

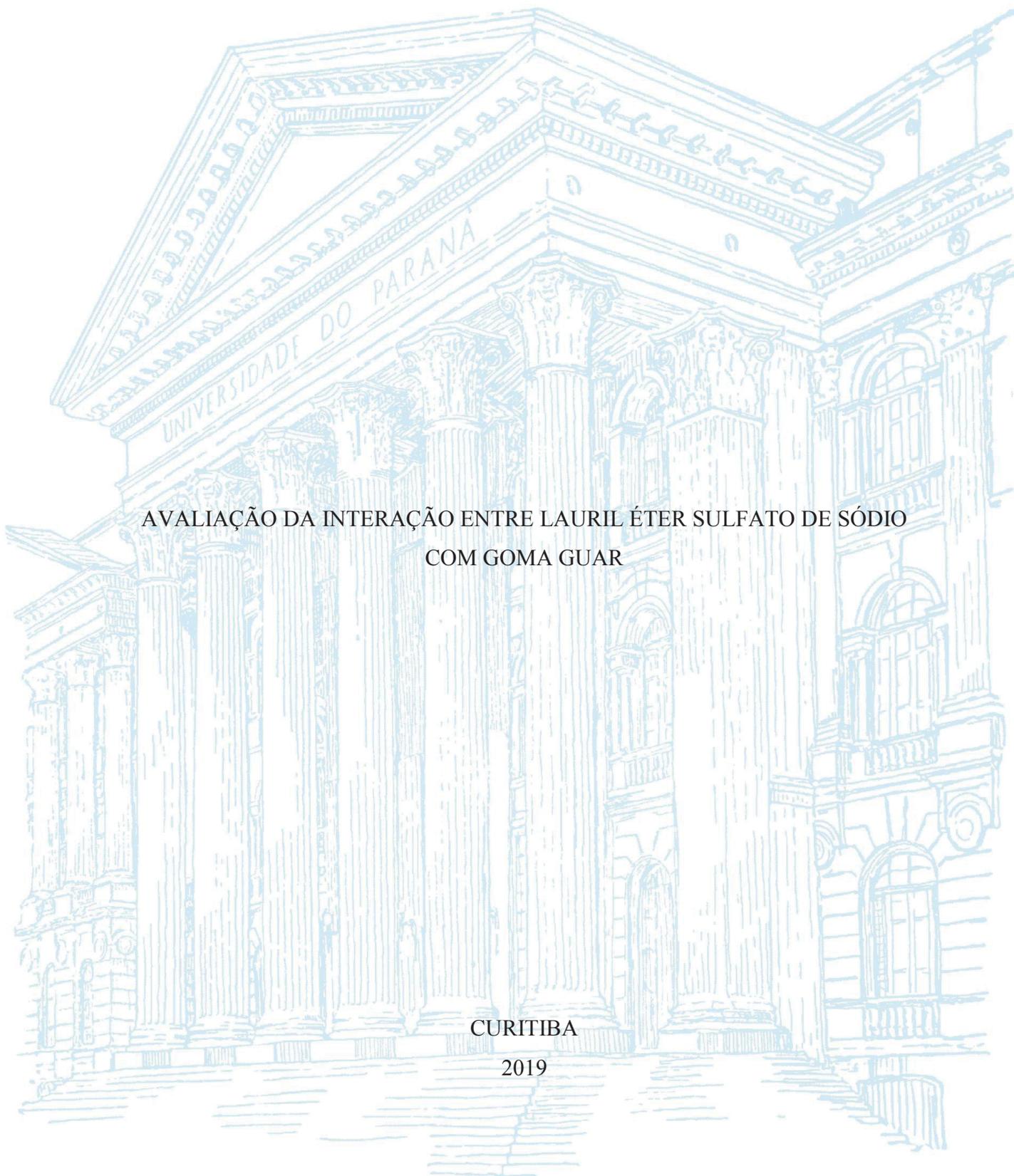
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

CARLOS HENRIQUE DE SEIXAS JUNIOR

AVALIAÇÃO DA INTERAÇÃO ENTRE LAURIL ÉTER SULFATO DE SÓDIO  
COM GOMA GUAR

CURITIBA

2019



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

CARLOS HENRIQUE DE SEIXAS JUNIOR

AVALIAÇÃO DA INTERAÇÃO ENTRE LAURIL ÉTER SULFATO DE SÓDIO  
COM GOMA GUAR

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Rilton Alves de Freitas

CURITIBA

2019

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR  
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

S462a

Seixas Junior, Carlos Henrique de  
Avaliação da interação entre lauril éter sulfato de sódio com goma guar  
[recurso eletrônico] / Carlos Henrique de Seixas Junior. – Curitiba, 2019.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas,  
Programa de Pós- Graduação em Química, 2019.

Orientador: Rilton Alves de Freitas. Coorientadora: Elizete Maria  
Lourenço.

1. Agentes ativos de superfícies. 2. Galactomanana. 3. Biopolímeros. I.  
Universidade Federal do Paraná. II. Tortelli, Odilon Luis. III. Lourenço, Elizete  
Maria. IV. Título.

CDD: 547

Bibliotecária: Vanusa Maciel CRB- 9/1928



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
 SETOR SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS  
 UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
 PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
 PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO QUÍMICA -  
 40001016026P2

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **CARLOS HENRIQUE DE SEIXAS JUNIOR** intitulada: **Avaliação da interação entre lauril eter sulfato de sódio com goma guar**, após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.  
 A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 29 de Março de 2019.

RILTON ALVES DE FREITAS

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)

ISMÁEL CASAGRANDE BELLETTINI  
 Avaliador Externo (UFSC)

SÔNIA FÁRIA ZAWADZKI  
 Avaliador Interno (UFPR)

IZABEL CRISTINA RIEGEL VIDOTTI M. YATA  
 Avaliador Interno (UFPR)

*Para aqueles que estiveram, acreditaram e  
me apoiaram em cada momento e desafio.*

## AGRADECIMENTOS

Ao orientador Dr. Rilton Alves de Freitas por me aceitar nesse grande e importante passo dado, por me ensinar muito não só sobre o conteúdo, mas sobre a humildade em seu caminho, e mesmo com dificuldades, acreditar em meu trabalho e contribuir não só em minha vida profissional, mas também em minha vida pessoal.

Aos membros da banca: Prof<sup>a</sup>. Dra. Izabel C. R. Vidotti, a Profa. Dra. Sonia Faria Zawadzki e ao Prof. Dr. Ismael C. Bellettini por aceitaram participar dessa banca de defesa de mestrado.

À Dr. Mariana Mazetto de Carvalho por ter me auxiliado em grande parte do trabalho;

À Doutoranda Joslaine Jacumazo por ter me auxiliado em partes do trabalho.

Ao Biopol, e colegas de laboratório, por darem dicas, por momentos de descontração, e mesmo com suas diferenças, mostrar uma aceitação e manter uma união.

Aos departamentos de Bioquímica e Farmácia da UFPR por proporcionar a efetuação de alguns experimentos, que no momento só poderiam ser feitos ali.

Aos meus professores da graduação da UNESPAR, por me incentivarem para dar esse grande passo em minha vida.

À minha companheira Fernanda Benoni e sua família por me apoiarem nessa etapa e me ajudarem com tudo que precisei até aqui.

À Universidade Federal do Paraná.

À CAPES.

*Só a curiosidade de muitos cientistas trouxe  
o que temos hoje de conhecimento, pois só a curiosidade  
traz a vontade de explorar o desconhecido.*

*Do autor.*

## RESUMO

A interação entre a galactomanana goma guar (GG) e a goma guar aniônica (GGA) com o surfactante aniônico lauril éter sulfato de sódio (LESS) em água ultrapura e solução de cloreto de sódio (NaCl) foi investigada no presente trabalho. Inicialmente foi constatado que o lauril sulfato de sódio (LSS) não interage com a GG, como já constatado em literatura e LESS interage com a GG e não interage com GGA por condutometria, devido à repulsão que ocorre entre os grupos aniônicos do surfactante e do polissacarídeo. Análises condutométricas e tensiométricas mostraram que GG e LESS interagem formando estruturas agregadas a uma concentração crítica de agregação que é menor quando comparada à concentração micelar crítica do surfactante puro. A análise do potencial zeta sugere que a interação GG e LESS não é por forças iônicas e que a carga iônica do surfactante está voltada para fora do agregado e que essas interações são estáveis já que seu valor de potencial zeta é bem abaixo de -30 mV (aproximadamente a -70 mV). Os dados de fluorimetria mostraram que a formação de agregados forma domínios hidrofóbicos em sua estrutura, estabilizando boa parte das caudas hidrofóbicas que antes estavam em contato com a água, formando micelas/hemimicelas. O tamanho das estruturas agregadas determinadas pelo espalhamento de luz dinâmico mostrou estruturas com uma faixa de tamanho de 12 - 20 nm, aproximadamente, e que esses agregados apresentam ligeiro crescimento conforme aumenta a concentração de LESS. Os parâmetros de entalpia e energia livre mostraram que o processo de agregação é endotérmico e ocorre espontaneamente e que a presença de íons  $\text{Na}^+$  favorecem a formação de agregados com valores mais negativos na variação da energia livre de Gibbs. A interação de LESS e GG foi atribuída à presença de grupos etoxi na estrutura do surfactante devido a ausência de interações tanto por forças iônicas quanto por interações hidrofóbicas, descartadas na ausência de interação entre LSS e GG. Portanto, a interação entre GG e LESS pode reduzir a quantidade total de surfactantes necessários para estabilizar as formulações.

Palavras chave: lauril éter sulfato de sódio, galactomanana, interações, agregados.

## ABSTRACT

The interaction between galactomannan guar gum (GG) and anionic guar gum (GGA) with anionic sodium lauryl ether sulfate (LESS) surfactant in ultrapure water and sodium chloride (NaCl) solution was investigated in the present work. It was initially found that sodium lauryl sulfate (LSS) does not interact with GG, as already found in the literature and LESS interact with GG and does not interact with GGA by conductometry due to the repulsion that occurs between the anionic groups of the surfactant and the polysaccharide. Conductometric and tensiometric analyzes showed that GG and LESS interact forming aggregated structures at a critical aggregation concentration, which is lower when compared to the critical micelle concentration of the pure surfactant. The analysis of the zeta potential suggests that the GG and LESS interaction is nonionic and that the ionic charge of the surfactant is turned out of the aggregate and that these interactions are reversible (unstable aggregates) since their zeta potential value is well below -30 mV. Fluorimetry data, using pyrene as a probe, shown that the formation of aggregates with hydrophobic domains in their structures,, trying to stabilize a large part of the hydrophobic tails that were previously in contact with the water, forming micelles/hemi-micelles. The size of the aggregate structures determined by dynamic light scattering showed structures with a size range of 12-20 nm in number and 130-190 nm in approximately intensity and that these aggregates show growth as the LESS concentration increases. The enthalpy and free energy parameters showed that the aggregation process is endothermic and occurs spontaneously and that the presence of Na<sup>+</sup> ions favors the formation of aggregates more spontaneously with smaller values of enthalpy and entropy. The interaction of LESS and GG was attributed to presence of ethoxyl groups in the surfactant structure. Therefore, the interaction between GG and SLES may reduce the total amount of surfactants required to stabilize the formulations.

Key words: sodium lauryl ether sulfate, galactomannan, interactions, aggregates.

## LISTA DE FIGURAS

Fig. 1: Representação ilustrativa de uma micela de LESS onde as bolinhas maiores são representações das cabeças aniônicas, as bolinhas menores são representações dos grupos éteres e os filamentos são representações das regiões que contem  $\text{CH}_2 - \text{CH}_2$  entre os éteres e  $(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$  na região hidrofóbica. Fonte: do autor

Fig. 2: Representação esquemática do comportamento do surfactante aniônico em solução aquosa com polissacarídeo para as análises de condutometria, tensiometria e potencial zeta onde são observadas as regiões de concentração micelar crítica (CMC). Fonte: do autor.

Fig. 3: Representação esquemática do efeito da temperatura na CMC de surfactantes aniônicos em solução aquosa. Fonte: adaptado de Myers (2006).

Fig. 4: Representação esquemática estrutural das moléculas Lauril Sulfato de Sódio ou LSS (A) e Lauril Éter Sulfato de Sódio ou LESS (B) onde  $n$  é o grau de etoxilação da molécula. Fonte: do autor.

Fig. 5: Representação esquemática do mecanismo de formação da estrutura cíclica dos monossacarídeos glucopiranosose (A) e frutofuranose (B). Fonte: Adaptado de Collins e Ferrier (1995).

Fig. 6: Estrutura parcial da galactomanana e suas respectivas unidades monossacarídicas sendo Man para Manose e Gal para Galactose, em que  $n$  representa as unidades O – 6 substituídas em Man por Gal e  $m$  as unidades de Man não substituídas. Fonte de: Adaptado de Sierakowski e colaboradores (2000).

Fig. 7: Aspecto morfológico das plantas que apresentam em suas sementes as diferentes gomas da galactomanana. Fonte: adaptado de ANDRADE e colaboradores, 1999.

Fig. 8: Representação esquemática da oxidação do radical TEMPO em íon nitrozônio pelos agentes oxidantes secundários ( $\text{ClO}^-$  e  $\text{BrO}^-$ ). Fonte: adaptado de Sakakibara e colaboradores (2016).

Fig. 9: Representação esquemática da oxidação seletiva de hidroxilas primarias por TEMPO.

Fig. 10: Representação esquemática do comportamento do surfactante aniônico em solução aquosa com polissacarídeo para as análises de condutometria, tensiometria e potencial zeta onde são observadas as regiões de concentração de agregação crítica (CAC) e ponto de saturação do polissacarídeo (PSP). Fonte: do autor.

Fig. 11: Representação esquemática da purificação da goma guar (Sigma). Fonte: do autor.

Fig. 12: Representação do procedimento de oxidação seletiva e purificação da GG em GGA. Fonte: do autor.

Fig. 13: Representação esquemática do comportamento da condutividade para a titulação de surfactante iônico em água ultrapura e solução aquosa com polissacarídeo quando ocorre interação. Fonte: do autor.

Fig. 14: Representação da oxidação de GG pela variação da concentração de grupos -COOH do polímero com a adição de NaOH 0,05 mol/L em função do tempo de reação.

Fig. 15. Perfil de elucidção por cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) da goma guar e goma guar aniônica no qual índice de Refrativo é A e espalhamento de luz estático a  $90^\circ$  é B.

Fig. 16: Espectro de infravermelho para amostras de LESS nas regiões de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$ .

Fig. 17: Espectro de Infravermelho para amostras de GG e para GGA nas regiões de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$ .

Fig. 18: Análise de RMN de HSQC a 70°C usando solvente  $\text{D}_2\text{O}/\text{CD}_3\text{OH}$  (50/50) para GG.

Fig. 19: Representação de deslocamentos químicos em ppm de  $^1\text{H}$  (A) e  $^{13}\text{C}$  (B) na molécula de GG.

Fig. 20: Análise de RMN de  $^{13}\text{C}$  para GG (A) e GGA(B) usando como solvente  $\text{D}_2\text{O}/\text{CD}_3\text{OH}$  (50/50) para GG e GGA onde 1 e 2 são os deslocamentos químicos para Man6 e Gal6 respectivamente e 3 para a carboxila.

Fig. 21: Análise de RMN de  $^1\text{H}$  para LESS a 25°C usando solvente  $\text{D}_2\text{O}$  para LESS.

Fig. 22: Titulação condutométrica de LESS em água ultrapura, solução de GG na concentração inicial de 0,5  $\text{g.L}^{-1}$  e 1,0  $\text{g.L}^{-1}$  na temperatura de 25°C.

Fig. 23: Condutividade normalizada em função da concentração de LESS em água ultrapura (símbolo fecho preto ■) e solução aquosa com concentração inicial de GG à 0,5  $\text{g.L}^{-1}$  (símbolo fechado azul ■) na temperatura de 25°C.

Fig. 24: Condutividade em função da concentração de LESS em solução aquosa de GGA com concentração inicial de 0,5  $\text{g.L}^{-1}$  sem (A) e com  $\text{NaCl}$  0,5  $\text{mmol.L}^{-1}$  (B) na temperatura de 25°C.

Fig. 25: Medidas condutométricas para titulação de LESS em água ultra pura em diferentes temperaturas: 20 (A), 25 (B), 30 (C), 35 (D) e 40°C (E).

Fig. 26: Medidas condutométricas para titulação de LESS em solução aquosa de  $\text{NaCl}$  0,5  $\text{mmol.L}^{-1}$  em diferentes temperaturas: 20 (A), 25 (B), 30 (C), 35 (D) e 40°C (E).

Fig. 27: Medidas condutométricas para titulação de LESS em solução aquosa de GG 0,5 g.L<sup>-1</sup> em diferentes temperaturas: 20 (A), 25 (B), 30 (C), 35 (D) e 40°C (E).

Fig. 28: Medidas condutométricas para titulação de LESS em solução aquosa de GG 0,5 g.L<sup>-1</sup> mais NaCl 0,5 mmol.L<sup>-1</sup> em diferentes temperaturas: 20 (A), 25 (B), 30 (C), 35 (D) e 40°C (E).

Fig. 29: Variação da Tensão superficial em função de Ln da concentração de LESS para soluções aquosa sem NaCl (A) e com NaCl (B) na temperatura de 20°C.

Fig. 30: Variação da Tensão superficial em função de Ln da concentração de LESS para soluções aquosa com GG sem NaCl (A) e com NaCl (B) na temperatura de 20°C.

Fig. 31: Espectros de fluorescência da emissão de pireno em função do comprimento de onda de emissão destacando as bandas vibronicas I para regiões polares e III e regiões apolares para LESS em água ultra pura (A) e solução aquosa de GG 0,5 g.L<sup>-1</sup> (B).

Fig. 32: Gráfico de relação I/III em função da concentração de LESS para água Ultrapura (■) e Solução GG 0,5 g.L<sup>-1</sup>(●) na fluorimetria onde foram adicionados 2 μmol de pireno na temperatura de 20°C (A) e a representação esquemática da agregação de LESS em GG pela agregação interna (B).

## **LISTA DE TABELAS**

TABELA 1 – Análise condutométrica de LESS em água ultrapura, solução NaCl e solução de GG.

TABELA 2 – Parâmetros obtidos por tensiometria das soluções LESS em água ultrapura, solução NaCl e solução GG

Tabela 3 - Valores de Potencial zeta nas regiões de CMC, CAC e PSP

TABELA 4 - Tamanho das micelas e agregados de Lauril éter sulfato de sódio (LESS), e LESS mais Goma Guar (GG)

TABELA 5 - Parâmetros Termodinâmicos de Micelização e Agregação em soluções aquosas

## LISTA DE SIGLAS

BCTA - brometo de cetiltrimetilamônio

BDTA – brometo de dodecil trimetil amônio

BHTA - brometo de hexadeciltrimetilamônio

BTTA - brometo de tetradeciltrimetilamônio

CAC – Concentração de agregação crítica

CMC – Concentração micelar crítica

CS - colato de sódio

DLS – Espalhamento de luz dinâmico

EO – óxido de etileno

FTIR - Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier A

Gal – Galactose

GG – Goma Guar

GGA – Goma Guar aniônica

GPC - cromatografia de permeação em gel

LESS – Lauril éter sulfato de sódio

LSS – Lauril sulfato de sódio

Man – Manose

MEKC - cromatografia eletrocinética micelar

NaCMC - carboximetilcelulose sódica

PEO - poli (óxido de etileno)

PFOSL – perfluoro octanossulfonato de lítio

PSP – Ponto de saturação do polissacarídeo

PVP – poli(vinilpirrolidona)

RMN – Ressonância magnética nuclear

SCLG - escleroglucano

SEC - cromatografia por exclusão de tamanho

TEMPO – N-óxido-2,2,6,6-tetrametilpiperidina

TX-100 – éter de p-terc-octilfenoxipolióxietileno (9.5)

$M_w$  - Massa molar média ponderal

$M_n$  - Massa molar média numérica

$D$  – Polidispersão

## SUMARIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	19
<b>1.1. Surfactantes</b> .....	19
<b>1.2. Biopolimeros</b> .....	25
1.2.1. Polissacarídeos .....	26
<b>1.2.1.1. Galactomananas</b> .....	28
<b>1.3. Interações entre polissacarídeos e surfactantes</b> .....	33
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	37
<b>2.1. Objetivos Gerais</b> .....	37
<b>2.2. Objetivos Específicos</b> .....	37
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	38
<b>3.1. Materiais</b> .....	38
<b>3.2. Métodos</b> .....	38
3.2.1. Purificação da GG .....	38
3.2.2. Oxidação Seletiva da GG em GGA .....	39
3.2.3. Determinação das massas molares de GG e GGA.....	40
<b>3.3. Caracterização das amostras</b> .....	41
3.3.1. Espectroscopia na região do infravermelho .....	41
3.3.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	41
<b>3.4. Avaliação da interação entre polissacarídeo e surfactante por titulação condutométrica</b> .....	42
3.4.1. Interação entre surfactantes (LSS e LESS) com polissacarídeos (GG e GGA)...	42
3.4.2. Titulação condutométrica em diferentes temperaturas .....	43
3.4.3. Titulação condutométrica em diferentes concentrações de GG.....	44
<b>3.5. Avaliação da interação entre surfactante e polissacarídeo por tensiometria</b> .....	44
<b>3.6. Potencial Zeta (<math>\zeta</math>)</b> .....	44
<b>3.7. Espectroscopia de Fluorescência</b> .....	45
<b>3.8. Espalhamento de luz dinâmico (DLS)</b> .....	45
<b>3.9. Parâmetros termodinâmicos de formação de micelas e agregados</b> .....	45
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	48
<b>4.1. Purificação e oxidação seletiva da GG</b> .....	48
<b>4.2. Determinação das massas molares de GG e GGA</b> .....	50

<b>4.3. Caracterização das amostras.....</b>	<b>51</b>
4.3.1. Espectroscopia na região do infravermelho .....	51
4.3.2. Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	53
<b>4.4. Avaliação da interação entre surfactante e polissacarídeo por condutometria .....</b>	<b>57</b>
4.4.1. Titulação condutométrica de LSS em solução aquosa de GG .....	58
4.4.2. Titulação condutométrica de LESS em solução aquosa de GG.....	59
4.4.3. Titulação condutométrica de LESS em solução aquosa de GGA.....	59
4.4.4. Efeito da temperatura na titulação condutométrica de LESS .....	60
4.4.5. Determinação do efeito da galactomanana sobre a formação de agregados e micelas de LESS por condutometria .....	66
<b>4.5. Avaliação da interação entre surfactante e polissacarídeo por tensiometria.....</b>	<b>66</b>
<b>4.6. Espectroscopia de Fluorescência.....</b>	<b>69</b>
<b>4.7. Potencial Zeta (<math>\zeta</math>) .....</b>	<b>72</b>
<b>4.8. Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS).....</b>	<b>73</b>
<b>4.9. Parâmetros termodinâmicos de micelização e agregação.....</b>	<b>75</b>
<b>5. CONCLUSÃO .....</b>	<b>78</b>
<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>80</b>

## 1. INTRODUÇÃO

As interações entre surfactantes e polissacarídeos vem sendo amplamente estudadas e publicadas em artigos e patentes, visando principalmente a aplicação industrial, tentando diminuir principalmente os custos de produção, já que os surfactantes são amplamente aplicados, e em grandes concentrações, em formulações (Tzocheva e colaboradores, 2014, Mukherjee e colaboradores, 2010, Aoudia e colaboradores, 2010 e Zhang e colaboradores, 2005), e por consequência o descarte dessas substâncias ao meio ambiente acarreta em problemas ambientais, como a poluições em rios, lagos e outros afluentes.

As principais interações entre polissacarídeos e surfactantes podem se apresentar por diferentes maneiras, principalmente por forças iônicas (cargas opostas), por interações hidrofóbicas (forças de van der Waals) e também por ligações de hidrogênio. O presente trabalho é focado nas possíveis interações de hidrogênio entre surfactantes e polissacarídeos, já que as interações anteriores já vêm sendo amplamente estudadas e publicadas (Wu e colaboradores, 2011, Dédinaite e Ernstsson, 2003 e Chandar e colaboradores, 1988). O principal foco deste trabalho é o estudo da interação entre o surfactante lauril éter sulfato de sódio (LESS), que possui em sua estrutura grupos etoxi e vem sendo amplamente usado na indústria devido a sua baixa concentração em formulações e o polissacarídeo goma guar (GG), uma galactomanana altamente hidrofílica, que já é amplamente empregada na indústria farmacêutica devido a seu baixo custo, e assim verificar se ocorrem interações entre essas moléculas, já que em particular, o surfactante lauril sulfato de sódio (LSS), uma estrutura química análoga, mas sem as etoxilas, não interage com a GG (Mukherjee e colaboradores, 2010).

### 1.1. Surfactantes

Surfactantes são moléculas anfífilicas que, esquematicamente podem ser representados por uma cabeça polar (hidrofílica) e uma cauda apolar (hidrofóbica). Essas espécies tem a capacidade de se concentrar nas interfaces líquido-líquido ou líquido-vapor e por isso recebem o nome de “agentes ativos de superfície”, surfactantes ou tensoativos (Myers, 2006).

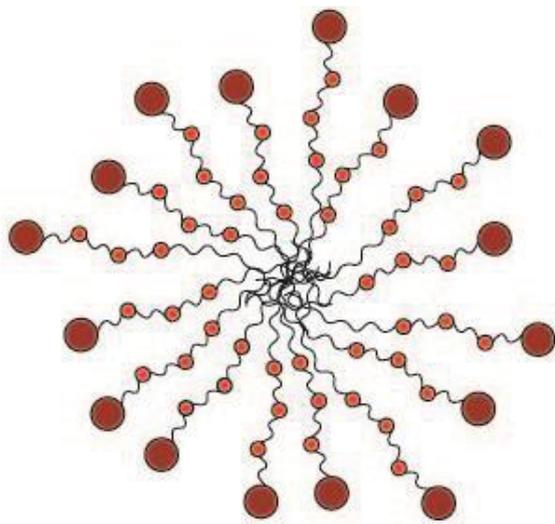


Fig. 1: Representação ilustrativa de uma micela de LESS onde as bolinhas maiores são representações das cabeças aniônicas, as bolinhas menores são representações dos grupos éteres e os filamentos são representações das regiões que contem  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$  entre os éteres e  $(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$  na região hidrofóbica.

Fonte: do autor

Os surfactantes podem apresentar em sua cabeça polar cargas negativas, como ocorre para o LSS e LESS, ou seja, os surfactantes aniônicos, e os que apresentam cabeças com cargas positivas, denominadas de catiônicos. Há também os surfactantes que não apresentam cargas, como por exemplo os surfactantes que apresentam cabeças polares não iônicas. Também há surfactantes que apresentam dois grupos carregados de cargas opostas na mesma molécula e essas estruturas são denominadas de anfotéricos (“zwitteriônicos”). Quando os surfactantes saturam a superfície líquido-vapor e a interface líquido-líquido eles tendem a migrar para a solução e as suas caudas hidrofóbicas concentram-se em estruturas associadas de surfactantes, deixando as cabeças hidrofílicas expostas em meio aquoso, formando um coloide denominado de micela (**Figura 1**) (Cosgrove, 2010).

A formação das micelas aumenta a entropia do sistema, devido à diminuição dos efeitos associados à solvatação das caudas hidrofóbicas, aumentando a entropia translacional do solvente, encontrando um equilíbrio entre surfactante e solvente (o que será discutido mais adiante), bem como associado à mobilidade das caudas hidrofóbicas no interior das micelas (Cosgrove, 2010).

A formação de micelas pode ser medida, por exemplo, por análise condutométrica (para surfactantes iônicos) e análise tensiométrica para todos os surfactantes, e assim determinar a concentração mínima para a formação dessas micelas, que é denominada de concentração micelar crítica ou CMC (Cosgrove, 2010, Myers, 2006 e Chakraborty, 2006). No experimento de condutometria, a formação de micelas é apresentada em uma imagem de condutividade em função da concentração, na qual o ponto da inflexão (**Figura 2**) representa a transição entre o surfactante em sua forma molecular na solução e/ou adsorvido na interface, até a saturação da mesma e, conseqüentemente, agregação em estruturas micelares.

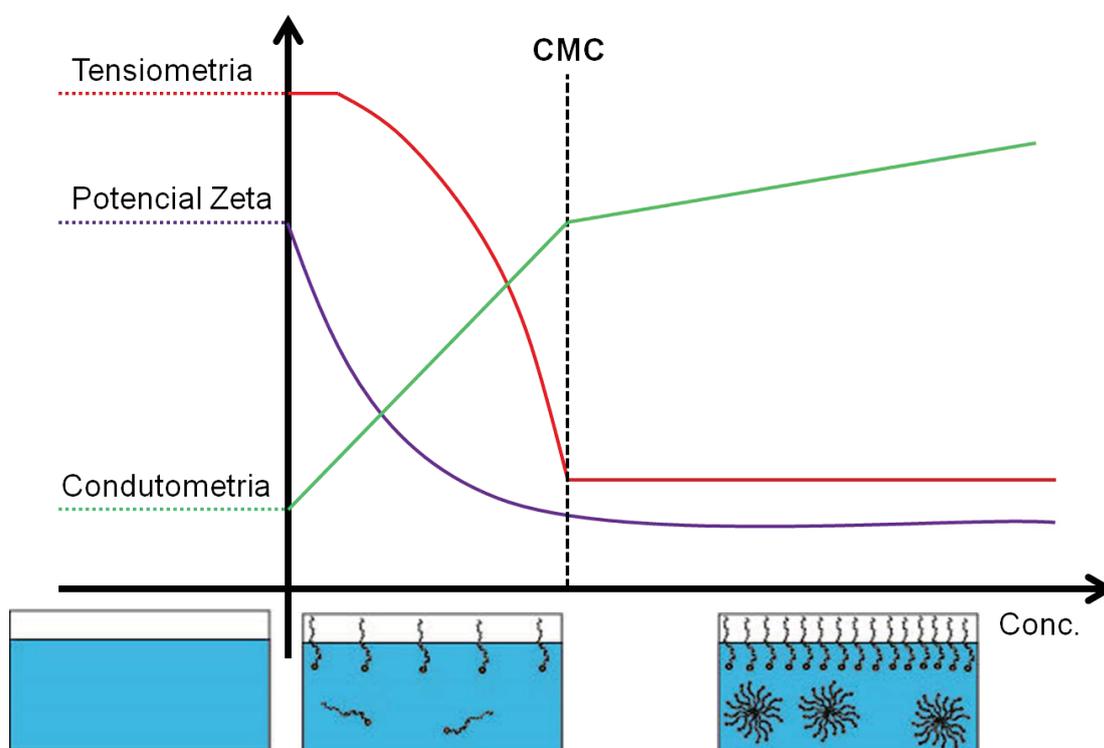


Fig. 2: Representação esquemática do comportamento do surfactante aniônico em solução aquosa para as análises de condutometria, tensiometria e potencial zeta onde é observada a região de concentração micelar crítica (CMC).

Fonte: do autor.

A CMC pode ser influenciada por diversos fatores, e entre eles os principais são:

- Natureza da cabeça do surfactante*: Quando é mencionada a carga da cabeça do surfactante, com a natureza sendo iônica ou não iônica pode influenciar significativamente na CMC, na qual a faixa da CMC encontra-se, para fins ilustrativos, em uma faixa de  $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  para os surfactantes iônicos e de  $1.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  para

surfactantes não iônicos. A redução da CMC é explicada por uma menor repulsão entre as cabeças dos surfactantes não iônicos, o qual não ocorre na formação de micelas em surfactantes iônicos (Myers, 2006, Chakraborty, 2006 e Cosgrove, 2010).

b) *Tamanho da cauda do surfactante*: Quando trata-se do tamanho da cauda hidrofóbica do surfactante, observa-se que, conforme aumenta o tamanho dessa cauda, há uma diminuição logarítmica da CMC (Cosgrove, 2010, Myers, 2006 e Chakraborty, 2006).

c) *Concentração de contra íons na solução*: O aumento da concentração de contra íons na solução também acarreta em uma diminuição da CMC, no qual esses contra íons tendem a se adsorver nas cabeças iônicas dos surfactantes, diminuindo assim a repulsão entre as cabeças iônicas nas micelas (Myers, 2006, Chakraborty, 2006 e Cosgrove, 2010).

d) *Temperatura e pressão na solução*: A temperatura influencia diretamente, não só na CMC, mas na solubilidade do surfactante no solvente. Em água ultrapura os surfactantes iônicos apresentam-se solúveis até uma temperatura mínima, que é determinada temperatura de Kraft e, abaixo dessa temperatura, o surfactante é praticamente insolúvel em água. Após essa temperatura, a CMC começa a diminuir, até uma determinada temperatura, que seria a temperatura para o menor valor de CMC, e a seguir a CMC começa a aumentar. Isso ocorre devido a presença de dois fenômenos em constante competição, o primeiro é o efeito da desidratação da cabeça do surfactante, que acarreta na diminuição da CMC e que é predominante até o menor valor de CMC, e o segundo fator é o efeito de hidratação da cauda do surfactante, que conforme aumenta a temperatura, essa cauda vai se tornando mais solúvel, até um momento que o surfactante se torna praticamente solúvel no solvente aquoso (**Figura 3**) (Cosgrove, 2010, Myers, 2006 e Chakraborty, 2006).

Variando alguns desses fatores, a indústria procura diminuir o uso de surfactantes sintéticos em solução, além de tentar diminuir os custos de produção, e também diminuir a contaminação do meio ambiente. Sabe-se que, devido à incapacidade de se remover completamente os surfactantes dos efluentes há uma contaminação dos leitos de rios (Zoller, 1993) e assim, podem ocorrer efeitos tóxicos na flora e fauna locais associados à contaminação de mananciais com tais surfactantes (Lechuga e colaboradores, 2016 e Leal e colaboradores, 1991).

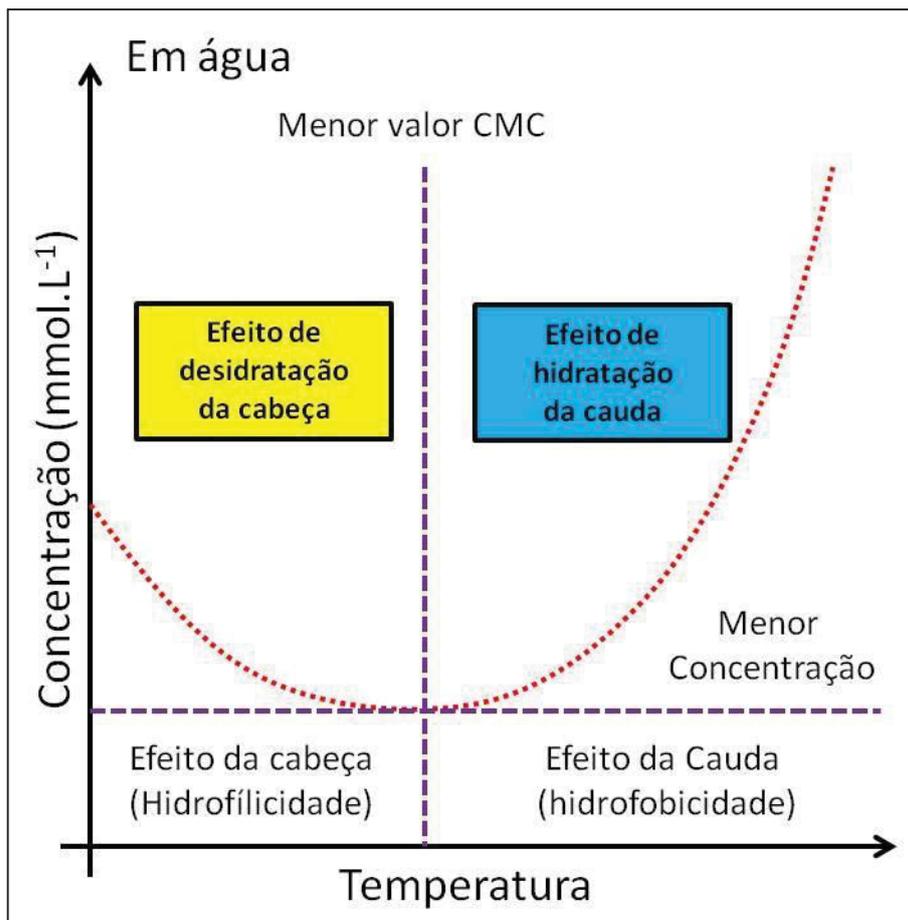


Fig. 3: Representação esquemática do efeito da temperatura na CMC de surfactantes aniônicos em solução aquosa. Fonte: adaptado de Myers (2006).

Os surfactantes também foram reportados em literatura como agentes com potencial para corrigir problemas ambientais, e um desses casos seria a correção da contaminação de lençóis freáticos com hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. Auodia e colaboradores (2010) relatam que existem grandes problemas ambientais em relação aos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos devido à sua baixa solubilidade em água, e, para efetuar uma remediação, seria necessário torná-los mais solúveis. Há vários estudos publicados associados ao aumento da solubilidade de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. A grande maioria dos estudos utilizam surfactantes não iônicos, e, outra pequena parcela, surfactantes iônicos. Acima da CMC os surfactantes formam estruturas que armazenam, em sua região hidrofóbica, esses hidrocarbonetos, tornando-os mais solúveis. Assim, Auodia e colaboradores (2010) utilizaram surfactantes aniônicos devido à sua resistência à adsorção no solo, o que pode ocorrer com surfactantes não iônicos, associado à repulsão das cabeças aniônicas dos surfactantes

com a superfície do solo carregada negativamente. O surfactante em foco foi o LESS para a remediação dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos naftaleno e pireno.

Muitos estudos também foram efetuados visando diminuir o valor da CMC, utilizando diferentes tipos de solventes e sais, e avaliando o efeito da temperatura (Cao e colaboradores, 2015, Ali e colaboradores, 2013 e Bales e colaboradores, 2001). A diminuição da CMC em solução com maior concentração de contra íons (cátions ou ânions) é favorecida pela diminuição da repulsão entre as cabeças polares, estabilizando suas cargas devido à presença de contra íons na água.

Entre os surfactantes mais conhecidos, encontramos o LSS (**Figura 4A**) (Thongngam & McClements, 2005) e o LESS (**Figura 4B**) no qual são os surfactantes aniônicos mais aplicados industrialmente, principalmente na formulação de shampoos, detergentes, pastas de dente, entre outros produtos de higiene. O LESS é muito semelhante ao LSS e a única diferença é a presença de grupos etóxi em sua constituição, sendo de 1 a 3 grupos etoxi presentes na estrutura desses surfactantes oferecidos comercialmente (Yue e colaboradores, 2016). O uso industrial do LESS apresenta vantagens em relação ao LSS, uma vez que a sua CMC é menor, reduzindo os custos de produção de formulações farmacêuticas/cosméticas e levando a um produto final com menores propriedades irritantes em contato com a pele e olhos (Aoudia e colaboradores, 2010).

Ali e colaboradores (2013) estudaram o LSS em soluções aquosas de L-serina e L-tionina, e as propriedades termodinâmicas foram determinadas por espectroscopia de fluorescência e técnicas de espalhamento de luz dinâmico, quantificando os valores de energia livre de Gibbs, entalpia e entropia do processo de micelização. Os autores determinaram os parâmetros termodinâmicos utilizando a CMC e grau de dissociação dos surfactantes na micela por medias de condutividade, fluorescência com sonda de pireno e ensaios tensiométricos realizados em diferentes temperaturas.

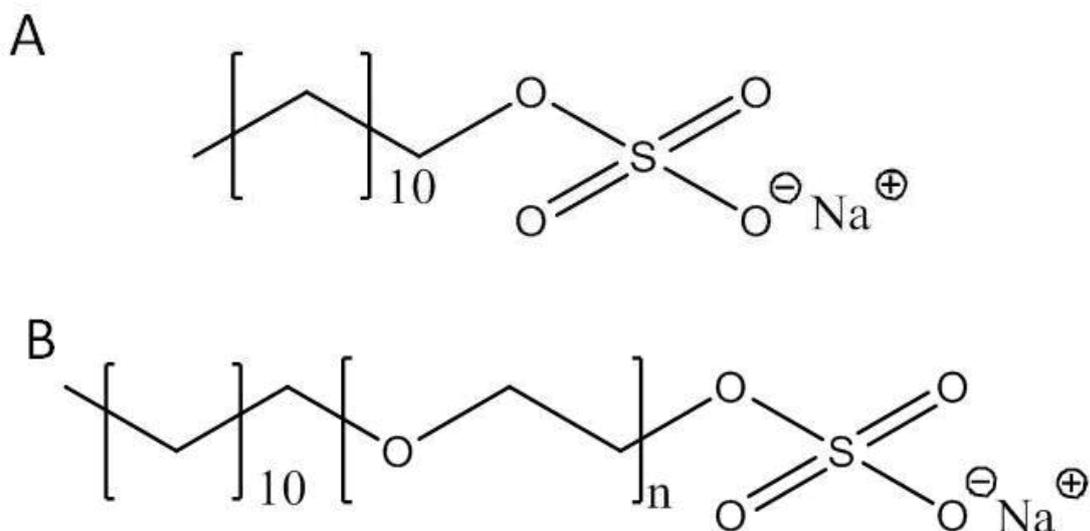


Fig. 4: Representação esquemática estrutural das moléculas Lauril Sulfato de Sódio ou LSS (A) e Lauril Éter Sulfato de Sódio ou LESS (B) onde n é o grau de etoxilação da molécula.

Fonte: do autor.

Friedrich e colaboradores (2013) estudaram o crescimento de micelas com LESS contendo dois grupos etoxi. Os autores determinaram que as micelas crescem não só com o aumento da concentração de LESS, mas também com o aumento da concentração de sal presente no meio, por exemplo NaCl. Entretanto, segundo os autores, as micelas de LESS crescem menos que as de LSS na presença de sal no meio.

Assim a utilização de LESS no presente trabalho ajuda a entender mais como se comportam as suas interações, já que podem ser encontradas poucas referências sobre seu comportamento, tanto em diferentes tipos de soluções (tanto em solução com sal e solução com polissacarídeo) quanto em diferentes temperaturas, já que seu análogo, LSS já é amplamente estudado e com diversas publicações, não possui grupos etoxi, que podem diferenciar nas propriedades da solução.

## 1.2. Biopolímeros

Biopolímeros são obtidos fundamentalmente de fontes naturais (IUPAC, 1992) e tem recebido grande atenção no campo alimentício e farmacêutico (Liu e colaboradores, 2008, Shahidi e colaboradores, 1999). Esses biopolímeros podem ser encontrados em

varias fontes como, por exemplo, as proteínas que podem ser encontradas amplamente nos diferentes ecossistemas (Qian e colaboradores, 2001), e de outras estruturas, como por exemplo, os carboidratos, que podem ser encontrados em algas, como exemplos as carragenanas e agaranas, de plantas como as galactomananas e celulose, em micro-organismos como exemplos as dextrana e a xantana e até em animais, como é o caso do biopolímero quitosana e condroitina (Prabaharan, 2011).

### 1.2.1. Polissacarídeos

Os polissacarídeos são extremamente comuns na natureza. São macromoléculas naturais encontradas em todos os organismos vivos, constituindo um grupo de compostos mais abundantes e importantes da biosfera como, por exemplo, a celulose e o amido, nas plantas, e o glicogênio nos animais. Os polissacarídeos são constituídos por dezenas a milhares de unidades monossacarídicas, unidas por ligações de éteres, sendo diferenciados entre si por unidades com cinco átomos de carbono (furanose) ou seis (piranose), no grau de ramificação, nos tipos de ligações e no comprimento de suas cadeias, apresentando várias composições e funções (Lehninger, 2006).

A policondensação das unidades monossacarídicas é o processo de formação das longas cadeias poliméricas e forma as ligações glicosídicas com a eliminação de uma molécula de água a cada ligação glicosídica formada, como é mostrado a seguir:



Para formar os polissacarídeos, as unidades monossacarídicas se apresentam na forma de ciclo, que são resultado de reações intramoleculares, formando um hemiacetal cíclico de acordo com a **Figura 5** (Lehninger, 2006):

Como pode ser observado na **Figura 5**, a formação das unidades monossacarídicas  $\alpha$  e  $\beta$ , favorecem a formação de cadeias longas com ligações axiais e equatoriais, proporcionando uma ampla variedade de tipos de polissacarídeos e níveis de ramificação, tornando a química de carboidratos uma ampla área de estudos e pesquisas (Souza e colaboradores. 2009)

Uma das propriedades dos polissacarídeos aplicadas industrialmente, é a propriedade reológica de alterar a viscosidade das soluções, acarretando na formação de géis em solução aquosa, mesmo sendo usadas pequenas quantidades, sendo compatíveis

em amplas faixas de pH e temperatura e diferentes sais, fora as interações com outros polissacarídeos, melhorando as propriedades reológicas (Lucyszyn e colaboradores, 2005, 2006 e Dea e Morrison, 1975).

Em sua maioria, os polissacarídeos são empregados industrialmente como espessantes, aglutinantes, estabilizadores, emulsionantes e agentes de suspensão e gelificação na tecnologia de alimentos (Stephen e colaboradores, 2006). Os grupos hidroxila que predominam em todos os polissacarídeos são às vezes parcialmente derivados por esterificação e apresentados com derivados acetato, sulfato ou fosfato, ou são eterificados.

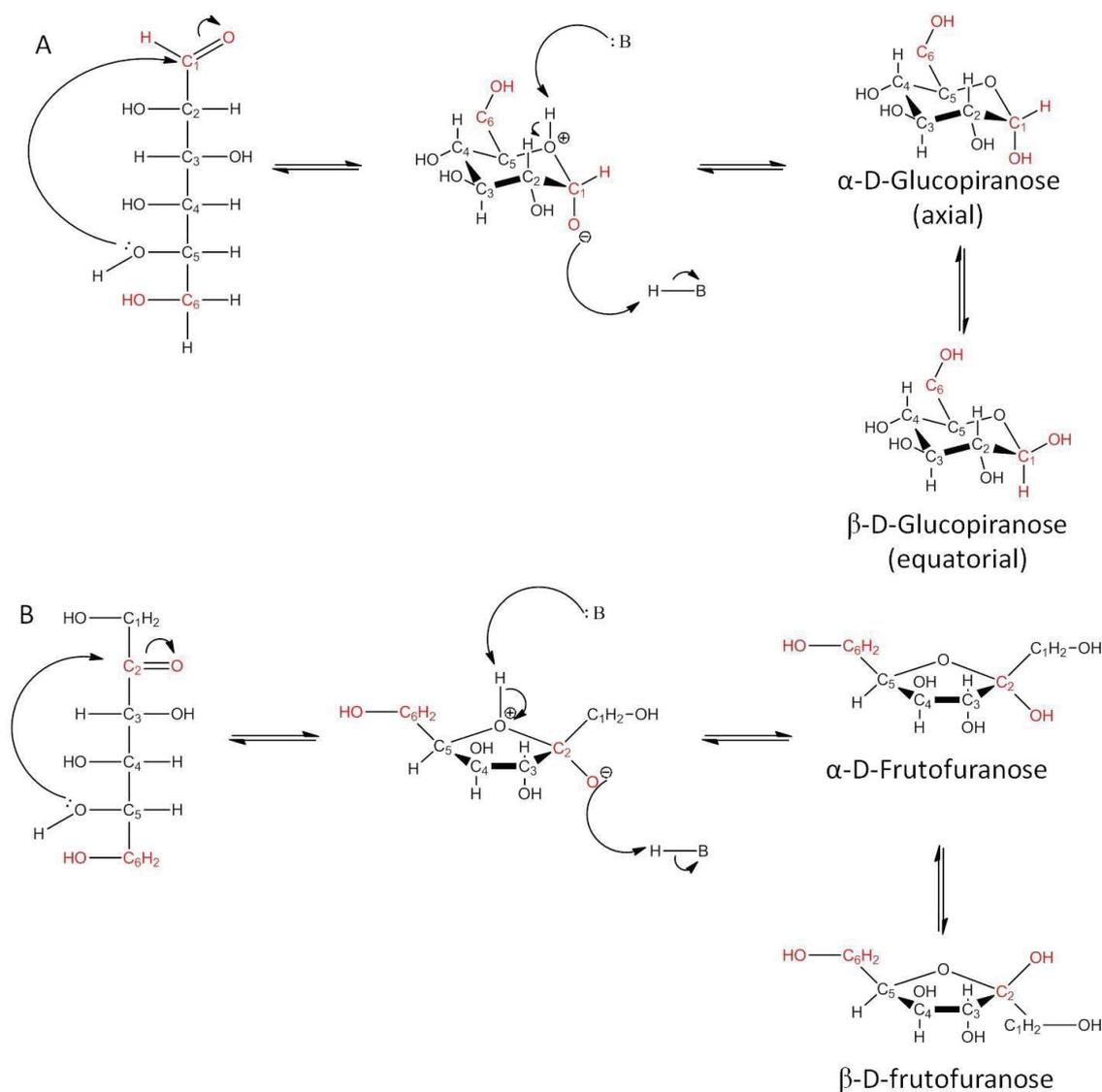


Fig. 5: Representação esquemática do mecanismo de formação da estrutura cíclica dos monossacarídeos glucopiranosose (A) e frutofuranose (B).

Fonte: Adaptado de Collins e Ferrier (1995).

Todas as propriedades dos polissacarídeos mencionados anteriormente são dependentes diretamente das características químicas, físicas e estruturais de cada polissacarídeo, como por exemplo, massa molar, conformação axial e equatorial, se esse é linear, ramificada, etc, ou se possui diferentes grupos funcionais em sua estruturas, como por exemplo os grupos carboxilas ou amidas e até o grau de substituição dos monômeros e as posições das ligações glicosídicas entre as unidades. Assim uma caracterização química é necessária para saber a qual aplicação será direcionada (Closs e colaboradores, 1999, Sudhakar e colaboradores, 1996 e Dea e Morrison, 1975).

#### 1.2.1.1. Galactomananas

Há muitos anos sabe-se que na germinação de sementes de leguminosas o endosperma é consumido. O endosperma pode ser composto quase totalmente por polissacarídeos como galactomananas, e um estudo amplo da função e metabolismo desses polissacarídeos nas sementes foram realizados. Assim, de forma mais resumida para descrever a galactomanana é a de um polissacarídeo de reserva que é utilizado durante a germinação (Dea e Morrison, 1975).

Estruturalmente, as galactomananas são compostas por uma cadeia principal formada por unidades monossacarídicas de  $\beta$ -D-Manopiranoose (Man), unidas por ligações glicosídicas (1 $\rightarrow$ 4) e substituídas em O – 6 por unidades monossacarídicas de  $\alpha$ -D-Galactopiranoose (Gal) que é representada na **Figura 6**.

As leguminosas, tendo umas das maiores famílias do reino vegetal, com aproximadamente 1800 espécies, possuem um número alto de espécies estudadas. A razão Man / Gal e a distribuição estatística das unidades de Gal ao longo da cadeia de Man variam de espécie para espécie, e três subfamílias das leguminosas (Caesalpinioideae, Mimosoideae e Faboideae) podem ser diferenciadas por esta razão (Buckridge e colaboradores, 2000, Souza e colaboradores, 2009). Dentre as mais estudadas estão a goma guar ou GG (*Cyamopsis tetragonolobus*) (McClendon e colaboradores, 1976) (**Figura 7**), a fenugreek (*Trigonella foenum-graecum*) (Reid, 1971) e a locusto ou alfarroba (*Ceratonia siliqua*) (Buckridge e colaboradores, 2000).

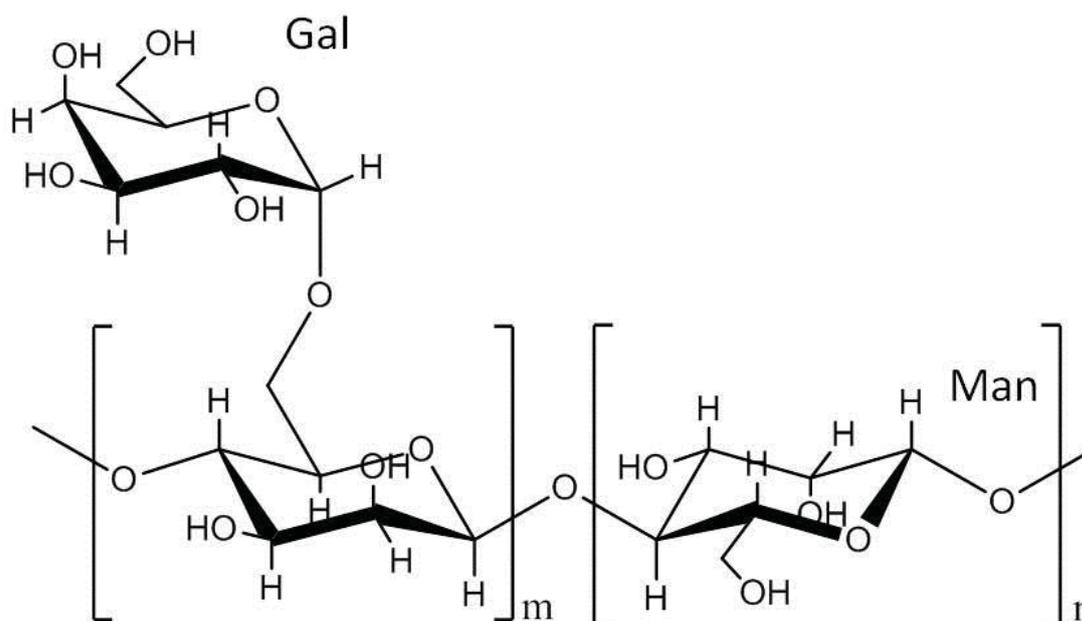


Fig. 6: Estrutura parcial da galactomanana e suas respectivas unidades monossacarídicas sendo Man para Manose e Gal para Galactose, em que n representa as unidades O – 6 substituídas em Man por Gal e m as unidades de Man não substituídas.

Fonte de: Adaptado de Sierakowski e colaboradores (2000).

Mesmo sabendo que muitas espécies apresentam estoques de galactomananas em suas sementes, somente a guar, a fenugreek e a locusta ou alfarroba são estudadas e aplicadas comercialmente (Buckridge e colaboradores, 2000).

A principal diferença entre as galactomananas é a proporção entre Man:Gal sendo as comercializadas; locusto com um grau de substituição de 4 : 1, a tara de 3 : 1 e a GG de 2 : 1, aproximadamente. Os fatores que são propriedades diretamente ligadas a viscosidade, por exemplo são os de massa molar e a proporção Man : Gal. Entre as galactomananas comerciais a mais utilizada é a da GG, que é originária da Índia e do Paquistão, mas também é cultivada nos Estados Unidos (Sittikjyothin e colaboradores 2005).

A importação de galactomananas em 2013 do tipo alfarroba, foi de 450.000 kg, o que representou um valor de 7,3 milhões de reais e a GG foram importados 3.400.000 kg, que representou um valor de 53 milhões de reais no mesmo ano (ALICEWEB2, 2014).



*Cyamopsis tetragonoloba*  
(goma guar)



*Trigonella foenum-graecum*  
(Fenugreek)



*Ceratonia siliqua*  
(Locusta ou Alfarroba)

Fig. 7: Aspecto morfológico das plantas que apresentam em suas sementes as diferentes gomas da galactomanana.

Fonte: adaptado de ANDRADE e colaboradores, 1999.

Uma estratégia de agregação de valor aos polissacarídeos é a realização de modificações químicas, efetuando reações de oxidação, adição de grupos mais hidrofóbicos ou com caráter iônico, podendo produzir moléculas com propriedades variadas. Um dos fatores que leva a essas mudanças em partes da estrutura é a de, por exemplo, aumentar ou diminuir a influência na viscosidade da solução e aumentar o poder emulsificante (Whistler e Bemiller, 1993).

Cunha e colaboradores (2009) isolaram e caracterizaram uma galactomanana das sementes de *Dimorphandra gardneriana*, planta da qual a rutina é extraída. Eles extraíram a galactomanana do endosperma das sementes obtendo um rendimento de

31% e a proporção Man:Gal de 1,84 : 1 que é próxima à das extraídas de outras sementes brasileiras nas quais essa fração é de 1,6:1 e 1,8:1.

Bukhari e colaboradores (2014) efetuaram purificações e caracterização de GG. Essa foi purificada para remover impurezas como proteínas, fibras e gorduras e hidrolisada por diferentes meios químicos e enzimáticos para diminuir sua rugosidade e aumentar a estabilidade térmica, etc. Foram feitas análises por Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), difração de raios X (XRD), microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia dispersiva de raios-X (SEM / EDX) e Termogravimetria (TGA).

Uma modificação química bastante estudada em polissacarídeos é a da oxidação seletiva em suas hidroxilas primárias. Usualmente, há uma oxidação completa das hidroxilas em grupos carboxila, ou uma oxidação parcial, convertendo-as em grupos aldeído, sendo esse grupo utilizado como ponto de partida para outras derivatizações (Sierakowski e colaboradores, 2000; Souza e colaboradores, 2009; Sakakibara e colaboradores, 2016 e Spier e colaboradores, 2017).

Essas modificações químicas podem ser efetuadas a partir de uma reação catalisada pelo radical N-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina denominado radical TEMPO, que é utilizado nessas oxidações das hidroxilas primárias, mas que atua em conjunto, durante a reação, com outros reagentes que atuam como catalisadores secundários que são o hipoclorito e brometo ( $\text{ClO}^-$  e  $\text{Br}^-$ ) (**Figura 8**).

O esquema a seguir mostra como ocorre a primeira etapa que seria a conversão do radical TEMPO em íon nitrozônio, que será o agente catalisador da hidroxila primária (**Figura 9**). Conforme a oxidação das hidroxilas primárias finaliza e ainda conter agentes oxidantes secundários, pode ocorrer um processo de despolimerização da molécula, como observado por Spier e colaboradores (2017) em seu trabalho. Tais oxidações seletivas de galactomananas também foram previamente efetuadas por Souza e colaboradores (2009) e Sakakibara e colaboradores (2016).

Outra modificação na galactomanana é a inserção de um grupo N-alquil em sua estrutura, como mencionado por Sierakowski e colaboradores (2000) e Souza (2009) produzindo uma galactomanana-N-alquilada, uma estrutura de guar a qual foi adicionado grupos hidrofóbicos a sua estrutura.

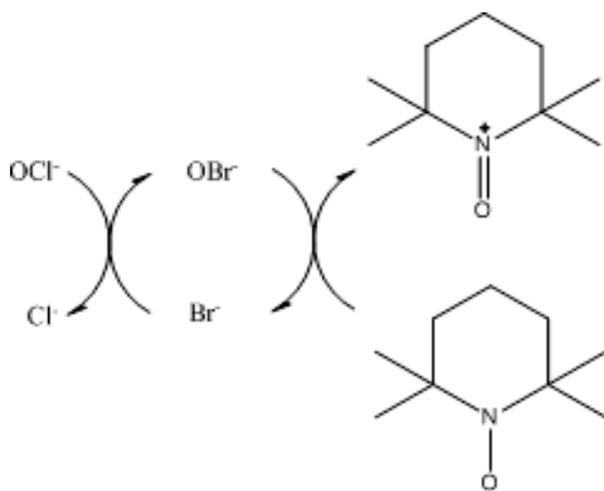
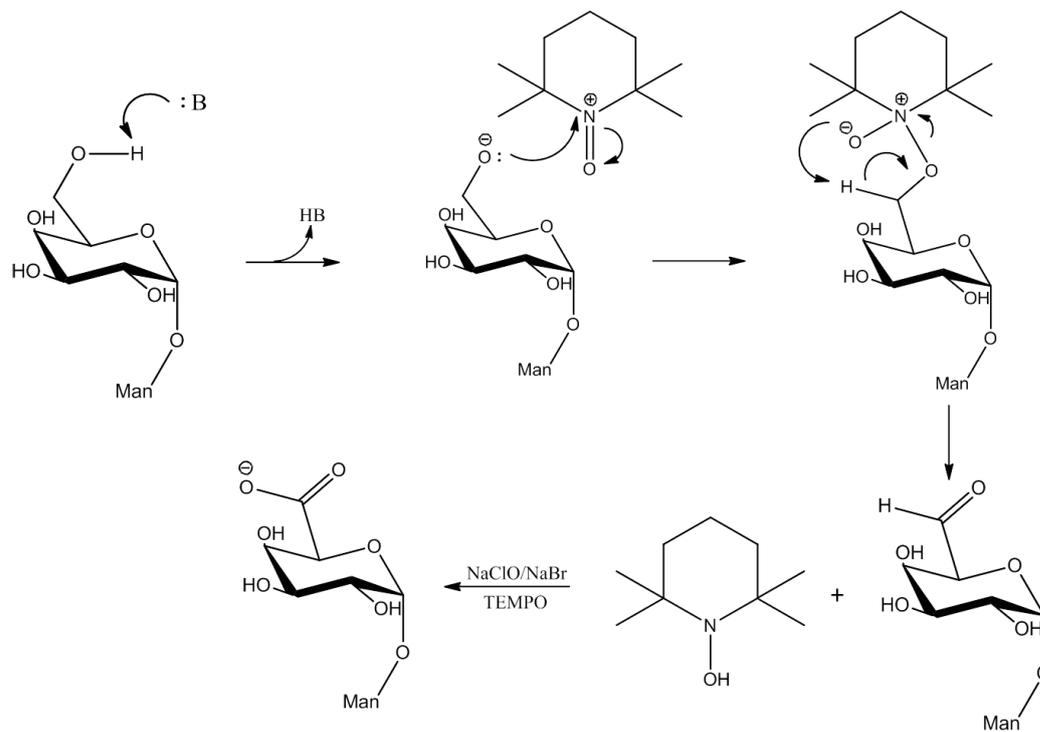


Fig. 8: Representação esquemática da oxidação do radical TEMPO em íon nitrozônio pelos agentes oxidantes secundários ( $\text{ClO}^-$  e  $\text{BrO}^-$ ).

Fonte: adaptado de Sakakibara e colaboradores (2016).



16

Fig. 9: Representação esquemática da oxidação seletiva de hidroxilas primarias por TEMPO.

Leg: (1) ataque básico; (2) ataque nucleofílico ao íon nitrozônio; (3) formação da carbonila na estrutura do monossacarídeo, gerando um composto aldeídico e a hidroxilamina (4); formação do íon carboxilato (5).

Fonte: adaptado de Souza e colaboradores (2009)

Os polissacarídeos obtidos a partir de diferentes fontes e seus derivados com diferentes grupos funcionais são amplamente utilizados em sistemas alimentares, as

quais funcionam como espessantes, estabilizantes, gelificantes, modificadores de textura, etc (Whistler e Smart,1953) e as modificações que podem ser feitas nas estruturas desses polissacarídeos podem não só melhorar as funcionalidades (como no caso do aumento da hidrofobicidade da molécula), como também melhorar as suas aplicações em outras áreas como no caso, da aplicação da interação do polissacarídeo com outros materiais, sendo eles, tensoativos ou outros polissacarídeos, para também melhorar o espessamento, estabilização e gelificação dos sistemas aplicados na indústria.

### 1.3. Interações entre polissacarídeos e surfactantes

As interações entre surfactantes iônicos e polímeros naturais tem sido extensivamente estudadas na literatura (Kaminski e colaboradores 2014, Mukherjee e colaboradores 2010, Sovilj e Petrovic, 2006, Zhang e colaboradores, 2005, Thongngam e McClements, 2004 e Dedinaite e Ernstsson, 2003) que demonstram aplicações múltiplas em áreas tecnológicas, mas estão principalmente focadas no entendimento das interações e no detalhamento termodinâmico das interações polímero-surfactante. Tais interações podem, por exemplo, substancialmente alterar a CMC de surfactantes, bem como a tensão superficial quando comparadas aos surfactantes puros, bem como induzir a formação de agregados entre polímero e surfactante, o que modificaria as propriedades de ambos.

O comportamento físico-químico das misturas que contêm polímeros e surfactantes é de interesse crescente, devido à sua capacidade de aumentar a viscosidade, bem como devido à sua capacidade de controlar a adsorção superficial e à sua capacidade solvente em relação às gorduras e óleos. A coexistência de tais peculiaridades oferece a oportunidade de ajustar as propriedades requeridas pela alteração do polímero, do tensoativo e/ou das suas proporções nas soluções como desejado as suas aplicações. Estas possibilidades abrem caminho a vários processos de novas formulações e a preparação de produtos químicos finos para cuidados pessoais e da indústria farmacêutica, com aplicações diferenciadas, como por exemplo diminuir a concentração de surfactantes nas formulações (Wang e colaboradores, 1998, Goddard e colaboradores 1992).

As interações entre polímero-surfactantes diminuem, de uma forma geral, a quantidade total de surfactantes necessários para aplicações em formulações. Assim, tais interações podem ser usadas para reduzir o custo de produtos alimentícios, farmacêuticos e cosméticos, ou mesmo prever problemas de estabilidade de formulações. Os surfactantes podem formar agregados com polímeros em uma concentração específica, denominada de concentração de agregação crítica (CAC) ou a concentração mínima necessária de surfactante para formar agregados com os polímeros, que é menor que a CMC do surfactante puro. Acima do ponto de saturação do polímero (PSP) em solução com o polissacarídeo, há a formação de micelas puras de surfactante, devido à saturação polimérica e da superfície ou interface, e descrito em literatura como uma segunda CMC, sendo superior à CMC do surfactante puro (**Figura 10**) (Chakraborty, Chakraborty e Ghosh, 2006).

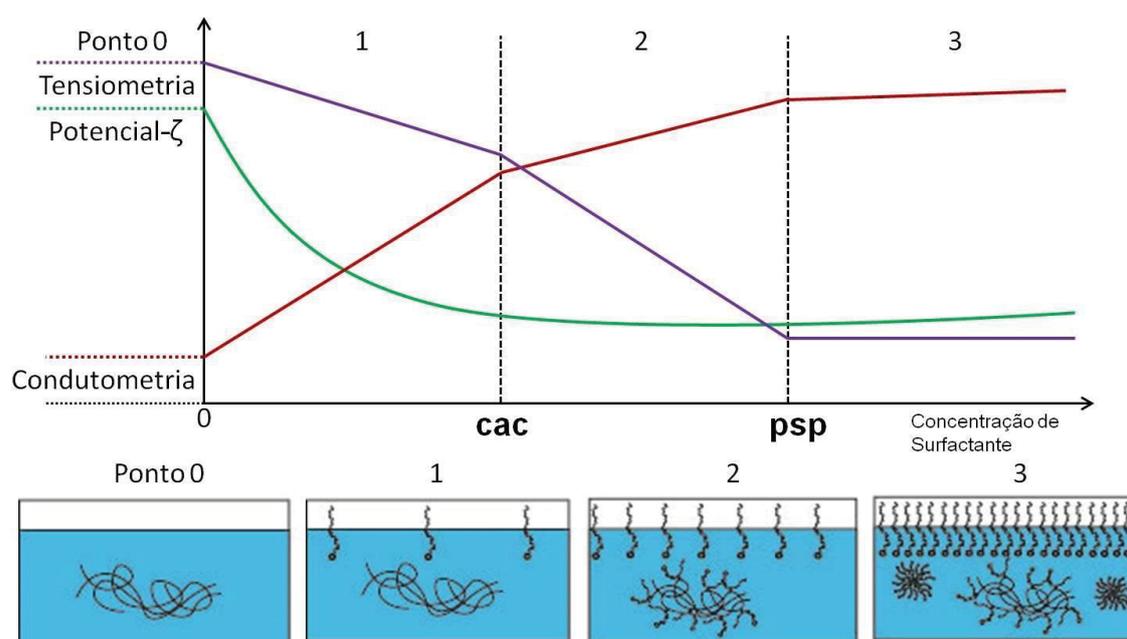


Fig. 10: Representação esquemática do comportamento do surfactante aniônico em solução aquosa com polissacarídeo para as análises de condutometria, tensiometria e potencial zeta onde são observadas as regiões de concentração de agregação crítica (CAC) e ponto de saturação do polissacarídeo (PSP).

Fonte: do autor.

Essas interações são amplamente estudadas, e as formas de interações mais estudadas seriam as eletrostáticas, como por exemplo a interação entre lauril sulfato de sódio (LSS) e quitosana, que é bastante relatada em literatura (Dedinaite e Ernstsson, 2003).

Em interações entre polímeros com grupos com caráter iônico e surfactantes, ocorre uma formação de agregados, sendo que tais interações são mantidas principalmente por interações eletrostáticas, entre a cabeça polar dos surfactantes e os grupos com caráter iônico do polímero. Adicionalmente, essas interações também podem ser apresentadas por interações hidrofóbicas entre as cadeias alquílicas dos surfactantes e segmentos hidrofóbicos poliméricos. Assim, surfactantes também podem interagir com polímeros através de interações hidrofóbicas ( Kaminski e colaboradores, 2015, Thongngam e McClements, 2004) .

Azum e colaboradores (2016) estudaram as interações entre os surfactantes gemini 16-5-16 com o polímero poli(vinilpirrolidona) (PVP), em soluções aquosas, por medidas condutométricas e determinaram a CAC e CMC, o grau efetivo de ligação do contra-íon ( $\beta$ ) na micela e, conseqüentemente, o grau de ionização dos surfactantes na micela ( $\alpha$ ) em diferentes temperaturas e com esses valores foram obtidos os parâmetros termodinâmicos: a energia de agregação e micelização de Gibbs, a entalpia de agregação padrão e a entropia padrão de agregação do sistema surfactante / polímero.

Mukherjee e colaboradores (2010) estudaram a interação de GG, goma carboximetilhidroxipropil Guar, goma diutana e xantana com surfactantes catiônicos BDTA e BCTA, TX-100 e LSS e observaram tanto interações fracas e fortes, sendo as interações mais fortes das gomas com o surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (BCTA) quando comparado com o surfactante BDTA e que era aumentada na presença de íons borato, demonstrando que essas interações podem ser eletrostáticas, porém fracas na ausência do íon.

Chakraborty e colaboradores (2006) estudaram a influência termodinâmica na interação entre polímeros naturais e surfactantes de cargas opostas sendo esses materiais a carboximetilcelulose sódica (NaCMC) e o BCTA. As técnicas usadas foram de tensiometria, condutometria, microcalorimetria entre outras técnicas, em diferentes temperaturas (25 a 40°C). Eles observaram, inicialmente, a adsorção monomérica de CTA<sup>+</sup> nos sítios -COO<sup>-</sup>.

Outros autores como Chandar e colaboradores (1988) investigaram interações entre poli (ácido acrílico) e brometo de dodeciltrimetilamonio, utilizando uma sonda hidrofóbica de pireno para identificar domínios hidrofóbicos devido à formação de agregados. A dependência da polaridade da estrutura vibracional do espectro de emissão

de pireno indicou a formação de agregados tensoativos semelhantes à micelas em concentrações que estão significativamente abaixo da CMC. Assim, os autores concluíram que ocorrem alterações conformacionais no polímero que são induzidas pelo surfactante, gerando domínios hidrofóbicos na amostra.

A interação entre polímeros não iônicos poli(óxido de etileno) poli(vinilpirrolidona) (PVP) em sistemas diluídos e semidiluídos e o surfactante LSS em água e foram avaliadas por Chari e colaboradores (1993). Os autores procuraram observar a saturação do polímero com moléculas do surfactante e concluíram que o polímero é saturado parcialmente pelas micelas do surfactante.

Entretanto, algumas interações entre polissacarídeos ainda não são claramente discutidas em literatura. Como exemplo as interações entre surfactantes aniônicos com galactomananas, em especial a GG, são apenas superficialmente descritas. Para as interações entre GG e LSS há relatos em literatura (Mukherjee e colaboradores, 2010) de que não há interações intermoleculares. Entretanto o LESS, estrutura análoga ao LSS, mas etoxilado, não possui a sua interação ainda descrita. Em nosso grupo de pesquisa, o BioPol, foi observado que há interações entre o LESS e GG e, assim, o presente estudo procura entender as interações entre essas moléculas e as características físico-químicas das interações e também identificar as modificações nos comportamentos dos polímero e surfactante que poderiam gerar novas aplicações industriais.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. *Objetivos Gerais*

Avaliar a interação entre a goma guar (GG) e goma guar aniônica (GGA) com lauril éter sulfato de sódio (LESS).

### 2.2. *Objetivos Específicos*

- Purificar a GG e produzir um derivado oxidado (GGA).
- Caracterizar ambos os polímeros.
- Caracterizar o LESS utilizado quando ao grau de etoxilação.
- Analisar a interação de LESS em água para estudar a concentração de micelização crítica.
- Analisar a interação de LESS em água e em solução aquosa de NaCl com o polímero GG e GGA.
- Determinar os tamanhos das micelas e agregados formados entre a interação de LESS em água, solução NaCl, solução GG e solução GG e NaCl após as regiões de concentração de agregação crítica (CAC) e concentração de micelização crítica (CMC).

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. *Materiais*

A GG extraída da *Cyamopsis tetragonolobus* foi comprada da Sigma Aldrich, Suíça. O lauril éter sulfato de sódio (LESS) foi adquirido da LabSynth e liofilizado antes de ser utilizado e o lauril sulfato de sódio (LSS) foi adquirido da Sigma Aldrich. A água ultrapura foi obtida de sistema Millipore (MilliQ-System, EUA), etanol 98% (Da Ilha), acetona 99,5% (NEON), solução hipoclorito de Sódio 12% (NaOCl) (Cloroquímica), NaBr (MERCK®), HCl (DINÂMICA), N-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (TEMPO) (SIGMA®), solução aquosa de NaOH (NEON), NaBH<sub>4</sub> (MERCK®), D<sub>2</sub>O e D<sub>3</sub>COD (SiGGA-Aldrich) e NaCl (Cromato Produtos Química) e o Pireno foi obtido de Grau Analítico. Todos os demais reagentes utilizados foram de grau analítico.

#### 3.2. *Métodos*

##### 3.2.1. *Purificação da GG*

A purificação da GG tem como objetivo separar a sua fração dos contaminantes insolúveis, como exemplo outros polissacarídeos menos solúveis que não são de interesse para o presente estudo. A GG foi dissolvida em água, sob agitação constante durante 24 h e depois centrifugada a 10<sup>4</sup> g durante 30 min a 25°C. Após centrifugação, o sobrenadante foi removido e tratado com dois volumes de etanol para ocorrer à precipitação do polissacarídeo. O precipitado formado do polissacarídeo em etanol foi removido com um tecido poroso de Nylon, sequencialmente foi lavado com etanol (2x) e acetona (1x), e posteriormente seco a 40°C sob pressão reduzida (esse esquema está representado na **Figura 11**).

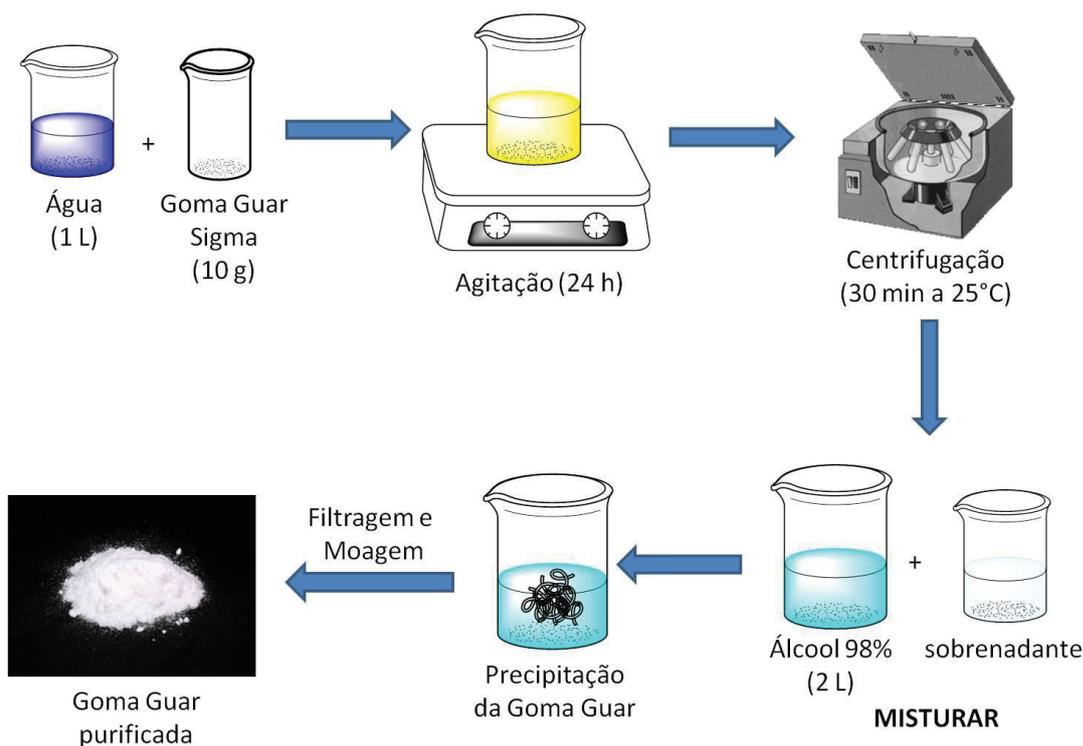


Fig. 11: Representação esquemática da purificação da goma guar (Sigma).

Fonte: do autor

### 3.2.2. Oxidação Seletiva da GG em GGA

A oxidação seletiva da GG para GGA foi efetuada a partir da GG purificada. Inicialmente, foram dissolvidos 1,5 g de GG, em 1 L de água destilada, e refrigerada até uma temperatura de  $\sim 3^{\circ}\text{C}$  sob atmosfera de  $\text{N}_2$ , sob constante agitação. Posteriormente, foram adicionados 10,71 mL de solução aquosa de hipoclorito de Sódio ( $\text{NaOCl}$ ) a 10% (14,36 mmol) de  $\text{NaOCl}$ . A seguir foram adicionados 115 mg (1,11 mmol) de  $\text{NaBr}$ , e o pH foi ajustado para 9,3 utilizando uma solução de  $\text{HCl}$  1 mol/L e 230 mg (1,49 mmol) de N-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (TEMPO) foi adicionado. A reação de oxidação foi controlada pela adição de solução aquosa de  $\text{NaOH}$  padronizada (0,05 mol/L) e essa adição foi efetuada para controlar o pH em 9,3 até o momento que não foi mais necessária a sua adição.

Para interromper a reação foram adicionados aproximadamente 20 mL de etanol e 30 mg (1,95 mmol) de  $\text{NaBH}_4$ . Após 45 min, o pH foi ajustado para 8 e o material foi precipitado com 2 volumes de etanol (esse esquema está representado na **Figura 12**). O

derivado precipitado foi denominado GGA. A cinética de reação foi construída utilizando o volume gasto de NaOH padronizado em função do tempo de reação.

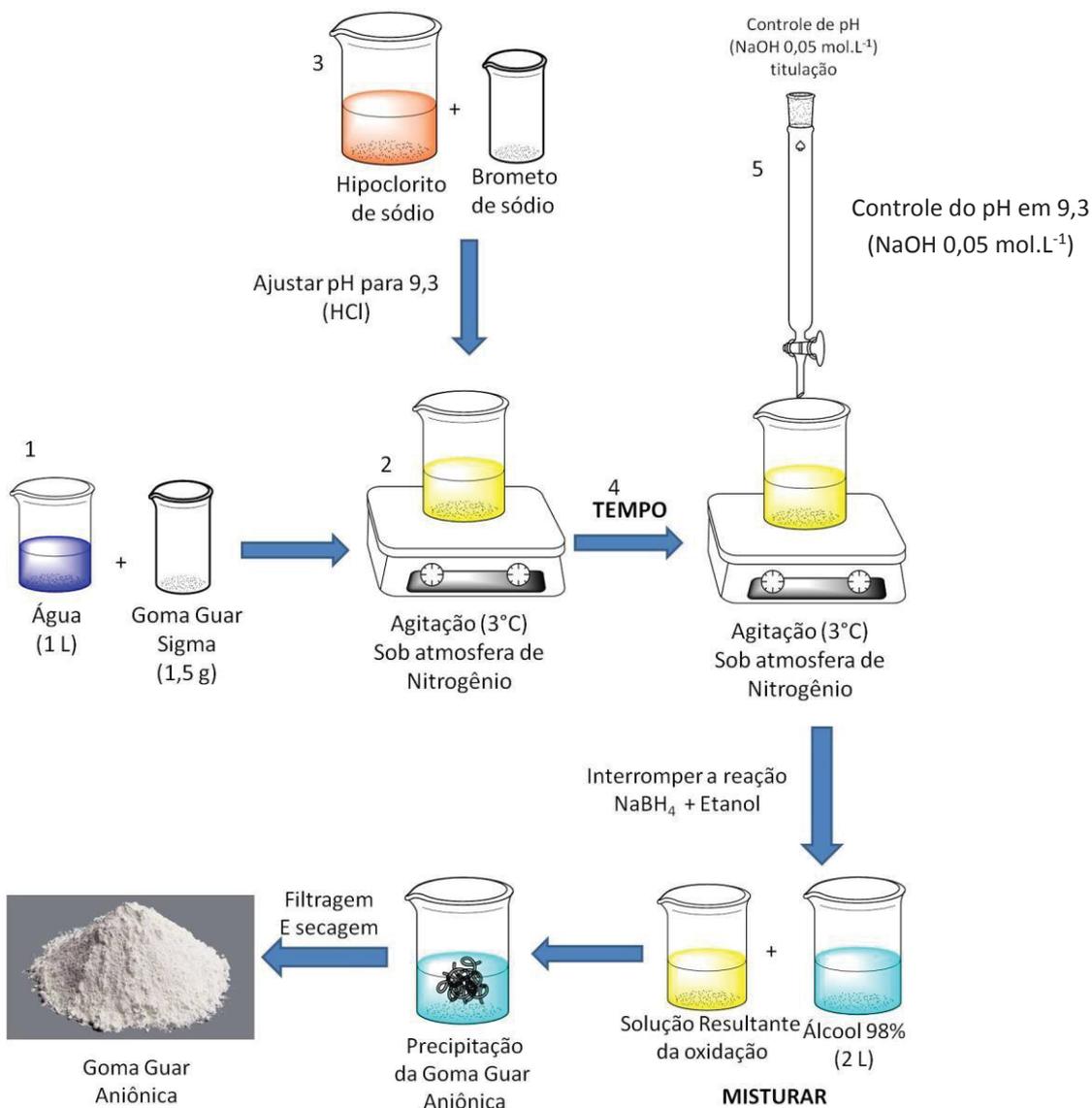


Fig. 12: Representação do procedimento de oxidação seletiva e purificação da GG em GGA.

Fonte: do autor

### 3.2.3. Determinação das massas molares de GG e GGA

As análises foram realizadas no laboratório do Biopol (UFPR-Química) em um sistema SEC de VISCOTEK (Malvern, EUA) sendo injetadas 0,3 µL das amostras no sistema acoplado a uma coluna SB-806M-HQ (Shodex, Japão). O sistema SEC VISCOTEK (Malvern, USA) foi composto pela bomba VE1122, refratômetro

diferencial VE3580 e detector duplo de espalhamento de luz 270 com fotodetector de baixo ângulo a 7° e fotodetector de ângulo reto a 90° e viscosímetro diferencial também foi utilizado. Os dados foram extraídos através do software Omni SEC e o valor de  $\frac{\partial n}{\partial c}$  para GG e para GGA foram extraídos do artigo de Sakakibara e colaboradores (2016) no qual os valores são de 0,159 mL.g<sup>-1</sup> e 0,184 mL.g<sup>-1</sup>, respectivamente. Para a determinação das massas molares de GG (0,5 mg.L<sup>-1</sup>) e GGA (1,0 mg.L<sup>-1</sup>) primeiramente foram preparadas amostras dissolvidas na mesma fase móvel que contem nitrato de sódio (0,102 mol) e azida de sódio (0,02 ppm) em um volume de 10 mL. Essas amostras foram filtradas duas vezes em membrana de éster de celulose 0,22 µm e a seguir aquecida (para GG) para desfazer uma boa parte dos agregados

### 3.3. Caracterização das amostras

#### 3.3.1. Espectroscopia na região do infravermelho

Uma massa de aproximadamente 2 mg das amostras de GG, GGA e o LESS foram solubilizadas em 10 mL de água ultrapura, congeladas e liofilizadas para formar um sólido e, a seguir, serem caracterizadas no laboratório da Farmácia – UFPR, por espectrofotometria na região do infravermelho (IV) em equipamento Bruker FT-IR ALPHA, utilizando o acessório de reflectância total atenuada (ATR). A espectroscopia vibracional na região do IV foi realizada entre 400 a 4000 cm<sup>-1</sup> com acumulação de 16 varreduras e resolução de 4 cm<sup>-1</sup>. Os dados foram coletados e analisados pelo software OPUS (Bruker).

#### 3.3.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

O GG, GGA e o LESS foram caracterizados no laboratório de RMN da Bioquímica – UFPR por análises de ressonância magnética nuclear em primeira e segunda dimensão (RMN 1D e 2D). As análises de RMN de <sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H e HSQC foram realizadas a 25°C (LESS) ou 70°C (GG) num espectrômetro de RMN DRX400 Bruker Advance equipado com uma sonda de detecção inversa multinuclear de 5 mm e frequência base de 400,13 Hz. Os parâmetros de aquisição foram realizados utilizando os programas de pulso fornecidos com o manual Bruker. GG e LESS foram dissolvidos

em D<sub>2</sub>O (Sigma-Aldrich) e D<sub>2</sub>O: CD<sub>3</sub>OD 50:50, respectivamente, a 60-70 mg.mL<sup>-1</sup> para <sup>13</sup>C e a 20-30 mg.mL<sup>-1</sup> para experimentos de RMN de <sup>1</sup>H e HSQC. Para GG, os deslocamentos químicos são expressos em relação à água a 4,7 ppm para <sup>1</sup>H para 1D da GG e acetona a 2,225 ppm para <sup>1</sup>H e 31,45 a <sup>13</sup>C para HSQC da GG. Para o LESS, os deslocamentos químicos são expressos em relação ao hidrogênio dos grupos metila a 0,80 ppm.

### 3.4. Avaliação da interação entre polissacarídeo e surfactante por titulação condutométrica

#### 3.4.1. Interação entre surfactantes (LSS e LESS) com polissacarídeos (GG e GGA)

As titulações condutométricas de LSS em GG, LESS em GG e LESS em GGA foram realizadas no laboratório do Biopol (Química – UFPR), no aparelho Stabino Mapping Charge Particle. Para esta análise, soluções de GG foram preparadas em 10 mL de água ou em 10 mL de solução aquosa de NaCl (0,5 mmol.L<sup>-1</sup>) na concentração de 0,5 g.L<sup>-1</sup> e soluções de GGA foram preparadas em 10 mL de água ou em 10 mL de solução aquosa de NaCl (0,5 mmol.L<sup>-1</sup>) na concentração de 0,5 g.L<sup>-1</sup>.

As amostras foram então tituladas com adição constante de LSS (solução aquosa de GG) e LESS (solução aquosa de GG e de GGA) que foram preparadas em água ultrapura na concentração de 40 mmol.L<sup>-1</sup> (100 µL a cada 30 s) sem o polissacarídeo na solução a ser titulada e as alterações de condutividade foram monitoradas e os resultados normalizados. A normalização foi feita através da divisão das condutividades pela primeira condutividade que seria a da solução não titulada. Para calcular a CMC (1), CAC (2) e PSP (3) e seus respectivos alfas, foram efetuados através das seguintes equações se baseando na **Figura 13**.

$$CMC = \frac{\text{Coeficiente linear } B - \text{Coeficiente linear } A}{\text{Coeficiente angular } A - \text{Coeficiente angular } B} \quad \alpha_{CMC} = \frac{\text{coeficiente angular } B}{\text{coeficiente angular } A} \quad (1)$$

$$CAC = \frac{\text{Coeficiente linear } B - \text{Coeficiente linear } A}{\text{Coeficiente angular } A - \text{Coeficiente angular } B} \quad \alpha_{CAC} = \frac{\text{coeficiente angular } C}{\text{coeficiente angular } A} \quad (2)$$

$$PSP = \frac{\text{Coeficiente linear C} - \text{Coeficiente linear B}}{\text{Coeficiente angular B} - \text{Coeficiente angular C}} \quad \alpha_{PSP} = \frac{\text{coeficiente angular C}}{\text{coeficiente angular A}} \quad (3)$$

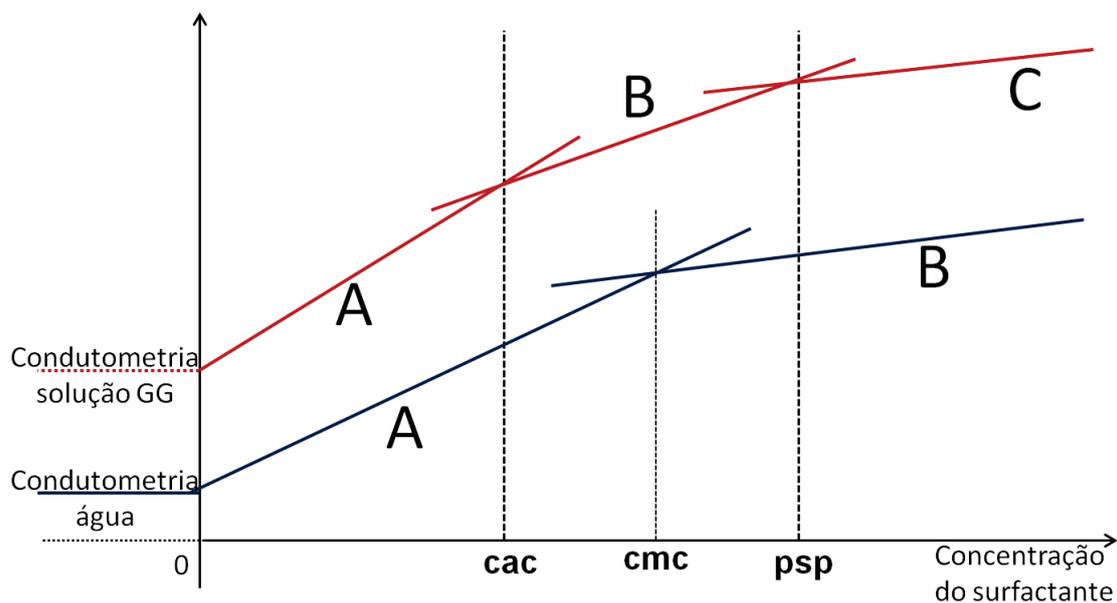


Fig. 13: Representação esquemática do comportamento da condutividade para a titulação de surfactante iônico em água ultrapura e solução aquosa com polissacarídeo quando ocorre interação.

Fonte: do autor.

### 3.4.2. Titulação condutométrica em diferentes temperaturas

As titulações condutométricas foram realizadas no laboratório do Biopol (Química – UFPR), no aparelho de condutividade ANALION C708 equipado com eletrodo ANALION OK. A temperatura foi ajustada usando um banho termostático BROOKFIELD TC-500 com display digital NOVUS N1040. Para esta análise, amostras de 40 mL de água ultra pura, solução de GG 0,5 g.L<sup>-1</sup> e solução GG 0,5 g.L<sup>-1</sup> + NaCl 0,5 g.L<sup>-1</sup> foram tituladas com adição constante de LESS (40 mmol.L<sup>-1</sup>) e as alterações de condutividade foram monitoradas a 20, 25, 30, 35 e 40 °C sob agitação magnética constante. Para a leitura de condutividade a agitação foi interrompida por 30 segundos ou até que a condutividade fosse constante. Os experimentos foram realizados em duplicata. Os dados de condutividade coletados foram normalizados.

### 3.4.3. Titulação condutométrica em diferentes concentrações de GG

As titulações condutométricas variando a concentração do polímero foram realizadas no laboratório do Biopol (Química – UFPR), no aparelho Stabino Mapping Charge Particle. Para esta análise, soluções de GG foram preparadas em água ou em solução aquosa de NaCl ( $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ ) na faixa de concentração de  $0-2,0 \text{ g.L}^{-1}$ . As amostras foram então tituladas com adição constante de LESS que foi preparada em água ultrapura na concentração de  $40 \text{ mmol.L}^{-1}$  ( $100 \mu\text{L}$  a cada  $30 \text{ s}$ ) e as alterações de condutividade foram monitoradas. Os experimentos foram realizados em duplicata e os dados de condutividade coletados foram normalizados.

### 3.5. Avaliação da interação entre surfactante e polissacarídeo por tensiometria

A análise tensiométrica foi realizada no laboratório do Biopol (Química – UFPR), em um tensiômetro DATAPHYSICS OCA 20 utilizando o método gota pendente e utilizando agulhas de  $0,051 \text{ mm}$  de diâmetro externo. A tensão superficial de LESS, LESS + NaCl, LESS + GG e LESS + NaCl + GG foi calculada usando a equação de Laplace-Young. A concentração de GG foi de  $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ , enquanto o intervalo de concentrações de LESS e NaCl foi de  $1,0-5,0 \text{ mmol.L}^{-1}$  e  $0,5-1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ , respectivamente. Os experimentos foram realizados em triplicatas a  $20^\circ\text{C}$ .

### 3.6. Potencial Zeta ( $\zeta$ )

O potencial zeta foi determinado em um aparelho Stabino Mapping Charge Particle localizado no Laboratório BioPol/UFPR. Soluções da GG a  $0,5 \text{ g.L}^{-1}$  preparados em água e solução aquosa de NaCl  $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$  foram titulados com adição constante de solução LESS que foi preparada em água ultrapura na concentração de  $40 \text{ mmol.L}^{-1}$  ( $100 \mu\text{L}$  a cada  $30 \text{ s}$ ) e as alterações no potencial zeta foram monitoradas. O experimento foi realizado em duplicata.

### 3.7. *Espectroscopia de Fluorescência*

A análise de espectroscopia de fluorescência foi feita no departamento da bioquímica, utilizando o aparelho RF-5301PC e os dados foram computados pelo software RF-5301, com excitação em 336 nm, e emissão entre 360 e 460 nm, usando cubetas de 1 mL em duplicatas. Pireno em solução metanólica foi adicionado até a concentração de  $1 \times 10^{-6}$  mol.L<sup>-1</sup>, as soluções de LESS em água ultrapura e soluções de GG 0,5 g.L<sup>-1</sup> nas concentrações de LESS de 0 – 4,5 mmol.L<sup>-1</sup>. Após o preparo as amostras foram incubadas por aproximadamente 1,5 h antes da realização das análises.

### 3.8. *Espalhamento de luz dinâmico (DLS)*

Para o experimento de DLS, as amostras foram preparadas e analisadas no laboratório do Biopol (Química – UFPR) no qual, inicialmente, o LESS foi dissolvido em água ultrapura e solução NaCl 0,5 mmol.L<sup>-1</sup> nas concentrações de 0, 0,5 e 4 mmol.L<sup>-1</sup> e em solução de GG 0,5 g.L<sup>-1</sup> e GG 0,5 g.L<sup>-1</sup> + NaCl 0,5 mmol.L<sup>-1</sup> nas concentrações de 0, 0,5, 2,0 e 4,0 mmol.L<sup>-1</sup>. Amostras inicialmente foram preparadas sobre fluxo laminar e então foram injetadas (3 mL) no aparelho Analisador de Tamanho de Partículas NANO DLS da BrookHaven Instruments (Holtville, Nova Iorque) operando a 90° e comprimento de onda a 632,8 nm, usando um laser HeNe de estado sólido de 15 mW. As experiências foram realizadas em triplicata.

### 3.9. *Parâmetros termodinâmicos de formação de micelas e agregados*

A partir dos dados de condutometria e tensiometria, foram determinados parâmetros termodinâmicos de formação de micelas e agregados (Cosgrove, 2010, Kaminski, 2015).

As variações da energia livre na CMC ( $\Delta G$ ) foram calculadas usando a seguinte equação 4:

$$\Delta G_M = (2 - \alpha) \cdot R \cdot T \cdot \ln(\chi_{CMC}) \quad (4)$$

no qual  $\chi_{CMC}$  é a fração molar na CMC,  $\alpha$  é o grau de ionização do surfactante na solução,  $R$  é a constante dos gases ideais ( $8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ) e  $T$  é a temperatura absoluta (K). o valor de  $\alpha$  pode ser calculado a partir da divisão dos coeficientes angulares das retas de condutividade normalizada, onde o valor do coeficiente angular menor é dividido pelo coeficiente angular maior.

Similarmente, a variação da energia livre da CAC ( $\Delta G_A$ ) foi calculada usando a equação 5:

$$\Delta G_A = (2 - \alpha). R.T. \ln(\chi_{CAC}) \quad (5)$$

no qual  $\chi_{CAC}$  é a fração molar na CAC,  $\alpha$  é o grau de ionização do surfactante na concentração de agregação crítica.

As alterações de entalpia da CMC ( $\Delta H_M$ ) foram calculadas usando a equação 6:

$$\Delta H_M = -(2 - \alpha). (RT^2). \left(\frac{\partial \ln \chi_{CMC}}{\partial T}\right) \quad (6)$$

no qual  $\left(\frac{\partial \ln \chi_{CMC}}{\partial T}\right)$  é a derivada de  $\ln \chi_{CMC}$  em função da temperatura, em que  $\chi_{CMC}$  é a fração molar do surfactante na CMC. Nos cálculos, a  $\frac{\partial \alpha}{\partial T}$  foi considerada igual a zero e desconsiderada nas equações. Também, as alterações de entalpia da CAC ( $\Delta H_A$ ) foram calculadas usando a equação 7:

$$\Delta H_A = -(2 - \alpha). (RT^2). \left(\frac{\partial \ln \chi_{CAC}}{\partial T}\right) \quad (7)$$

no qual  $\left(\frac{\partial \ln \chi_{CAC}}{\partial T}\right)$  é a derivada de  $\ln \chi_{CAC}$  em função da temperatura, em que  $\chi_{CAC}$  é a fração molar na concentração de agregação crítica.

As mudanças na entropia de micelização ( $\Delta S_M$ ) foram calculadas usando a equação 8:

$$\Delta S_M = \frac{\Delta H_M - \Delta G_M}{T} \quad (8)$$

E a variação da entropia de agregação ( $\Delta S_A$ ) foi calculada usando a equação 9:

$$\Delta S_A = \frac{-\Delta H_A - \Delta G_A}{T} \quad (9)$$

O excesso superficial máximo  $\Gamma_{max}^{CMC}$  na interface ar / água em mol.m<sup>-2</sup> foi calculado aplicando a isoterma de adsorção de Gibbs conforme a equação 10:

$$\Gamma_{max}^{CMC} = \frac{1}{2RT} \left( \frac{\partial \gamma}{\partial \ln C} \right) \quad (10)$$

no qual  $\left( \frac{\partial \gamma}{\partial \ln C} \right)$  é a derivada da tensão superficial em função do ln C, na região de concentração imediatamente anterior a CMC. Em tal sistema o excesso superficial, assumindo a eletroneutralidade da interface, é igual do excesso de contra-íons adsorvidos, ou seja  $R - O - SO_3^- = Na^+$ .

Similarmente, o excesso superficial máximo  $\Gamma_{max}^{CAC}$  na interface ar / água em mol.m<sup>-2</sup> foi calculada aplicando a isoterma de adsorção de Gibbs presente na equação 11:

$$\Gamma_{max}^{CAC} = \frac{1}{2RT} \left( \frac{\partial \gamma}{\partial \ln C} \right) \quad (11)$$

no qual os valores de  $\left( \frac{\partial \gamma}{\partial \ln C} \right)$  antes da CAC.

A área mínima ocupada pelo surfactante na região CMC em nm<sup>2</sup> foi calculada pela equação 12:

$$Area_{min}^{CMC} = \frac{10^{18}}{N_A \cdot \Gamma_{max}^{CMC}} \quad (12)$$

no qual  $N_A$  é o numero de Avogadro e  $10^{18}$  é o parâmetro de conversão para nm<sup>2</sup>. De forma similar, a área mínima ocupada por uma molécula de surfactante na região CAC em nm<sup>2</sup> foi calculada pela equação 13:

$$Area_{min}^{CAC} = \frac{10^{18}}{N_A \cdot \Gamma_{max}^{CAC}} \quad (13)$$

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

No presente trabalho serão inicialmente apresentados os resultados de purificação e oxidação da GG em GGA (item 4.1), a caracterização dessas amostras e também a caracterização do LESS para determinar a massa molar e a estrutura dos materiais aplicados (itens 4.2 e 4.3), para finalmente estudar as interações que ocorre entre o surfactante e polissacarídeo, por condutometria, tensiometria, potencial zeta, fluorimetria e espalhamento de luz dinâmico (itens 4.4 a 4.9).

### 4.1. *Purificação e oxidação seletiva da GG*

As amostras de GG foram purificadas por precipitação da dispersão coloidal em etanol, e o produto obtido apresentou um aspecto fibroso e de coloração branca. Seguido todo o procedimento de purificação para a GG nativa obteve-se um rendimento de 73,7 % em massa a partir do produto comercial. Este material foi denominado simplesmente como GG durante os demais experimentos.

Para efetuar experimentos de condutometria como comparativo para a interação com GG foi produzida uma GG seletivamente oxidada em seus álcoois primários com o catalisador TEMPO, oxidando as hidroxilas presentes em C-6. A formação de ácido carboxílico foi monitorada pela adição de solução aquosa de NaOH 0,05 mol.L<sup>-1</sup> controlando a liberação de H<sup>+</sup> das carboxilas formadas e mantendo o pH próximo à 9,3 . Com o controle do volume da adição de NaOH foi obtido um comportamento cinético da oxidação da GG em tempo real (**Figura 14**). O material resultante da oxidação foi denominado de GGA teve um aspecto de um pó branco e fino.

O procedimento da reação de oxidação foi adaptado do artigo de Spier e colaboradores (2017) onde foi efetuada a oxidação de xiloglucana com diferentes concentrações de TEMPO. Quando a concentração de TEMPO é muito baixa, a oxidação se inicia pelas hidroxilas primarias (oxidação seletiva) e passa para outras regiões da molécula, promovendo a despolimerização e um consumo maior de NaOH. Como o agente responsável pela oxidação seletiva de álcoois primários é o catalisador TEMPO/ion nitrozênio. O principal responsável pelas oxidações não seletivas são os oxidantes secundários presentes no meio reacional NaClO/NaBrO. Com o aumento da concentração de TEMPO, quando todas as hidroxilas primarias são oxidadas e o

excesso de catalisador funciona como uma molécula “sacrifício” com os oxidantes secundários (NaClO/NaBrO).

Neste trabalho o rendimento da reação foi de 70,6% em massa e aplicando-se uma cinética de pseudo-primeira ordem, utilizando um excesso de aproximadamente dez vezes do reagente (hidroxila primária do polissacarídeo) em relação ao catalisador TEMPO e a constante de velocidade da reação ( $k$ ) obtida foi de  $7,7 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  obtida pela equação (14).

$$\frac{mmol_{COOH}}{g_{polímero}} = \frac{mmol_{COOH\ inicial}}{g_{polímero}} (1 - e^{-kt}) \quad (14)$$

no qual  $k$  é a constante de velocidade da reação de oxidação e  $t$  o tempo de reação.

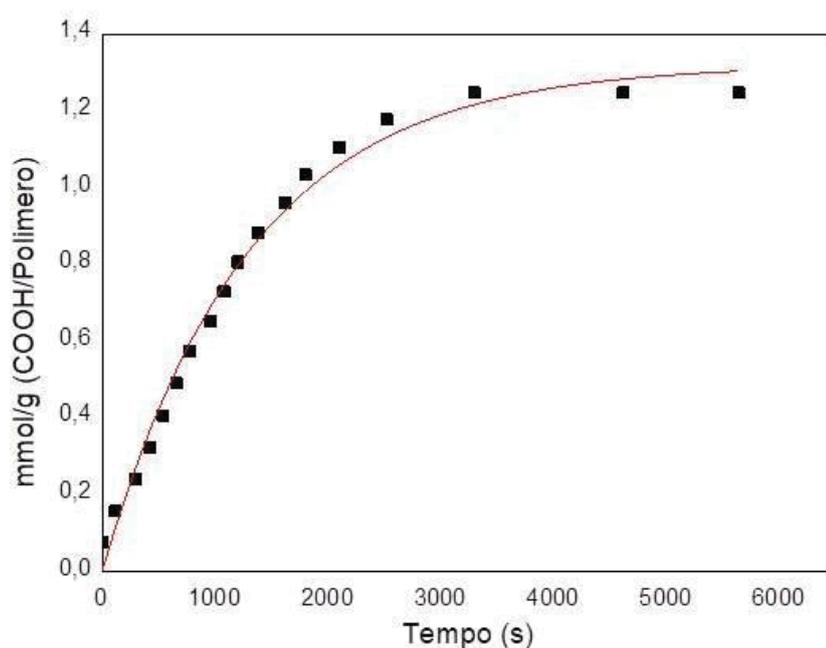


Fig. 14: Representação da oxidação de GG pela variação da concentração de grupos -COOH do polímero com a adição de NaOH 0,05 mol/L em função do tempo de reação.

Sakakibara e colaboradores (2016) e Souza e colaboradores (2011) fizeram oxidações de GG e obtiveram resultados parecidos com Spier e colaboradores (2017) em concentrações menores de TEMPO. Em todos os casos, houve acentuada despolimerização em baixas concentrações do catalisador.

Em trabalhos feitos por Spier e colaboradores (2017) para a xiloglucana e Sakakibara e colaboradores (2016) para GG, ambas encontraram constantes em uma ordem de reação de  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Sakakibara e colaboradores (2016) demonstrou que há um processo de despolimerização da GG e para Spier e colaboradores (2017) utilizando xiloglucana observou, com o aumento da concentração de TEMPO em 10 vezes superiores aos descritos em literatura houve um aumento da constante de velocidade da reação até  $4,6 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , com concomitante redução da despolimerização.

#### 4.2. Determinação das massas molares de GG e GGA

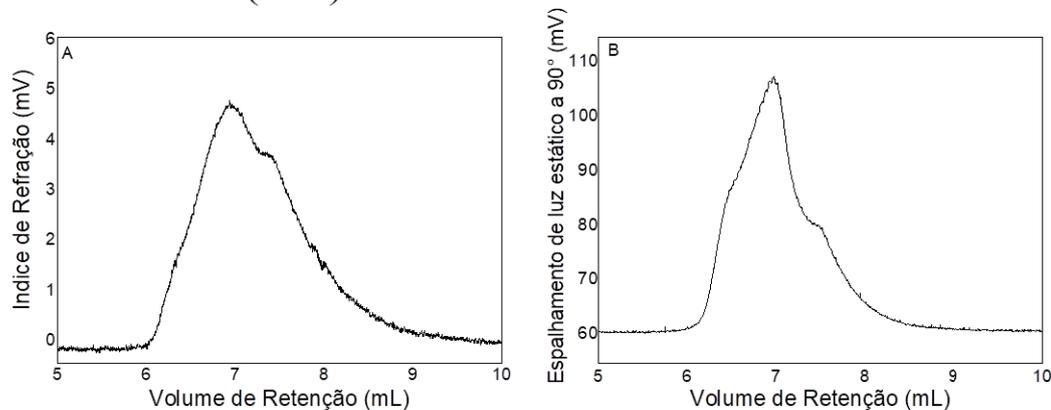
Primeiramente, as amostras (GG e GGA) foram analisadas à massa molar média em massa ou ponderial ( $M_w$ ) e massa molar média numérica ( $M_n$ ) e a dispersão ( $\mathcal{D}=M_w/M_n$ ), acoplando o sistema cromatográfico de exclusão por tamanho a detectores em série de índice de refração (RI) e espalhamento de luz laser. Os perfis de eluição encontram-se nas **Figuras 15**. Usando os valores de  $\frac{\partial n}{\partial c}$  para GG e para GGA (0,159  $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$  e 0,184  $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$ , respectivamente) extraídos do artigo de Sakakibara e colaboradores (2016) foi possível determinar os valores de massa molar ( $M_w$  e  $M_n$ ) para GG de  $9,6 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  e  $7,9 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  e fator  $M_w/M_n$  foi de 1,21 Este valor é próximo ao encontrado por Lubambo e colaboradores (2013), após purificação da GG da Gigma – Aldrich.

Os valores de massa molar ( $M_w$  e  $M_n$ ) para GGA foi de  $1,74 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  e  $1,67 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  e o  $\mathcal{D}$  foi de 1,042, próximo ao encontrado por Sakakibara e colaboradores (2016) e essa massa molar é menor quando comparada à massa molar de GG, o isso mostra que, mesmo tendo uma concentração maior do oxidante primário TEMPO, ocorreu uma degradação do polissacarídeo, como já previamente observado por Freitas e colaboradores (2004) e Souza e colaboradores (2009).

Observado que ocorreu uma despolimerização na molécula de GG na conversão para GGA, isso pode ter ocorrido já no início da reação, no momento que foram adicionados os agentes oxidantes secundários, pois há alguns minutos até que seja adicionado o catalisador TEMPO. Aparentemente, este passo do processo de oxidação induz a uma despolimerização. Spier e colaboradores (2017) observaram que, imediatamente após adição de catalisador no meio reacional há redução do  $M_w$ . Uma

estratégia para minimizar o problema é adicionar inicialmente o catalisador primário TEMPO e depois os secundários, numa tentativa de diminuir a despolimerização.

## Goma Guar (GG)



## Goma Guar Aniônica (GGA)

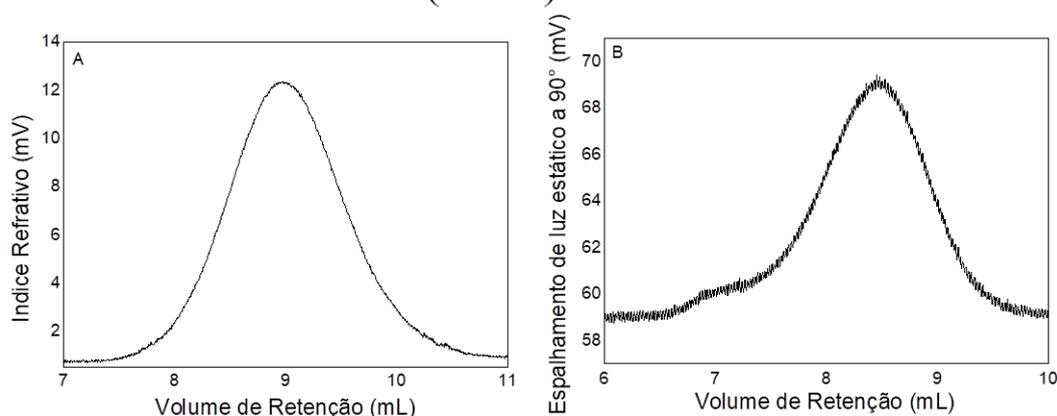


Fig. 15. Perfil de elucidação por cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) da goma guar e goma guar aniônica no qual índice de Refrativo é A e espalhamento de luz estático a 90° é B.

### 4.3. Caracterização das amostras

#### 4.3.1. Espectroscopia na região do infravermelho

As amostras de GG, GGA e o LESS foram caracterizadas por análises de espectroscopia vibracional na região do infravermelho (Silverstain e colaboradores 2012, Souza e colaboradores 2011).

Na **Figura 16** para LESS estão destacadas as seguintes bandas: a primeira banda na região de  $3450\text{ cm}^{-1}$  tem como característica a deformação axial de O – H,

correspondente das moléculas de água que estão hidratando o material analisado. As bandas nas regiões 2950 a 2850  $\text{cm}^{-1}$  representam deformação axial CH de  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  alifáticos. A banda na região de 1460  $\text{cm}^{-1}$  representa a deformação angular simétrica de  $\text{CH}_2$  sendo também apresentada uma banda na região de 720  $\text{cm}^{-1}$  referente à deformação angular assimétrica ao  $(\text{CH}_2)_n$  em que  $n > 3$ . As bandas nas regiões de 1110 e 1080  $\text{cm}^{-1}$  são referentes a deformação axial simétrica e assimétrica de C – O – C alifáticos de éteres. A banda na região 1310 a 1160  $\text{cm}^{-1}$  são referentes à ligação S = O de sulfóxidos (região da cabeça do LESS).

Na **Figura 17** para GG nativa estão destacadas as seguintes bandas: uma primeira banda na região de 3350  $\text{cm}^{-1}$  tem como característica a deformação axial de O – H, correspondente a ligação de hidrogênio intermolecular e intramolecular, com um alargamento e aumento na intensidade. A banda na região de 2890  $\text{cm}^{-1}$  foi atribuída as deformações axiais da ligação C – H para carbonos secundários ( $2^{\text{os}}$ ) ( $-\text{CH}_2-$ ) e primários ( $1^{\text{os}}$ ) ( $-\text{CH}_3$ ). Banda larga na região de 1410  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída a deformação angular da ligação H–C – H dos carbonos primários e secundários. Bandas nas regiões de 1150 a 811  $\text{cm}^{-1}$  representam o estiramento de ligações C – O – C da ligação glicosídica.

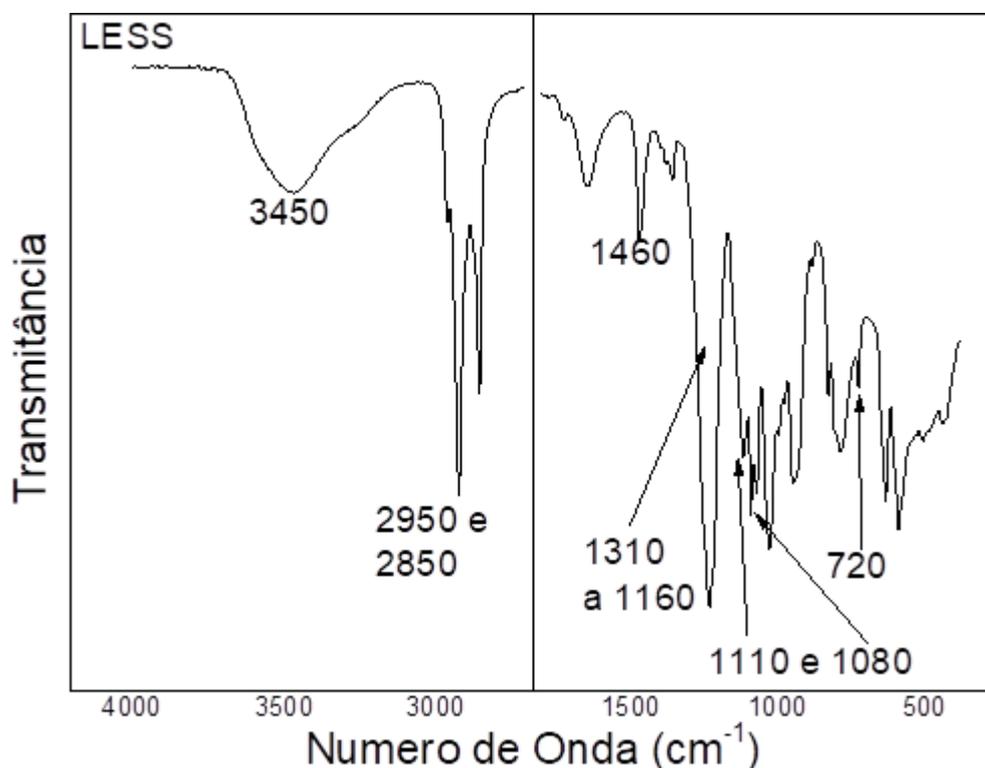


Fig. 16: Espectro de infravermelho para amostras de LESS nas regiões de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$ .

Na **Figura 17** estão apresentadas as bancas obtidas por espectroscopia vibracional na região do infravermelho da GGA, com destaque as seguintes bandas: afora as demais bandas semelhantes à GG houve o aparecimento das bandas de  $\sim 1600$   $\text{cm}^{-1}$  que indica deformação axial assimétrica e  $1400$   $\text{cm}^{-1}$  que indicam deformação axial simétrica do grupo carboxilato, resultante da oxidação realizada. Adicionalmente, há uma pequena banda na região de  $1730$   $\text{cm}^{-1}$  característica de deformação axial do grupo carboxila na molécula. Com essas análises podemos constatar que grupos carboxila e carboxilatos foram formados na oxidação da goma guar.

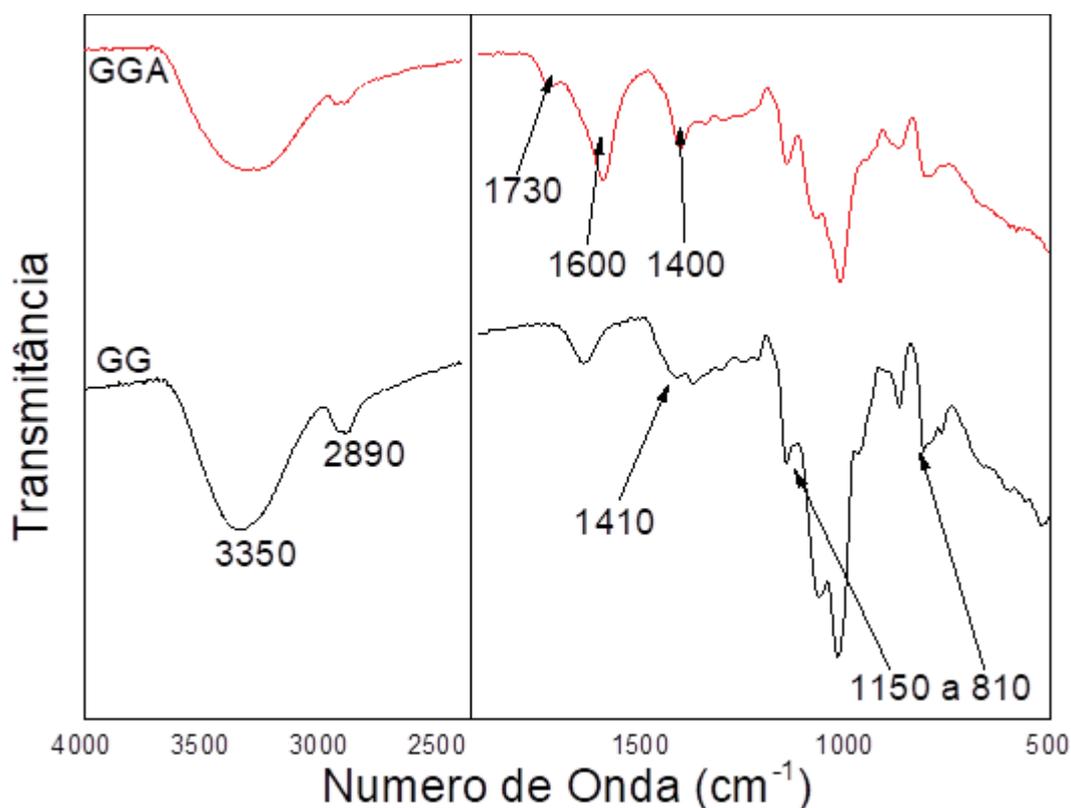


Fig. 17: Espectro de Infravermelho para amostras de GG e para GGA nas regiões de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.3.2. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A GG foi caracterizada por análises de RMN de  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$  e HSQC. As atribuições do HSQC da GG estão representados na **Figura 18** e mostrou correlações entre o carbono e hidrogênio anoméricos em 98,9 ppm / 5,04 ppm são correspondentes ao C-1 / H – 1 de  $\alpha$ -D-galactopiranosose e em 100,2 ppm / 4,73-4,76 ppm atribuído a C – 1 / H – 1 de  $\beta$ -D-manopiranosose. Além disso, a integração dos sinais a 5,22 e 5,50 ppm permitiu determinar uma razão Man: Gal de 1,2: 1. A partir desses deslocamentos químicos

atribuídos pelo HSQC, foram analisados os espectros de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  para GG que estão representados na **Figura 19**.

Observa-se particularmente que o deslocamento químico referente a C – 6 da manose não substituído não aparece, provavelmente pelo alto grau de substituição dessas C – 6 fazendo ligações glicosídicas com a galactose. Estes resultados estão de acordo com aqueles previamente descritos para galactomananas a partir da GG (Lubambo e colaboradores, 2013; Sakakibara e colaboradores, 2016).

O GGA foi caracterizado por análise de  $^{13}\text{C}$  RMN (**Figura 20A**) em comparativo com o espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN da GG (**Figura 20B**). A partir do espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ , observamos inicialmente a presença de deslocamentos químicos em 63,41 e 63,82 ppm para GG, que são dos carbonos C6 da manose e galactose respectivamente, só que para o espectro da GGA, esses deslocamentos químicos são inexistentes.

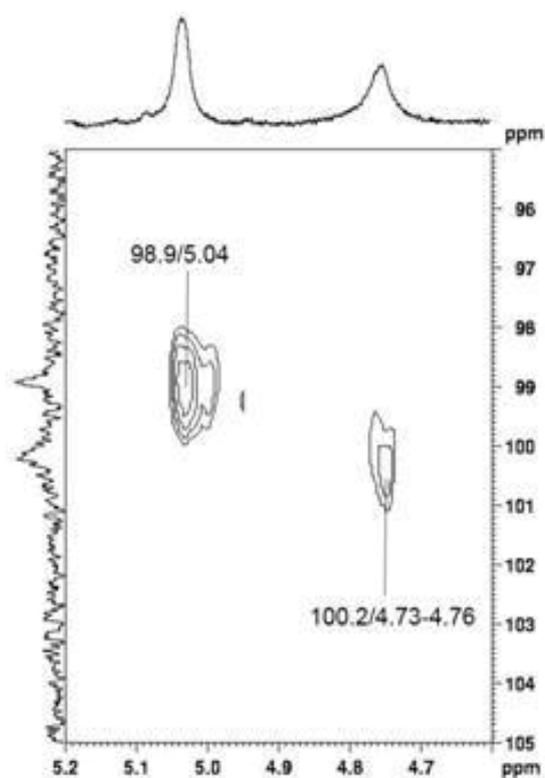


Fig. 18: Análise de RMN de HSQC a 70°C usando solvente  $\text{D}_2\text{O}/\text{CD}_3\text{OH}$  (50/50) para GG.

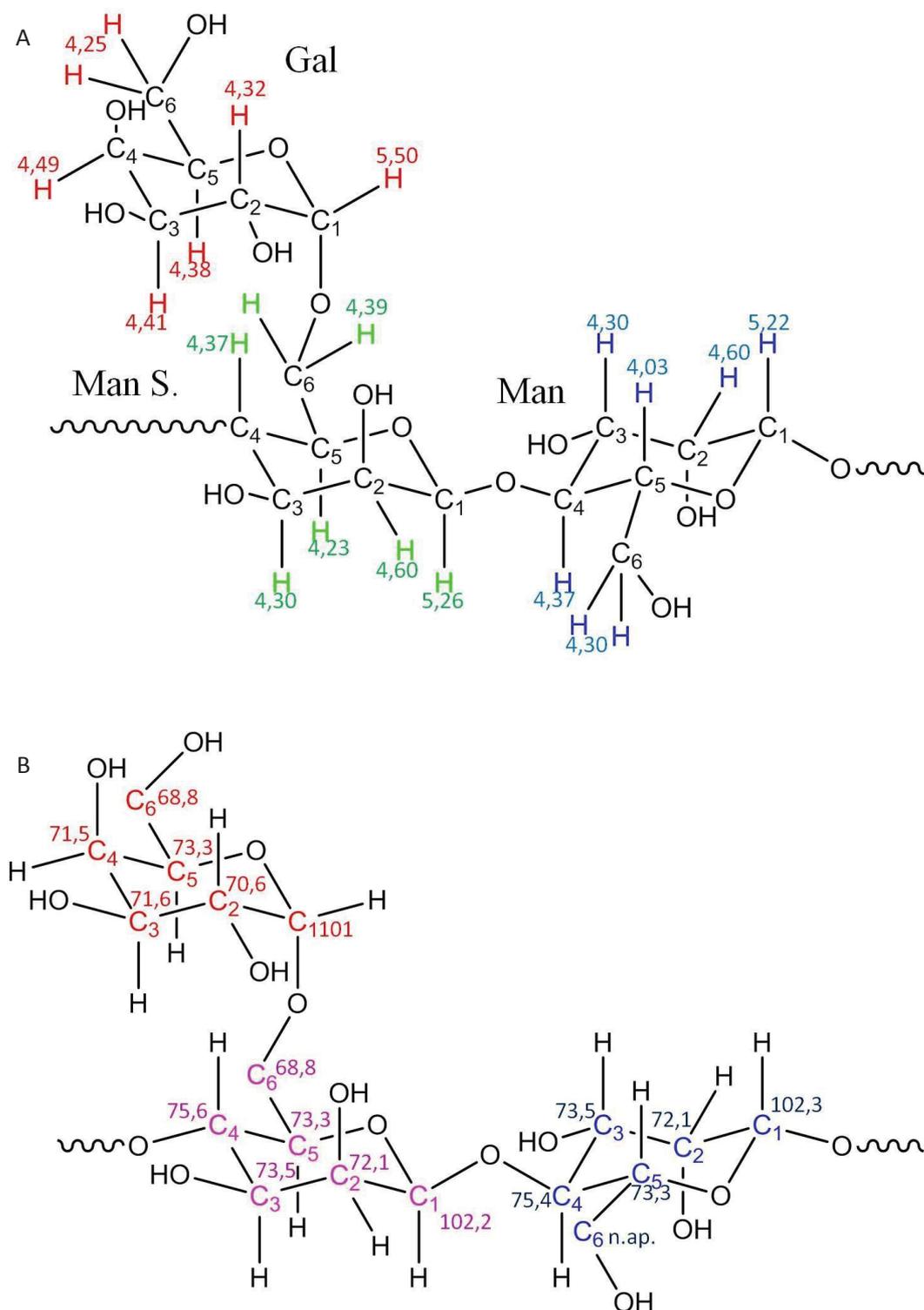


Fig. 19: Representação de deslocamentos químicos em ppm de  $^1\text{H}$  (A) e  $^{13}\text{C}$  (B) na molécula de GG. Man representa a manose não substituída por Gal, Man S. Representa a manose substituída por Gal e Gal a unidade de galactose substituinte.

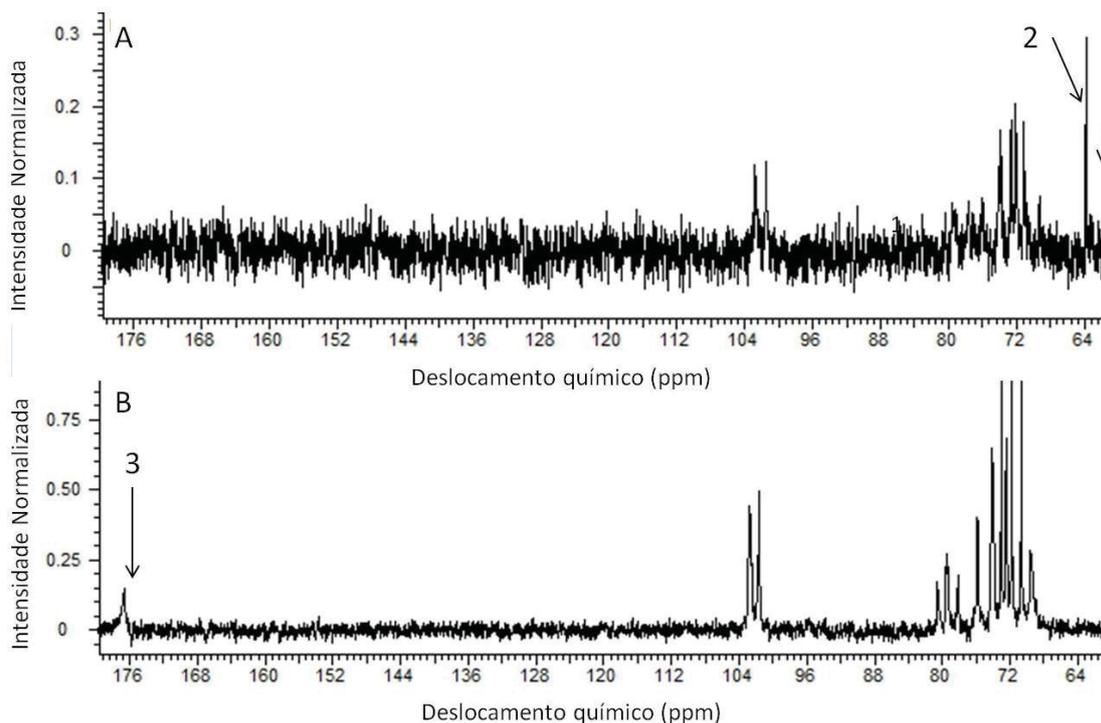


Fig. 20: Análise de RMN de  $^{13}\text{C}$  para GG (A) e GGA(B) usando como solvente  $\text{D}_2\text{O}/\text{CD}_3\text{OH}$  (50/50) para GG e GGA onde 1 e 2 são os deslocamentos químicos para Man6 e Gal6 respectivamente e 3 para a carboxila.

No espectro da GGA, observa-se um deslocamento químico em 176,65 ppm, referente a grupo carboxila, que é inexistente no espectro da GG. Com essas observações, constatamos que praticamente todos os carbonos C6 foram oxidados completamente em grupos carboxila (Souza e colaboradores, 2011).

O LESS foi caracterizado por análise de  $^1\text{H}$  RMN (**Figura 21**). A partir do espectro de  $^1\text{H}$  RMN, os deslocamentos químicos em aproximadamente 0,85; 3,5–3,7 ppm e 4,10 ppm foram atribuídos aos hidrogênios dos grupos metila, EO e  $\text{CH}_2$ , respectivamente do grupo vicinal ao sulfato. Adicionalmente, o  $\delta$  em 3,9 foi atribuído aos hidrogênios dos grupos  $\text{CH}_2$  vicinais aos grupos sulfato no LSS. A porcentagem de LSS no LESS foi calculada da seguinte forma: a integração do  $\delta$  a 3,9 / integração total dos  $\delta$  3,9 e 4,1 (Im & Ryoo, 2009). Essa integração permitiu determinar que as amostras do LESS contêm 33% de LSS.

A partir dos espectros de  $^1\text{H}$  RMN, também foi possível determinar a quantidade de grupos EO no LESS de acordo com a seguinte relação: Grupo EO = [integração total dos  $\delta$  a 3,6–3,8 ppm e 4,1 ppm / 4 (4 hidrogênios para  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ )] / [integração do  $\delta$

a 0,85 ppm / 3 (3 hidrogênios para  $-\text{CH}_3$ )] x 0,67 (percentagem de LESS) (Im & Ryoo, 2009). Essa relação mostrou que o LESS contém  $n \sim 3$  grupos EO.

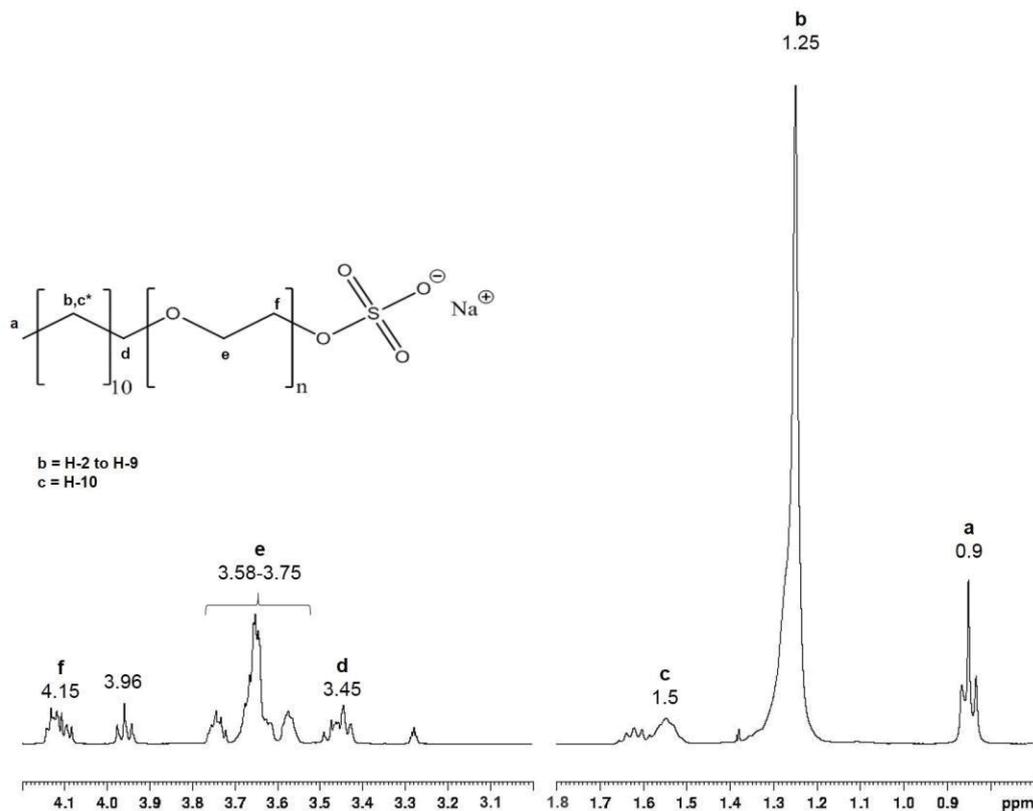


Fig. 21: Análise de RMN de  $^1\text{H}$  para LESS a  $25^\circ\text{C}$  usando solvente  $\text{D}_2\text{O}$  para LESS.

#### 4.4. Avaliação da interação entre surfactante e polissacarídeo por condutometria

A avaliação de interação por condutometria pode fornecer informações como a CMC e o grau de ionização do surfactante, bem como a CMC, grau de ionização e CAC do surfactante na presença do polímero, indicando assim a formação de interações intermoleculares entre o surfactante e o polissacarídeo, alterando a variação da condutividade do sistema.

#### 4.4.1. Titulação condutométrica de LSS em solução aquosa de GG

Feitas titulações condutométricas de LSS em solução aquosa com GG (**Figura 22 A**) nas concentrações  $0,5 \text{ g.L}^{-1}$  e  $1,0 \text{ g.L}^{-1}$  (**Figura 22 B e C**).

Segundo a **Figura 21** não ocorre a interação entre a GG e LSS. Este resultado já foi reportado por Mukherjee e colaboradores (2010). Há inclusive um ligeiro aumento da CMC, o que pode sugerir um efeito da viscosidade sobre a formação das micelas, promovendo uma redução no coeficiente de difusão dos surfactantes em solução. Entretanto, ressalta-se que apesar do efeito observado da viscosidade não foi observado uma interação entre GG e LSS, já que houve ausência de uma primeira inflexão denominada CAC.

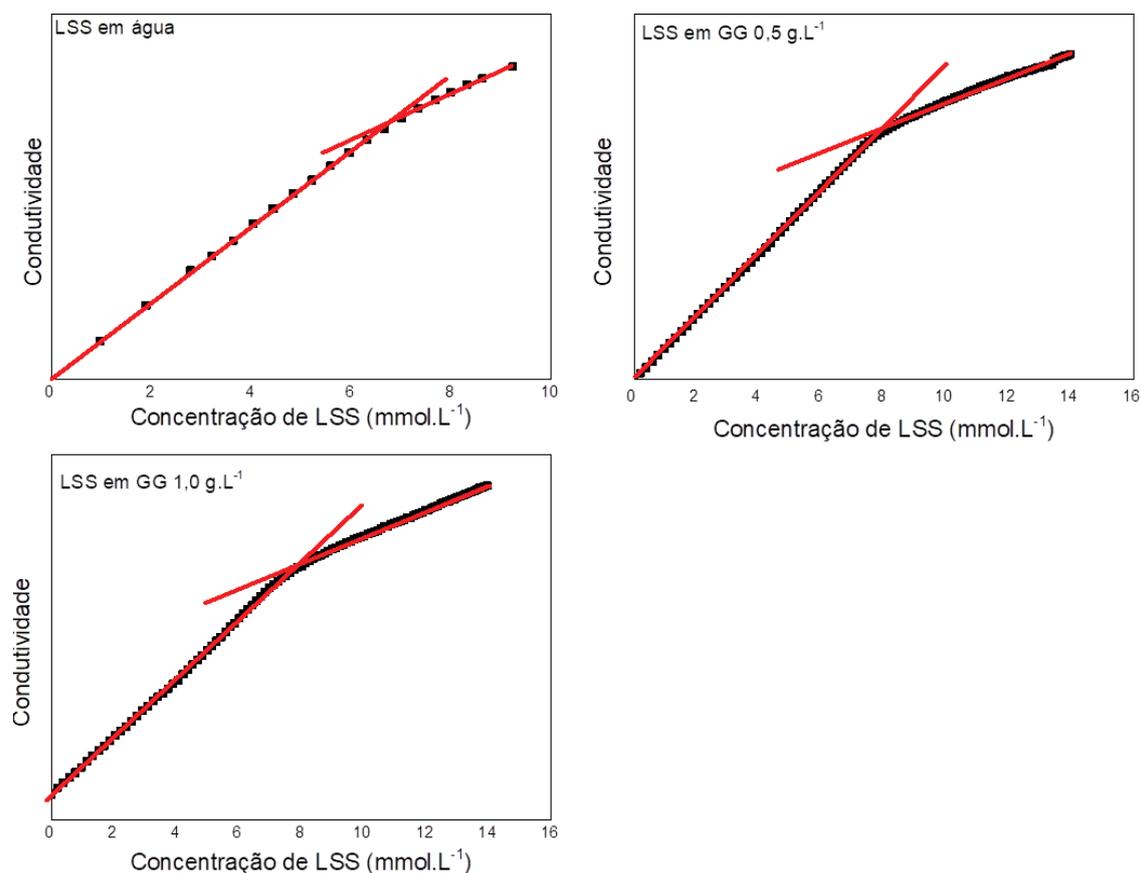


Fig. 22: Titulação condutométrica de LSS em água ultrapura, solução de GG na concentração inicial de  $0,5 \text{ g.L}^{-1}$  e  $1,0 \text{ g.L}^{-1}$  na temperatura de  $25^\circ\text{C}$ .

#### 4.4.2. Titulação condutométrica de LESS em solução aquosa de GG

As titulações condutométricas de LESS em solução aquosa, com ou sem GG são apresentadas na **Figura 23**. Observa-se que inicialmente a CMC é maior quando comparada a CMC do LESS em água ultrapura e ocorre um fenômeno, que se encontra bem antes da CMC do surfactante, onde aqui é denominado de CAC, mas a partir desse ponto não será denominada CMC quando for uma solução com polissacarídeo, mas sim de PSP. A partir desses experimentos, continua-se com as titulações condutométricas em diferentes temperaturas, conforme apresentando no item 4.4.4.

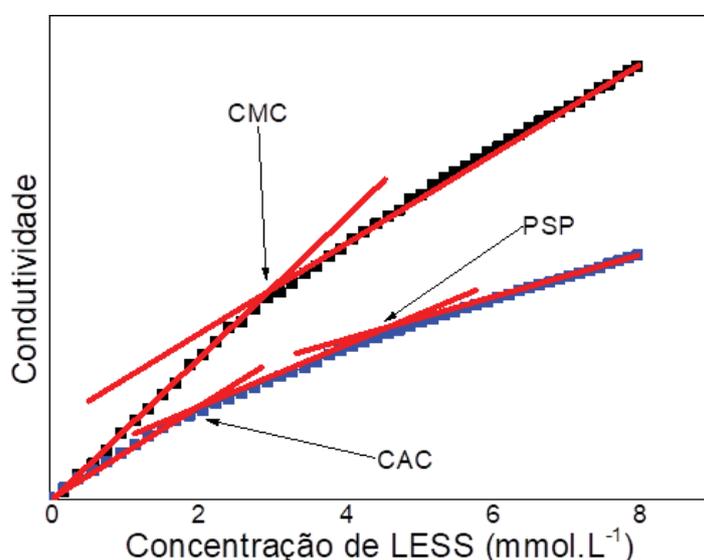


Fig. 23: Condutividade normalizada em função da concentração de LESS em água ultrapura (símbolo fecho preto ■) e solução aquosa com concentração inicial de GG à 0,5 g.L<sup>-1</sup> (símbolo fecho azul ■) na temperatura de 25°C.

#### 4.4.3. Titulação condutométrica de LESS em solução aquosa de GGA

Avaliação da interação entre LESS e GGA foi realizada por titulação condutométrica. Foi titulada a solução aquosa de LESS na concentração de 40 mmol.L<sup>-1</sup> em uma solução aquosa de GGA 0,5 g.L<sup>-1</sup> com e sem NaCl 0,5 mmol.L<sup>-1</sup> e, aparentemente, não apresentou nenhuma interação entre o polissacarídeo e o surfactante LESS (**Figura 24**: sem NaCl A e com NaCl B). Como essa região na qual havia uma hidroxila primária na GG, sofreu uma oxidação seletiva com TEMPO, convertendo-a em íon carboxilato na GGA, e os experimentos não demonstraram interações após as

oxidações, presumimos que essa hidroxila primária poderia ser um dos sítios de interação ou o principal sítio de interação entre LESS e GG. O ligeiro aumento da CMC foi associado a um efeito da viscosidade da fase contínua na formação das micelas.

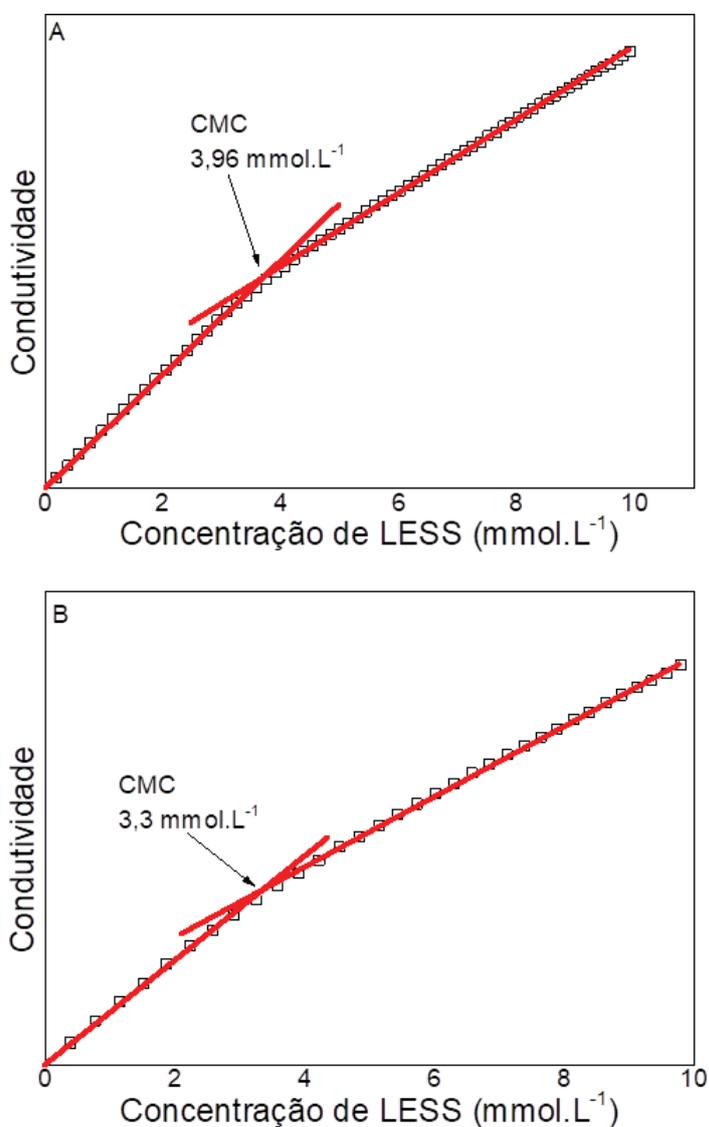


Fig. 24: Condutividade normalizada em função da concentração de LESS em solução aquosa de GGA com concentração inicial de 0,5 g.L<sup>-1</sup> sem (A) e com NaCl 0,5 mmol.L<sup>-1</sup> (B) na temperatura de 25°C.

#### 4.4.4. Efeito da temperatura na titulação condutométrica de LESS

A interação entre GG e LESS foi analisada por titulação condutométrica em diferentes temperaturas. Primeiramente, a solução aquosa do surfactante foi titulada em água ou em solução aquosa de NaCl na ausência da GG em uma faixa de temperatura de

20 - 40°C. Essa adição promoveu um aumento da condutância específica. O ponto em que a curva muda a inclinação corresponde aos valores de CMC (**Figura 25** para água e **Figura 26** para solução aquosa de NaCl, **Tabela 2**, entrada 1- 10). Esses valores estão em concordância com os dados da literatura que seriam de 4,00 mmol.L<sup>-1</sup> em água para o LESS monoéter (Xu e colaboradores 2013).

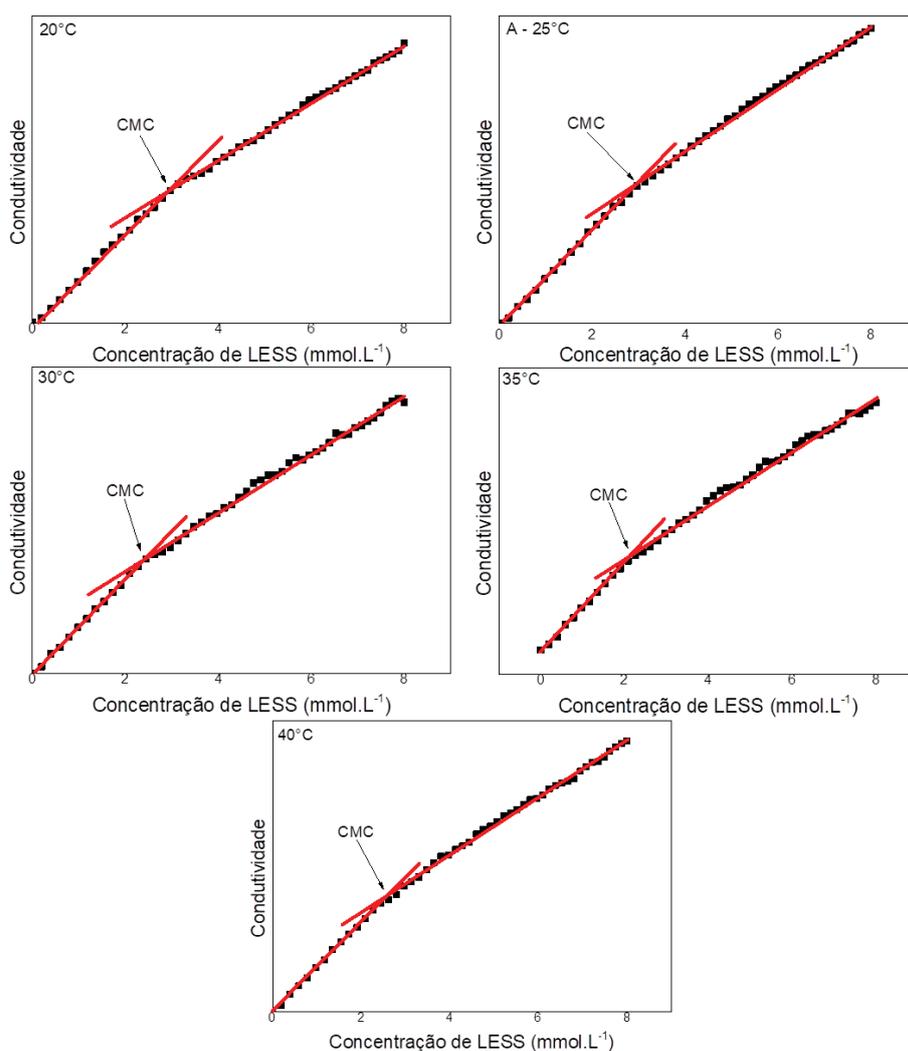


Fig. 25: Medidas condutométricas para titulação de LESS em água ultra pura em diferentes temperaturas: 20 (A), 25 (B), 30 (C), 35 (D) e 40°C (E).

Observa-se que em água ultrapura e em solução NaCl, os valores da CMC, variam com o aumento da temperatura, sendo que esse valor diminui com a temperatura até aproximadamente 35°C, e aumenta a 40°C, ou seja com uma variação negativa (diminui) no começo e positiva (aumenta) no final. Isso está de acordo com a literatura, como foi descrito por Myers (2006), em que um aumento inicial da temperatura diminui

a CMC até um ponto em que a CMC começa a subir. Esse comportamento vem de uma competição de dois fenômenos do surfactante em solução aquosa, no qual estão competindo o efeito de desidratação da cabeça do surfactante e de solubilidade da cauda do surfactante. Esse comportamento é observado entre as temperaturas 30 e 35°C para água e 35°C para solução aquosa com NaCl.

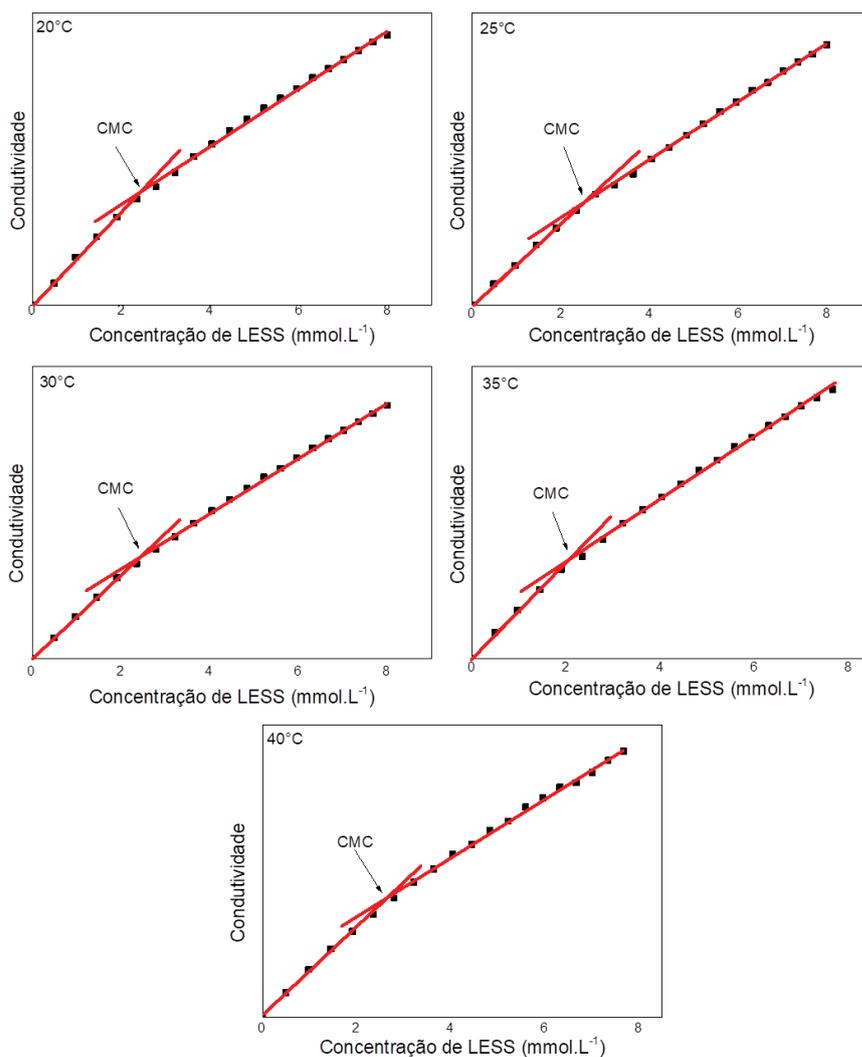


Fig. 26: Medidas condutométricas para titulação de LESS em solução aquosa de NaCl 0,5 mmol.L<sup>-1</sup> em diferentes temperaturas 20 (A), 25 (B), 30 (C), 35 (D) e 40°C (E).

Quando o LESS foi titulado em soluções GG a 0,5 g.L<sup>-1</sup>, o gráfico de condutância específica normalizada versus concentração de surfactante apresentou três retas com diferentes inclinações, sendo a primeira/segunda a CAC e a segunda/terceira a PSP (**Figura 27** para solução aquosa de GG e **Figura 28** para solução aquosa de GG

mais NaCl). Para LESS + GG e LESS + GG + NaCl os valores de PSP se encontram na **Tabela 1**, (entrada 11-20).

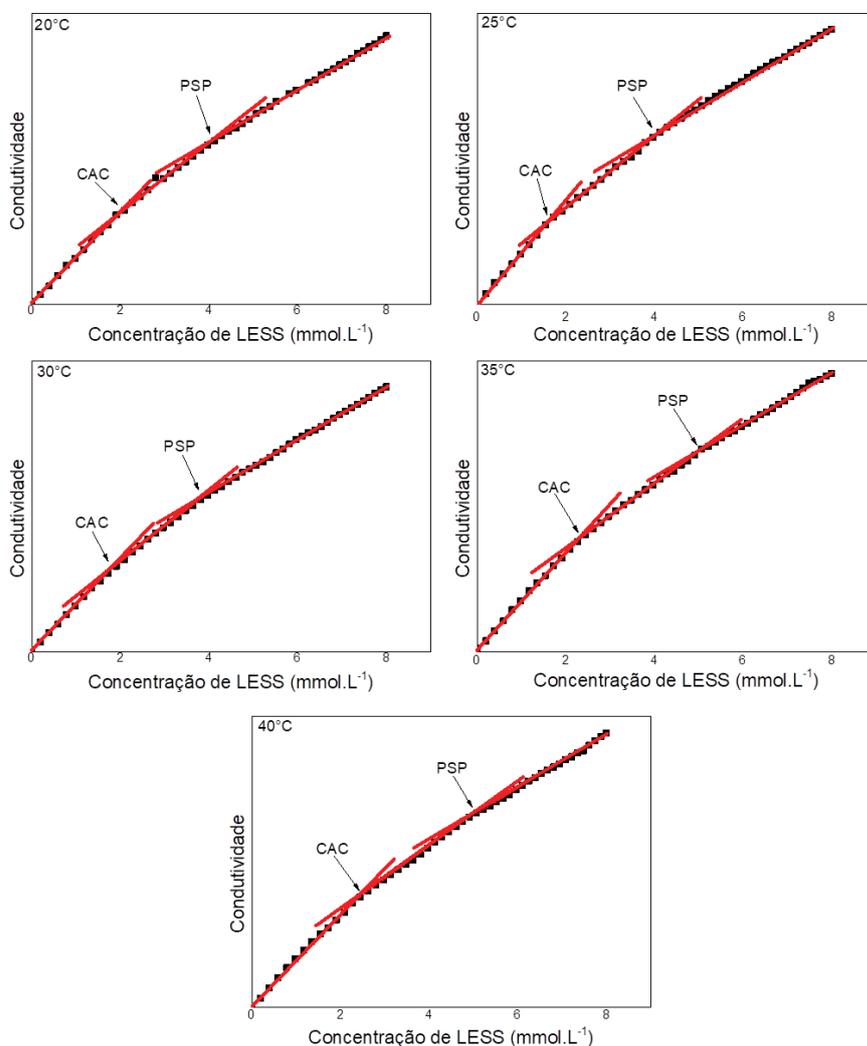


Fig. 27: Medidas condutométricas para titulação de LESS em solução aquosa de GG  $0,5 \text{ g.L}^{-1}$  em diferentes temperaturas: 20 (A), 25 (B), 30 (C), 35 (D) e  $40^\circ\text{C}$  (E).

Conforme observado, a adição de GG promoveu um aumento nos valores de PSP do LESS em solução com polissacarídeo quando comparados com os valores do CMC em soluções aquosas de surfactante sem polímero, indicando que mais surfactante é necessário para formar micelas. Esses resultados sugerem que LESS e GG apresentam uma interação positiva, sugerida aqui pela interação intermolecular e formação de agregados, que pode ocorrer ou por interações hidrofóbicas no polímero ou por ligações de hidrogênio entre os hidrogênios presentes nas hidroxilas do polímero e os oxigênios presentes nos éteres (etoxilas) do LESS.

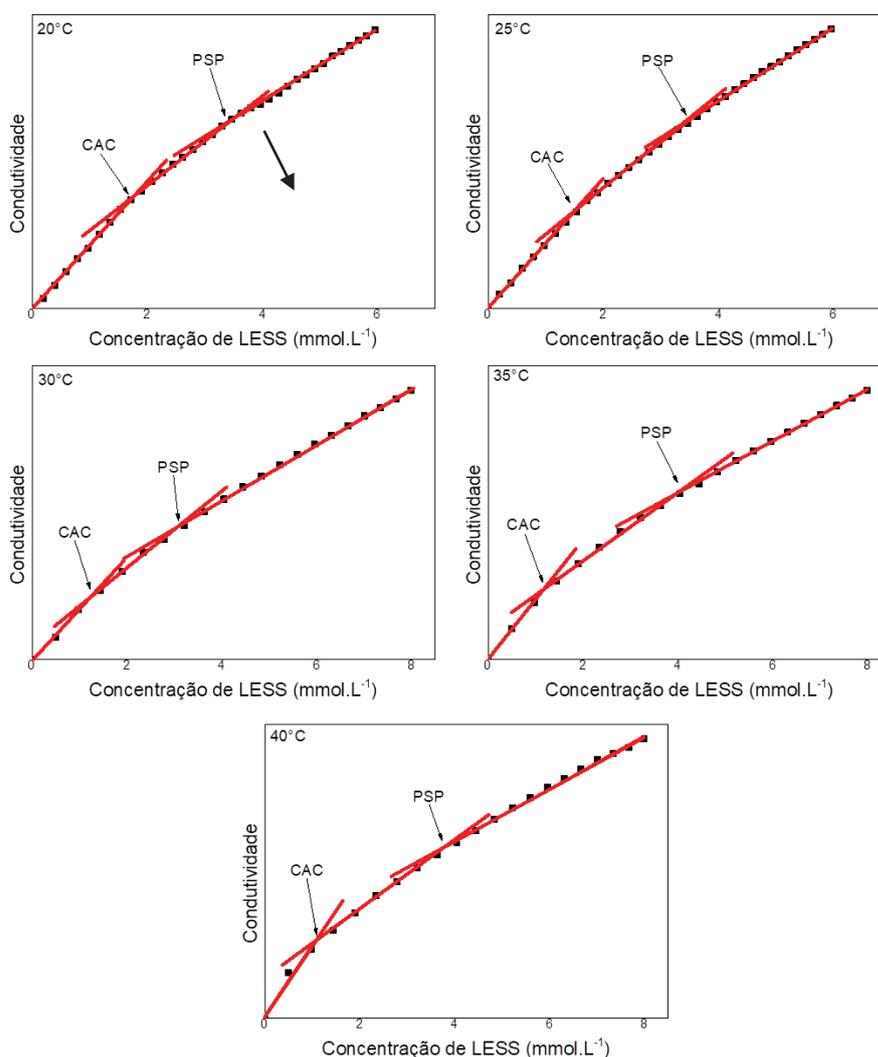


Fig. 28: Medidas condutométricas para titulação de LESS em solução aquosa de GG 0,5 g.L<sup>-1</sup> mais NaCl 0,5 mmol.L<sup>-1</sup> em diferentes temperaturas: 20 (A), 25 (B), 30 (C), 35 (D) e 40°C (E).

Na **Tabela 1** estão sumarizados os resultados das análises condutométricas a várias temperaturas para o LESS em água, NaCl e em soluções de GG.

Os valores de CAC da solução LESS + GG e LESS + GG + NaCl são apresentados na **Tabela 1**, (entrada 11-20). Estes valores foram menores quando comparados à CMC do surfactante em solução aquosa sem polissacarídeo, indicando que os agregados entre o LESS e o GG são formados bem antes de iniciar a formação de micelas na solução, mas a condutividade varia menos devido a uma estabilização de parte das cargas na cabeça dos surfactantes agregados ao polissacarídeo.

Tabela 1 – Análise condutométrica de LESS em água ultrapura, solução NaCl e solução de GG.

Entrada	Temperatura (K)	Concentração inicial de NaCl (mmol.L <sup>-1</sup> )	Concentração inicial de GG (0.5 g.L <sup>-1</sup> )	CMC(água) PSP (GG) (mmol.L <sup>-1</sup> )	CAC (mmol.L <sup>-1</sup> )	αCMC αPSP
1	293,15	0	0	2,91 ± 0,14	-	0,63
2	298,15	0	0	2,91 ± 0,18	-	0,63
3	303,15	0	0	2,51 ± 0,13	-	0,63
4	308,15	0	0	2,44 ± 0,16	-	0,63
5	313,15	0	0	2,63 ± 0,13	-	0,63
6	293,15	0,5	0	2,56 ± 0,09	-	0,70
7	298,15	0,5	0	2,56 ± 0,01	-	0,70
8	303,15	0,5	0	2,52 ± 0,02	-	0,70
9	308,15	0,5	0	2,14 ± 0,02	-	0,70
10	313,15	0,5	0	2,72 ± 0,00	-	0,70
11	293,15	0	0,5	4,04 ± 0,13	2,00 ± 0,15	0,57
12	298,15	0	0,5	4,39 ± 0,33	1,70 ± 0,06	0,57
13	303,15	0	0,5	3,98	1,95	0,57
14	308,15	0	0,5	4,14 ± 0,14	2,18	0,57
15	313,15	0	0,5	4,68	2,18	0,57
16	293,15	0,5	0,5	3,16 ± 0,06	1,69 ± 0,32	0,50
17	298,15	0,5	0,5	2,85 ± 0,69	1,66 ± 0,18	0,50
18	303,15	0,5	0,5	3,12	1,23	0,50
19	308,15	0,5	0,5	3,72	1,23	0,50
20	313,15	0,5	0,5	3,70	0,98	0,50
21	293,15	0	0,0	2,91 ± 0,14	-	0,63
22	293,15	0	0,5	4,04 ± 0,13	2,00 ± 0,15	0,57
23	293,15	0	0,75	5,54 ± 0,46	2,37 ± 0,05	0,57
24	293,15	0	1,00	6,34 ± 0,01	2,28 ± 0,01	0,59
25	293,15	0	1,50	4,03	1,72	0,62
26	293,15	0	2,00	4,24	1,70	0,60
27	293,15	0,5	0	2,56 ± 0,09	-	0,70
28	293,15	0,5	0,5	3,16 ± 0,06	1,69 ± 0,32	0,50
29	293,15	0,5	0,75	5,15 ± 0,02	2,29 ± 0,05	0,63

#### 4.4.5. *Determinação do efeito da galactomanana sobre a formação de agregados e micelas de LESS por condutometria*

O LESS foi titulado em soluções com diferentes concentrações de GG e os valores de CMC e CAC estão representados na **Tabela 1** (entrada 21-29). Em soluções sem NaCl, valores de CMC para LESS aumentam de 3,06 a 6,34 mmol.L<sup>-1</sup> com o aumento da concentração de GG desde 0 até 1,0 g.L<sup>-1</sup> (entrada 21-26). Acima dessa concentração de polímero, a CMC começa a diminuir, atingindo o valor de 4,22 mmol.L<sup>-1</sup> a 2 g.L<sup>-1</sup> de GG (entrada 27-29). A diminuição do CMC do LESS pode estar associada às interações intermoleculares entre as moléculas de GG, uma vez que a concentração utilizada é maior que a concentração crítica (c\*) polimérica que nesse caso estaria entre 0,75 e 1,0 g.L<sup>-1</sup>, prejudicando as interações com o surfactante, o que resulta em uma diminuição da PSP.

Os valores de CAC em água aumentam com o aumento da concentração de GG de 0,5 para 1,0 g.L<sup>-1</sup> devido à disponibilidade de mais sítios de interação da GG para o LESS e depois diminuem com o aumento da concentração de GG de 1,0 para 2 g.L<sup>-1</sup> (entrada 27-29). Diferentemente, nas soluções contendo NaCl, os valores de CAC foram de aproximadamente 2,3±0,07 mmol.L<sup>-1</sup>.

#### 4.5. *Avaliação da interação entre surfactante e polissacarídeo por tensiometria*

A interação entre LESS e GG também foi avaliada por tensiometria. Os valores de CMC para solução aquosa (sem e com NaCl) estão na **Figura 29** e valores de CAC e CMC para soluções de GG (sem e com NaCl) estão na **Figura 30**. Os valores obtidos a partir desta análise estão resumidos na **Tabela 2**. A **Figura 30** mostra o efeito da GG a 0,5 g L<sup>-1</sup> na tensão superficial de soluções com concentrações crescentes de LESS em água ultrapura (A) ou solução NaCl (B), e pode ser comparado com o experimento em solução aquosa sem GG (**Figura 29**).

Nas dispersões coloidais aquosas de GG e LESS, a tensão superficial começa a diminuir em concentrações mais baixas de LESS em relação às concentrações em água ultrapura. O gráfico de tensão superficial versus concentração de LESS para soluções GG mostrou curvas com dois pontos de inflexão diferentes. A primeira inclinação

corresponde ao CAC, que foi determinado como  $1,51 \pm 0,13 \text{ mmol.L}^{-1}$  para a solução GG + LESS em água ultrapura.

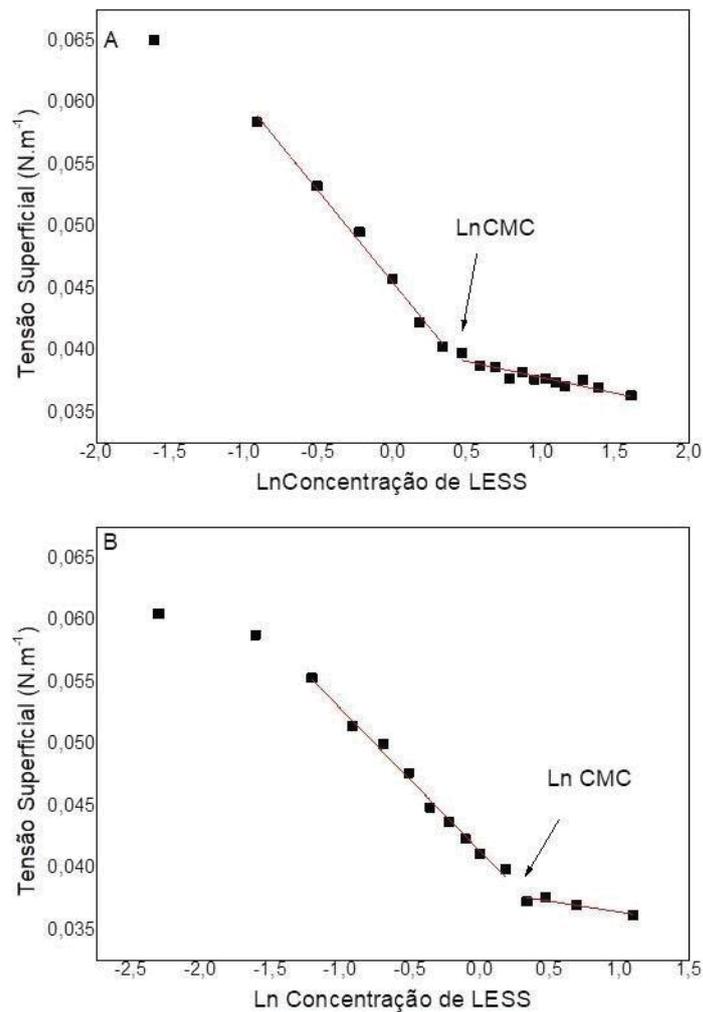


Fig. 29: Variação da Tensão superficial em função de Ln da concentração de LESS para soluções aquosa sem NaCl (A) e com NaCl (B) na temperatura de 20°C.

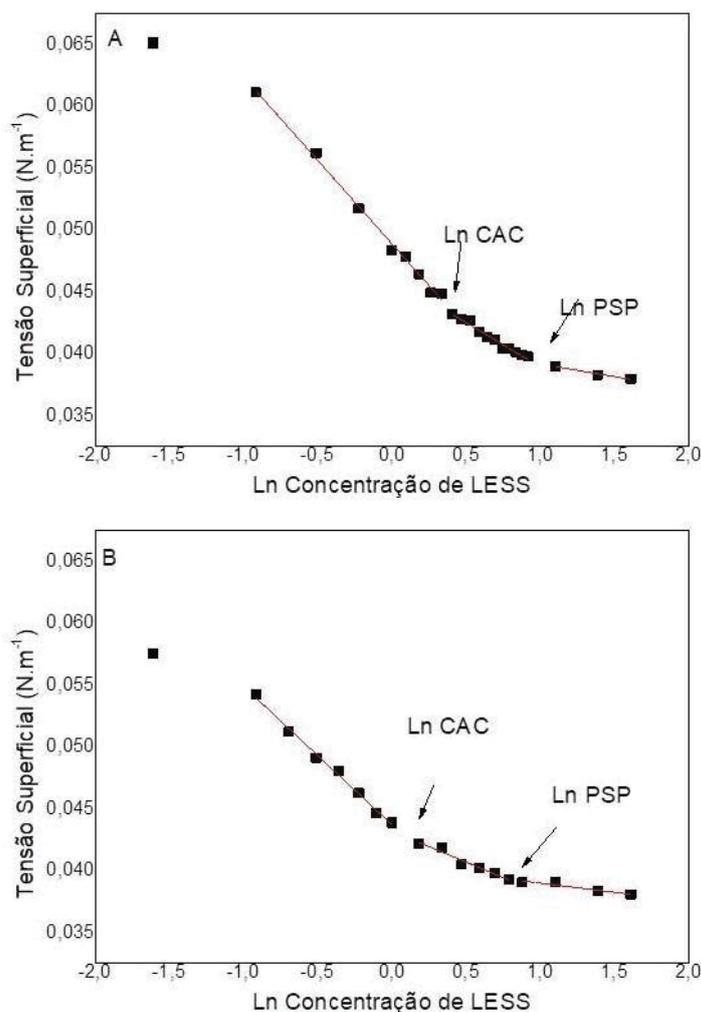


Fig. 30: Variação da Tensão superficial em função de Ln da concentração de LESS para soluções aquosa com GG sem NaCl (A) e com NaCl (B) na temperatura de 20°C.

A segunda inclinação corresponde aos valores de CMC, que é de  $2,50 \pm 0,12$  mmol.L<sup>-1</sup>. O mesmo comportamento foi observado para as soluções LESS + GG em solução de NaCl, onde os valores de CAC e CMC foram de  $1,11 \pm 0,02$  e  $2,01 \pm 0,24$  mmol.L<sup>-1</sup>, respectivamente.

Como observado na análise condutométrica, LESS e GG formam agregados em um valor de CAC que é menor quando comparado ao CMC do surfactante isolado, indicando que este agregado reduz a tensão superficial em uma concentração menor de surfactante quando comparado aos sistemas surfactantes sem polímero. Isso colabora os ensaios de titulação condutométrica previamente apresentados para a mesma temperatura.

Tabela 2 – Parâmetros obtidos por tensiometria das soluções LESS em água ultrapura, solução NaCl e solução GG a 25°C.

GG (g.L <sup>-1</sup> )	NaCl (mmol.L <sup>-1</sup> )	CMC(água) PSP(GG) (mmol.L <sup>-1</sup> )	CAC (mmol.L <sup>-1</sup> )	$\Gamma_{\max}$ CMC (mol.m <sup>-2</sup> )	$\Gamma_{\max}$ CAC (mol.m <sup>-2</sup> )	$a_{\min}$ CMC ( $\frac{nm^2}{molécula}$ )	$a_{\min}$ CAC ( $\frac{nm^2}{molécula}$ )	$\gamma$ (N.m <sup>-1</sup> ) psp e CMC
0	0	1,54 ± 0,11		3,02 10 <sup>-6</sup>		0,55		0,040
0	1,0	1,37 ± 0,08		2,36 10 <sup>-6</sup>		0,70		0,038
0,5	0	2,50 ± 0,12	1,51 ± 0,13	4,16 10 <sup>-7</sup>	1,47 10 <sup>-6</sup>	3,99	1,13	0,039
0,5	0,5	2,00 ± 0,24	1,11 ± 0,02	3,02 10 <sup>-7</sup>	1,03 10 <sup>-6</sup>	5,50	1,61	0,039

A comparação entre os valores de PSP, CMC e CAC na condutometria e tensiometria mostraram-se diferentes, o que deve ser associado à diferença de sensibilidade entre as duas técnicas para identificação dos agregados (CAC e PSP) e da CMC. Aparentemente, as medidas tensiométricas foram muito mais sensíveis a presença dos agregados e a formação de micelas, indicando que os agregados entre LESS e GG apresentam propriedades superficiais.

Os valores de excesso superficial na CMC da GG com LESS são menores que os experimentos realizados apenas com LESS. Isso claramente indica que os agregados entre LESS e GG apresentam propriedades interfaciais, e saturando a interface líquido-vapor em uma concentração menor que o LESS. Isso é corroborado pela área superficial maior ocupada pelos agregados na interface. A presença de NaCl não afetou a área ocupada pelos agregados na interface, o que sugere que os agregados não sejam afetados pela força iônica do meio quanto às propriedades superficiais.

Um parâmetro interessante a ser abordado é que em soluções aquosas com e sem polissacarídeo, a última inflexão (CMC ou PSP) se apresenta abaixo de 0,04 N.m<sup>-1</sup> e isso indica que tanto a saturação da interface, quanto a saturação do polissacarídeo e o início da formação de micelas não afeta na tensão superficial.

#### 4.6. Espectroscopia de Fluorescência

As interações entre GG e LESS foram analisadas por espectroscopia de fluorescência utilizando uma sonda de pireno, onde foram medidas em diferentes concentrações de LESS. O pireno emite cinco bandas vibrônicas que indicam a polaridade do meio em que o pireno se encontra (**Figura 31**). Entre as cinco bandas, a razão entre as bandas I/III mostradas na **Figura 32A** melhor representa o ambiente em

que o pireno encontra-se em ambiente mais polar, a razão entre a banda I/III é aproximadamente 1,8. Quando há formação de micelas ou agregados com domínios hidrofóbicos, a banda III aumenta, reduzindo assim a razão I/III.

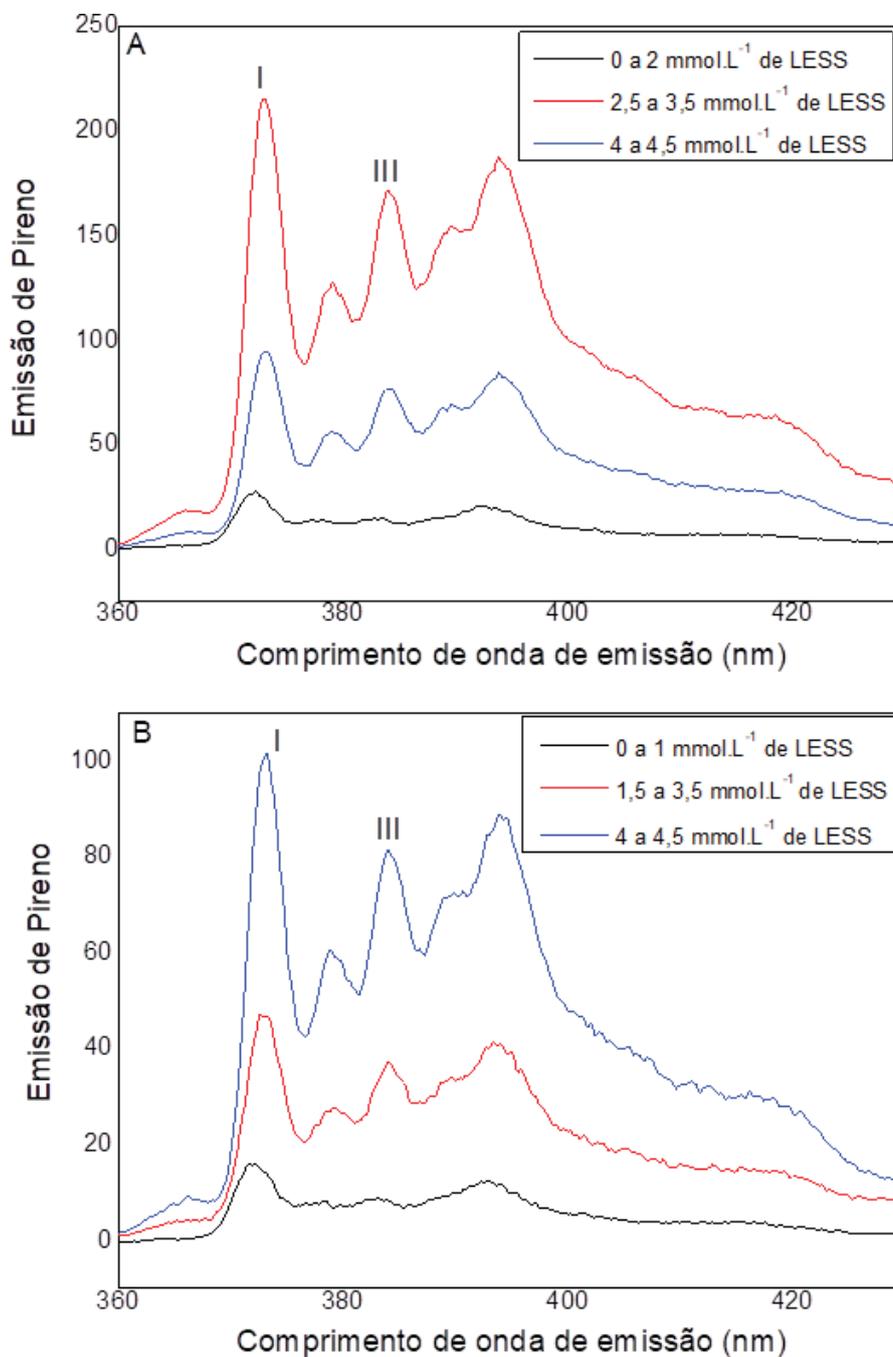


Fig. 31: Espectros de fluorescência da emissão de pireno em função do comprimento de onda de emissão destacando as bandas vibronicas I para regiões polares e III e regiões apolares para LESS em água ultra pura (A) e solução aquosa de GG 0,5 g.L<sup>-1</sup> (B).

Observa-se que na solução aquosa, na região da CMC, apresenta a formação de domínios hidrofóbicos no qual o pireno migra, que seriam as regiões internas das micelas, onde as caudas hidrofóbicas procuram um equilíbrio aglomerando-se em seu interior. O mesmo ocorre nas soluções com GG, após o CAC, onde indica que também ocorre a formação de uma região hidrofóbica no agregado, que poderia ser explicada de uma forma, no qual ocorre a formação de micelas/hemi-micelas em torno dos surfactantes agregados ao polissacarídeo (**Figura 32B**), reduzindo assim o efeito de solvatação da água nas caudas hidrofóbicas em solução, mas mantendo algumas caudas expostas, favorecendo a migração do agregado para a superfície, como explicado pela tensiometria.

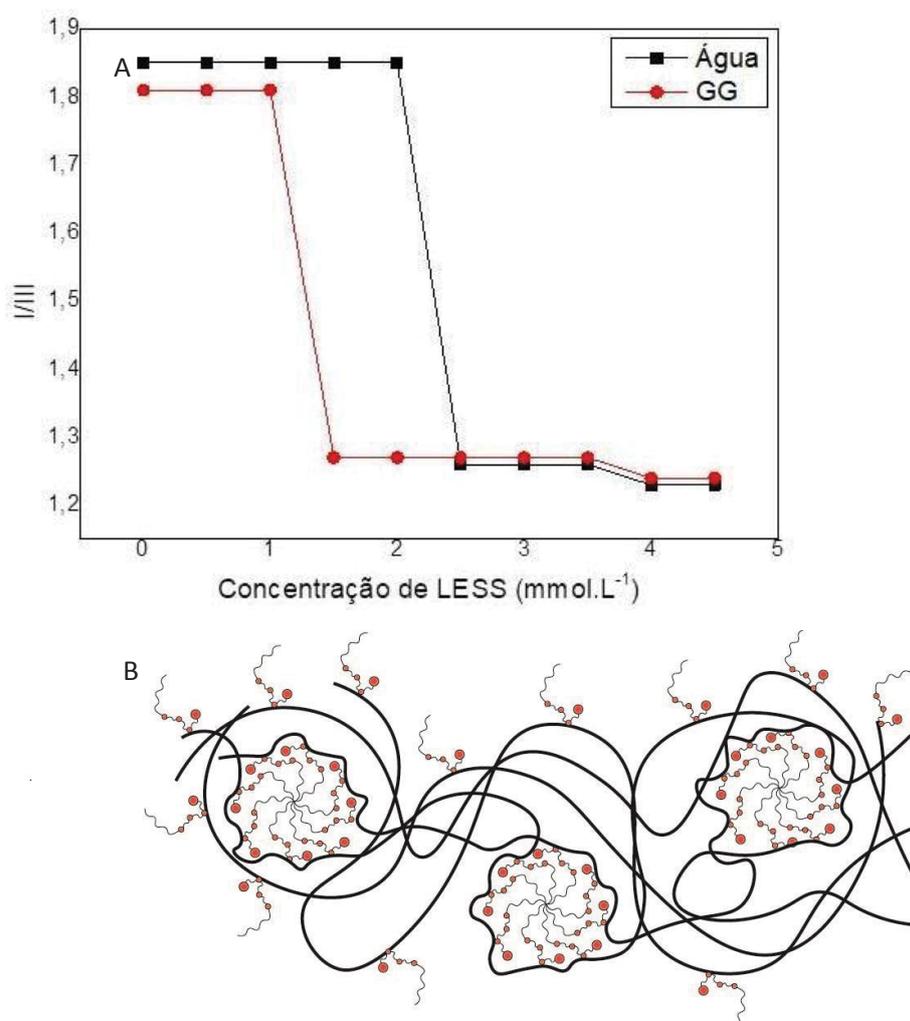


Fig 32: Gráfico de relação I/III em função da concentração de LESS para água Ultrapura (■) e Solução GG 0,5 g.L<sup>-1</sup>(●) na fluorimetria onde foram adicionados 2 μmol de pireno na temperatura de 20°C (A) e a representação esquemática da agregação de LESS em GG pela agregação interna (B).

A formação de agregados semelhantes a **Figura 32B** foi observada por Chandar e colaboradores (1988). Os autores estudaram as interações entre o ácido poliacrílico e o brometo de dodeciltrimetilamônio, e uma aproximação das caudas dos surfactantes agregados no polímero, foi observada pela contração do polímero, formando uma espécie de micela dentro deste agregado. Nos experimentos de Kaminski (2013) também foram observadas formações de domínios hidrofóbicos nas interações entre o surfactante catiônico dimetil-dioctadecil amônio e o polissacarídeo xantana. Esses domínios hidrofóbicos são mais presentes quando comparados com a presença de dimetil-dioctadecil amônio em água ultrapura.

#### 4.7. Potencial Zeta ( $\zeta$ )

Com a adição do surfactante em solução, tanto em solução aquosa, quanto em solução com GG, com e sem NaCl, observamos que o surfactante promove um decréscimo no potencial zeta para todas as soluções (**Tabela 3**).

Tabela 3 - Valores de Potencial zeta nas regiões de CMC, CAC e PSP para o LESS em água e NaCl e na presença de goma guar

Conc. GG (g.L <sup>-1</sup> )	Conc. NaCl (mmol.L <sup>-1</sup> )	CMC (mmol.L <sup>-1</sup> )	Potencial Zeta CMC	CAC (mmol.L <sup>-1</sup> )	Potencial Zeta CAC	PSP (mmol.L <sup>-1</sup> )	Potencial Zeta PSP
0	0	2,91 ± 0,14	-73,46	---	---	---	---
0	0,5	2,56 ± 0,09	-72,85	---	---	---	---
0,5	0	---	---	2,00 ± 0,15	-75,02	4,04 ± 0,13	-75,12
0,5	0,5	---	---	2,28 ± 0,09	-65,28	4,90 ± 0,05	-64,92

Inicialmente observa-se que o potencial zeta da GG pura fica em torno de - 10 mV, e com a adição de surfactante a solução promove a diminuição do potencial zeta que provem da presença de cargas negativas da cabeça do surfactante que estão expostas na solução (na interface) até o momento em que ocorre uma estabilização dessas cargas por contra íons e o potencial zeta começa a estabilizar. Outra observação que pode ser feita é que o valor do potencial  $\zeta$  é muito abaixo do valor  $\pm 30$  mV, que

define uma estabilidade para o sistema de interação, demonstrando que o agregado formado (surfactante – polímero) é estável, favorecendo a aplicação industrial.

A primeira observação constatada é que a ausência ou presença do polissacarídeo não influencia na variação do potencial zeta, mostrando que as interações não são majoritariamente por interações por forças iônicas.

A segunda observação que seria mais importante é que o potencial zeta é mais positivo em soluções com NaCl principalmente na solução com GG, onde demonstra um certo aumento da estabilidade da formação dos agregados, e como esses agregados não se encontram na faixa de  $\pm 30$  mV, essas agregações são estáveis. Esse valor do potencial zeta sendo menos negativo pode ser influenciado pela estabilização das cabeças dos surfactantes agregados aos polissacarídeos por contra cargas (íons  $\text{Na}^+$ ) que estão presentes em maior concentração na solução, quando comparado aos sistemas sem contra íons em excesso.

Quando efetuada a leitura do potencial zeta para as soluções sem GG, observa-se que o valor do potencial zeta inicial é negativo, o que indicaria a presença de agregados a solução, mas nesse caso esses não se encontram, o que explicaria esse comportamento é que o eletrodo do potencial zeta gera um artefato de carga negativa em água ultra pura com e sem NaCl, acarretando no potencial zeta negativo inicialmente.

#### 4.8. *Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS)*

O tamanho das estruturas formadas nas soluções LESS, GG e LESS + GG foi determinado por espalhamento de luz dinâmico e estes resultados estão representados na **Tabela 4**. Observa-se que inicialmente tanto as micelas formadas em solução aquosa com e sem NaCl seguem tamanhos parecidos como determinado em literatura para LSS (Ali e colaboradores, 2013), que são entre  $2 \pm 1$  e  $4 \pm 1$  nm. Foram observados a presença de partículas grandes e com maior intensidade de espalhamento de luz, entretanto, quando considerado o mesmo índice de refração para as micelas e analisando em função do número de partículas, pode-se observar que os grandes agregados apresentados estão presentes em pequeno número. Tais agregados de LESS não foram relatados em literatura previamente.

Para soluções de LESS + GG a presença de estruturas com uma faixa de tamanho de 12-14 nm em água ultra pura e tamanhos de 20 – 23 nm em solução com NaCl, e indicando que agregados apresentam um ligeiro aumento à medida que a concentração de LESS aumenta. Os agregados em solução de NaCl foram ligeiramente maiores quando comparados com os agregados na solução de GG, indicando que a concentração salina pode ter afetado a formação dos agregados.

Tabela 4 - Tamanho das micelas e agregados de Lauril éter sulfato de sódio (LESS), e LESS mais Goma Guar (GG)

Região da Concentração	LESS (mmol.L <sup>-1</sup> )	NaCl (mmol.L <sup>-1</sup> )	GG (g.L <sup>-1</sup> )	Diâmetro hidrodinâmico número (nm)
Antes da CMC	0,5	0	0	Nd
Após a CMC	4,0	0	0	2 ± 1
Antes da CMC	0,5	0,5	0	Nd
Após a CMC	4,0	0,5	0	4 ± 1
Antes da CAC	0	0	0,5	12 ± 5
Antes da CAC	0,5	0	0,5	11 ± 2
Após a CAC	2,0	0	0,5	12 ± 6
Antes ao PSP	4,0	0	0,5	14 ± 6
Antes da CAC	0,5	0,5	0,5	20 ± 7
Após a CAC	2,0	0,5	0,5	22 ± 7
Antes ao PSP	4,0	0,5	0,5	23±8

Os agregados menores são encontrados em numero, e representam a agregação do polissacarídeo com surfactantes. Ocorreu a presença de agregados maiores encontrados em intensidade podem ter aparecido devido a uma interação dos surfactantes com polissacarídeos que já se encontravam em algum estagio de pré-agregação, mas esses agregados não foram considerados nesse trabalho por apresentarem-se em menor quantidade e foram recorrentes nas leituras de espalhamento de luz.

#### 4.9. Parâmetros termodinâmicos de micelização e agregação

A partir das análises condutométricas foram obtidos os parâmetros termodinâmicos de micelização e formação de agregados de acordo com a variação da temperatura (**Tabela 5**).

Os dados foram calculados dessas condutometrias com a variação da temperatura são os valores de energia livre ( $\Delta G$ ), Entalpia ( $\Delta H$ ) e Entropia ( $\Delta S$ ) de micelização (CMC) e de agregação (CAC).

Em todos os sistemas em solução aquosa sem GG, observou-se que os valores de  $\Delta G_{CMC}$  são negativos (formação de micelas de forma espontânea) e diminuem com o aumento da temperatura e os valores de  $\Delta S_{CMC}$  aumentam com o aumento da temperatura. Assim, a formação de micelas é espontânea e com uma alta entropia, sendo mais alto o valor de entropia em soluções com NaCl, devido à presença de contra-íons em solução, que contribuem com a entropia translacional, assim como o solvente.

Os valores de  $\Delta H_{CMC}$  são positivos (endotérmicos) e o aumento desses valores apresentam-se diretamente dependentes da temperatura para a titulação do LESS esses sistemas são mais endotérmicos em solução contendo NaCl.

Nas soluções com GG, o mesmo ocorre nas formações de micelas e agregados, no qual os valores de  $\Delta G$  são negativos e são mais negativos com o aumento da temperatura e os valores de  $\Delta S$  aumentam com a temperatura. Só que quando comparados com os sistemas em soluções aquosas, no PSP, os valores de  $\Delta G_{PSP}$  são mais negativos em solução com NaCl, demonstrando uma maior espontaneidade de formação micelar, como ocorre em soluções aquosas com NaCl e isso já era esperado. Por consequência, os valores de  $\Delta S_{PSP}$  em solução aquosa com GG + NaCl são maiores do que em solução aquosa com GG, repetindo o efeito da presença de mais contra íons em solução e sua solvatação.

Os valores de  $\Delta H_{CMC}$  em solução aquosa com GG, com e sem NaCl, aumentam dependendo diretamente da temperatura. Esses valores de  $\Delta H_{CMC}$  na presença de GG também são maiores em solução com NaCl, como já mencionado anteriormente.

Quando se faz um comparativo de formação micelar na presença ou ausência de GG, observamos que, enquanto os valores de  $\Delta G_{CMC}$  são levemente mais negativos com GG, os valores de  $\Delta S_{CMC}$  e  $\Delta H_{CMC}$  são maiores em sistemas sem GG. Isso mostra que os

valores de  $\Delta H_{CMC}$  dependem diretamente de  $\Delta S_{CMC}$ , quanto menor é a variação da entropia do sistema, menor é a variação da entalpia do sistema (menos positivo).

Ao se observar os valores na variação da CAC dependendo da temperatura, observamos também que todos os sistemas são espontâneos, endotérmicos e com uma alta entropia. Só que quando comparados com os demais sistemas, os valores de  $\Delta G_{CAC}$  são os mais negativos, os valores de  $\Delta H_{CAC}$  mostram que os sistemas são endotérmicos, e esses sistemas mostram uma alta entropia.

Quando comparados entre si usando como critério a presença de NaCl, observamos que esses sistemas são mais espontâneos ( $\Delta G_{CAC}$  mais negativo), menos endotérmicos ( $\Delta H_{CAC}$  menos positivos) e com uma entropia menor ( $\Delta S_{CAC}$  menor) o que não ocorre em sistemas de micelização com NaCl. O principal fator que pode explicar esse comportamento é que a presença de maior quantidade de contra íons favorece a formação de agregados, e um comportamento seria o que ocorre na formação micelar, onde esses contra íons estabilizam as cargas na cabeça do surfactante agregado, diminuindo a repulsão com outras cabeças também presentes no agregado, assim aumentando a espontaneidade, e diminuindo os valores de  $\Delta H_{CAC}$  e  $\Delta S_{CAC}$ .

Já em sistemas sem NaCl, os valores de  $\Delta H_{CAC}$  e  $\Delta S_{CAC}$  além de ocorrer uma repulsão das cabeças do surfactante no agregado, também ocorre uma necessidade da solvatação das caudas do surfactante agregado, aumentando principalmente a entropia de solvatação.

Para Ramanathan e colaboradores (2013), a formação de micelas e a migração de surfactante para a interface favorece entropicamente o sistema, evitando o contato da cauda hidrofóbica com a água. Fazendo um comparativo com meus resultados, para as agregações do surfactante com o polímero há um aumento da entropia do sistema, e possivelmente este efeito foi gerado pela exposição das caudas hidrofóbicas do surfactante agregados no polímero à água e para estabilizar o sistema ocorre a migração dos agregados para a superfície, expondo parte dessas caudas hidrofóbicas na interface.

Tabela 5 – Parâmetros Termodinâmicos de Micelização e Agregação em soluções aquosas

Temperatura (K)	Conc. inicial de NaCl (mmol.L <sup>-1</sup> )	Conc. inicial de GG (0.5 g.L <sup>-1</sup> )	$\Delta G_{CMC}(\text{água})$ $\Delta G_{PSP}(GG)$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{CMC}(\text{água})$ $\Delta H_{PSP}(GG)$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_{CMC}(\text{água})$ $\Delta S_{PSP}(GG)$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G_{CAC}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{CAC}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_{CAC}$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )
293,15	-	-	-32,97	16,97	168,7	-	-	-
298,15	-	-	-33,53	17,55	171,3	-	-	-
303,15	-	-	-34,60	18,15	174,0	-	-	-
308,15	-	-	-35,26	18,75	175,3	-	-	-
313,15	-	-	-35,56	19,36	175,4	-	-	-
293,15	0,5	-	-31,58	31,53	215,3	-	-	-
298,15	0,5	-	-32,12	32,62	217,1	-	-	-
303,15	0,5	-	-32,70	33,72	219,1	-	-	-
308,15	0,5	-	-33,78	34,84	222,7	-	-	-
313,15	0,5	-	-33,51	35,98	221,9	-	-	-
293,15	-	0,5	-33,18	10,82	150,1	-35,62	33,89	237,1
298,15	-	0,5	-33,44	11,19	149,7	-36,82	35,06	241,1
303,15	-	0,5	-34,36	11,57	151,5	-36,92	36,25	241,4
308,15	-	0,5	-34,77	11,96	151,6	-37,11	37,45	242,0
313,15	-	0,5	-34,87	12,35	150,8	-37,71	38,68	243,9
293,15	0,5	0,5	-35,61	21,36	194,4	-37,88	29,27	229,1
298,15	0,5	0,5	-36,59	22,10	196,8	-38,60	30,27	231,0
303,15	0,5	0,5	-36,86	22,84	196,9	-40,37	31,30	236,4
308,15	0,5	0,5	-36,78	23,60	196,0	-41,03	32,34	238,1
313,15	0,5	0,5	-37,40	24,38	197,3	-42,57	33,40	242,6
293,15	-	0,0	-32,97	-	-	-	-	-
293,15	-	0,50	-33,44	-	-	-36,82	-	-
293,15	-	0,75	-32,59	-	-	-35,60	-	-
293,15	-	1,00	-31,54	-	-	-35,31	-	-
293,15	-	1,50	-32,46	-	-	-35,35	-	-
293,15	-	2,00	-32,91	-	-	-36,08	-	-
293,15	0,5	0	-31,58	-	-	-	-	-
293,15	0,5	0,5	-35,61	-	-	-37,88	-	-
293,15	0,5	0,75	-31,42	-	-	-34,17	-	-

## 5. CONCLUSÃO

A interação entre GG e LESS foi investigada no presente trabalho utilizando a análise de condutometria e tensiometria. Estes resultados demonstraram que LESS e GG interagiram formando estruturas de agregados em uma concentração menor do que quando comparada à concentração micelar crítica do surfactante puro. Aumentando a concentração do polímero até uma determinada concentração ( $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ ) favoreceram a agregação com o surfactante. Após a concentração de  $1,0 \text{ g.L}^{-1}$  o polímero inicia um processo de auto agregação, acarretando em uma diminuição das regiões onde ocorrem as interações entre polímero – surfactante desfavorecendo essa interação. O mesmo não foi observado quando foi efetuada a avaliação da interação entre o LESS e a goma guar oxidada, verificando que a modificação da hidroxila primária em íon carboxilato impede a interação com o surfactante.

Potencial  $\zeta$  indicou que o tipo de interação polímero-surfactante não ocorre por forças iônicas. Considerando os relatos da literatura de, que o LSS não interage com a GG, então essa interação acaba sendo atribuída à presença de grupos EO na estrutura do LESS, que poderiam interagir por ligações de hidrogênio com as hidroxilas da GG. Além disso, a análise do potencial zeta mostrou que esses agregados apresentam a carga negativa do LESS voltada para fora da estrutura. Como essa agregação demonstra apresentar um potencial  $\zeta$  bem negativo fora da faixa  $\pm 30 \text{ mV}$ , demonstrando que os agregados são estáveis em termos eletrocinéticos, favorecendo a aplicação industrial.

A partir do cálculo dos parâmetros termodinâmicos de micelização e agregação pôde-se perceber que a interação LESS-GG é endotérmica, espontânea e possui variação de entropia alta devido ao efeito "hidrofóbico" da cauda em solução. Os dados de tensiometria mostram inicialmente que mesmo com o polissacarídeo, a tensão superficial final se mantém próxima (abaixo de  $0,04 \text{ N.m}^{-1}$ ) favorecendo ainda mais a aplicação dessa combinação de surfactante + polissacarídeo a indústria. Os dados também mostram que na região CAC, o excesso superficial ( $\Gamma_{\text{max}}$ ) tem valores maiores que os obtidos na região CMC e menores valores de área em solução aquosa com ou sem NaCl. Um dos fatores que podem indicar esses valores é a migração de parte do polímero adicionado ao surfactante para a superfície (as caudas do surfactante estão fora da solução) e leva a essa variação dos valores ( $\Gamma_{\text{max}}$ ).

Finalizando, percebendo que o LESS interage com GG, conhecendo os fundamentos dessas interações e sabendo que a concentração necessária para interagir é menor quando comparada com a CMC do surfactante puro em solução aquosa e que principalmente consegue manter a tensão superficial próxima a da solução sem GG após a CMC, podemos concluir que essa interação pode trazer uma vantagem para uma aplicação industrial visando diminuir os custos de produção, com um gasto menor com o surfactante, assim também favorecendo a diminuição da contaminação do meio ambiente (rios, lagos e afluentes por exemplo) e ainda diminuir efeitos de toxicidade para o ser humano.

## REFERENCIAS

Ali, A., Bhushan, V., Malik, N. A., Behera, K. (2013). Study of Mixed Micellar Aqueous Solutions of Sodium Dodecyl Sulfate and Amino Acids. *Colloid Journal*, 357–365.

Aoudia, M., Al-Haddabi, B., Al-Harhi, Z., Al-Rubkhi, A. (2010). Sodium Lauryl Ether Sulfate Micellization and Water Solubility Enhancement Towards Naphthalene and Pyrene: Effect of the Degree of Ethoxylation. *J Surfact Deterg.* 103–111.

Azum, N., Asiri, A. M., Rub, M. A., Al-Youbi, A. O., Khan, A. (2016). Thermodynamic aspects of polymer–surfactant interactions: Gemini (16-5-16)-PVP-water system. *Arabian Journal of Chemistry.* 1660–1664.

Bales, B. L. (2001). A Definition of the Degree of Ionization of a Micelle Based on Its Aggregation Number. *J. Phys. Chem. B.* 6798-6804.

Bigand, V., Pinel, C., Perez, D. da S., Rataboul, F., Huber, P., Conil, M. P. (2011). Cationisation of galactomannan and xylan hemicelluloses. *Carbohydrate Polymers.* 138–148.

Buckridge, M.S.; Santos, H.P.; Tiné, M.A. (2000). Mobilisation of storage cell wall polysaccharides in seeds *Plant Physiology and Biochemistry*, v. 38, n. 1/2, p. 141- 156.

Bukhari, S. A., Shahid<sup>2</sup>, M., Anjum, F., Rasheed, A., Munir, H. (2014). PURIFICATION, FRAGMENTATION AND CHARACTERIZATION OF GUM FROM *Cyamopsis tetragonolobus* TO ENHANCE ITS NUTRACEUTICAL ATTRIBUTES. *Pak. J. Agri. Sci.* 1059-1068.

Cao, F., Liu, Y., Xu, J., He, Y., Hammouda, B., Qiao, R., Yang, B. (2015). Probing Nanoscale Thermal Transport in Surfactant Solutions. *Scientific Reports.* 1 – 9.

Carneiro-da-Cunha, M. G., Cerqueira, M. A., Souza, B. W. S., Teixeira, J. A., Vicente, A. A. (2011). Influence of concentration, ionic strength and pH on zeta potential and mean hydrodynamic diameter of edible polysaccharide solutions envisaged for multilayered films production. *Carbohydrate Polymers*. 522–528.

Chakraborty, T., Chakraborty, I., Ghosh, S. (2006). Sodium Carboxymethylcellulose-CTAB Interaction: A Detailed Thermodynamic Study of Polymer-Surfactant Interaction with Opposite Charges. *Langmuir*. 9905-9913.

Chandar, P., Somasundaran, P., Turro, N. J. (1988). Fluorescence Probe Investigation of Anionic Polymer-Cationic Surfactant Interactions. *Macromolecules*. 950-953.

Chari, K., Antalek, B., Lin, M. Y., Sinha, S. K. (1993). The viscosity of polymer-surfactant mixtures in water. *The Journal of Chemical Physics*. 5294 – 5300.

Cosgrove, T. (2010). *Colloid Science Principles, methods and applications*. Wiley, second Edition. 61 -64.

Cheng, Y., Brown, K. M., Prud'homme, R. K. (2002). Preparation and characterization of molecular weight fractions of guar galactomannans using acid and enzymatic hydrolysis. *International Journal of Biological Macromolecules*. 29 – 35.

Collins, P. M.; Ferrier, R. J. (1995). *Monosaccharides : their chemistry and their roles in natural products*. J. Wiley & Sons Ltda, 571p.

Coviello, T., Matricardi, P., Alhaique, F., Farra, R., Tesei, G., Fiorentino, S., Asaro, F., Milcovich, G., Grassi, M. (2013). Guar gum/borax hydrogel Rheological, low field NMR and release characterizations. *eXPRESS Polymer Letters*. 733–746.

Cunha, P. L. R., Vieira, I. G. P., Arriaga, A. M. C., de Paula, R. C. M., Feitosa, J. P. A. (2009). Isolation and characterization of galactomannan from *Dimorphandra gardneriana* Tul. seeds as a potential guar gum substitute. *Food Hydrocolloids*. 880–885.

Dea, C.M.; Morrison A. (1975). Chemistry and interactions of seed galactomannans. *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*, v. 31, p. 241–312.

Dédinaite, A., Ernstsson, M. (2003). Chitosan-SDS Interactions at a Solid-Liquid Interface: Effects of Surfactant Concentration and Ionic Strength. *J. Phys. Chem. B*. 8181-8188.

Dodi, G., Hritcu, D., Popa, M. I. (2011). Carboxymethylation Of Guar Gum: Synthesis And Characterization. *Cellulose Chemistry And Technology*. 171-176.

Duplatre, G., Marques, M. F. F., Miguel, M. G. (1996). Size of Sodium Dodecyl Sulfate Micelles in Aqueous Solutions as Studied by Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy. *J. Phys. Chem.* 16608-16612.

Friedrich, L. C., Silva, V. O., Moreira Jr., P. F., Teacenco, C. M., Quina, F. H. (2013). Time-Resolved Fluorescence Quenching Studies of Sodium Lauryl Ether Sulfate Micelles. *J. Braz. Chem. Soc.* 241-245.

Fuguet, E., Ràfols, C., Rosés, M., Bosch, E. (2005). Critical micelle concentration of surfactants in aqueous buffered and unbuffered systems. *Analytica Chimica Acta*. 95–100.

Goddard, E. D. (1986). *Colloids Surface*.

Hayashi, S., Ikeda, S. (1979). Micelle Size and Shape of Sodium Dodecyl Sulfate in Concentrated NaCl Solutions. *J. Phys. Chem.* 744-751.

Im, S. H., Ryoo, J. J. (2009). Characterization of sodium laureth sulfate by reversed-phase liquid chromatography with evaporative light scattering detection and <sup>1</sup>H nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Journal of Chromatography A*. 2339–2344.

IUPAC (1992). *Glossary for chemists of terms used in biotechnology*, 148.

Iyer, J., Blankschtein, D. (2012). Are Ellipsoids Feasible Micelle Shapes? An Answer Based on a Molecular-Thermodynamic Model of Nonionic Surfactant Micelles. *The Journal of Physical Chemistry B*. 6443–6454.

Kaminski, G. A. T., Sierakowski, M. R., Pontarolo, R., Freitas, R. A. de. (2015). Comparison between the interactions of the cationic surfactant DODAB with xanthan and galactomannan. *Carbohydrate Polymers*. 478–484.

Karunaratne, D. N. (2012). THE COMPLEX WORLD OF POLYSACCHARIDES. *Intech*. 3.

Leal, J. S., Gonzalez, J. J., Comelles, F., Campos, E., Ciganda, T. (1991). Biodegradability and Toxicity of Anionic Surfactants. *Acta hydrochim. hydrobiol.* 703-709.

Lehninger, A.L.; Nelson, D.L.; Cox, M.M. (2006). *Lehninger Princípios de bioquímica*. 4. ed. São Paulo: Sarvier, 1202 p.

Liu, Z., Jiao, Y., Wang, Y., Zhou, C. E Zhang, Z (2008). Polysaccharides-based nanoparticles as drug delivery systems. *Advances in Drug Delivery Reviews*, v.60, p.1650–1662.

Lubambo, A. F., Freitas, R. A. de, Sierakowski, M. R., Lucyszyn, N., Sasaki, G. L., Serafim, B. M., Saul, C. K. (2013). Electrospinning of commercial guar-gum: Effects of purification and filtration. *Carbohydrate Polymers*. 484–491.

Lucyszyn, N.; Reicher, F.; Sierakowski, M.-R. (2005). Carbohydrate Research at the UFPR. *Metals Materials And Processes, Índia*, v. 17, n. 3-4, p. 173-182.

Lucyszyn, N.; Quorin, M.; Homma, M.M.; Sierakowski, M.-R. (2006). Agar/galactomannan gels applied to shoot regeneration from tobacco leaves. *Biological Plantarium. Praha*, v. 51, p. 173-176.

Lechuga, M., Fernández-Serrano, M., Jurado, E., Núñez-Olea, J., Ríos, F. (2016). Acute toxicity of anionic and non-ionic surfactants to aquatic organisms. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 1–8.

McClendon, J.H.; NOLAN, W.G.; WENZLER, H.F. (1976). The role of the endosperm in the germination of legumes: galactomannan, nitrogen, and phosphorus changes in the germination of guar (*Cyamopsis tetragonolobus*, Leguminosae), *American Journal of Botany*, v.63, p. 790–797.

Mukherjee, I., Sarkar, D., Moulik, S. P. (2010). Interaction of Gums (Guar, Carboxymethylhydroxypropyl Guar, Diutan, and Xanthan) with Surfactants (DTAB, CTAB, and TX-100) in Aqueous Medium. *Langmuir*. 17906–17912.

Myers, D. (1999). *Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications*. Wiley – VCH, Second Edition. 21.

Prabaharan, M. (2011). Prospective of guar gum and its derivatives as controlled drug delivery systems. *International Journal of Biological Macromolecules*, v.49, p.117-124.

Qian, J., Luscombe, N. M., Gerstein, M. (2001). Protein Family and Fold Occurrence in Genomes: Power-law Behaviour and Evolutionary Model. *J. Mol. Biol.* 673 a 681.

Ramanathan, M., Shrestha, L. K., Mori, T., Ji, Q., Hill, J. P., Ariga, K. (2013). *Amphiphile nanoarchitectonics: from basic physical chemistry to advanced applications*. RSC Publishing.

Reid, J. S. G. (1971). Reserve carbohydrate metabolism in germinating seeds of *Trigonella foenum-graecum* L. (Legum.), *Planta*, v. 100, p.131–142.

Sakakibara, C. N., Sierakowski, M. R., Lucyszyn, N., Freitas, R. A. de (2016). TEMPO-mediated oxidation on galactomannan: Gal/Man ratio and chain flexibility dependence. *Carbohydrate Polymers*. 371–378.

Savi Junior, R. (2014). Avaliação Macromolecular e Hidrodinâmica de Xantana e Galactomananas Nativas por Espalhamento de Luz. 96f. Dissertação (Mestrado em Ciências-Bioquímica) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

Shahidi, F., Arachchi, J. K. V. E Yeon, Y. J. (1999). Food applications of chitin and chitosan. *Trends in Food Science and Technology*, v.10, p.37–51.

Sierakowski, M. R., Milas, M., Desbrières, J., Rinaudo, M. (2000). Specific modifications of galactomannans. *Carbohydrate Polymers*. 51–57.

Silverstain, R. M., Webster, F. X., Kiemle, D. J. (2012). Identificação espectrométrica de Compostos orgânicos. Editora LTC, sétima edição. 2012.

Shahidi, F., Arachchi, J. K. V. E Yeon, Y. J. (1999). Food applications of chitin and chitosan. *Trends in Food Science and Technology*, v.10, p.37–51.

Sovilj, V., Petrovic, L. (2007). Interaction and phase separation in the system HPMC/NaCMC/SDS. *Colloids and Surfaces A*. 94–98.

Spier, V. C., Sierakowski, M. R., Reed, W. F., Freitas, R. A. (2017). Polysaccharide depolymerization from TEMPO-catalysis: Effect of TEMPO concentration. *Carbohydrate Polymers*. 140–147.

Souza, C. F., Lucyszyn, N., Ferraz, F. A., Sierakowski, M. R., (2011). Oxidation and N-Alkylation at the C-6 Position of Galactomannan Extracted from *Caesalpinia ferrea* var. *ferrea* Seeds. *Wiley online library*. 66–73.

Sittikijyothin, W.; Torres, D.; Gonçalves, M.P. (2005). Modelling the rheological behaviour of galactomannan aqueous solutions. *Carbohydrate Polymers*, v. 59, p. 339-350.

Sudhakar, V.; Singhal, R.S.; Kulkarni, P.R. (1996). Starch-galactomannan interactions: functionality and rheological aspects, *Food Chemistry*, v. 55, p. 259- 264.

Stephen, A. M., Phillips, G. O., Williams, P. A. (2006). *Food Polysaccharides and Their Applications*, segunda edição

Thongngam, M., McClements, D. J. (2005). Influence of pH, Ionic Strength, and Temperature on Self-Association and Interactions of Sodium Dodecyl Sulfate in the Absence and Presence of Chitosan. *Langmuir*. 79-86.

Tzocheva, S. S., Danov, K. D., Kralchevsky, P. A., Georgieva, G. S., Post, A. J., Ananthapadmanabhan, K. P. (2015). Solubility limits and phase diagrams for fatty alcohols in anionic (SLES) and zwitterionic (CAPB) micellar surfactant solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*. 46–61.

Wang, Y.; Han, B.; Yan, H.; Kwak, J. C. T. (1997). *Langmuir*, 13, 3119–3123

Whistler, R.L.; Smart, L.C. (1953) *Polysaccharide Chem.*. New York: Academic Press, p.493.

Whistler, R. L.; Bemiller, J. N. (1993). *Industrial Gums: Polysaccharides and their derivatives*. New York: Academic Press, p. 53-67.

Wu, G., Dai, R. Y., Li, W. G., Yin, P. P., Chen, H. Z., Wang, M. (2011). Preparation of stable gelatin sodium carboxymethylcellulose sodium lauryl sulfonate microcapsules with ultra thin capsule wall for electrophoretic displays. *Current Applied Physics*. 321 - 326.

Yue, X., Fan, X., Li, Q., Chen, X., Wang, C. (2016). Aggregation behaviors of alkyl ether carboxylate surfactants in water. *Journal of Molecular Liquids*.

Zhang, L. M., Zhou, J. F., Hiu, P. S. (2005). A comparative study on viscosity behavior of water-soluble chemically modified guar gum derivatives with different functional lateral groups. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 2638–2644.

Zoller, U. (1993). Groundwater contamination by detergents and polycyclic aromatic hydrocarbons—a global problem of organic contaminants: is the solution locally specific? *Water Science and Technology*, v.27, p.187– 95