John Wiley and Sons: New York, 1976.
- [22] Olofsson, G.; Loh, W. *J. Braz. Chem. Soc.* 20, **2009**, 577-593.
- [23] Wangsakan, A.; Chinachoti, P.; McClements, D. J. *Food Hydrocolloid.* 20, **2006**, 461-467.
- [24] Lindman, B.; Thalberg, K. in: Goddard, D. E.; Ananthapadmanabhan, K. P., *Interaction of Surfactants with Polymers and Proteins*, CRC Press, Boca Raton, 1993.
- [25] Nagarajan, R.; Ruckenstein, E. *Langmuir* 7, **1991**, 2934-2969.
- [26] Winnik, M. A.; Bystryak, S. M.; Chassenieux, C. *Langmuir* 16, **2000**, 4495-4510.