

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
LABORATÓRIO DE ESPECTROSCÓPIA E POLÍMEROS

Darcson Vieira

**INTERAÇÃO ENTRE LÍQUIDOS IÔNICOS IMIDAZOLÍNEOS E
OS ALGINATOS DE SÓDIO E HIDROXÂMICO**

**Santa Maria, RS
2019**

Darcson Vieira

**INTERAÇÃO ENTRE LÍQUIDOS IÔNICOS IMIDAZOLÍNEOS E OS
ALGINATOS DE SÓDIO E HIDROXÂMICO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração Química Inorgânica, da Universidade Federal de Santa Maria (RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Doutorado em Ciências**.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Antonio Villetti

Coorientadora: Prof^a Dr^a. Clarissa Piccinin Frizzo

Santa Maria, RS
2019

Vieira, Darcson
INTERAÇÃO ENTRE LÍQUIDOS IÔNICOS IMIDAZOLÍNEOS E OS
ALGINATOS DE SÓDIO E HIDROXÂMICO / Darcson Vieira.- 2019.
148 p.; 30 cm

Orientador: Marcos Villetti
Coorientadora: Clarissa Frizzo
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de
Pós-Graduação em Química, RS, 2019

1. Alginato hidroxâmico 2. líquidos iônicos imidazolíneos
3. processos de agregação 4. tensão superficial 5.
titulação calorimétrica isotérmica I. Villetti, Marcos
II. Frizzo, Clarissa III. Título.


Sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFSM. Dados fornecidos pelo autor(a). Sob supervisão da Direção da Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central. Bibliotecária responsável Paula Schoenfeldt Patta CRB 10/1728.

Darcson Vieira

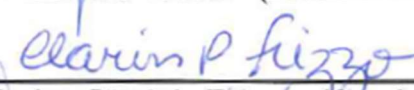
**INTERAÇÃO ENTRE LÍQUIDOS IÔNICOS IMIDAZOLÍNEOS E OS
ALGINATOS DE SÓDIO E HIDROXÂMICO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração Química Inorgânica, da Universidade Federal de Santa Maria (RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Doutorado em Ciências**.

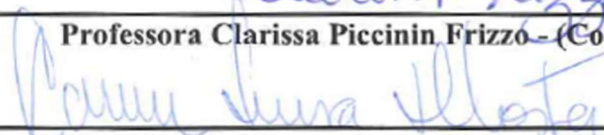
Aprovada em 30 de janeiro de 2019:



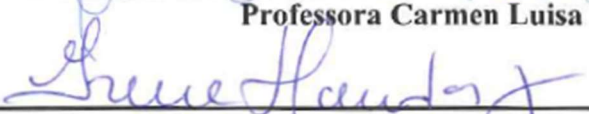
Professor Marcos Antonio Villetti - (Presidente/Orientador) - UFSM




Professora Clarissa Piccinin Frizzo - (Coorientadora) - UFSM



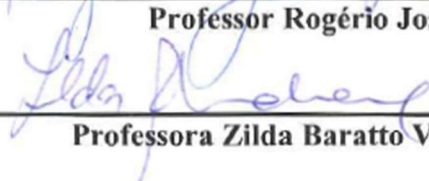
Professora Carmen Luisa Kloster - UFSM



Professora Irene Teresinha Santos Garcia - UFRGS



Professor Rogério José Baierle - UFSM



Professora Zilda Baratto Vendrame - UNIPAMPA

Santa Maria, RS
2019

“E então lhes direi abertamente: Nunca vos conheci; apartai-vos de mim, vós que praticais a iniquidade.”

Jesus Cristo

A minha mãe, irmã, avó e sobrinhos, por serem a razão de minha existência.

*Ao professor Paulo Cesar Pereira das Neves,
por ter me ensinado caminhos para a verdade
que vão além das bancadas e dos artigos, e
por ter me proporcionado as melhores
emoções profissionais que tive o prazer de
vivenciar.*

Aos professores Villetti e Carmen, exemplos de competência e bondade, por terem viabilizado a realização deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha mãe, irmã, vó e sobrinhos, pela infinidade de contribuições que, direta e indiretamente, tornaram este e todos os trabalhos de que participo possíveis.

Ao Paulão, por ter me mostrado o lado bom do meio acadêmico, no qual o ensino supera a ambição, a realização profissional se encontra na sensação de aprendizado conjunto e qualquer forma de autoridade é vencida pela igualdade libertária da honestidade intelectual.

Aos meus tios, tias, primos e primas, nos diferentes graus, por toda a base que proporcionam a nossa vida guiada por Deus.

À Nadyesca, por todo o apoio em diferentes fases deste trabalho. Pelas sábias palavras de quem enxerga além do óbvio e pelo exemplo de altruísmo e amor aos animais.

Aos professores Villetti e Carmen, por presentear a UFSM com a dedicação que apenas os grandes educadores são capazes de demonstrar.

Aos professores Clarissa, Rodrigo, Aline, Thiago e Marcos, pelo inestimável suporte para este trabalho e inspirações pessoais e profissionais.

Aos professores Irene, Baierle e Zilda, pelo tempo dedicado a avaliar esse trabalho e pelas contribuições feitas para a melhoria do mesmo.

À Keli, pelos ensinamentos, exemplo de comprometimento profissional, compartilhamento de ideias produtivas para planejar e executar experimentos, pelas discussões sobre SPR e análises para complemento do trabalho.

À Bruna, pela síntese dos compostos, discussões sobre química orgânica e análises para complemento do trabalho.

Aos professores Sandra, Rodrigo Veccia, Dimitrios, Silvia Dani, Marta, Wolf, Dione, Flávio, Lavinel, Flávia, Tia Xica, Francieli, Caroline, Ernesto, Bernardo, Manfredo, Davi e Robert pelos ensinamentos duradouros.

Ao Ademir Sartori, por todo o empenho e profissionalismo para a correta condução do PPGQ.

À Lenis, por todas as tardes e manhãs que me presenteou com sua presença.

A Mariana, Luiza, Taíse, Graciela, Lia, Liniquer, Bryan, Luis Andre, Juliana, Carol Ferreira, Brenda, Mateus, Daiane, Fernanda (*in memoriam*), Larissa, Júlia, Janaína, Ricardo, Mônica, Raíssa, Alice, Nahum, Carolina, Rafael, Tiago, Joice, Josi,

Patrícia, Tobias, Kelton, Lúcio, Vitor, Talita, Elga, Amanda, Mainara, Tais, Flávia, Dilton e Laryssa.

Aos demais professores, estudantes e funcionários da UFSM e UFVJM.

Ao professor Sami Halila, pelas críticas cirúrgicas.

A todos os meus amigos que motivaram direta ou indiretamente este trabalho, em especial Andrey, Cadu, Tiago, Robinson, Guilherme Matos, Rennan, Marcello, Ângelo, Nemitz, Gabriel, Alex, Valmir, Diego, Alexandro, Daniel, Bruno, Adriel, Ricardo, Martin, Raphael, Victor, Darlan, Ronaldo e Guilherme Angonese.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFSM pela oportunidade de aprendizado.

À CAPES pela bolsa de doutorado.

E a todos que contribuíram para a realização desta tese.

RESUMO

INTERAÇÃO ENTRE LÍQUIDOS IÔNICOS IMIDAZOLÍNEOS E OS ALGINATOS DE SÓDIO E HIDROXÂMICO

AUTOR: Darson Vieira

ORIENTADOR: Marcos Antonio Villetti

COORIENTADORA: Clarissa Piccinin Frizzo

Este trabalho descreve as interações entre o alginato de sódio (ALG) e o alginato hidroxâmico (AHX) com a série de líquidos iônicos (LIs) imidazolíneos moncatiônicos (C_n MIMBr). A partir das técnicas de tensão superficial, condutividade elétrica, titulação calorimétrica isotérmica (ITC), ressonância plasmônica de superfície (SPR), potencial zeta, reologia e microscopia de força atômica (AFM), se avaliou o efeito do comprimento da cadeia alquílica ($n = 10, 12, 14$ e 16), da concentração dos LIs e dos polieletrólitos, da densidade de carga dos polieletrólitos, sobre a formação de complexos AHX/ C_n MIMBr e ALG/ C_n MIMBr. Foram calculadas por essas técnicas as concentrações de agregação críticas (C_1, C_2, C_S e C_m) e os parâmetros termodinâmicos de micelização e agregação. Observou-se que as interações com AHX são favorecidas com o aumento do comprimento da cadeia alquílica do LI, enquanto que as interações com o ALG foram mais favoráveis com os líquidos iônicos mais hidrofílicos. O aumento na concentração de polieletrólitos desfavorece a formação de micelas livres de LIs em função de sua agregação nas cadeias de AHX e ALG. A partir das diferentes técnicas, se determinou os processos de agregação em diferentes concentrações de C_n MIMBr. Em baixas concentrações, as interações eletrostáticas são predominantes e, quando se aumenta a concentração dos LIs, interações hidrofóbicas e do tipo íon-dipolo passam a ser mais pronunciadas. Pela divisão dos processos de agregação em diferentes faixas de concentração de LI, foi possível determinar experimentalmente vários parâmetros termodinâmicos dos processos de interação e micelização. A interação hidrofóbica é discutida em detalhe, em especial pela constante de equilíbrio K_{agg2} , relacionada aos processos cooperativos de agregação. Pela técnica de AFM avaliou-se a morfologia das superfícies de AHX/ C_n MIMBr e ALG/ C_n MIMBr e determinou-se o tamanho dos agregados, morfologia, topologia, dureza, módulo de Young, deformação, adesão, rugosidade e potencial eletrostático. Esses estudos mostram que as misturas de polieletrólitos com LIs apresentam potenciais aplicações em diferentes áreas da química, medicina e ciência dos materiais.

Palavras-Chave: Alginato hidroxâmico, líquidos iônicos imidazolíneos, tensão superficial, condutividade elétrica, titulação calorimétrica isotérmica, ressonância plasmônica de superfície, processos de agregação.

ABSTRACT

INTERACTION BETWEEN IMIDAZOLIUM IONIC LIQUIDS WITH SODIUM AND HYDROXAMIC ALGINATES

AUTHOR: Darcson Vieira
ADVISOR: Marcos Antonio Villetti
CO-ADVISOR: Clarissa Piccinin Frizzo

This work describes the interactions between sodium alginate (ALG) and hydroxamic alginate (AHX) with the monocationic imidazolium ionic liquids series (C_n MIMBr). From the surface tension, electrical conductivity, isothermal titration calorimetry (ITC), surface plasmon resonance (SPR), zeta potential, rheology and atomic force microscopy (AFM) techniques, we evaluated the effect of the alkyl chain length ($n = 10, 12, 14$ and 16), the concentration of the ILs and the polyelectrolytes, the charge density of the polyelectrolytes, on the formation of complexes AHX/ C_n MIMBr and ALG/ C_n MIMBr. The critical aggregation concentrations (C_1 , C_2 , C_S and C_m) and the thermodynamic parameters of micellization and aggregation were calculated by these techniques. It was observed that the interactions with AHX are favored by the increase in the alkyl chain length of IL, whereas the interactions with ALG were more favorable with the more hydrophilic ionic liquids. The increase in the concentration of polyelectrolytes disadvantage the formation of free micelles of ILs as consequence of their aggregation in the chains of AHX and ALG. From the different techniques, the aggregation processes were determined in different concentrations of C_n MIMBr. At low concentrations, electrostatic interactions are predominant and, when the concentration of ILs is increased, hydrophobic and ion-dipole interactions become more pronounced. By dividing the aggregation processes into different IL concentration ranges, it was possible to experimentally determine several thermodynamic parameters of the interaction and micellization processes. The hydrophobic interaction is discussed in detail, in particular by the K_{agg2} equilibrium constant, related to cooperative aggregation processes. The morphology of the AHX/ C_n MIMBr and ALG/ C_n MIMBr were determined by AFM technique and the size of the aggregates, morphology, topology, hardness, Young's modulus, deformation, adhesion, roughness and electrostatic potential were determined. These studies show that blends of polyelectrolytes with LIs present potential applications in different areas of chemistry, medicine and materials science.

Keywords: Hydroxamic alginate, imidazolium ionic liquids, surface tension, electrical conductivity, isothermal titration calorimetry, surface plasmon resonance, aggregation processes.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1. Estrutura dos líquidos iônicos monocatiônicos derivados do 1-alkil-3-metilimidazol com ânion brometo (C_n MIMBr)..... | 27 |
| Figura 2. Estrutura tridimensional simplificada de metade de uma micela formada por C_n MIMBr. (Adaptado de Contal <i>et al.</i> , 2011)..... | 28 |
| Figura 3. Processo industrial de obtenção do alginato de sódio. (Adaptado de Pawar & Edgar, 2012)..... | 29 |
| Figura 4. Estrutura do alginato de sódio com a conformação espacial de seus monômeros ácidos β -D-manurônico (M) e α -L-gulurônico (G)..... | 30 |
| Figura 5. Perfil da tensão superficial de sistemas polímero neutro/surfactante com a indicação e descrição das concentrações críticas C_1 , C_2 , C_m e cmc. (Adaptado de Taylor <i>et al.</i> , 2007)..... | 33 |
| Figura 6. Perfil da tensão superficial em sistemas de interação forte polieletrólito/surfactante do Tipo 1, com a indicação das concentrações críticas C_1 , C_2 , C_m , C_s (concentração de saturação do polieletrólito com surfactantes) e cmc. (Adaptado de Taylor <i>et al.</i> , 2007 e Pal & Yadav, 2017)..... | 34 |
| Figura 7. Perfil da tensão superficial em sistemas de interação polieletrólito/surfactante do Tipo 2, com a indicação das concentrações críticas C_1 , C_2 , C_m , C_s e cmc. (Adaptado de Taylor <i>et al.</i> , 2007)..... | 35 |
| Figura 8. Síntese do alginato hidroxâmico a partir do alginato de sódio, N,N'-Dicicloexilcarbodiimida (DCC) e hidroxilamina..... | 40 |
| Figura 9. Espectros de IR do alginato de sódio (a) e alginato hidroxâmico (b)..... | 43 |
| Figura 10. Deposição de amostra sobre superfície de mica e microscópio de força atômica Park NX10..... | 47 |
| Figura 11. Tensão superficial em função das concentrações de C_n MIMBr em água e na presença de AHX a 0,01, 0,05 e 0,10 g L ⁻¹ , a 25 °C. As linhas tracejadas verticais indicam o início da separação de fase..... | 48 |
| Figura 12. Tensão superficial em função das concentrações de C_n MIMBr em água e na presença de ALG a 0,01, 0,05 e 0,10 g L ⁻¹ , a 25 °C. As linhas tracejadas verticais indicam o início da separação de fase..... | 51 |
| Figura 13. Organização na superfície e interior das soluções de AHX e ALG na presença de C_n MIMBr em C_1 (a) e C_2 (b); C_m para C_{10} MIMBr (c) e para os sistemas C_{12} MIMBr, C_{14} MIMBr e C_{16} MIMBr (d). As estruturas azuis representam os LIs, os traços vermelhos os polieletrólitos e os aglomerados na base em (d) representam os complexos precipitados..... | 52 |
| Figura 14. Aspectos visuais em concentrações próximas a C_2 dos sistemas: (a) AHX/ C_{10} MIMBr turvo (0,10 g L ⁻¹ de AHX e 16,9 mmol L ⁻¹ de LI) sem precipitado; (b) AHX/ C_{12} MIMBr (0,10 g L ⁻¹ de AHX e 6,10 mmol L ⁻¹ de LI) e precipitado branco; (c) ALG/ C_{12} MIMBr (0,10 g L ⁻¹ de ALG e 5,30 mmol L ⁻¹ de LI) e precipitado branco..... | 60 |
| Figura 15. Potencial zeta para: (a) AHX e (b) ALG, em função da concentração de C_n MIMBr. (c) turbidez para o sistema AHX/ C_{14} MIMBr a 1,38 mmol L ⁻¹ de LI (anterior a C_2) e (d) separação de fase para o sistema AHX/ C_{14} MIMBr a 1,72 mmol L ⁻¹ de LI (C_2), com o polieletrólito na concentração de 0,10 g L ⁻¹ | 61 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 16. (a) Aspecto visual próximo a C_2 do sistema AHX/ C_{16} MIMBr ($0,38 \text{ mmol L}^{-1}$ de LI) com precipitado branco sedimentado; (b) cristais incolores na forma de agulhas do mesmo sistema a $2,00 \text{ mmol L}^{-1}$ de LI, após quatro semanas de armazenagem a $5 \text{ }^\circ\text{C}$, com o polieletrólito na concentração de $0,10 \text{ g L}^{-1}$ | 63 |
| Figura 17. Condutividade elétrica, κ (o) e sua primeira derivada parcial $[\partial\kappa/\partial(\ln C_{IL})]_T$ (x) para a titulação de C_{16} MIMBr em água ou em AHX ($0,01$; $0,05$ e $0,10 \text{ g L}^{-1}$), a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Linhas contínuas correspondem ao ajuste pelo método Carpena para determinação dos valores de cmc e C_m | 64 |
| Figura 18. Condutividade elétrica, κ (o) e sua primeira derivada parcial $[\partial\kappa/\partial(\ln C_{IL})]_T$ (x) para a titulação de C_{16} MIMBr em água ou em ALG ($0,01$; $0,05$ e $0,10 \text{ g L}^{-1}$), a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Linhas contínuas correspondem ao ajuste pelo método Carpena para determinação dos valores de cmc e C_m | 65 |
| Figura 19. Condutividade elétrica, κ (o) e sua primeira derivada parcial $[\partial\kappa/\partial(\ln C_{IL})]_T$ (x) para a titulação de C_{14} MIMBr em água ou em AHX ($0,01$; $0,05$ e $0,10 \text{ g L}^{-1}$), a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Linhas contínuas correspondem ao ajuste pelo método Carpena para determinação dos valores de cmc e C_m | 67 |
| Figura 20. Condutividade elétrica, κ (o) e sua primeira derivada parcial $[\partial\kappa/\partial(\ln C_{IL})]_T$ (x) para a titulação de C_{14} MIMBr em água ou em ALG ($0,01$; $0,05$ e $0,10 \text{ g L}^{-1}$), a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Linhas contínuas correspondem ao ajuste pelo método Carpena para determinação dos valores de cmc e C_m | 68 |
| Figura 21. Condutividade elétrica, κ (o) e sua primeira derivada parcial $[\partial\kappa/\partial(\ln C_{IL})]_T$ (x) para a titulação de C_{12} MIMBr em água ou em AHX ($0,01$; $0,05$ e $0,10 \text{ g L}^{-1}$), a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Linhas contínuas correspondem ao ajuste pelo método Carpena para determinação dos valores de cmc e C_m | 69 |
| Figura 22. Condutividade elétrica, κ (o) e sua primeira derivada parcial $[\partial\kappa/\partial(\ln C_{IL})]_T$ (x) para a titulação de C_{12} MIMBr em água ou em ALG ($0,01$; $0,05$ e $0,10 \text{ g L}^{-1}$), a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Linhas contínuas correspondem ao ajuste pelo método Carpena para determinação dos valores de cmc e C_m | 70 |
| Figura 23. Condutividade elétrica, κ (o) e sua primeira derivada parcial $[\partial\kappa/\partial(\ln C_{IL})]_T$ (x) para a titulação de C_{10} MIMBr em água ou em AHX ($0,01$; $0,05$ e $0,10 \text{ g L}^{-1}$), a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Linhas contínuas correspondem ao ajuste pelo método Carpena para determinação dos valores de cmc e C_m | 71 |
| Figura 24. Condutividade elétrica, κ (o) e sua primeira derivada parcial $[\partial\kappa/\partial(\ln C_{IL})]_T$ (x) para a titulação de C_{10} MIMBr em água ou em ALG ($0,01$; $0,05$ e $0,10 \text{ g L}^{-1}$), a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Linhas contínuas correspondem ao ajuste pelo método Carpena para determinação dos valores de cmc e C_m | 72 |
| Figura 25. $\log(C_m)$ and $\log(\text{cmc})$ em função de n , para água e diferentes concentrações de AHX. | 75 |
| Figura 26. $\log(C_m)$ em função de n , para água e diferentes concentrações de ALG..... | 76 |
| Figura 27. Parâmetro B de Stauff-Klevens para a série homóloga C_n MIMBr ($n = 10, 12, 14$ e 16) em função das concentrações de AHX e ALG e em água (\square), a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ | 76 |
| Figura 28. $\Delta\theta_2$ em função da concentração de AHX e ALG, com seus respectivos $K_{\text{agg}2}$ (mol^{-1}) para C_n MIMBr ($n = 12, 14$ e 16). | 81 |

Figura 29. Entalpogramas das titulações microcalorimétricas com C₁₂MIMBr em água e diferentes concentrações de: (a) AHX, (b) ALG; e a variação de ΔH_{obs} (ΔΔH_{obs}) com relação ao perfil do LI puro para: (c) AHX e (d) ALG, com a indicação das concentrações críticas para a concentração de polieletrólito de 1,00 g L⁻¹, à 25 °C.....83

Figura 30. Entalpogramas das titulações microcalorimétricas com C₁₄MIMBr em água e diferentes concentrações de: (a) AHX, (b) ALG; e a variação de ΔH_{obs} (ΔΔH_{obs}) com relação ao perfil do LI puro para: (c) AHX e (d) ALG, com a indicação das concentrações críticas para a concentração de polieletrólito de 1,00 g L⁻¹, à 25 °C.....86

Figura 31. Entalpogramas das titulações microcalorimétricas com C₁₄MIMBr em água e diferentes concentrações de: (a) AHX, (b) ALG; e a variação de ΔH_{obs} (ΔΔH_{obs}) com relação ao perfil do LI puro para: (c) AHX e (d) ALG, com a indicação das concentrações críticas para a concentração de AHX de 0,50 g L⁻¹ e 0,10 g L⁻¹ de ALG, à 25 °C.89

Figura 32. Variação angular do *laser* refletido com feixe de 785 nm em função da interação de diferentes soluções de ALG depositado sobre *chip* de Au/SiO₂, com fluxo de 50 μL min⁻¹, a 25 °C.92

Figura 33. Variação do sinal de SPR em função da interação de nanofilme de ALG suportado em *chip* de Au/SiO₂ com diferentes concentrações de C₁₆MIMBr: 0,5 mmol L⁻¹ (-), 0,45 mmol L⁻¹ (x), 0,4 mmol L⁻¹ (o), 0,3 mmol L⁻¹ (Δ) e 0,2 mmol L⁻¹ (□), com fluxo de 10 uL/min, a 25 °C e *laser* de 670 nm.94

Figura 34. Variação do sinal de SPR em função da interação de nanofilme de ALG suportado em *chip* de Au/SiO₂ com diferentes concentrações de C₁₄MIMBr: 2,00 mmol L⁻¹ (-), 1,75 mmol L⁻¹ (x), 1,50 mmol L⁻¹ (o), 1,25 mmol L⁻¹ (Δ) e 1,00 mmol L⁻¹ (□), com fluxo de 10 uL/min, a 25 °C e *laser* de 670 nm.96

Figura 35. Variação do sinal de SPR em função da interação de nanofilme de ALG suportado em *chip* de Au/SiO₂ com diferentes concentrações de C₁₂MIMBr: 8,0 mmol L⁻¹ (-), 6,0 mmol L⁻¹ (x), 4,0 mmol L⁻¹ (o), 2,5 mmol L⁻¹ (Δ) e 1,0 mmol L⁻¹ (□), com fluxo de 10 uL/min, a 25 °C e *laser* de 670 nm.98

Figura 36. Variação do sinal de SPR em função da interação de nanofilme de ALG suportado em *chip* de Au/SiO₂ com diferentes concentrações de C₁₀MIMBr: 7,05 mmol L⁻¹ (-), 3,52 mmol L⁻¹ (x), 1,76 mmol L⁻¹ (o), 0,88 mmol L⁻¹ (Δ) e 0,50 mmol L⁻¹ (□), com fluxo de 10 uL/min, a 25 °C e *laser* de 670 nm.99

Figura 37. Variação do sinal de SPR em função da interação de nanofilme de AHX suportado em *chip* de Au/SiO₂ com diferentes concentrações de C₁₆MIMBr: 0,50 mmol L⁻¹ (-), 0,40 mmol L⁻¹ (x), 0,30 mmol L⁻¹ (o), 0,15 mmol L⁻¹ (Δ) e 0,05 mmol L⁻¹ (□), com fluxo de 10 uL/min, a 25 °C e *laser* de 670 nm.101

Figura 38. Variação do sinal de SPR em função da interação de nanofilme de AHX suportado em *chip* de Au/SiO₂ com diferentes concentrações de C₁₄MIMBr: 2,0 mmol L⁻¹ (-), 1,5 mmol L⁻¹ (x), 1,0 mmol L⁻¹ (o), 0,5 mmol L⁻¹ (Δ) e 0,2 mmol L⁻¹ (□), com fluxo de 10 uL/min, a 25 °C e *laser* de 670 nm.102

Figura 39. Variação do sinal de SPR em função da interação de nanofilme de AHX suportado em *chip* de Au/SiO₂ com diferentes concentrações de C₁₂MIMBr: 10,0 mmol L⁻¹ (-), 5,0 mmol L⁻¹ (x), 2,0 mmol L⁻¹ (o), 1,0 mmol L⁻¹ (Δ) e 0,5 mmol L⁻¹ (□), com

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| fluxo de 10 uL/min, a 25 °C e <i>laser</i> de 670 nm. | 104 |
| Figura 40. Variação do sinal de SPR em função da interação de nanofilme de AHX suportado em <i>chip</i> de Au/SiO ₂ com diferentes concentrações de C ₁₀ MIMBr: 7,05 mmol L ⁻¹ (-), 3,52 mmol L ⁻¹ (x), 2,82 mmol L ⁻¹ (o), 1,76 mmol L ⁻¹ (Δ) e 1,00 mmol L ⁻¹ (□), com fluxo de 10 uL/min, a 25 °C e <i>laser</i> de 670 nm. | 105 |
| Figura 41. Viscosidade aparente em função das taxas de cisalhamento 1 a 1000 s ⁻¹ para AHX e ALG a 0,10 g L ⁻¹ | 107 |
| Figura 42. Viscosidade aparente em função das taxas de cisalhamento 1 a 1000 s ⁻¹ para AHX a 0,10 g L ⁻¹ na presença de C ₁₆ MIMBr em diferentes concentrações: C _i (0,05 mmol L ⁻¹), C ₁ (0,10 mmol L ⁻¹), C _{ii} (0,25 mmol L ⁻¹), C ₂ (0,38 mmol L ⁻¹), C _{iii} (0,45 mmol L ⁻¹), C _S (0,74 mmol L ⁻¹), C _m (0,93 mmol L ⁻¹) e C _{iv} (2,00 mmol L ⁻¹); todas as medidas a 25,00 (±0,01) °C. | 108 |
| Figura 43. Viscosidade aparente em função das taxas de cisalhamento 1 a 1000 s ⁻¹ para ALG a 0,10 g L ⁻¹ na presença de C ₁₄ MIMBr em diferentes concentrações: C _i (0,10 mmol L ⁻¹), C ₁ (0,20 mmol L ⁻¹), C _{ii} (0,35 mmol L ⁻¹), C ₂ (0,44 mmol L ⁻¹), C _{iii} (0,52 mmol L ⁻¹), C _S (0,60 mmol L ⁻¹), C _m (1,00 mmol L ⁻¹) e C _{iv} (2,00 mmol L ⁻¹); todas as medidas a 25,00 (±0,01) °C. | 108 |
| Figura 44. Viscosidade aparente em função das taxas de cisalhamento 1 a 1000 s ⁻¹ para AHX a 0,10 g L ⁻¹ na presença de C ₁₄ MIMBr em diferentes concentrações: C _i (0,22 mmol L ⁻¹), C ₁ (0,58 mmol L ⁻¹), C _{ii} (1,00 mmol L ⁻¹), C ₂ (1,72 mmol L ⁻¹), C _{iii} (2,00 mmol L ⁻¹), C _S (2,11 mmol L ⁻¹), C _m (2,99 mmol L ⁻¹) e C _{iv} (5,00 mmol L ⁻¹); todas as medidas a 25,00 (±0,01) °C. | 109 |
| Figura 45. Viscosidade aparente em função das taxas de cisalhamento 1 a 1000 s ⁻¹ para ALG a 0,10 g L ⁻¹ na presença de C ₁₄ MIMBr em diferentes concentrações: C _i (0,22 mmol L ⁻¹), C ₁ (0,44 mmol L ⁻¹), C _{ii} (1,50 mmol L ⁻¹), C ₂ (2,15 mmol L ⁻¹), C _{iii} (2,22 mmol L ⁻¹), C _S (2,32 mmol L ⁻¹), C _m (2,87 mmol L ⁻¹) e C _{iv} (5,00 mmol L ⁻¹); todas as medidas a 25,00 (±0,01) °C. | 109 |
| Figura 46. Viscosidade aparente em função das taxas de cisalhamento 1 a 1000 s ⁻¹ para AHX a 0,10 g L ⁻¹ na presença de C ₁₂ MIMBr em diferentes concentrações: C _i (1,41 mmol L ⁻¹), C ₁ (1,96 mmol L ⁻¹), C _{ii} (4,00 mmol L ⁻¹), C ₂ (6,10 mmol L ⁻¹), C _{iii} (6,50 mmol L ⁻¹), C _S (6,98 mmol L ⁻¹), C _m (10,4 mmol L ⁻¹) e C _{iv} (20,0 mmol L ⁻¹); todas as medidas a 25,00 (±0,01) °C. | 110 |
| Figura 47. Viscosidade aparente em função das taxas de cisalhamento 1 a 1000 s ⁻¹ para ALG a 0,10 g L ⁻¹ na presença de C ₁₂ MIMBr em diferentes concentrações: C _i (1,00 mmol L ⁻¹), C ₁ (1,57 mmol L ⁻¹), C _{ii} (4,00 mmol L ⁻¹), C ₂ (5,30 mmol L ⁻¹), C _{iii} (6,00 mmol L ⁻¹), C _S (7,06 mmol L ⁻¹), C _m (10,4 mmol L ⁻¹) e C _{iv} (20,0 mmol L ⁻¹); todas as medidas a 25,00 (±0,01) °C. | 110 |
| Figura 48. Viscosidade aparente em função das taxas de cisalhamento 1 a 1000 s ⁻¹ para AHX a 0,10 g L ⁻¹ na presença de C ₁₀ MIMBr em diferentes concentrações: C _i (1,41 mmol L ⁻¹), C ₁ (2,85 mmol L ⁻¹), C _{ii} (9,00 mmol L ⁻¹), C ₂ (11,4 mmol L ⁻¹), C _{iii} (14,0 mmol L ⁻¹), C _S (16,1 mmol L ⁻¹), C _m (34,3 mmol L ⁻¹) e C _{iv} (50,0 mmol L ⁻¹); todas as medidas a 25,00 (±0,01) °C. | 111 |
| Figura 49. Viscosidade aparente em função das taxas de cisalhamento 1 a 1000 s ⁻¹ para ALG a 0,10 g L ⁻¹ na presença de C ₁₀ MIMBr em diferentes concentrações: C _i (3,25 | |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| mmol L ⁻¹), C _i (6,57 mmol L ⁻¹), C _{ii} (7,50 mmol L ⁻¹), C ₂ (9,00 mmol L ⁻¹), C _{iii} (10,0 mmol L ⁻¹), C _s (11,4 mmol L ⁻¹), C _m (27,6 mmol L ⁻¹) e C _{iv} (50,0 mmol L ⁻¹); todas as medidas a 25,00 (±0,01) °C. | 111 |
| Figura 50. Viscosidade aparente em função da concentração de C ₁₆ MIMBr em soluções 0,10 g L ⁻¹ de AHX e ALG, nas taxas de cisalhamento 1, 10, 100 e 1000 s ⁻¹ , a 25,00 (±0,01) °C. | 113 |
| Figura 51. Viscosidade aparente em função da concentração de C ₁₄ MIMBr em soluções 0,10 g L ⁻¹ de AHX e ALG, nas taxas de cisalhamento 1, 10, 100 e 1000 s ⁻¹ , a 25,00 (±0,01) °C. | 113 |
| Figura 52. Viscosidade aparente em função da concentração de C ₁₂ MIMBr em soluções 0,10 g L ⁻¹ de AHX e ALG, nas taxas de cisalhamento 1, 10, 100 e 1000 s ⁻¹ , a 25,00 (±0,01) °C. | 114 |
| Figura 53. Viscosidade aparente em função da concentração de C ₁₀ MIMBr em soluções 0,10 g L ⁻¹ de AHX e ALG, nas taxas de cisalhamento 1, 10, 100 e 1000 s ⁻¹ , a 25,00 (±0,01) °C..... | 114 |
| Figura 54. Imagens de AFM e linhas de escaneamento de altura para amostra de alginato hidroxâmico 1,00 g L ⁻¹ depositado sobre mica nas dimensões 10 µm x 10 µm (a) e 2,5 µm x 2,5 µm (b). | 116 |
| Figura 55. Imagens topográficas tridimensionais do recobrimento completo da superfície de mica por cadeias de ALG (a), mapas bidimensionais SKPM (b), EFM (c), força de adesão (d), deformação (e), dissipação de energia (f) e dobramento retrativo (g). | 117 |
| Figura 56. Imagens de AFM e linhas de escaneamento de altura para amostras de AHX/C ₁₆ MIMBr (a) e ALG/C ₁₆ MIMBr (b) em concentrações próximas a suas respectivas C ₂ | 119 |
| Figura 57. Imagens topográficas tridimensionais do recobrimento completo da superfície de mica por agregados AHX/C ₁₄ MIMBr (a), força de adesão (b), deformação (c), dissipação de energia (d) e módulo de Young (e). | 120 |
| Figura 58. Imagens topográficas tridimensionais do recobrimento parcial da superfície de mica por agregados ALG/C ₁₄ MIMBr (a), força de adesão (b), deformação (c), dissipação de energia (d) e módulo de Young (e). | 121 |
| Figura 59. Imagens topográficas tridimensionais, bidimensionais e linhas de escaneamento de altura em diferentes regiões e escalas, 5 µm x 5 µm (a) e 10 µm x 10 µm (b), do recobrimento total da superfície de mica por agregados AHX/C ₁₂ MIMBr. | 122 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabela 1. Análise elementar obtida a partir do alginato de sódio (ALG) e seu derivado hidroxâmico (AHX). | 42 |
| Tabela 2. Valores de C_1 , C_2 , C_S e C_m (mmol L^{-1}) obtidos por tensão superficial para AHX/ C_n MIMBr e ALG/ C_n MIMBr ($n = 10, 12, 14, 16$) na presença de diferentes concentrações de AHX e ALG (0,01; 0,05 e 0,10 g L^{-1}), e cmc (mmol L^{-1}) para C_n MIMBr, a 25 °C. | 54 |
| Tabela 3. Tensão superficial na cmc (γ_{cmc} , mN m^{-1}), pressão superficial (Π_{cmc} , mN m^{-1}), excesso superficial (Γ_{max} , $10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$), área mínima por molécula (A_{min} , Å^2) e eficiência de adsorção (pC_{20}) de soluções C_n MIMBr em diferentes concentrações de AHX e ALG, a 25 °C. | 57 |
| Tabela 4. Concentrações de agregação críticas (mmol L^{-1}), β e $\Delta G_{\text{PS}}^\circ$ (kJ mol^{-1}) obtidos por condutividade elétrica para C_n MIMBr em água e na presença de diferentes concentrações de AHX e ALG (0,01, 0,05 e 0,10 g L^{-1}), a 25 °C. | 73 |
| Tabela 5. Parâmetros termodinâmicos obtidos por condutividade elétrica para interações dos polissacarídeos AHX e ALG com C_n MIMBr, a 25 °C. C_m e cmc em mmol L^{-1} , ΔG_m° e $\Delta G_{\text{agg}}^\circ$ em kJ mol^{-1} | 78 |
| Tabela 6. Concentrações de agregação e micelização críticas e parâmetros termodinâmicos de micelização obtidos por ITC para C_{12} MIMBr em água e na presença de diferentes concentrações de AHX e ALG, a 25 °C. | 85 |
| Tabela 7. Concentrações de agregação críticas e parâmetros termodinâmicos de micelização obtidos por ITC para C_{14} MIMBr em água e na presença de diferentes concentrações de AHX e ALG, a 25 °C. | 88 |
| Tabela 8. Concentrações de agregação críticas e parâmetros termodinâmicos de micelização obtidos por ITC para C_{16} MIMBr em água e na presença de diferentes concentrações de ALG and AHX, a 25 °C. | 90 |
| Tabela 9. Parâmetros de ajuste dos diferentes modelos empregados na avaliação do equilíbrio dos sistemas ALG/ C_{16} MIMBr. | 94 |
| Tabela 10. Parâmetros de ajuste dos diferentes modelos empregados na avaliação do equilíbrio dos sistemas ALG/ C_{14} MIMBr. | 97 |
| Tabela 11. Parâmetros de ajuste dos diferentes modelos empregados na avaliação do equilíbrio dos sistemas ALG/ C_{12} MIM Br. | 98 |
| Tabela 12. Parâmetros de ajuste dos diferentes modelos empregados na avaliação do equilíbrio dos sistemas ALG/ C_{10} MIMBr. | 100 |
| Tabela 13. Parâmetros de ajuste dos diferentes modelos empregados na avaliação do equilíbrio dos sistemas AHX/ C_{16} MIMBr. | 101 |
| Tabela 14. Parâmetros de ajuste dos diferentes modelos empregados na avaliação do equilíbrio dos sistemas AHX/ C_{14} MIMBr. | 103 |
| Tabela 15. Parâmetros de ajuste dos diferentes modelos empregados na avaliação do equilíbrio dos sistemas AHX/ C_{12} MIMBr. | 104 |
| Tabela 16. Parâmetros de ajuste dos diferentes modelos empregados na avaliação do equilíbrio dos sistemas AHX/ C_{10} MIMBr. | 106 |
| Tabela 17. Valores dos parâmetros nanomecânicos calculados para os sistemas ALG | |

1,00 g/L, ALG/C₁₄MIMBr e AHX/C₁₄MIMBr. (SKPM, potencial eletrostático em V, EFM, potencial eletrostático em mV, adesão em nN, deformação em nm, dissipação de energia em fJ, dureza em N/m e módulo de Young em GPa).....123

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| β | Grau de ligação do contraíon ao agregado |
| $\Delta H^{\circ}_{\text{desmic}}$ | Entalpia padrão de desmicelização |
| $\Delta H^{\circ}_{\text{dil}}$ | Entalpia padrão de diluição |
| ΔH° | Variação da entalpia padrão |
| ΔH_{obs} | Variação de entalpia padrão observada |
| ΔS° | Variação da entropia padrão |
| Δx | Largura da transição (na cmc). |
| [LI] | Concentração de líquido iônico |
| ΔG_m | Energia de Gibbs da transferência de micelização |
| $\Delta G_i(\text{CH}_2)$ | Energia de Gibbs da transferência de uma unidade de metileno |
| A | Parâmetro de hidrofiliçidade de Stauff-Klevens |
| A_{min} | Área ocupada por molécula de LI |
| ALG | Alginato de Sódio |
| AHX | Alginato Hidroxâmico |
| B | Parâmetro de hidrofobicidade de Stauff-Klevens |
| Br^- | Íon brometo |
| C | Concentração |
| C_1 | Concentração crítica de início de interações cooperativas |
| C_2 | Concentração crítica de precipitação |
| C_s | Concentração crítica de saturação do polieletrólito |
| C_{20} | Concentração de LI na qual é observada redução da γ da água em 20 mN m^{-1} |
| C_m | Concentração crítica de micelização do LI em solução de polieletrólito |
| cmc | Concentração micelar crítica |
| CMC | Carboximetilcelulose |
| CMPB | Brometo N-alkil-N-metilpirrolidínio |
| CTAB | Brometo de cetiltrimetilamônio |
| DCC | Dicicloexilcarbodiimina |
| GS | Grau de substituição |
| HPC | Hidroxipropilcelulose |
| HTAB | Brometo de n-hexadeciltrimetilamônio |
| IC_{50} | Concentração de inibição de 50% |
| ITC | Titulação calorimétrica isotérmica |
| k_o | Condutividade da solução à diluição infinita |
| k | Condutividade da solução em função do surfactante |
| k_a | Constante cinética de associação |
| k_d | Constante cinética de dissociação |
| K_A | Constante de equilíbrio de associação |
| K_D | Constante de equilíbrio de dissociação |
| LI | Líquido iônico |
| LIs | Líquidos iônicos |
| MC | Metilcelulose |
| M/G | Razão malurônica/gulurônica |
| mM | Milimolar |
| n | Número de agregação |
| n | Número de átomos de carbono |
| N_A | Número de Avogrado |

| | |
|----------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| NaCMC | Carboximetilcelulose de sódio |
| NaHy | Hialuronato de sódio |
| pC ₂₀ | Eficiência da adsorção |
| R | Constante dos gases |
| RMN | Ressonância magnética nuclear |
| RU | Unidades de reflectância |
| T | Temperatura |
| T ΔS°_{agg} | Contribuição entrópica de agregação |
| T ΔS°_m | Contribuição entrópica de micelização |
| α | Grau de ionização dos agregados |
| γ | Tensão superficial |
| γ_0 | Tensão superficial do solvente puro |
| γ_{cmc} | Tensão superficial na cmc |
| δ | Deslocamento químico |
| ΔG_{PS}° | Energia de Gibbs padrão da transferência de um mol de monômeros de LI da micela livre para agregados com polieletrólito |
| ΔG° | Energia de Gibbs padrão |
| ΔG°_{agg} | Energia de Gibbs padrão de agregação |
| ΔG°_m | Energia de Gibbs padrão de micelização |
| ΔH°_{agg} | Entalpia padrão de agregação |
| ΔH°_m | Entalpia padrão de micelização |
| θ | Ângulo |
| θ_2 | Ângulo entre a derivada da condutividade de C ₁ a C ₂ e a extrapolação da sigmoide |
| Π_{cac} | Efetividade do LI em diminuir a tensão superficial do solvente |
| $\Gamma_{m\acute{a}x}$ | Concentração de LI em excesso na superfície |

SUMÁRIO

| | |
|---------------------------------------------------------|------------|
| 1. INTRODUÇÃO | 23 |
| 1.1 OBJETIVO GERAL..... | 26 |
| 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS..... | 26 |
| 2. REVISÃO DA LITERATURA | 27 |
| 2.1 LÍQUIDOS IÔNICOS..... | 27 |
| 2.2 ALGINATOS E DERIVADOS HIDROXÂMICOS..... | 29 |
| 2.3 INTERAÇÕES POLÍMEROS/SURFACTANTES..... | 31 |
| 2.4 INTERAÇÕES POLÍMEROS/LÍQUIDOS IÔNICOS..... | 35 |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS | 39 |
| 3.1 ALGINATO DE SÓDIO..... | 39 |
| 3.2 ALGINATO HIDROXÂMICO..... | 39 |
| 3.3 LÍQUIDOS IÔNICOS IMIDAZOLÍNEOS..... | 40 |
| 3.4 PREPARO DE SOLUÇÕES..... | 41 |
| 3.5 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR..... | 41 |
| 3.6 ANÁLISE ELEMENTAR..... | 42 |
| 3.7 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO..... | 42 |
| 3.8 TENSÃO SUPERFICIAL..... | 43 |
| 3.9 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA..... | 44 |
| 3.10 TITULAÇÃO CALORIMÉTRICA ISOTÉRMICA..... | 44 |
| 3.11 RESSONÂNCIA PLASMÔNICA DE SUPERFÍCIE..... | 45 |
| 3.12 REOLOGIA..... | 45 |
| 3.13 POTENCIAL ZETA..... | 46 |
| 3.14 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA..... | 46 |
| 4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS | 48 |
| 4.1 TENSÃO SUPERFICIAL..... | 48 |
| 4.2 POTENCIAL ZETA..... | 58 |
| 4.3 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA..... | 64 |
| 4.4 TITULAÇÃO CALORIMÉTRICA ISOTÉRMICA..... | 82 |
| 4.5 RESSONÂNCIA PLASMÔNICA DE SUPERFÍCIE..... | 91 |
| 4.6 REOLOGIA..... | 107 |
| 4.7 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA..... | 115 |
| 5. CONCLUSÕES | 124 |
| REFERÊNCIAS | 127 |
| APÊNDICE | 142 |

1. INTRODUÇÃO

O alginato de sódio (ALG) é um polissacarídeo aniônico que, assim como seus derivados, apresenta aplicações médicas e farmacêuticas, tais como curativos, géis e nanopartículas carreadoras de fármacos (Ahmad, Sharma, & Khuller, 2005; Machado *et al.*, 2012; Guo *et al.*, 2013; Jain, Tran & Amiji, 2015; Katuwavila *et al.*, 2016). Os grupos carboxilatos presentes na cadeia do polissacarídeo possibilitam a preparação de derivados amidados, abrindo novas possibilidades de aplicações (Taubner, Marounek & Synytsya, 2017). Os derivados alginatos hidroxâmicos são usados na produção de sistemas para liberação controlada de fármacos (Alkhatib *et al.*, 2006; Raut *et al.*, 2013), apresentam propriedades antioxidantes (Liu *et al.*, 2007) e atividade inibitória da amino oxidase sensível à semicarbazida (Liu *et al.*, 2007b).

As propriedades surfactantes dos líquidos iônicos (LIs) são responsáveis por recentes avanços em diferentes áreas, possibilitando aplicações em escala industrial (Padró & Reta, 2016; Warke, Patil, & Terdale, 2016). Como exemplo, podem ser citados o uso dos LIs na redução da tensão interfacial em sistemas óleo-água no processo de extração de petróleo (Rodriguez-Escontrela *et al.*, 2017), como eletrólitos em células a combustível (Díaz, Ortiz, & Ortiz, 2014), produção de géis (Marr & Marr, 2016) e em sistemas catalíticos suportados (Van Doorslaer *et al.*, 2010). Os sais do cátion 1-alkil-3-metilimidazol (C_nMIM^+) e seus derivados são um dos mais estudados grupos de LIs, apresentando um grupo imidazol conectado a uma cadeia alquílica, o que propicia uma inerente anfifilicidade, múltiplas possibilidades de modificações químicas e a habilidade de auto-organização em estruturas ordenadas nos estados sólido, líquido e gasoso, como cristais líquidos e em soluções (Zanatta *et al.*, 2018; Bai, Lopes & Bastos, 2008; Stassen *et al.*, 2015; Zanatta *et al.*, 2016; Luza *et al.*, 2016; Leal *et al.*, 2016; Castro *et al.*, 2015; Calabria *et al.*, 2017; Ravishankar *et al.*, 2017; Zanatta *et al.*, 2017; Adamski *et al.*, 2018; Qadir *et al.*, 2018; Dupont, 2004).

Neste trabalho, serão estudadas as propriedades físico-químicas das misturas de ALG e seu derivado hidroxâmico obtido a partir da hidroxilamina (AHX) com LIs imidazolíneos. Produtos cosméticos, farmacológicos e alimentares estão relacionados a uma nova classe de materiais obtidos pela mistura de polímeros (neutros e polieletrólitos) e surfactantes (iônicos e não iônicos) em soluções aquosas (Gerola *et al.*, 2017; Sharipova *et al.*, 2016; Qi *et al.*, 2012). As aplicações industriais dessas misturas dependem das suas propriedades interfaciais, eletroquímicas, tensão superficial e

viscosidade. Misturas de polímeros com LIs podem modificar a viscosidade de fluidos utilizados na indústria petrolífera (Villette *et al.*, 2004; Villette *et al.*, 2001; Frizzo *et al.*, 2016), estruturar matrizes termofixas (Livi *et al.*, 2014) e auxiliar sistemas epóxi em processos de cura (Soares *et al.*, 2011).

Os aspectos termodinâmicos da interação entre LIs e polímeros (neutros ou carregados) ou proteínas vêm ganhando destaque na literatura científica por suas potenciais aplicações como novas misturas (Pal & Yadav, 2017; Ray *et al.*, 2015; Ziembowicz *et al.*, 2017). As propriedades físico-químicas das misturas polímero/surfactante diferem das de seus componentes individuais. Trabalhos recentes na literatura têm se dedicado a entender a natureza dessas interações, a organização do surfactante na cadeia polimérica, a estabilidade térmica dos complexos obtidos e as propriedades reológicas das misturas. (Villette *et al.*, 2011).

A diferença entre as energias de Gibbs de agregação e micelização ($\Delta G_{ps}^{\circ} = \Delta G_{agg}^{\circ} - \Delta G_m^{\circ}$) indica que as associações de C_nMIMBr e $C_n(MIM)_2Br_2$ com metilcelulose e hidroxipropilcelulose são favorecidas pelo aumento da cadeia alquílica dos LIs, são dirigidas por fatores predominantemente entrópicos e a força das interações também dependem da hidrofobicidade dos éteres de celulose (Ziembowicz *et al.*, 2017). O aumento na concentração de carboximetilcelulose aumenta a concentração de micelização dos LIs catiônicos $C_{14}MIMBr$ e $C_{16}MIMBr$, decresce seus números de agregação (N_{agg}) e pode gerar separação de fase em altas concentrações de ILs pela formação de complexos (Pal & Yadav, 2017). A adição de carboximetilcelulose também afeta a micelização de $C_{16}MIMCl$ e conseqüentemente pode alterar sua atividade antimicrobiana, visto que esta é muito influenciada pelo comportamento de agregação do LI (Das *et al.*, 2014). A energia de Gibbs de micelização (ΔG_m°) indicou que a adição de NaBr favorece o processo de micelização do $C_{12}MIMBr$ porém desfavorece a formação de complexos com poli(sódio 4-estirenosulfonato), pois as forças atrativas são blindadas (Pal & Yadav, 2017b). LIs bianfílicos podem estabilizar albumina do soro bovino em processos de agregação, sugerindo que LIs podem substituir as misturas convencionais de surfactantes usados na estabilização de proteínas ou enzimas em formulações coloidais (Bharmoria *et al.*, 2014).

Não há relatos na literatura, até este momento, dos aspectos termodinâmicos da interação entre LIs imidazolíneos com ALG ou AHX. Por esta razão, os processos de agregação entre LIs imidazolíneos (C_nMIMBr) e os alginatos de sódio e hidroxâmico

serão investigados em função do tamanho da cadeia alquílica dos LIs ($n = 10, 12, 14$ e 16), das concentrações dos LIs e das concentrações dos polissacarídeos, utilizando-se as técnicas de titulação calorimétrica isotérmica, condutividade elétrica, tensão superficial, potencial zeta, reologia, ressonância plasmônica de superfície e microscopia de força atômica. A relação entre os parâmetros de agregação e a natureza das interações intermoleculares na formação dos complexos foi avaliada. As novas formulações obtidas dos alginatos com LIs imidazolíneos originam materiais com potencial aplicação na indústria.

1.1 Objetivo Geral

Estudar as propriedades físico-químicas da interação entre os líquidos iônicos imidazolíneos de diferentes hidrofobicidades com ALG e AHX.

1.2 Objetivos Específicos

Determinar propriedades físico-químicas (concentrações de agregação críticas, entalpias, entropias e energias de Gibbs de agregação) dos complexos formados entre os líquidos iônicos baseados no centro imidazolíneo $C_n\text{MIMBr}$ ($n = 10, 12, 14$ e 16) e os polissacarídeos ALG e AHX.

Avaliar a influência da hidrofobicidade da cadeia alquílica dos LIs, da concentração dos LIs acima e abaixo da concentração micelar crítica (cmc) e da concentração dos polímeros na formação dos complexos ALG/LIs e AHX/LIs, utilizando-se as técnicas de tensão superficial, condutividade elétrica, potencial zeta e titulação microcalorimétrica isotérmica.

Investigar os fenômenos de adsorção dos LIs, dos polissacarídeos e de seus complexos na interface líquido-ar, assim como a formação destes complexos no interior da solução.

Estudar o comportamento reológico em diferentes estágios da interação polissacarídeos/LIs para crescentes hidrofobicidades dos LIs em diferentes faixas de concentração de ALG e AHX.

Determinar as constantes de dissociação termodinâmicas (K_D) dos complexos ALG/LIs e AHX/LIs através da técnica de ressonância plasmônica de superfície.

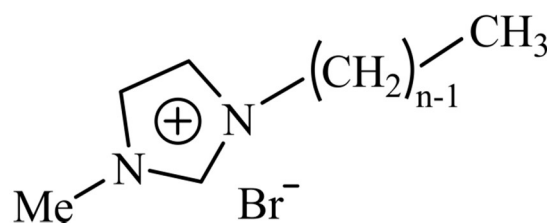
Avaliar a morfologia, topologia, dureza, módulo de Young, deformação, adesão, rugosidade e potencial eletrostático dos filmes de ALG/LIs e AHX/LIs utilizando microscopia de força atômica.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Líquidos Iônicos

Líquidos iônicos são definidos como eletrólitos líquidos compostos inteiramente de íons, geralmente com ponto de fusão inferior a 100 °C, critério que os diferenciam dos sais fundidos (Martins *et al.*, 2014). Esta definição permite variadas possibilidades de combinações de íons passíveis de compor um LI, sendo os cátions historicamente mais usuais os derivados de 1-alkil-3-metilimidazol, 1-alkilpiridina, 1-alkil-1-metilpirrolidíneo, tetra-alkilamônio, tetra-alkilfosfônio e tri-alkilsulfônio, enquanto os ânions mais comuns são bis(trifluorometilsulfonyl)imida, trifluorometanosulfonato, alkilsulfato, dicianamida, hexafluorofosfato e tetrafluoroborato (Hallett & Welton, 2011). LIs baseados em 1-alkil-3-metilimidazol (**Figura 1**) foram relatados pela primeira vez no início da década de 1980 (Wilkes *et al.*, 1982) e desde então têm encontrado aplicações crescentes em vários tipos de reações químicas. A utilidade dos LIs evoluiu para especificidades como geração de energia, lubrificantes, materiais de limpeza e combinações de aspectos físicos, químicos e biológicos (Davis, 2004). Os líquidos iônicos quando associados a outros materiais permitem diferentes aplicações, como na hidrogenação de dióxido de carbono (Qadir *et al.*, 2018), troca seletiva entre hidrogênio e deutério (Zanatta *et al.*, 2018) síntese hidrotermal de nanopartículas de TiO₂ dopadas com Au (Ravishankar *et al.*, 2017) e controle da espessura de camadas nanométricas de Pt com propriedades magnéticas e catalíticas (Adamski *et al.*, 2018).

Figura 1. Estrutura dos líquidos iônicos moncatiônicos derivados do 1-alkil-3-metilimidazol com ânion brometo (C_nMIMBr).

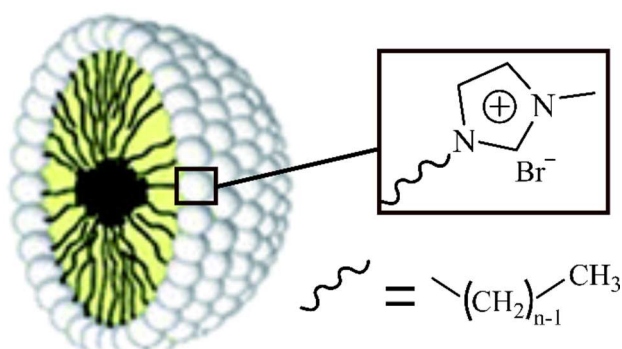


Características dos LIs como estabilidade química e térmica, baixa pressão de vapor, não inflamabilidade e alta condutividade elétrica (Dong *et al.*, 2007) bem como sua capacidade de auto-organização em soluções aquosas ou poliméricas, alavancaram a

pesquisa e desenvolvimento destes compostos em escala industrial (Frizzo *et al.*, 2015a, 2015b, 2015c e 2016).

A concentração mínima de LI necessária para o início da formação de micelas (**Figura 2**) em solução é denominada concentração micelar crítica (cmc). O número de monômeros que compõem uma micela (número de agregação, N_{agg}) varia de acordo com a estrutura do LI. Os monômeros derivados do imidazol organizam-se em solução, com a cabeça hidrofílica direcionada para a fase aquosa, na superfície da esfera, e sua cadeia linear voltada para o núcleo, de modo que o diâmetro micelar varia com o tamanho da cadeia apolar (Pal, & Yadav, 2017; Maniasso, 2001).

Figura 2. Estrutura tridimensional simplificada de metade de uma micela formada por C_n MIMBr. (Adaptado de Contal *et al.*, 2011).



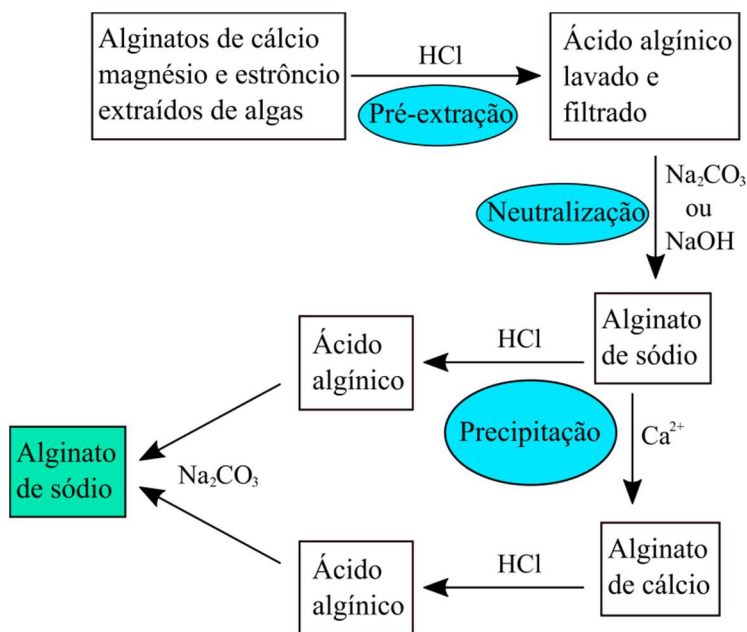
A grande vantagem do uso de LIs em relação a surfactantes convencionais é o controle de suas propriedades, em função da facilidade de alterar sua estrutura química (Ray *et al.*, 2015), a qual afeta a dinâmica de suas interações em solução com outros compostos, como as cadeias poliméricas. Estudos encontrados na literatura são direcionados à formação e determinação das características interfaciais dos agregados, tanto em solução aquosa como em solução polimérica (Ziembowicz *et al.*, 2017; Frizzo *et al.*, 2015a, 2015b, 2015c e 2016).

2.2 Alginatos e Derivados Hidroxâmicos

O alginato é aplicado na área biomédica, devido à sua biocompatibilidade, baixa toxicidade, custo relativamente baixo, facilidade de modificações químicas para o preparo de derivados com novas propriedades (Lee & Mooney, 2012), gelificação moderada pela adição de cátions divalentes como Ca^{2+} (Shargel & Andrew, 2016), cicatrização de feridas (Pinheiro, Borges & Donoso, 2013), liberação controlada de medicamentos (Raut *et al.*, 2013), cultura de células *in vitro* (Xiong *et al.*, 2015), e engenharia de tecidos (Venkatesan *et al.*, 2015).

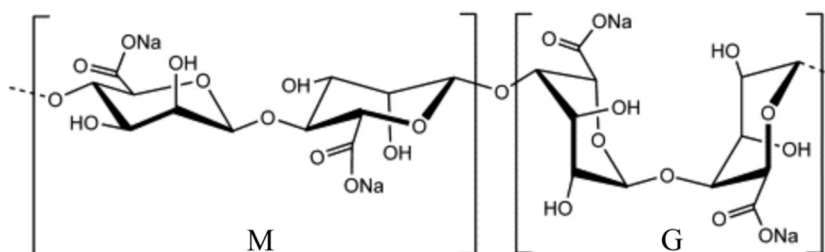
Os principais métodos de obtenção do alginato de sódio são a biossíntese bacteriana e a extração de algas feofíceas (George & Abraham, 2006). O processo industrial a partir de algas para obtenção de alginato de sódio se divide em: (a) pré-extração em meio ácido (HCl 0,1-0,2 M) para remoção dos contra-íons e obtenção do ácido algínico, (b) solubilização e neutralização da forma ácida com carbonato de sódio ou hidróxido de sódio, (c) precipitação com cloreto de cálcio seguido por acidificação ou acidificação direta por tratamento com HCl diluído, (d) adição de carbonato de sódio para obtenção do produto final (**Figura 3**).

Figura 3. Processo industrial de obtenção do alginato de sódio. (Adaptado de Pawar & Edgar, 2012).



O alginato consiste em monômeros dos ácidos β -D-manurônico (M) e α -L-gulurônico (G) conectados nas posições 1 \rightarrow 4 (**Figura 4**) em sequências variadas, MM, GG e MG ao longo da cadeia polissacarídea. Os grupos livres de hidroxila e carboxilatos na sua cadeia polimérica o tornam um composto ideal para modificações químicas que podem gerar derivados com diferentes propriedades físico-químicas. Aminas hidroxiladas ou hidroxil-alkiladas podem ser ligadas covalentemente pela formação de ligações de amida entre o grupo amino primário e um grupo ácido carboxílico do polímero (Liu *et al.*, 2007).

Figura 4. Estrutura do alginato de sódio com a conformação espacial de seus monômeros ácidos β -D-manurônico (M) e α -L-gulurônico (G).



Alginatos hidroxâmicos são obtidos pela reação entre os grupos carboxilatos do ALG e hidroxilamina (NH_2OH) ou N-alkil/aryl hidroxilamina (NHROH) (Codd, 2008). A síntese dos derivados ácido algínico N-metil hidroxâmico (MHAA) e ácido algínico N-benzil hidroxâmico (BHAA) altera as solubilidades, capacidade de complexação com íons Fe^{3+} e liberação controlada de fenobarbital frente ao alginato nativo (Alkhatib *et al.*, 2006). A solubilidade do ácido algínico é maior do que a de seus derivados hidroxâmicos, devido ao maior número de grupos carboxilatos em sua estrutura. A liberação de ferro dos complexos MHAA/Fe teve uma tendência de diminuição em função do aumento do grau de substituição dos derivados metilados (13,5% de liberação para MHAA 40% substituído, 10,7% para MHAA 60% e 10,5% para 100% de substituição), indicando que quanto maior o teor de metilas nos derivados maior o grau de coordenação ao ferro, aumentando a hidrofobicidade da matriz polimérica e limitando a penetração de moléculas de água. Consequentemente, a dissociação do complexo e liberação do metal reduziu. A mesma tendência foi observada para os derivados BHAA (19,2% de liberação do metal para BHAA 40%, 5,5% para BHAA

60% e 6,9% para 100% de substituição). A dependência de ferro liberado mais pronunciada em comparação com os derivados MHAA, provavelmente se deve ao forte caráter hidrofóbico dos grupos benzila, que aumentam as interações intermoleculares entre grupos benzila, o que pode limitar a penetração de água e consequente liberação de ferro. Os derivados MHAA com maior teor de ferro continham mais fenobarbitona nos testes de liberação controlada do fármaco, enquanto os derivados BHAA não mostram diferenças significativas. Os autores explicaram estas diferenças pelo fato da fenobarbitona ser um fármaco hidrofóbico e incorporar-se preferencialmente dentro da matriz hidrofóbica do BHAA, ao invés de migrar para o meio aquoso, independentemente do grau de hidroxamatos ou teor de ferro complexado.

Estudos comparativos entre ácidos algínicos de média (3500 cp) e baixa (250 cp) viscosidades frente a derivados hidroxâmicos avaliaram suas propriedades antioxidantes (Liu *et al.*, 2007b). Os teores de substituição com grupo hidroxâmico de média viscosidade (MVA-NHOH) e baixa viscosidade (LVA-NHOH) foram de 25% e 20%, respectivamente. As concentrações de meia inibição (IC₅₀), da atividade sequestradora de radicais 1,1-difenil-2-picrilhidrazil (DPPH), amplamente utilizado como sistema modelo para investigar a atividade de captura de radicais via análise por espectroscopia na região UV-visível, foram 24,5 e 29,8 µg mL⁻¹ para MVA-NHOH e LVA-NHOH, respectivamente, enquanto que os precursores algínicos, tanto de baixa quanto de média viscosidades apresentaram atividades negligenciáveis.

As significativas mudanças nas propriedades introduzidas pela síntese de alginatos hidroxâmicos e a escassez de estudos físico-químicos com estes polímeros motivam a síntese de novos derivados e o estudo das suas interações com diferentes líquidos iônicos, capazes de diversificar ainda mais suas potenciais aplicações em várias áreas da química, ciência dos materiais e medicina.

2.3 Interações Polímeros/Surfactantes

Há várias décadas, misturas de polímeros e surfactantes vêm sendo usadas em uma ampla gama de aplicações, sendo seu comportamento tanto em soluções quanto em interfaces de grande interesse (Jones, 1967; Goddard & Hannan, 1977; Cabane & Duplessix, 1982; Liu *et al.*, 1997; Villetti *et al.*, 2004; Villetti *et al.*, 2011). A identificação das propriedades físicas e químicas destas misturas permite elucidar os

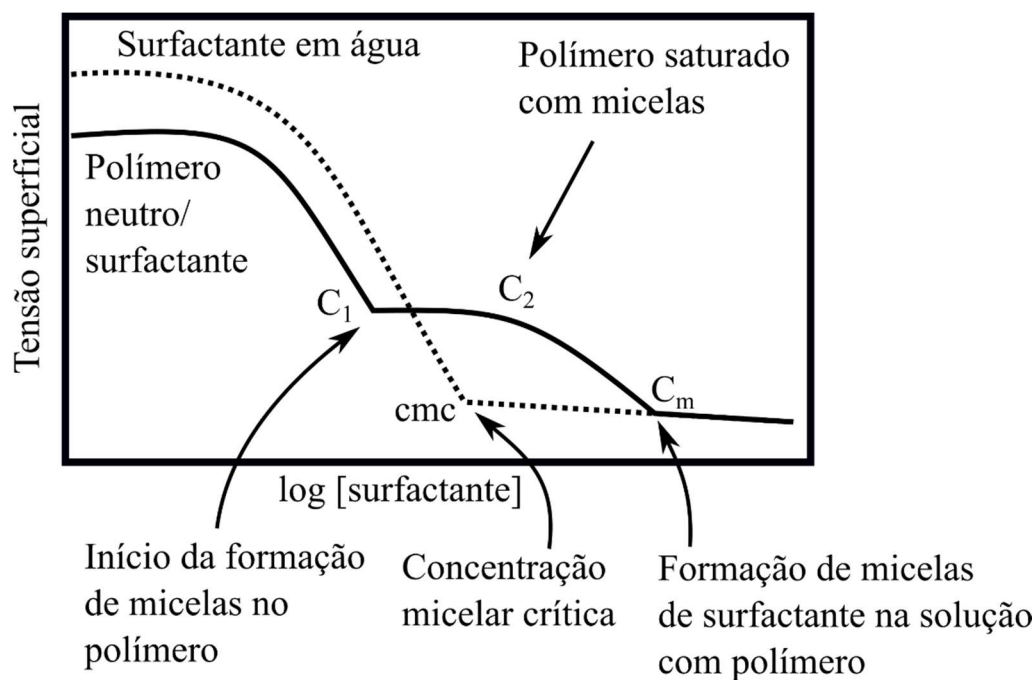
mecanismos de interação dos agregados formados por estes sistemas complexos (Liu *et al.*, 2012; Wang *et al.*, 2012). Estudos com estas misturas, que tiveram até meados dos anos 1990 suas propriedades no interior de soluções muito estudadas (Liu *et al.*, 1997), evoluíram para as propriedades interfaciais e de superfície nas décadas subsequentes (Taylor *et al.*, 2003; Sharipova *et al.*, 2013; Pal & Yadav, 2017). A tensão superficial é a principal técnica macroscópica para o estudo dos padrões de comportamento na interface líquido/ar de soluções em sistemas de interação fraca (Jones, 1967). Sistemas de interação mais forte necessitaram da combinação com dados de reflexão de nêutrons para elucidar detalhadamente os complexos padrões observados nestes casos (Taylor *et al.*, 2003).

Surfactantes puros têm seu comportamento no interior das soluções satisfatoriamente bem descritos pela tensão superficial. Normalmente há uma diminuição da tensão superficial à medida em que se aumenta a concentração de surfactante, devido à adsorção de monômeros na interface líquido/ar. Quando atingida a cmc, a tensão superficial torna-se constante, devido ao início da formação de agregados no interior da solução sem maiores modificações na composição da superfície (Polli, Soares & Ionescu, 1989; Bender, 2018).

Misturas de polímeros e surfactantes, por outro lado, apresentam geralmente perfis mais complexos, com diferentes tipos de comportamento na variação da tensão superficial com o aumento na concentração de surfactantes. Nestes sistemas, é conveniente fazer-se uma divisão em categorias que se distinguem geralmente pelo polímero apresentar carga ou não (Guzmán *et al.*, 2016). Enquanto as interações de surfactantes com polímeros neutros gera perfis de tensão superficial relativamente simples (**Figura 5**), os processos de agregação com polieletrólitos geram perfis mais complexos, que dependem, dentre outros fatores, da atividade na superfície do polímero, e da maneira que o surfactante irá interagir com a cadeia polimérica. Nos sistemas em que a interação ocorre no interior da solução, são formadas estruturas na forma de “colares de pérolas”, com micelas do surfactante agregadas na cadeia polieletrólítica (Cabane & Duplessix, 1982), embora haja possibilidade de outras estruturas também serem observadas, como no caso de complexos de polietilamina etoxilada (PEI) com dodecilsulfato de sódio (SDS), em que monômeros do surfactante se ligam ao PEI em uma forma não agregada (Meszaros *et al.*, 2003). Outros estudos evidenciaram, por exemplo, a formação de espirais aleatórias de poliestirenosulfonato

de sódio (NaPSS) colapsadas dentro de bicamadas de n-dodecil pentoxietilenoglicol (Radlinska *et al.*, 1995).

Figura 5. Perfil da tensão superficial de sistemas polímero neutro/surfactante com a indicação e descrição das concentrações críticas C_1 , C_2 , C_m e cmc. (Adaptado de Taylor *et al.*, 2007).



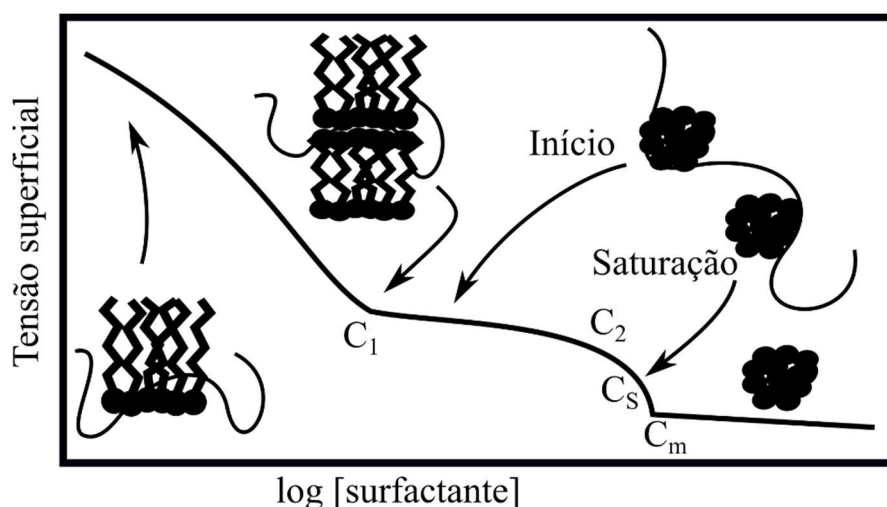
As interações entre polímeros neutros com surfactantes podem ser classificadas em dois tipos: (a) interação fraca da cabeça do surfactante com a cadeia do polímero (interação tipo íon-dipolo); (b) interação forte entre a cauda do surfactante e a parte apolar do polímero (Guzmán *et al.*, 2016).

O comportamento no interior de soluções polieletrólitos/surfactantes é geralmente estudado por meio da variação da concentração de surfactante em diferentes concentrações do polímero (Goddard & Hannan, 1977). Em concentrações bastante diluídas de surfactante, as misturas são translúcidas e admite-se que todos os complexos formados são completamente solúveis. Como o aumento na concentração de surfactante as soluções tendem a se tornar mais turvas, devido à diminuição da solubilidade dos agregados, resultado da neutralização de cargas nas cadeias de polieletrólito pelos surfactantes carregados, podendo haver separação de fases. Em concentrações ainda maiores, os complexos podem ser re-solubilizados, devido ao excesso de carga de

surfactante que pode se acumular nos complexos e as soluções tornam-se translúcidas novamente. A concentração do polímero também pode determinar a separação ou não de fase, sendo mais provável que a precipitação ocorra em altas concentrações de polímero e sistemas completamente translúcidos sejam observados nas baixas concentrações (Taylor *et al.*, 2007).

O perfil de adsorção dos sistemas polieletrólito/surfactante se divide em duas categorias. A primeira, denominada Tipo 1 (**Figura 6**), consiste em sistemas que adsorvem fortemente na interface água/ar, formando camadas espessas (acima de 60 Å), contendo grande quantidade de surfactante e complexos polímero/surfactante, que impossibilitam descrever a adsorção em termos de uma monocamada (Guzmán *et al.*, 2016).

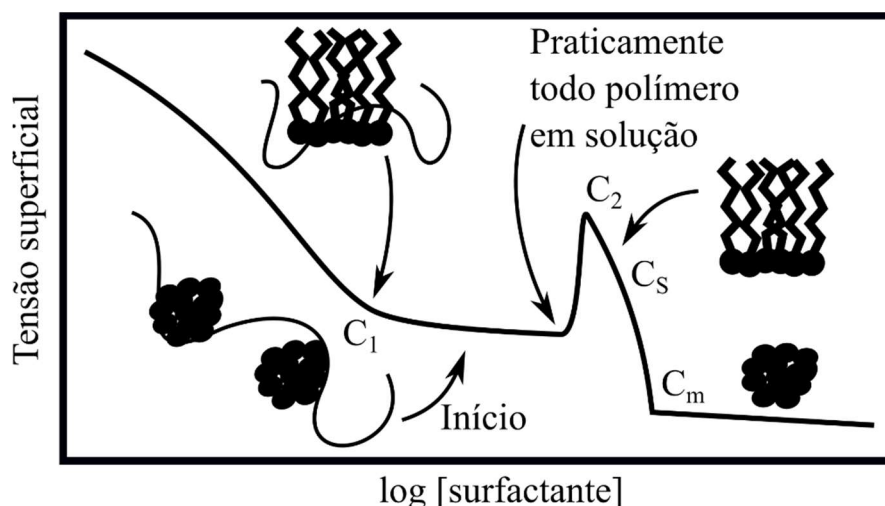
Figura 6. Perfil da tensão superficial em sistemas de interação forte polieletrólito/surfactante do Tipo 1, com a indicação das concentrações críticas C_1 , C_2 , C_m , C_s (concentração de saturação do polieletrólito com surfactantes). (Adaptado de Taylor *et al.*, 2007 e Pal & Yadav, 2017).



O Tipo 2 consiste na adsorção de monocamadas com menor espessura ($\sim 20\text{--}30$ Å), porém com uma diferença marcante: a presença de picos agudos nas curvas de tensão superficial (**Figura 7**). Esses picos originam-se pelo aumento na tensão superficial que resulta da remoção dos complexos da interface líquido-ar, na concentração em que ocorre separação de fase. Os complexos com polieletrólitos

investigados até agora se enquadram em uma dessas categorias ou apresentam comportamento intermediário entre elas (Penfold *et al.*, 2006).

Figura 7. Perfil da tensão superficial em sistemas de interação polieletrólito/surfactante do Tipo 2, com a indicação das concentrações críticas C_1 , C_2 , C_m e C_s . (Adaptado de Taylor *et al.*, 2007).



2.4 Interações Polímeros/Líquidos Iônicos

Trabalhos na literatura que avaliam as propriedades físico-químicas da interação polímeros/líquidos iônicos vêm tendo destaque no estudo de novos componentes em uma ampla variedade de materiais avançados. Os estudos de LIs como aditivos na obtenção de materiais poliméricos modificados têm aplicações em novas baterias a base de polieletrólitos, agentes estruturantes em matrizes poliméricas e auxiliares como plastificantes e surfactantes na preparação de polímeros funcionais (Livi *et al.*, 2015).

A formação de redes epóxi e a estruturação de matrizes termofixas vêm sendo estudadas em associação com LIs (Livi *et al.*, 2014; Silva *et al.*, 2013). LIs a base de imidazol e piridínio, por exemplo, tiveram seu efeito investigado sobre o processo de cura e propriedades mecânico-dinâmicas de polímeros epóxi curados com 4,4'-metileno-bis-3-cloro-2,6-dietilanilina (Soares *et al.*, 2011). Estes LIs são propensos a degradar na temperatura de cura, e seus produtos de decomposição atuam como agentes de cura adicionais para os sistemas epóxi (Liebner *et al.*, 2010).

Com objetivo de projetar novos materiais nanoestruturados com propriedades térmicas e mecânicas melhoradas, diferentes polímeros para nanopreenchimento e copolímeros em bloco foram investigados (Krache *et al.*, 2007). Diferentes rotas são conhecidas para incorporação de uma pequena quantidade de LIs como blocos de construção na matriz polimérica (Livi *et al.*, 2014b). Diferentes estudos tratam da influência da natureza química dos cátions e ânions dos LIs na morfologia e propriedades finais de polímeros como politetrafluoroetileno e poli(butilenos adipato-*co*-tereftalato) (Livi *et al.*, 2011). Matrizes fluoradas nanoestruturadas com excelentes propriedades mecânicas foram obtidas com blocos construtores baseados em LIs derivados de piridínio, imidazol e fosfônio (Livi *et al.*, 2011b).

Compostos baseados em blendas biopoliméricas não tóxicas, transparentes e com boas propriedades mecânicas a base de nanocristais de celulose foram desenvolvidos em combinação com LIs. O armazenamento dos nanocristais nos LIs antes da incorporação na matriz de celulose levou a uma melhora em propriedades mecânicas como módulo de Young, tensão de ruptura e propriedades térmicas (Ma *et al.*, 2011).

O estudo de LIs como plastificantes em matrizes poliméricas começou com biopolímeros, policloreto de vinila e polimetilmetacrilato (Livi *et al.*, 2015). Outros estudos foram realizados com o ácido polilático (PLA) modificado com 1-metil-3-pentilimidazol hexafluorofosfato (Chen *et al.*, 2013) e amido termoplástico sob influência de 1-butil-3-metilimidazol como solvente, para modificar seu comportamento mecânico (Sankri *et al.*, 2010). Um grande sucesso de LIs como plastificantes foi o aumento de 25 vezes no alongamento até a ruptura de PLA (extremamente rígido quando isolado), pela incorporação de imidazol funcionalizado com longas cadeias alquílicas e o contra-íon hexafluorofosfato, sem alterar a estabilidade térmica da matriz polimérica (Chen *et al.*, 2013). Já LIs baseados em tetra-alquilfosfônio combinado com decanoato ou tetrafluoroborato causam degradação do PLA, enquanto fosfônio com ânions fluorados aumentaram a estabilidade térmica da matriz polimérica (Park & Xanthos, 2009).

O efeito da carboximetilcelulose de sódio (NaCMC) no comportamento de agregação dos LIs C₁₄MIMBr e C₁₆MIMBr foi recentemente estudado (Pal & Yadav, 2017). As curvas de tensão superficial apresentaram comportamento de interação forte polieletrólito/LI do Tipo 2. As concentrações de agregação críticas C₁, C₂, C_S e C_m

aumentaram com o aumento na concentração da NaCMC. A formação de micelas livres variou de 2,56 mmol L⁻¹ para C₁₄MIMBr puro até 3,10 mmol L⁻¹ em solução 0,0050 mol kg⁻¹ de NaCMC e 3,86 mmol L⁻¹ em 0,0500 mol kg⁻¹. Já para C₁₆MIMBr (cmc = 0,65 mmol L⁻¹), 0,0050 mol kg⁻¹ de NaCMC causou aumento para 0,76 mmol L⁻¹ e 0,0500 mol kg⁻¹ para 1,06 mmol L⁻¹. O valor da tensão superficial na concentração micelar crítica (γ_{cmc}) aumentou com o aumento da concentração de NaCMC, o que indicou que a eficiência dos LIs em diminuir a tensão superficial reduz com a presença do polímero. Dados termodinâmicos foram calculados a partir de experimentos de condutividade elétrica. Os valores de ΔH_m° e ΔG_m° foram negativos para todos os sistemas estudados, indicando que a micelização é um processo exotérmico e espontâneo. Os valores de ΔG_m° tornaram-se mais negativos com o aumento da hidrofobicidade dos LIs, indicando que o aumento no comprimento da cadeia alquílica favorece a micelização. Já a concentração de NaCMC aumentou o valor do ΔG_m° , corroborando o dado de tensão superficial de que a presença do polieletrólito desfavorece a micelização (Pal & Yadav, 2017).

Os processos de agregação de LIs C_nMIMBr também foram recentemente estudados na presença da metilcelulose (Ziembowicz *et al.*, 2017). As medidas de condutividade elétrica evidenciaram que os LIs com maior comprimento de cadeia alquílica saturam a metilcelulose em concentrações gradativamente mais baixas, devido a crescente hidrofobicidade, apresentando valores de ΔG_m° na ordem C₁₆MIMBr < C₁₄MIMBr < C₁₂MIMBr < C₁₀MIMBr. Experimentos de titulação calorimétrica isotérmica (ITC) confirmaram este comportamento, e o módulo de $T\Delta S_m^\circ$ para a energia de Gibbs foi maior que o do ΔH_m° , indicando que a formação de micelas é entropicamente dirigido a 25 °C, como observado em processos de agregação comandados majoritariamente pela hidrofobicidade dos componentes do sistema. Para corroborar estas interpretações, os autores realizaram medidas de ITC com o derivado hidroxipropilcelulose e observaram maiores picos endotérmicos, o que confirma maior interação, já que a maior hidrofobicidade nos éteres de celulose também afeta os processos de agregação. A regra empírica de Stauff-Klevens, que estabelece uma relação linear entre o log(cmc) e o número de átomos de carbono na cadeia alquílica do LI (n), foi aplicada com sucesso. Os autores correlacionaram os sistemas MC/C_nMIMBr com sistemas análogos contendo a série homóloga de LIs brometo de N-alquilN-

metilpirrolidínio (C_n MPB) e brometo de alquiltrimetilamonio (C_n TAB) (Baker *et al.*, 2004).

Com relação à morfologia de agregados formados entre LIs e macromoléculas, recentes estudos têm empregado a técnica de microscopia de força atômica (AFM) para elucidar a forma e a topologia de diferentes sistemas (Bharmoria *et al.*, 2013). O LI 3-metil-1-octilimidazol dodecilsulfato, $[C_8mim]-[C_{12}OSO_3]$, induziu alterações na estrutura da albumina sérica bovina, evidenciando a formação de vesículas com tamanho maior nos agregados do que no LI puro. As medidas de AFM também são úteis para obtenção de propriedades nanomecânicas, como rugosidade e potencial eletrostático, e sua correlação com o número de multicamadas para sistemas complexos no estado sólido (Guzmán *et al.*, 2009).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

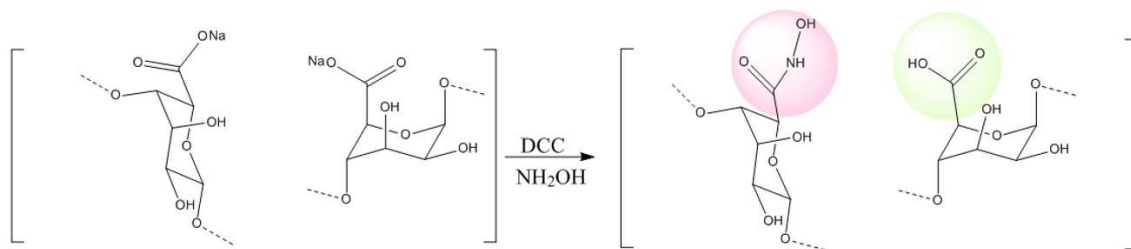
3.1 Alginato de Sódio

O alginato de sódio (2000 cP, 2 % (m/v) 475 kDa, a 25 °C) foi adquirido da Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, EUA). O polieletrólito foi purificado antes do preparo das soluções. ALG (9,0 g) foi lentamente adicionado em 4,5 L de água Milli-Q e o sistema foi agitado durante 24 h. A solução foi filtrada duas vezes com filtros de membrana de éster de celulose com tamanhos médios de poro de 8,0 e 0,8 µm, respectivamente. NaCl (225 g) foi adicionado à solução de filtrado que foi deixada durante 3 h sob agitação magnética. A precipitação de ALG foi realizada com a adição de etanol, gota a gota, na solução de polímero até uma proporção de 1:1 (v/v). O precipitado foi filtrado através de placa de vidro sinterizado de Büchner e redissolvido em 1,5 L de água Milli-Q. Este procedimento de purificação foi realizado duas vezes consecutivas. Finalmente, o precipitado recolhido no último passo de purificação foi lavado sucessivamente com 200 mL de soluções etanol/água, com quantidades crescentes do álcool (70:30; 80:20; 90:10; 100:0). O sólido resultante foi redissolvido em 600 ml de água Milli-Q, agitado por 12 h e liofilizado, resultando em 7,5 g (83% de rendimento). A purificação do alginato de sódio foi realizada no Laboratório de Espectroscopia e Polímeros (LEPOL – UFSM).

3.2 Alginato Hidroxâmico

O alginato hidroxâmico foi sintetizado usando N,N-diciclohexilcarbodiimida (Alkhatib *et al.*, 2006), com algumas modificações para se obter diferente grau de substituição (no estudo de referência, 40, 60 e 100% dos grupos carboxílicos de alginato de sódio foram ativados) e uso de hidroxilamina (**Figura 8**). Os derivados foram purificados por diálise (membrana de MWCO 12-14000 g mol⁻¹) com água deionizada, durante 7 dias, sendo posteriormente liofilizados. A síntese do alginato hidroxâmico foi realizada no Departamento de Química e Ciências Ambientais da Universidade Estadual Paulista (UNESP), pela Dr^a Aline Lima.

Figura 8. Síntese do alginato hidroxâmico a partir do alginato de sódio, N,N'-Dicicloexilcarbodiimida (DCC) e hidroxilamina.



O derivado hidroxâmico foi escolhido para este trabalho porque ácidos hidroxâmicos R1-(C=O)-NH-OH têm grande afinidade de ligação com uma variedade de íons de metais de transição, notavelmente Fe(III), Zn(II) e Ni(II). Estes ácidos e seus complexos têm uma gama considerável de atividades biológicas e geralmente não exibem toxicidade (Codd, 2008).

A modificação química nas cadeias de alginato foi confirmada por FTIR (capítulo 3.6) e o grau de substituição (GS) do alginato hidroxâmico foi determinado por análise elementar (capítulo 3.7).

3.3 Líquidos Iônicos Imidazolíneos

Os haletos de alquila 1-bromodecano, 1-bromododecano, 1-bromotetradecano e 1-bromohexadecano (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, EUA) foram os precursores dos LIs de acordo com o produto desejado (Bender, 2014). Foram lentamente adicionados 50 mmol do respectivo haleto de alquila a 50 mL de uma solução de 50 mmol de 1-metilimidazol (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, EUA) em acetonitrila grau de pureza HPLC (adquirido da Tedia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil), em um balão de duas bocas de 100 mL. O sistema foi acoplado a um condensador de refluxo, sob atmosfera de nitrogênio (N₂) e agitado a 60 °C por 24 h. Na sequência, a solução foi evaporada e o produto foi lavado com 20 mL de éter etílico por 3 vezes, para remoção do haleto de alquila residual. Os produtos foram secos sob vácuo por 48 horas a 50 °C. Os espectros de RMN de ¹H e ¹³C se encontram no Apêndice. As sínteses dos LIs foram realizadas no Núcleo de Análises e Pesquisas Orgânicas (NAPO – UFSM), pela pesquisadora Bruna Kuhn.

3.4 Preparo de Soluções

As soluções aquosas de alginato de sódio foram preparadas a partir da dissolução em água Milli-Q da massa de polímero necessária para obter-se a concentração desejada, à temperatura ambiente e sob agitação por 12 h. O AHX, por ser menos solúvel que o ALG, precisou ser aquecido inicialmente a 50 °C em água Milli-Q por 2 h, sob agitação, e a temperatura ambiente por mais 20 h, para completa solubilização, permanecendo solúvel em temperatura ambiente após o procedimento. As soluções aquosas dos LIs foram preparadas pela adição da massa necessária em um balão volumétrico completado com água Milli-Q, sob agitação por 4 h. As soluções de C₁₀MIMBr, C₁₂MIMBr e C₁₄MIMBr são homogêneas e translúcidas a 25 °C, já a solução de C₁₆MIMBr apresenta um aspecto opalescente a 25 °C, sendo necessário seu aquecimento em banho-maria a 60 °C por 3 h para dissolução completa, permanecendo solúvel em temperatura ambiente após o procedimento. As misturas de ALG/LIs e AHX/LIs foram preparadas pela adição das soluções mães em balões volumétricos ou copos de Béquer, na proporção necessária para obtenção da concentração desejada. A concentração final do polímero variou na faixa de 0,05 a 1,00 g L⁻¹ e as concentrações de LIs variaram abaixo e acima de suas respectivas concentrações micelares críticas (cmc) e concentrações de agregação críticas (C₁, C₂ e C_S). O preparo das soluções foi realizado no Laboratório de Espectroscopia e Polímeros (LEPOL – UFSM).

3.5 Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de RMN ¹H e RMN ¹³C foram obtidos a 25 °C, nas frequências de 600 MHz para hidrogênio e 150 MHz para carbono, em um espectrômetro Bruker AVANCE III. Os deslocamentos químicos (δ) estão relacionados em parte por milhão (ppm) ao padrão interno tetrametilsilano, em DMSO (ambos adquiridos da Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, EUA). Para a preparação das amostras, utilizou-se 20 mg de LIs para cada 500 µL de DMSO. As medidas de RMN foram realizadas no Núcleo de Análises e Pesquisas Orgânicas (NAPO – UFSM).

3.6 Análise Elementar

Os alginatos de sódio e hidroxâmico foram investigados por análise elementar CHN em um equipamento Perkin-Elmer 2400 (Perkin-Elmer, UK). O grau de substituição (GS) dos grupos hidroxilamina no AHX foi estimado a partir do teor de nitrogênio, como mostrado na **Tabela 1**. O grau de substituição obtido foi estimado em cerca de 15%.

Tabela 1. Análise elementar obtida a partir do alginato de sódio (ALG) e seu derivado hidroxâmico (AHX).

| Amostra | C (%) | H (%) | N (%) | GS (%) |
|---------|-------|-------|-------|--------|
| ALG | 28,97 | 4,5 | 0 | - |
| AHX | 29,02 | 4,6 | 1,08 | 14,73 |

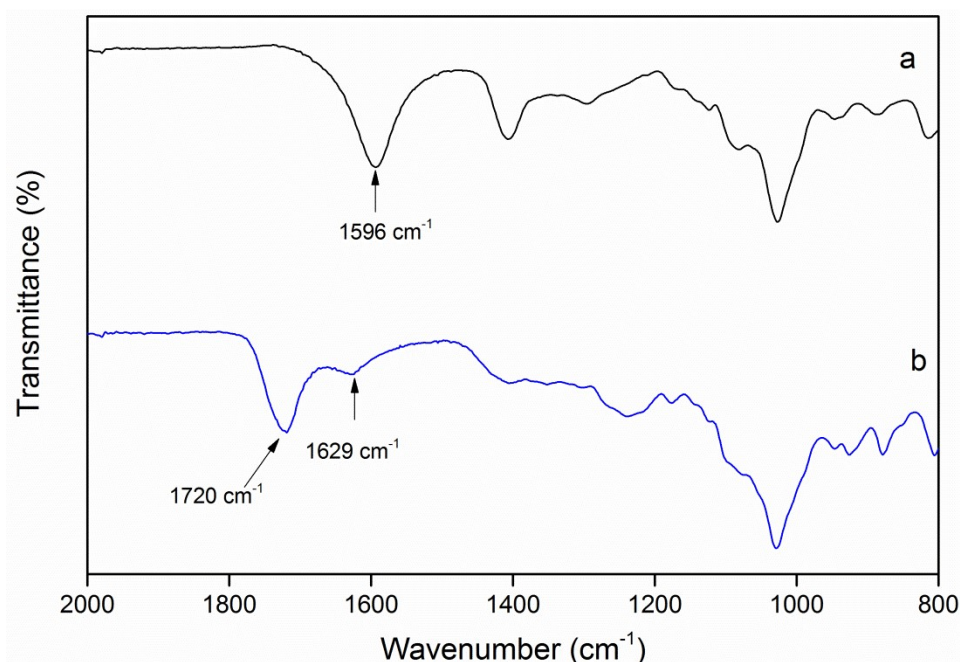
As medidas de análise elementar foram realizadas no Departamento de Química e Ciências Ambientais da Universidade Estadual Paulista (UNESP).

3.7 Espectroscopia na Região do Infravermelho

Os alginatos de sódio e hidroxâmico foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho (IR) utilizando a técnica de pastilhas de KBr. As amostras foram prensadas à 8 bar para obtenção de pastilhas com espessura de 1 mm. Os espectros foram registrados de 4000 a 400 cm^{-1} , à temperatura ambiente, com uma resolução espectral de 4 cm^{-1} e com média de 32 aquisições para cada espectro registrado. A relação manurônica (M) e gularônica (G) do alginato ($M/G_{\text{ALG}} = 0,4$) foi determinada pela razão de absorbâncias em 1125 (M) e 1030 cm^{-1} (G). O espectro de IR do ALG (**Figura 9**) exibiu bandas características do polissacarídeo como observado na literatura (~ 1600 e ~ 1415 cm^{-1}), correspondentes aos modos vibracionais de estiramentos assimétrico e simétrico do grupo $-\text{COO}^-$ (Sartori *et al.*, 1997). Uma comparação entre os espectros de IR dos alginatos de sódio (Figura 9, espectro a) e

hidroxâmico (Figura 9, espectro b) revela novas bandas nas regiões $\sim 1720\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1629\text{ cm}^{-1}$, que correspondem, respectivamente, à Amida I e à flexão antissimétrica do grupo hidroxâmico adicionado (Higgins, Magliocco, & Colthup, 2006; Hope *et al.*, 2010).

Figura 9. Espectros de IR do (a) alginato de sódio e (b) alginato hidroxâmico.



As medidas de FTIR foram realizadas no Departamento de Química e Ciências Ambientais da Universidade Estadual Paulista (UNESP).

3.8 Tensão Superficial

A tensão superficial foi determinada pelo método do anel Du Noüy usando um tensiômetro Krüss GmbH K20 Easy Dyne (Hamburgo, Alemanha), acoplado a um circulador de refrigeração/aquecimento Brookfield TC-650 com temperatura regulada em $25 \pm 0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$. O tensiômetro foi calibrado com água Milli-Q. Cada medição foi repetida cinco vezes, considerando a média dos resultados com um desvio padrão relativo inferior a 0,01%. As medidas foram realizadas adicionando-se um dado volume da solução mãe do líquido iônico a um volume de 30 mL de solução de polieletrólito

(0,01; 0,05 ou 0,10 g L⁻¹). As medidas de tensão superficial foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia e Polímeros (LEPOL – UFSM).

3.9 Condutividade Elétrica

As medidas de condutividade elétrica foram realizadas com um condutivímetro MS Tecnoon mCA150 equipado com um eletrodo de platina, operando a uma constante de célula de 1,0 cm⁻¹ e acoplado a um circulador de refrigeração/aquecimento Brookfield TC-650 com temperatura regulada em 25 ± 0,01 °C. O equipamento foi calibrado com solução de KCl. As medidas foram realizadas adicionando-se um dado volume da solução mãe do líquido iônico a um volume de 30 mL de solução de polieletrólito (0,01; 0,05 ou 0,10 g L⁻¹). As medidas de condutividade elétrica foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia e Polímeros (LEPOL – UFSM).

3.10 Titulação Calorimétrica Isotérmica

Os experimentos de ITC foram realizados em um microcalorímetro VP-ITC de alta precisão (Malvern Instrument Ltd, Worcestershire, Reino Unido), a 25 ° C. O equipamento foi calibrado elétrica e quimicamente. As soluções utilizadas foram degaseificadas sob pressão reduzida (140 mbar) durante sete minutos antes das medições. A célula calorimétrica foi inicialmente carregada com 1,4 mL da solução de polieletrólitos (ALG ou AHX) e titulada com cinquenta injeções automáticas sucessivas de 5 µL da solução titulante de LI, após uma pré-injeção de 1µL que foi descartada para eliminar os efeitos de difusão do material da seringa para a célula calorimétrica. Os tempos de injeção foram de 2 s, enquanto o intervalo entre as injeções adjacentes foi de 240 s, tempo suficientemente longo para o sinal retornar à linha de base. O calor envolvido no processo por cada injeção no curso da titulação foi medido diretamente pelo microcalorímetro. Foi realizada titulação semelhante com polieletrólito na célula calorimétrica e água na seringa de injeção para determinar os calores de diluição correspondentes, os quais foram então subtraídos dos calores produzidos pela formação dos complexos (ALG/LIs ou AHX/LIs). Para medir o calor produzido pela formação dos complexos, cada pico da curva calorimétrica foi integrado seguindo o procedimento padrão (Wieprecht & Seelig, 2002). Os dados brutos foram analisados com o software

Microcal Origin 5.0 (OriginLab Corporation, Northampton, MA) específico para o ITC, fornecido juntamente com o microcalorímetro. As medidas de ITC foram realizadas no Laboratório de Síntese e Estrutura de Biomoléculas (LASEB – UFVJM).

3.11 Ressonância Plasmônica de Superfície

As medidas de Ressonância Plasmônica de Superfície (SPR) foram realizadas nos comprimentos de onda de 670 e 785 nm, a 25 °C, utilizando equipamento Multi-Paramétrico de Ressonância Plasmônica de Superfície (MP-SPR) SPRNavi 200 (BioNavis®, Finlândia). O *chip* utilizado foi de Au/SiO₂ lavado *in situ* no canal de fluxo, anteriormente a cada análise com injeções sequenciais de álcool isopropílico grau HPLC (adquirido da Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, EUA), solução 5% de dodecil sulfato de sódio (adquirido da Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, EUA) e água Milli-Q. Após cada limpeza, a condição do *chip* sensor foi avaliada pela estabilidade da linha base no modo de varredura em água Milli-Q. Para cada medida, o *chip* sensor foi inicialmente submetido a um fluxo de 50 mL min⁻¹ com 250 µL de solução 3 g L⁻¹ de polissacarídeo, para formação de nanofilme posteriormente submetido a fluxo constante de água Milli-Q, até que uma linha de base estável fosse alcançada para se obter homogeneidade no recobrimento da superfície com o polieletrólito. Na sequência, foi feita uma injeção de 250 µL de solução de LI para se avaliar a interação deste com o polieletrólito. As constantes de dissociação (K_D) foram obtidas pela intensidade do sinal de unidades de reflectância (RU) registrada no ponto máximo de alteração do ângulo de ressonância, analisando-se diferentes concentrações dos LIs, através do software TraceDrawer v.1.6 (Ridgeview Instruments AB, Vänge, Suécia). As medidas de SPR foram realizadas no Núcleo de Análises e Pesquisas Orgânicas (NAPO – UFSM).

3.12 Reologia

As medidas reológicas foram feitas em um reômetro Brookfield DV3TLV (Brookfield Engineering Laboratories, Middleboro, EUA), equipado com *spindle* CPA-40Z, que cobre as faixas de viscosidade entre 0,15 e 3.065 cP, em taxas de cisalhamento entre 0,01 e 1000 s⁻¹, com volume de célula de 0,5 mL. O tratamento dos dados foi realizado com software Brookfield PG Flash. As misturas de ALG/LIs e AHX/LIs

foram preparadas pela adição das soluções mães do polímero e LI em balões volumétricos ou copos de Béquier e completada com água para obtenção da concentração desejada. As medidas reológicas foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia e Polímeros (LEPOL – UFSM).

3.13 Potencial Zeta

O potencial zeta (ξ) foi medido em soluções dos polissacarídeos e IIs puros, bem como de seus complexos nas concentrações de agregação e micelização críticas, em um equipamento Nanozetasizer ZS[®] BI-900 (Malvern Instrument Ltd, Worcestershire, UK), em uma cubeta de 1000 μ L Malvern[®] DTS1060, com eletrodos revestidos de ouro, à temperatura de 25 °C, em triplicata. As medidas de ξ foram realizadas no Departamento de Farmácia da UFVJM.

3.14 Microscopia de Força Atômica

As amostras para microscopia de força atômica foram preparadas pela deposição das soluções dos sistemas AHX/LIs, ALG/LIs e polieletrólitos puros sobre mica (1,5 cm x 1,5 cm, clivada imediatamente antes do procedimento, **Figura 10**) e evaporadas em temperatura e condições ambientes. As amostras foram escaneadas em modos de contato intermitente e em não-contato. As imagens topográficas foram realizadas em um microscópio Park NX10 (Park Systems, Suwon – Coréia) equipado com o software SmartScan versão 1.0.RTM11a. As medidas foram realizadas com uma sonda monolítica de silício altamente dopada com revestimento de alumina reflexiva (PPP-NCHR, Nanosensors, Neuchâtel, Suíça) com frequência de ressonância nominal de 320 kHz e força constante de 42 N/m. Todas as medidas foram realizadas em temperatura de 21 ± 5 °C e umidade relativa de $55 \pm 10\%$, com taxa de escaneamento entre 0,35 e 1,00 Hz. O tratamento das imagens foi feito com o software XEI versão 4.3.4Build22.RTM1. Para representatividade estatística, cada amostra teve imagens obtidas em três diferentes regiões. As análises de comprimento, espessura e altura relativa foram feitas por linhas de escaneamento em pelo menos 20 aglomerados de polieletrólitos ou agregados AHX/LIs e ALG/LIs, para cálculo das respectivas médias e desvios padrões. As medidas de AFM foram realizadas no Departamento de Física da UFSM, pelo Dr Thiago Burgo.

Figura 10. Deposição de amostra sobre superfície de mica e microscópio de força atômica Park NX10.

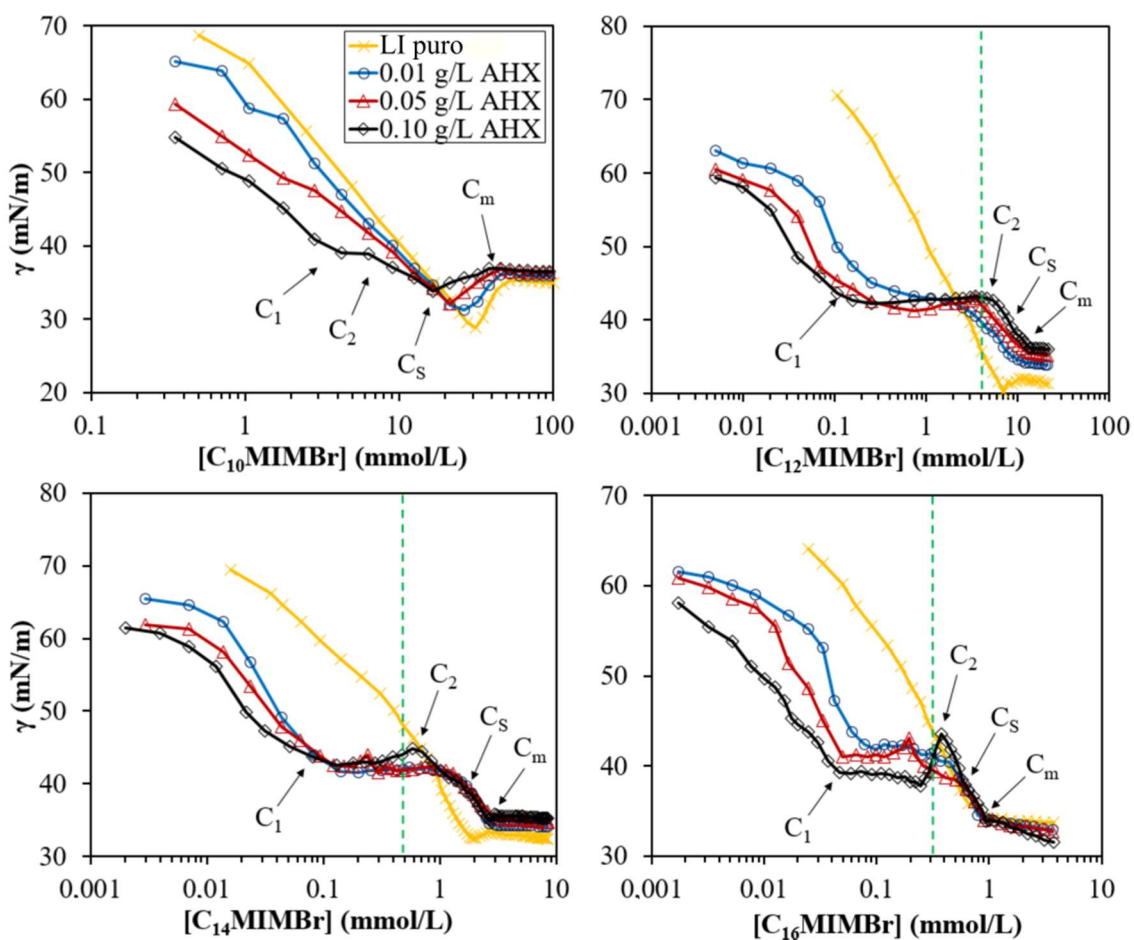


4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTAOS

4.1 Tensão Superficial

As medidas tensiométricas foram realizadas para se compreender a adsorção dos LIs e dos complexos ALG/LIs e AHX/LIs na interface ar-líquido e correlacionar os perfis observados diretamente com os processos de agregação no interior da solução. A **Figura 11** mostra a variação da tensão superficial (γ) para os sistemas AHX/LIs em função da concentração de C_n MIMBr ($n = 10, 12, 14$ e 16), nas concentrações de polímero (0,01; 0,05 e 0,10 g L⁻¹), a 25 °C. Para fins de comparação, são mostradas também as variações de γ para os LIs em água.

Figura 11. Tensão superficial em função das concentrações de C_n MIMBr em água e na presença de AHX a 0,01, 0,05 e 0,10 g L⁻¹, a 25 °C. As linhas tracejadas verticais indicam o início da separação de fase.



O alginato hidroxâmico apresenta baixa atividade superficial, como observado para muitos polieletrólitos fortes. A tensão superficial da água (72,0 mN m⁻¹, a 25 °C)

diminui para $65,1 \pm 0,1 \text{ mN m}^{-1}$, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, na presença de AHX a $0,10 \text{ g L}^{-1}$. Para os LIs em água foi observado um comportamento clássico (Taylor, 2007) da variação da tensão superficial com a concentração de LI e o valor de cmc pôde ser facilmente determinado. No entanto, um comportamento mais complexo foi observado para as misturas AHX/ C_n MIMBr. Como pode ser visto, a tensão superficial da mistura é menor do que a dos LIs em água, devido à adsorção de complexos na interface, e diminui acentuadamente com o aumento da concentração do polímero. Na presença de AHX, quatro regiões distintas foram identificadas, o que pode ser interpretado em termos das interações polieletrólito/LIs.

Na região I, em concentração muito baixa de C_n MIMBr, há uma adsorção de monômeros dos LIs catiônicos e dos poliânions de AHX na interface líquido/ar. Uma formação progressiva de complexos AHX/ C_n MIMBr ocorre na superfície, devido às interações causadas por atrações eletrostáticas, o que causa a diminuição acentuada da tensão superficial observada até C_1 . A concentração crítica C_1 indica a saturação da interface ar/água pelos LIs e complexos AHX/ILs. Foi verificado experimentalmente, utilizando a técnica de reflexão de nêutrons, que para o sistema poli(estireno sulfonato) de sódio com brometo de dodeciltrimetilamônio (NaPSS/ C_{12} TAB) a espessura da camada adsorvida na interface ar/água aumenta de 2,1 nm para 6,1 nm quando o C_{12} TAB aumenta de 0,09 para 23 mmol L^{-1} , com concentração fixa de NaPSS ($0,02 \text{ g L}^{-1}$) (Taylor *et al.*, 2007). Esses valores são consistentes com o modelo de múltiplas camadas na interface ar/água, com a camada superior consistindo em uma monocamada de surfactante e as camadas subjacentes aos complexos NaPSS/ C_{12} TAB.

Na região II, de C_1 a C_2 , dois comportamentos são observados para os sistemas AHX/ C_n MIMBr ($n = 12, 14$ e 16): (i) na concentração de $0,01 \text{ g L}^{-1}$ de AHX a tensão superficial é aproximadamente constante, observando-se um platô porque os LIs monoméricos começam a se agregar no AHX no interior da solução e, dessa forma, a interface não é afetada; (ii) a $0,05$ ou $0,10 \text{ g L}^{-1}$ de AHX, a tensão superficial aumenta lentamente formando um ombro ou um pico em C_2 . O aumento de altura do pico nesta concentração fica acentuado a medida que o tamanho da cadeia alquílica dos LIs aumenta. Este aumento na tensão superficial pode ser explicado considerando que os complexos polieletrólito/LIs são removidos da superfície ou das camadas abaixo da interface para o interior da solução, devido à separação de fase. Os picos no perfil das curvas da superfície de tensão foram observados em alguns sistemas de polieletrólitos/LIs como NaCMC/ C_{16} MIMCl (Das, Ray & De, 2014),

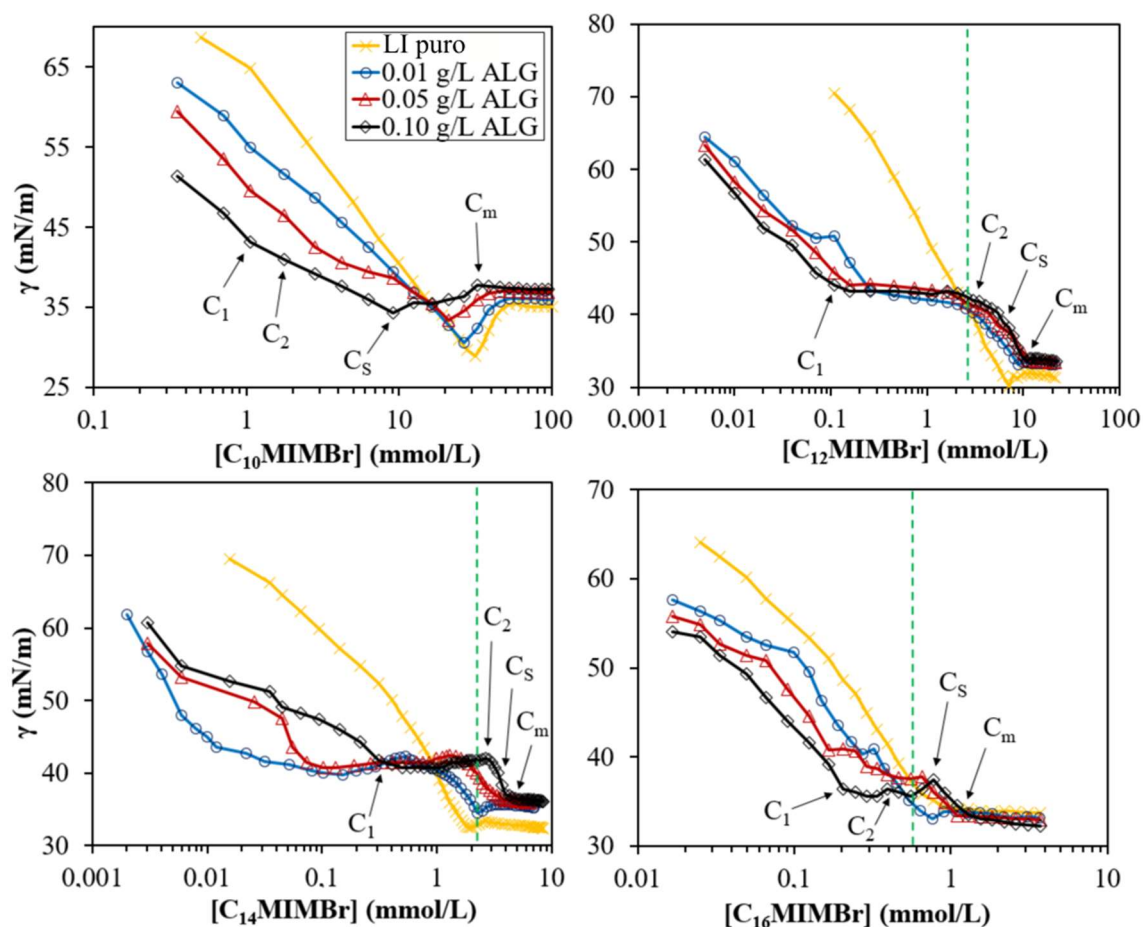
NaCMC/C_nMIMBr (n = 14 and 16) (Pal & Yadav, 2017) NaPSS/C₈MIMBr (Pal & Yadav, 2016) and NaPSS/C₁₂MIMBr (Pal & Yadav, 2017b).

Na região III, de C₂ até C_m, a tensão superficial diminui novamente e a concentração é alta o suficiente para a formação de agregados maiores de LIs, como estruturas micelares no AHX. Entre C₂ e C_m, o ponto C_s pode ser identificado por pequenas variações na tensão superficial, que correspondem às últimas interações entre os LIs e os complexos já formados (este ponto é mais visualmente perceptível nas derivadas das curvas de condutividade elétrica, especialmente nos sistemas com maior concentração de polímero, capítulo 4.3).

Na região IV, após a C_m, a tensão superficial torna-se constante, devido ao início do processo de formação de micelas livres.

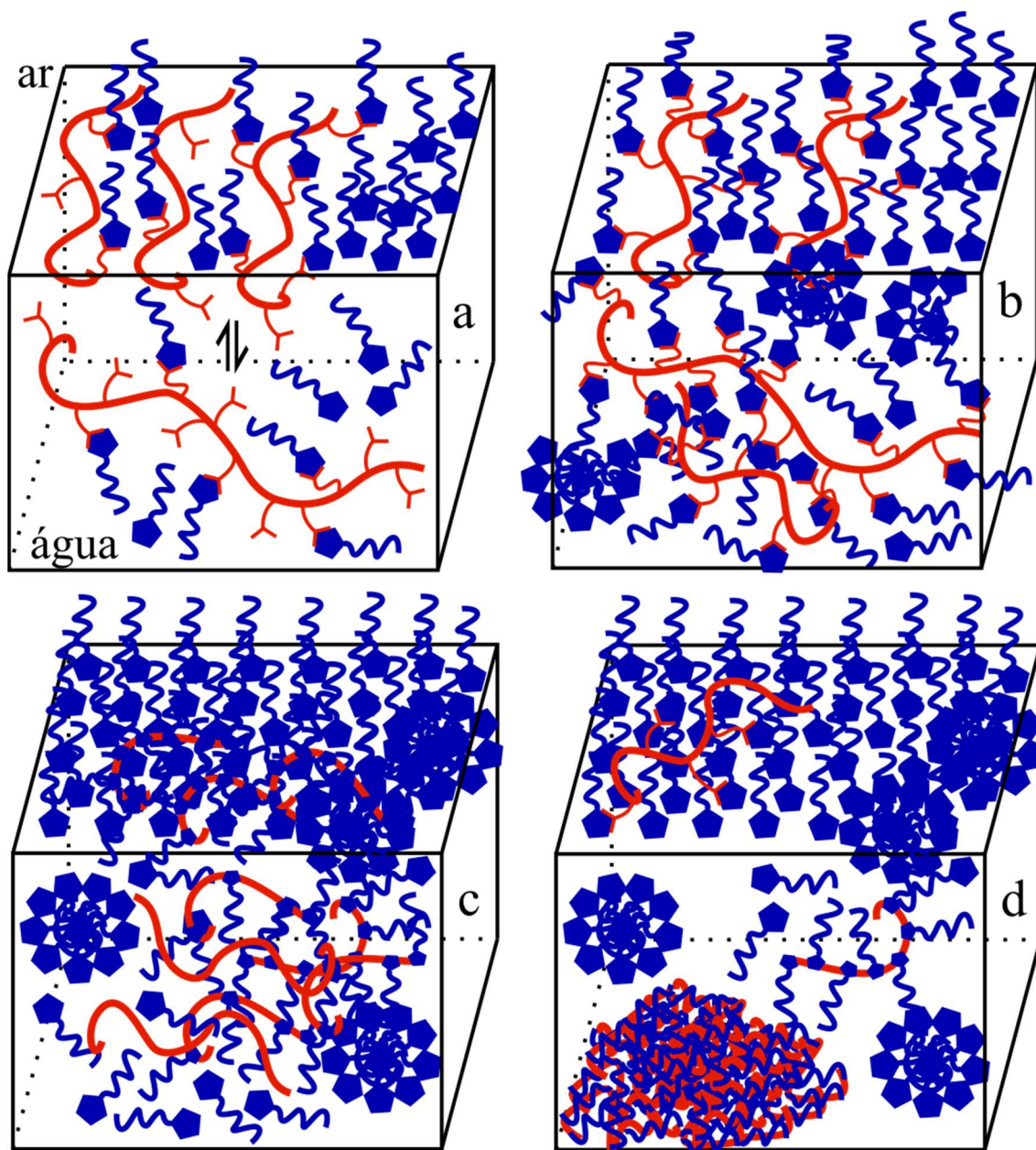
A **Figura 12** mostra a variação da tensão superficial para os sistemas ALG/LIs em função da concentração de C_nMIMBr (n = 10, 12, 14 e 16), nas concentrações de polímero (0,01; 0,05 e 0,10 g L⁻¹), a 25 °C. Para fins de comparação, são mostradas também as variações de γ para os LIs em água. O perfil das curvas dos sistemas ALG/LIs apresenta algumas diferenças importantes quando comparado aos sistemas AHX/LIs. Para ALG/C_nMIMBr (n = 12, 14 e 16) a altura do pico observado em C₂ é menor quando comparada a sistemas análogos contendo AHX, nas mesmas concentrações dos polímeros. Os resultados podem ser explicados considerando que as espessuras das camadas adsorvidas na superfície dos sistemas ALG/C_nMIMBr são maiores quando comparadas com AHX/C_nMIMBr, pois picos mais acentuados estão relacionados com interações polieletrólitos/surfactantes do tipo II, com menores espessuras na interface (Varga & Campbell, 2017) portanto, complexos de ALG/LIs são removidos de camadas subjacentes à interface líquido/ar para o interior da solução, interferindo menos na variação da tensão superficial. Além disso, a densidade de carga no ALG é maior do que no AHX, propiciando a formação de complexos mais fixos na interface, o que desfavorece a remoção dos complexos ALG/LIs para o interior da solução, pela sua maior propensão à formação de multicamadas. O perfil das curvas para os sistemas ALG/C₁₀MIMBr assemelha-se ao do AHX/C₁₀MIMBr, o que significa que as interações polieletrólito/LIs diminuem com a diminuição do comprimento da cadeia alquílica dos LIs.

Figura 12. Tensão superficial em função das concentrações de C_n MIMBr em água e na presença de ALG a 0,01, 0,05 e 0,10 g L⁻¹, a 25 °C. As linhas tracejadas verticais indicam o início da separação de fase.



O perfil das curvas para os sistemas AHX/ C_{10} MIMBr assemelha-se ao do C_{10} MIMBr em água. Para este sistema a 0,10 g L⁻¹ de AHX, observou-se um curto platô na curva de C_1 a C_2 , indicando que a força da interação é menor quando comparada a LIs com cadeia alquílica mais longa ($n = 12, 14$ e 16). O mecanismo das interações AHX/LIs discutido acima é representado no **Figura 13**.

Figura 13. Organização na superfície e interior das soluções de AHX e ALG na presença de C_n MIMBr em (a) C_1 e (b) C_2 ; C_m para (c) C_{10} MIMBr e (d) para C_{12} MIMBr, C_{14} MIMBr e C_{16} MIMBr. As estruturas azuis representam os LIs, os traços vermelhos os polieletrólitos e os aglomerados na base em (d) representam os complexos precipitados.



O comportamento de fase dos sistemas AHX/ C_{10} MIMBr é diferente quando comparado aos sistemas AHX/ C_n MIMBr ($n = 12, 14$ e 16). A progressiva neutralização das cargas do polieletrólito, em função do aumento na concentração dos LIs, que reduz a repulsão eletrostática entre os grupos carboxilatos e permite maiores interações hidrofóbicas ao longo da cadeia, resulta em aumento de turbidez em todos os sistemas.

Esta turbidez é maior para LIs de maior cadeia alquílica e em soluções mais concentradas de AHX. A diferença mais marcante ocorre na C_2 , em que o aumento na tensão superficial observado nesta concentração crítica coincide com a separação de fase (fenômeno justificado pelas medidas de potencial ζ , capítulo 4.2) nos sistemas AHX/ C_n MIMBr ($n = 12, 14$ e 16), enquanto que os sistemas AHX/ C_{10} MIMBr não apresentaram precipitação nas concentrações de polímero estudadas. Porém, como a precipitação aumenta em função da concentração de AHX, é possível que soluções mais concentradas de AHX possam apresentar precipitação em outros sistemas com C_{10} MIMBr, não abordados neste estudo.

Os valores de C_1 , C_2 , C_S e C_m para todos os sistemas AHX/ C_n MIMBr e ALG/ C_n MIMBr estão reunidos na **Tabela 2**. As variações de C_1 com a concentração de polímero não seguem um padrão para todos os sistemas. Estudos de reflexão de nêutrons mostram que tanto polímeros quanto surfactantes ficam adsorvidos na superfície em todas as concentrações estudadas para sistemas com polieletrólitos (Guzmán *et al.*, 2016). A discussão sobre a relação da C_1 com o início dos processos de agregação causa controvérsias há várias décadas. O argumento geralmente apresentado para esta interpretação é de que a mudança na tensão superficial está ligada, via isoterma de adsorção de Gibbs (**Equação 1**), a uma descontinuidade na atividade do surfactante no interior da solução (Romankevich, Osipenko & Kadochnikov, 2005). Processos de agregação certamente levam a esta descontinuidade na atividade, porém, quando a interação entre o polímero e o surfactante é suficientemente forte, o comportamento de superfície pode vir a ser controlado majoritariamente pelos agregados de superfície, e não pela atividade no interior da solução (Goddard, 1986). A complexidade das espécies presentes, quando as interações são fortes, cria um número maior de possíveis padrões de comportamento, restringindo a aplicação da Equação de Gibbs. Já foi mostrado experimentalmente que a formação de complexos pode resultar em curvas de tensão superficial como as das Figuras 6 e 7, nas quais a C_1 pode ser identificada após a queda inicial acentuada e início do platô (Cooke *et al.*, 2000). Como as associações entre LIs imidazolíneos e ALG ou AHX são classificadas como interações fortes, as observações de diferentes variações de C_1 com o tamanho da cadeia alquílica dos LIs e concentrações dos polieletrólitos (redução para AHX/ C_{12} MIMBr, AHX/ C_{16} MIMBr, ALG/ C_{10} MIMBr, ALG/ C_{12} MIMBr, e ALG/ C_{16} MIMBr, aumento no sistema ALG/ C_{14} MIMBr e valores constantes no sistema AHX/ C_{14} MIMBr, em função do aumento na concentração dos polieletrólitos) podem ser justificadas pela

complexidade dos processos envolvidos tanto na superfície quanto no interior das soluções. A literatura sugere que nestes sistemas polieletrólitos/surfactantes sejam realizadas análises complementares, como a reflexão de nêutrons e avaliação cinética por tensão superficial dinâmica (Akanno *et al.*, 2018; Varga & Campbell, 2017; Abraham, Campbell & Varga, 2013; Campbell *et al.*, 2010).

Tabela 2. Valores de C_1 , C_2 , C_S e C_m (mmol L^{-1}) obtidos por tensão superficial para AHX/ C_n MIMBr e ALG/ C_n MIMBr ($n = 10, 12, 14, 16$) na presença de diferentes concentrações de AHX e ALG (0,01; 0,05 e 0,10 g L^{-1}), e cmc (mmol L^{-1}) para C_n MIMBr, a 25 °C.

| C_{10}MIMBr | | | | | | | | | |
|---------------------------------|-------|-------|-------|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| [AHX] | C_1 | C_2 | C_S | C_m ou cmc | [ALG] | C_1 | C_2 | C_S | C_m |
| 0,00 | - | - | - | 52,6 | | | | | |
| 0,01 | - | - | 24,5 | 47,5 | 0,01 | - | - | 26,5 | 45,6 |
| 0,05 | - | 2,81 | 21,2 | 45,5 | 0,05 | 2,80 | 1,04 | 21,3 | 38,6 |
| 0,10 | 2,81 | 4,21 | 16,5 | 38,7 | 0,10 | 1,06 | 1,76 | 9,04 | 32,3 |
| C_{12}MIMBr | | | | | | | | | |
| [AHX] | C_1 | C_2 | C_S | C_m ou cmc | [ALG] | C_1 | C_2 | C_S | C_m |
| 0,00 | - | - | - | 10,35 | | | | | |
| 0,01 | 0,28 | 3,49 | 5,20 | 11,13 | 0,01 | 0,25 | 4,68 | 5,39 | 10,03 |
| 0,05 | 0,26 | 4,04 | 6,19 | 12,30 | 0,05 | 0,15 | 5,39 | 7,05 | 11,14 |
| 0,10 | 0,16 | 5,40 | 7,45 | 13,42 | 0,10 | 0,11 | 6,19 | 7,90 | 11,53 |
| C_{14}MIMBr | | | | | | | | | |
| [AHX] | C_1 | C_2 | C_S | C_m ou cmc | [ALG] | C_1 | C_2 | C_S | C_m |
| 0,00 | - | - | - | 2,51 | | | | | |
| 0,01 | 0,13 | - | 1,71 | 2,66 | 0,01 | 0,01 | 0,53 | 1,64 | 2,71 |
| 0,05 | 0,13 | 0,25 | 1,80 | 2,88 | 0,05 | 0,07 | 1,29 | 2,47 | 3,10 |
| 0,10 | 0,13 | 0,58 | 1,88 | 2,95 | 0,10 | 0,31 | 2,53 | 3,71 | 3,96 |

| C ₁₆ MIMBr | | | | | | | | | |
|-----------------------|----------------|----------------|----------------|-----------------------|-------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| [AHX] | C ₁ | C ₂ | C _S | C _m ou cmc | [ALG] | C ₁ | C ₂ | C _S | C _m |
| 0,00 | - | - | - | 0,78 | | | | | |
| 0,01 | 0,06 | 0,05 | 0,54 | 0,79 | 0,01 | - | 0,06 | 0,29 | 0,90 |
| 0,05 | 0,05 | 0,19 | 0,59 | 0,89 | 0,05 | 0,29 | 0,25 | 0,66 | 1,09 |
| 0,10 | 0,04 | 0,38 | 0,64 | 0,94 | 0,10 | 0,21 | 0,46 | 0,78 | 1,55 |

Nos sistemas AHX/C_nMIMBr (n = 12, 14 e 16), os valores C₂, C_S e C_m aumentam com o aumento da concentração de polieletrólito, uma vez que mais cargas negativas estão disponíveis para a ligação aos LIs catiônicos. Além disso, a formação de micelas livres é desfavorecida na presença de AHX, já que os valores de C_m são maiores que a cmc para os ILS em água. Esses valores se correlacionam muito bem com os valores determinados pelas medidas de condutividade (capítulo 4.3).

Para os sistemas ALG/C_nMIMBr (n = 12, 14 e 16) C₂, C_S e C_m também são claramente dependentes da concentração do polímero. Além disso, para os valores de n 12, 14 e 16, nas concentrações de polímeros estudadas, a C₂ é menor para AHX/LIs em relação a ALG/LIs, indicando que a força da interação também depende da hidrofobicidade do polímero, já que o polímero mais hidrofóbico causa uma agregação crítica em concentrações menores do que o menos hidrofóbico. A formação de micelas livres também apresenta maiores variações com relação às concentrações micelares críticas em água na presença de ALG do que com AHX, indicando que a interação polieletrólito/LI influencia os processos de micelização. Para C₁₄MIMBr e C₁₆MIMBr, os valores de C_m são menores na presença de AHX do que em ALG. Já nos sistemas com C₁₀MIMBr e C₁₂MIMBr, a C_m é menor para ALG do que para AHX. Esse resultado sugere que a agregação no AHX é favorecida com LIs mais hidrofóbicos (C₁₄MIMBr e C₁₆MIMBr), enquanto que para o ALG a força da interação é maior com LIs mais hidrofílicos (C₁₀MIMBr e C₁₂MIMBr).

A partir das isotermas de tensão superficial, foram determinados vários parâmetros de superfície para as misturas AHX/LIs e ALG/LIs (**Tabela 3**), a partir da isoterma de adsorção de Gibbs (Bender, 2018):

$$\Gamma_{\text{máx}} = \frac{-1}{mRT} \frac{dy}{d \ln C} \quad \text{(Equação 1)}$$

em que $\Gamma_{\text{máx}}$ representa a concentração superficial em excesso das moléculas na superfície em relação ao interior da solução, R é a constante universal dos gases e m um valor numérico que vai de 1 para meios diluídos até 2 para sistemas concentrados. Este equilíbrio está representado no **Figura 12a** e indica a tendência dos complexos polieletrólito/LI se adsorverem preferencialmente na interface líquido/ar ou permanecerem no interior da solução. Quanto maior o valor de $\Gamma_{\text{máx}}$, maior a adsorção dos complexos AHX/LIs e ALG/LIs na superfície. A partir do $\Gamma_{\text{máx}}$ pode ser calculada a área mínima ocupada por molécula na interface líquido/ar pela relação (Pal & Yadav, 2017):

$$A_{\text{min}} = \frac{10^{20}}{N_A \cdot \Gamma_{\text{max}}} \quad \text{(Equação 2)}$$

em que N_A representa o número de Avogadro. Agregados menos compactos na interface apresentam maiores valores de A_{min} , indicando a relação deste parâmetro com a natureza do LI e sua influência nos processos de agregação. Os valores de $\Gamma_{\text{máx}}$ para sistemas AHX/ C_n MIMBr ($n = 10, 12, 14$ e 16) diminuem com o aumento da concentração de AHX, indicando que a eficiência de adsorção dos LIs diminui e os agregados formados nos sistemas mais concentrados tendem a se concentrar gradativamente mais na interface do que no interior da solução. Isto está de acordo com a variação dos valores de A_{min} , que aumentam com o aumento da concentração de AHX, o que implica uma menor densidade de empacotamento dos LIs na superfície. Os valores de $\Gamma_{\text{máx}}$ e A_{min} para sistemas ALG/ C_n MIMBr ($n = 10$ e 16) apresentam a mesma tendência observada para o derivado hidroxâmico. Já sistemas ALG/ C_n MIMBr ($n = 12$ e 14) apresentaram comportamento oposto, sugerindo diferenças nos processos de agregação que os fazem adsorver menos na superfície com aumento da concentração de ALG. A eficiência de redução da tensão superficial (pC_{20}), que indica a concentração necessária de LI para reduzir a tensão superficial da água, ou solução de eletrólito puro, em 20 mN m^{-1} pela adição de LI, é obtida por (Bender, 2018):

$$pC_{20} = - \log C_{20} \quad \text{(Equação 3)}$$

Tabela 3. Tensão superficial na cmc (γ_{cmc} , mN m⁻¹), pressão superficial (Π_{cmc} , mN m⁻¹), excesso superficial (Γ_{max} , 10⁻⁶ mol m⁻²), área mínima por molécula (A_{min} , Å²) e eficiência de adsorção (pC_{20}) de soluções C_nMIMBr em diferentes concentrações de AHX e ALG, a 25 °C.

| C₁₀MIMBr | | | | | | | | | | | |
|----------------------------|----------------|-------------|----------------|-----------|-----------|--------------|----------------|-------------|----------------|-----------|-----------|
| [AHX] | γ_{cmc} | Π_{cmc} | Γ_{max} | A_{min} | pC_{20} | [ALG] | γ_{cmc} | Π_{cmc} | Γ_{max} | A_{min} | pC_{20} |
| 0,00 | 35,3 | 37,5 | 4,84 | 34,3 | 2,44 | | | | | | |
| 0,01 | 36,1 | 36,7 | 3,67 | 45,2 | 2,57 | 0,01 | 36,7 | 36,1 | 3,27 | 50,8 | 2,91 |
| 0,05 | 36,8 | 36,0 | 3,23 | 51,5 | 2,97 | 0,05 | 37,6 | 35,2 | 2,02 | 82,3 | 3,10 |
| 0,10 | 37,0 | 35,8 | 2,10 | 79,2 | 3,27 | 0,10 | 37,8 | 35,0 | 1,61 | 102,9 | 3,67 |
| C₁₂MIMBr | | | | | | | | | | | |
| [AHX] | γ_{cmc} | Π_{cmc} | Γ_{max} | A_{min} | pC_{20} | [ALG] | γ_{cmc} | Π_{cmc} | Γ_{max} | A_{min} | pC_{20} |
| 0,00 | 32,0 | 40,8 | 4,48 | 37,1 | 3,06 | | | | | | |
| 0,01 | 34,4 | 38,4 | 3,15 | 52,8 | 4,03 | 0,01 | 33,4 | 39,4 | 2,58 | 64,3 | 4,43 |
| 0,05 | 35,7 | 37,1 | 3,03 | 54,9 | 4,36 | 0,05 | 33,6 | 39,2 | 2,99 | 55,6 | 4,48 |
| 0,10 | 36,2 | 36,6 | 2,18 | 76,2 | 4,52 | 0,10 | 34,1 | 38,8 | 3,63 | 45,7 | 4,64 |
| C₁₄MIMBr | | | | | | | | | | | |
| [AHX] | γ_{cmc} | Π_{cmc} | Γ_{max} | A_{min} | pC_{20} | [ALG] | γ_{cmc} | Π_{cmc} | Γ_{max} | A_{min} | pC_{20} |
| 0,00 | 33,3 | 39,5 | 4,40 | 37,8 | 3,51 | | | | | | |
| 0,01 | 34,5 | 38,3 | 4,16 | 40,0 | 4,46 | 0,01 | 35,4 | 37,4 | 3,47 | 47,9 | 5,40 |
| 0,05 | 35,3 | 37,5 | 3,67 | 45,2 | 4,55 | 0,05 | 37,0 | 35,8 | 3,71 | 44,7 | 4,85 |
| 0,10 | 35,8 | 37,0 | 2,58 | 64,3 | 4,74 | 0,10 | 37,1 | 35,7 | 3,99 | 41,6 | 4,70 |
| C₁₆MIMBr | | | | | | | | | | | |
| [AHX] | γ_{cmc} | Π_{cmc} | Γ_{max} | A_{min} | pC_{20} | [ALG] | γ_{cmc} | Π_{cmc} | Γ_{max} | A_{min} | pC_{20} |
| 0,00 | 34,6 | 38,2 | 4,20 | 39,6 | 3,85 | | | | | | |
| 0,01 | 34,5 | 38,3 | 4,11 | 40,4 | 4,51 | 0,01 | 33,9 | 38,9 | 4,03 | 41,2 | 4,18 |
| 0,05 | 34,0 | 38,8 | 3,83 | 43,3 | 4,82 | 0,05 | 33,4 | 39,4 | 3,43 | 48,4 | 4,40 |
| 0,10 | 33,9 | 38,9 | 3,15 | 52,8 | 5,20 | 0,10 | 33,0 | 39,8 | 3,03 | 54,9 | 4,57 |

Para os LIs em água, o pC_{20} aumenta com o comprimento da cadeia alquílica, o que significa que os LIs mais hidrofóbicos têm maior eficiência na redução da tensão superficial. Na presença de AHX, para todos os LIs, o pC_{20} apresentou a mesma tendência com o aumento da cadeia alquílica e também aumentou com o aumento da concentração de AHX, o que significa que a presença dos agregados AHX/LIs favorece a redução da tensão superficial e, quanto mais polieletrólito presente, maior a redução. Já nos sistemas ALG/LIs foi observado comportamento diferente em função da cadeia alquílica. A ordem de eficiência na redução da tensão superficial foi $ALG/C_{10}MIMBr < ALG/C_{16}MIMBr < ALG/C_{12}MIMBr < ALG/C_{14}MIMBr$ para todas as concentrações de ALG. Quanto às variações em função do aumento na concentração de polieletrólito, os sistemas ALG/C_nMIMBr ($n = 10, 12$ e 16) apresentam a mesma tendência de aumento observada para o derivado hidroxâmico. Já o sistema $ALG/C_{14}MIMBr$ teve uma tendência inversa com o aumento na concentração de ALG.

A tensão superficial na cmc (γ_{cmc} , $mN\ m^{-1}$) aumenta e a pressão superficial ($\Pi_{cmc} = \gamma_0 - \gamma_{cmc}$) diminui com o aumento na concentração de polieletrólito para todos os sistemas estudados, exceto $ALG/C_{16}MIMBr$, sugerindo que a presença de ALG ou AHX gera agregados micelares com menores atrações de Van der Waals para os demais complexos, e que mesmo após a C_m existe a presença de cadeias poliméricas na superfície em todos os sistemas.

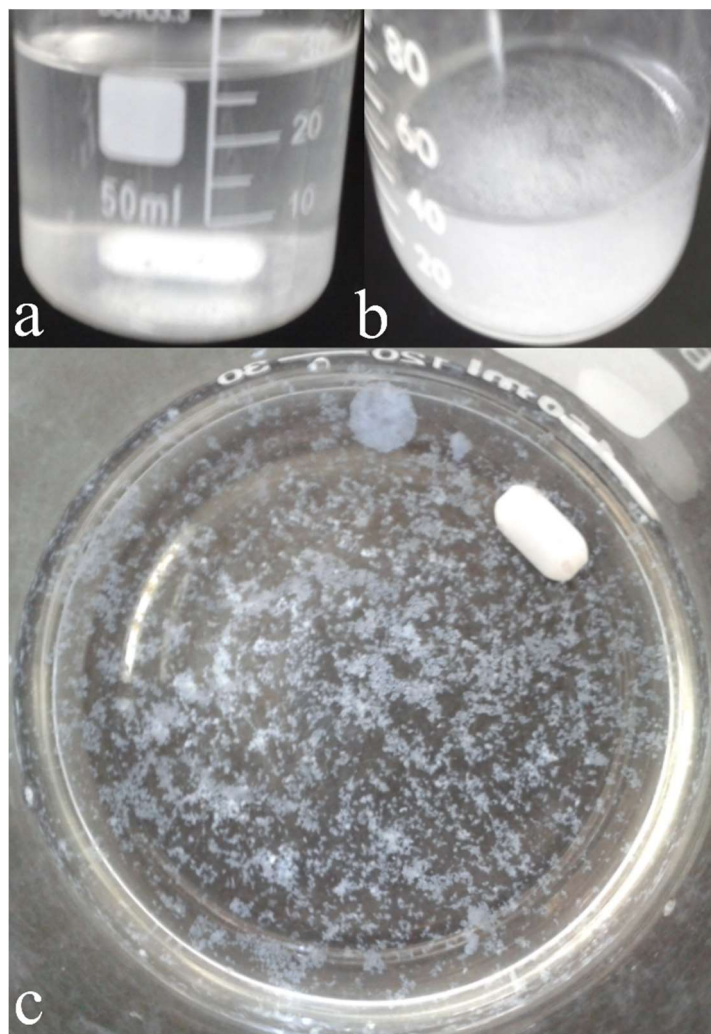
4.2 Potencial Zeta

As medidas de potencial zeta (ζ) dos sistemas AHX/C_nMIMBr e ALG/C_nMIMBr foram feitas para avaliar a estabilidade das dispersões coloidais e o comportamento de fase dos sistemas complexos. Os valores de ζ para AHX e ALG em soluções aquosas na concentração de $0,10\ g\ L^{-1}$, na ausência de LIs, são -59 e $-70\ mV$, respectivamente. Estes valores refletem o menor número dos grupos aniônicos no AHX quando comparado ao ALG.

Interações entre polieletrólitos e surfactantes levam à formação de agregados, cujos tamanhos dependem das concentrações de ambos os constituintes, influenciando na carga de superfície. Quando a concentração de surfactante atinge um valor em que o ζ se aproxima de zero (ponto isoelétrico), ocorre um aumento na turbidez, indicando a separação de fases (Nizri *et al.*, 2008). A precipitação foi observada nos sistemas $AHX/C_{12}MIMBr$ (**Figura 14.b**), $AHX/C_{14}MIMBr$ (**Figura 15d**), $AHX/C_{16}MIMBr$

(Figura 16), ALG/C₁₂MIMBr (Figura 14.c), ALG/C₁₄MIMBr e ALG/C₁₆MIMBr (imagens não apresentadas no texto), em concentrações próximas a C₂. Já nos sistemas AHX/C₁₀MIMBr (Figura 14.a) e ALG/C₁₀MIMBr (imagem não apresentada no texto), não ocorreu precipitação, mas apenas um aumento gradativo na turbidez do sistema até se atingir concentrações próximas a C₂ (ζ próximo de zero). Com as adições posteriores de C₁₀MIMBr para AHX e ALG, a turbidez foi reduzida, possivelmente pela contínua adsorção de LIs aos complexos formados que, após passarem pelo ponto isoelétrico, sem haver precipitação dos agregados, voltaram a ficar totalmente dissolvidos (devido à ruptura dos grandes agregados) e a solução tornou-se novamente translúcida ao final do estudo ($C_{LI} > C_m$).

Figura 14. Aspectos visuais em concentrações próximas a C_2 dos sistemas: (a) AHX/ C_{10} MIMBr turvo ($0,10 \text{ g L}^{-1}$ de AHX e $16,9 \text{ mmol L}^{-1}$ de LI) sem precipitado; (b) AHX/ C_{12} MIMBr ($0,10 \text{ g L}^{-1}$ de AHX e $6,10 \text{ mmol L}^{-1}$ de LI) e precipitado branco; (c) ALG/ C_{12} MIMBr ($0,10 \text{ g L}^{-1}$ de ALG e $5,30 \text{ mmol L}^{-1}$ de LI) e precipitado branco.

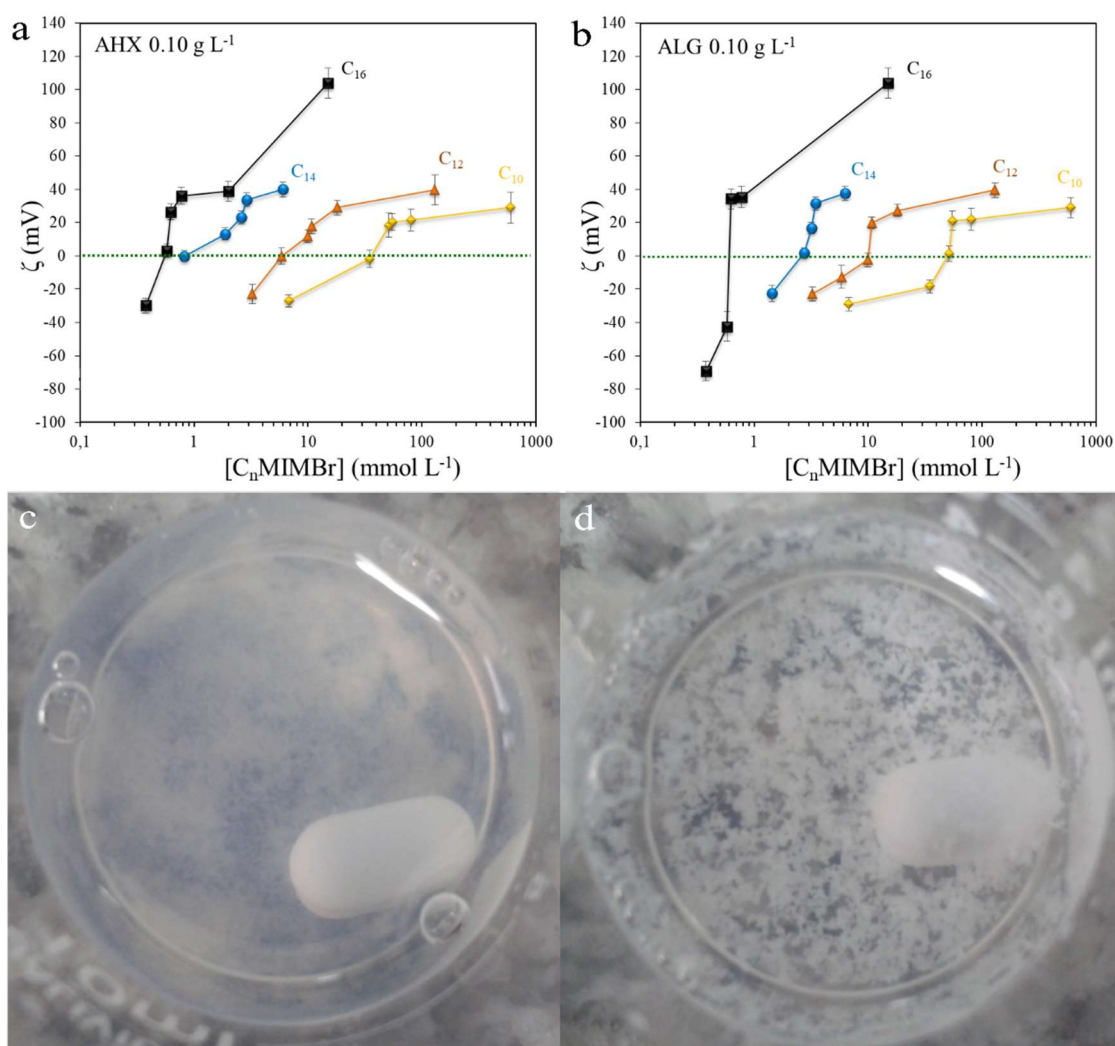


Quando observados os sistemas com C_{12} MIMBr, houve formação de maior quantidade de precipitado com o AHX do que com o ALG. Isto sugere que a hidrofobicidade dos polieletrólitos é um fator preponderante para os processos de agregação que levam à precipitação em concentrações próximas a C_2 .

As **Figuras 15a** e **15b** mostram o potencial zeta para AHX ($0,10 \text{ g L}^{-1}$) e ALG ($0,10 \text{ g L}^{-1}$), respectivamente, em função das concentrações dos LIs. Para sistemas AHX/ C_n MIMBr ($n = 12, 14$ e 16) e ALG/ C_n MIMBr ($n = 12, 14$ e 16), quando a concentração dos LIs fica próxima à C_2 , os valores de ζ chegam a zero e ocorre a separação de fase. Isso ocorre devido à diminuição da solubilidade dos complexos com a redução da espessura da dupla camada elétrica. Com posteriores adições de LIs, o ζ

torna-se positivo, devido à formação de micelas livres em solução. Estes resultados demonstram também a importância do comprimento da cadeia alquílica dos LIs na estabilidade termodinâmica dessas novas formulações coloidais, além da já destacada densidade de carga dos polieletrólitos.

Figura 15. Potencial zeta para: (a) AHX e (b) ALG, em função da concentração de C_n MIMBr. (c) turbidez para o sistema AHX/ C_{14} MIMBr a $1,38 \text{ mmol L}^{-1}$ de LI (anterior a C_2) e (d) separação de fase para o sistema AHX/ C_{14} MIMBr a $1,72 \text{ mmol L}^{-1}$ de LI (C_2), com o polieletrólito na concentração de $0,10 \text{ g L}^{-1}$.



A influência dos processos de agregação no potencial ζ pode ser exemplificada pelo sistema entre brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB) e fuligem de carbono (CS) aniônica, obtida pelo aquecimento de grafite. Em baixas concentrações de CTAB ocorre aumento gradativo no ζ , inicialmente negativo na presença apenas do CS (cerca

de -20 mV), pela interação das cabeças positivas do surfactante que interagem com os grupos carregados negativamente na superfície de carbono. O aumento da concentração do CTAB leva à neutralização da carga superficial das partículas e posterior inversão para valores positivos (cerca de 30 mV em grandes excessos do surfactante), atribuídos à formação de uma segunda camada na superfície dos agregados, pela interação entre as caudas do CTAB previamente adsorvidas com as posteriormente adicionadas (Zabiegaj *et al.*, 2015).

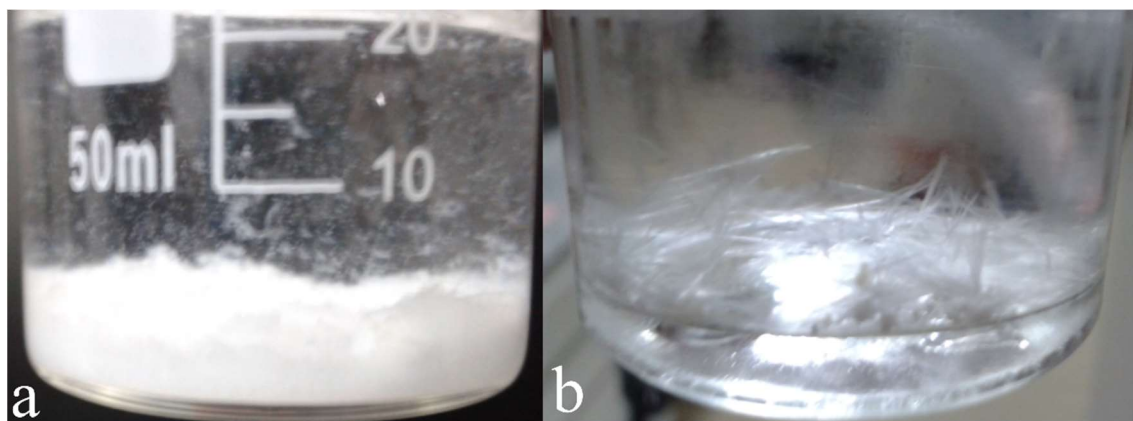
Outros exemplos de misturas de polímeros aniônicos com surfactantes catiônicos são a carboximetilcelulose (CMC) com os brometos de dodeciltrimetilamônio (DTAB) e hexadeciltrimetilamônio. Foi evidenciado que o comprimento da cadeia hidrofóbica do surfactante desempenha um papel importante no mecanismo de neutralização do potencial zeta. O aumento na concentração de CTAB provoca uma neutralização sequencial das cargas da CMC e subsequente inversão nos valores de ζ . Já para o DTAB, a neutralização sequencial das cargas do polímero ocorreu sem inversão nos valores de ζ . Os autores explicaram as diferenças em termos de diferentes mecanismos de reorganizações internas mediadas pelos diferentes comprimentos das cadeias alquílicas dos surfactantes. A compensação de cargas pode ocorrer devido às interações entre as caudas alquílicas do surfactante e as porções hidrofóbicas das cadeias poliméricas (CTAB) (Trabelsi, Raspaud & Langevin, 2007).

Estudos de separação de fase em sistemas com hialuronato de sódio (NaHy) e DTAB evidenciaram que em uma faixa de concentrações do surfactante (40 a 350 mmol L⁻¹) e NaHy (0 a 1 g L⁻¹) ocorre separação de fase. Os autores explicaram a ressolubilização do sistema pela ligação de micelas nas cadeias do polieletrólito (Villetti *et al.*, 2004).

A **Figura 16a** mostra os precipitados após sedimentação para o sistema AHX/C₁₆MIMBr a 0,38 mmol L⁻¹ de LI e 0,10 g L⁻¹ de polieletrólito. Evidenciou-se novamente a influência do tamanho da cadeia alquílica do LI nos processos de agregação, pois a quantidade de agregados que precipitaram foi maior para o C₁₆MIMBr quando comparado com os sistemas contendo C₁₄MIMBr, C₁₂MIMBr e C₁₀MIMBr. Sendo este sistema o de maior hidrofobicidade, tanto na cadeia alquílica quanto no polieletrólito, pode-se concluir que as forças hidrofóbicas são preponderantes no processo de separação de fase próximo a C₂. Na **Figura 16b** são observados cristais incolores obtidos após algumas semanas de armazenamento do sistema AHX/C₁₆MIMBr em concentração de 2 mmol L⁻¹, à 8 °C (nos sistemas

AHX/C₁₄MIMBr, ALG/C₁₄MIMBr e ALG/C₁₆MIMBr também houve formação de cristais nestas condições de armazenamento). Estudos futuros de cristalografia por difração de Raios X serão realizados para determinação estrutural dos complexos formados.

Figura 16. (a) Aspecto próximo a C₂ do sistema AHX/C₁₆MIMBr (0,38 mmol L⁻¹ de LI) com precipitado branco sedimentado; (b) cristais incolores na forma de agulhas do mesmo sistema a 2,00 mmol L⁻¹ de LI, após quatro semanas de armazenagem a 8 °C, com o polieletrólito na concentração de 0,10 g L⁻¹.



4.3 Condutividade Elétrica

A condutividade elétrica é um método conveniente para investigar a interação entre os LIs e polímeros neutros (Liu *et al.*, 2011) ou polieletrólitos (Liu *et al.*, 2012) em meio aquoso. Os perfis de condutividade versus concentração de $C_{16}MIMBr$ em água e na presença de AHX ou ALG (0,01, 0,05 e 0,10 $g L^{-1}$) são mostrados nas Figuras 17 e 18, respectivamente.

Figura 17. Condutividade elétrica, κ (o) e sua primeira derivada parcial $[\partial\kappa/\partial(\ln C_{IL})]_T$ (x) para a titulação de $C_{16}MIMBr$ em água e em AHX (0,01; 0,05 e 0,10 $g L^{-1}$), a 25 °C. Linhas contínuas correspondem ao ajuste pelo método Carpena para determinação dos valores de cmc e C_m .

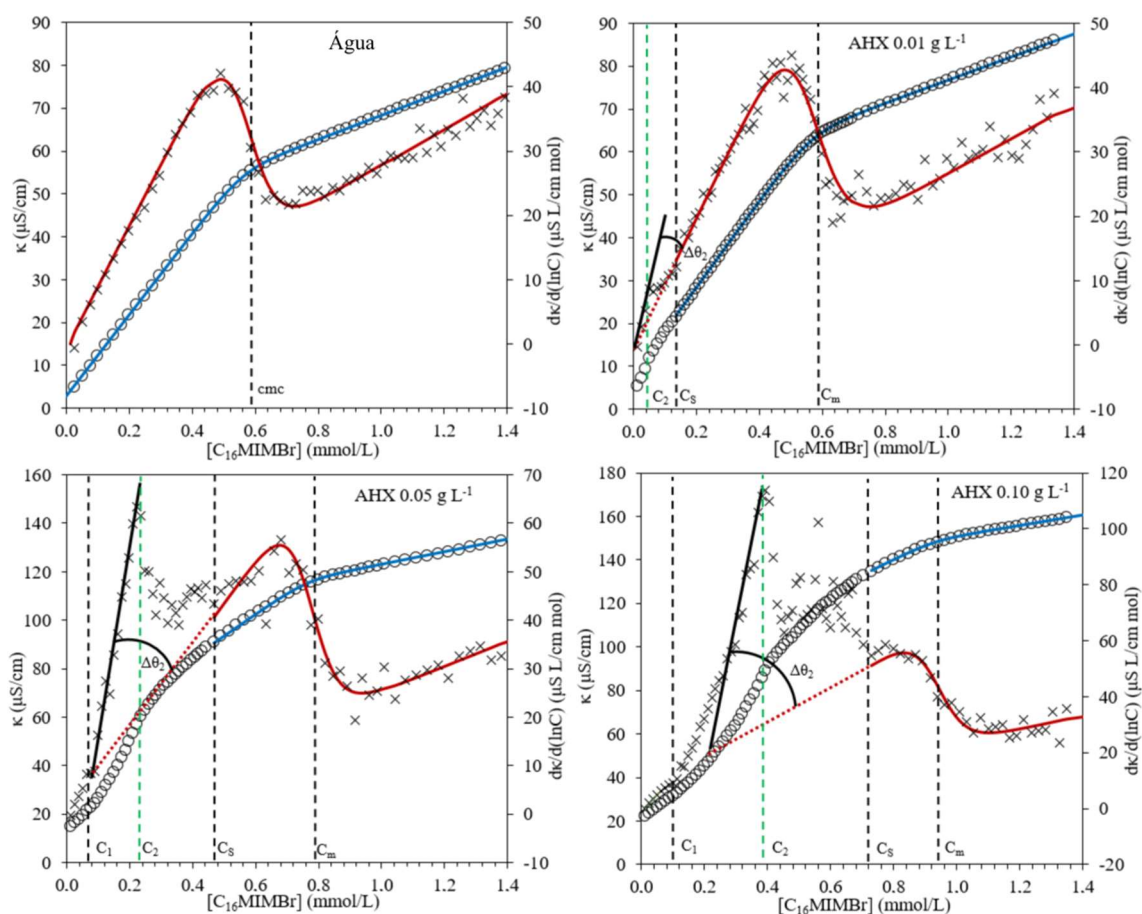
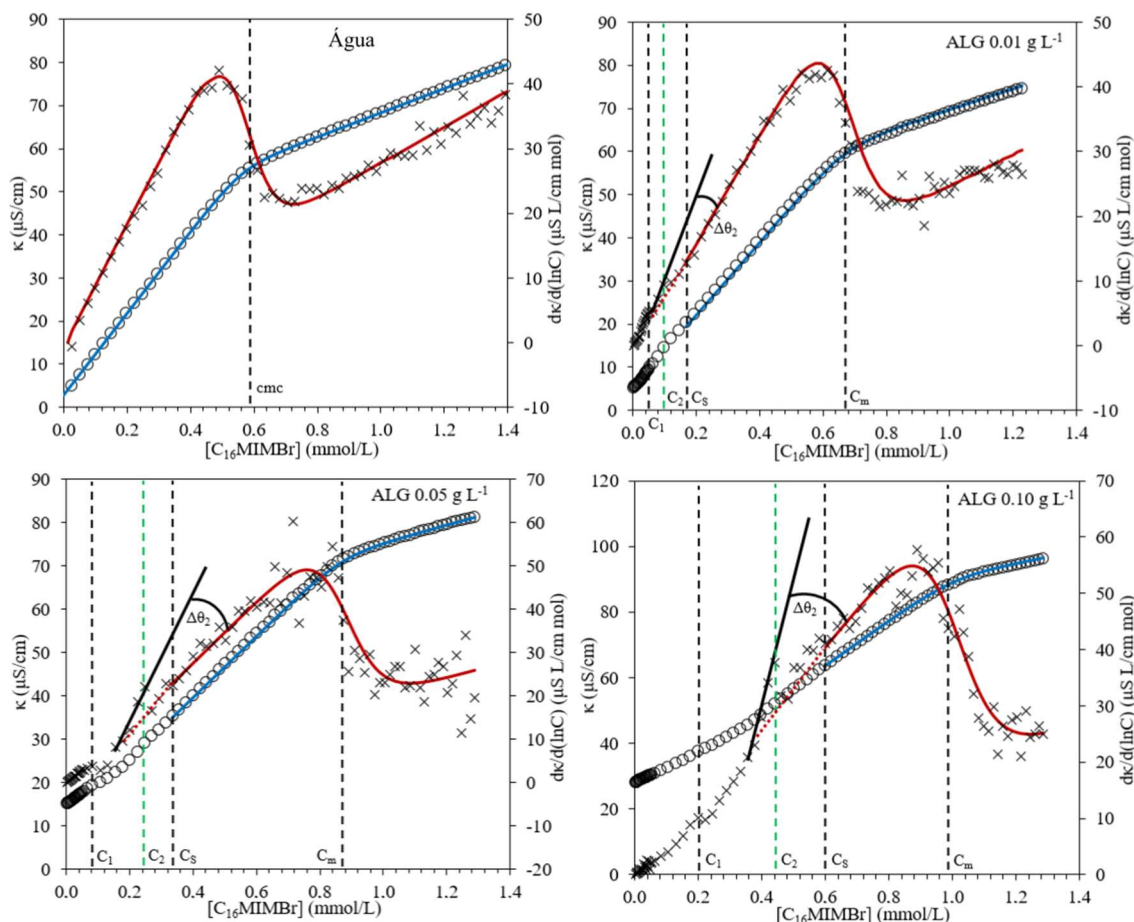


Figura 18. Condutividade elétrica, κ (o) e sua primeira derivada parcial $[\partial\kappa/\partial(\ln C_{IL})]_T$ (x) para a titulação de $C_{16}MIMBr$ em água e em ALG (0,01; 0,05 e 0,10 $g L^{-1}$), a 25 °C. Linhas contínuas correspondem ao ajuste pelo método Carpena para determinação dos valores de cmc e C_m .



A curva para o $C_{16}MIMBr$ em água mostra apenas um ponto de mudança de inclinação, o que indica a formação de micelas livres (cmc) em solução. Para evitar imprecisão na avaliação dos valores de cmc ou C_m , o método de ajuste sigmoidal (Carpena *et al.*, 2002) foi usado para todos os sistemas estudados e os resultados obtidos são apresentados na **Tabela 5**. A equação de ajuste para os valores de κ é:

$$F(x) = F(0) + A_1x + \Delta x(A_2 - A_1) \ln\left(\frac{1 + e^{(x-x_0)/\Delta x}}{1 + e^{-x_0/\Delta x}}\right) \quad \text{Equação 4}$$

em que $F(x)$ indica o valor de κ na concentração x pelo modelo, $F(0)$ o valor de κ na concentração inicial x_0 , A_1 a inclinação da curva experimental antes do ponto de mudança de inclinação, A_2 a inclinação da curva experimental após o ponto de mudança de inclinação e Δx a largura da transição entre as regiões de diferentes inclinações.

Para o C₁₆MIMBr na presença de AHX (0,01, 0,05 e 0,10 g L⁻¹), os perfis de condutividade apresentam vários pontos de mudança de inclinação que são consequência das interações entre o polieletrólito e o LI. Esses pontos de mudança na variação da isoterma estão relacionados às concentrações críticas C₁, C₂, C_S e, para uma melhor localização desses pontos no gráfico, a primeira derivada ($\partial k/\partial \ln C$) foi plotada (**Figuras 17 a 24**) com a identificação de cada ponto crítico marcada com linhas verticais. Os valores de C_m foram determinados pelo método Carpena, com os pontos experimentais acima da C_S.

Não foi possível determinar a C₁ para o AHX a 0,01 g L⁻¹ com este método. No entanto, a localização de C₁ é muito clara para soluções AHX a 0,05 e 0,10 g L⁻¹. Já para o sistema ALG/C₁₆MIMBr, em todas as concentrações estudadas foi possível a obtenção de C₁ C₂ C_S e C_m (**Figuras 18**).

As **Figuras 19 e 20** mostram os perfis das curvas de condutividade versus concentração de C₁₄MIMBr em água e na presença de AHX e ALG (0,01; 0,05 e 0,10 g L⁻¹).

Figura 19. Condutividade elétrica, κ (o) e sua primeira derivada parcial $[\partial\kappa/\partial(\ln C_{IL})]_T$ (x) para a titulação de $C_{14}MIMBr$ em água e em AHX (0,01; 0,05 e 0,10 $g L^{-1}$), a 25 °C. Linhas contínuas correspondem ao ajuste pelo método Carpena para determinação dos valores de cmc e C_m .

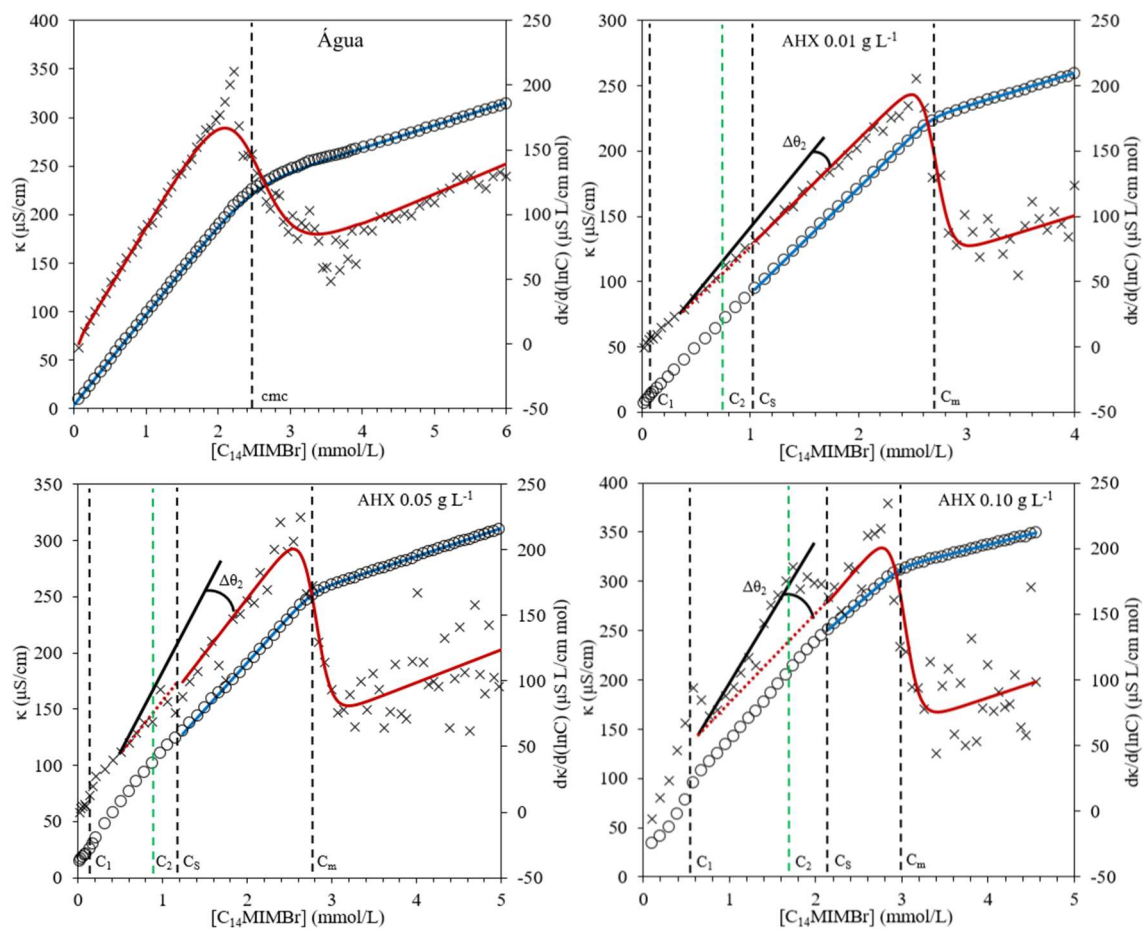
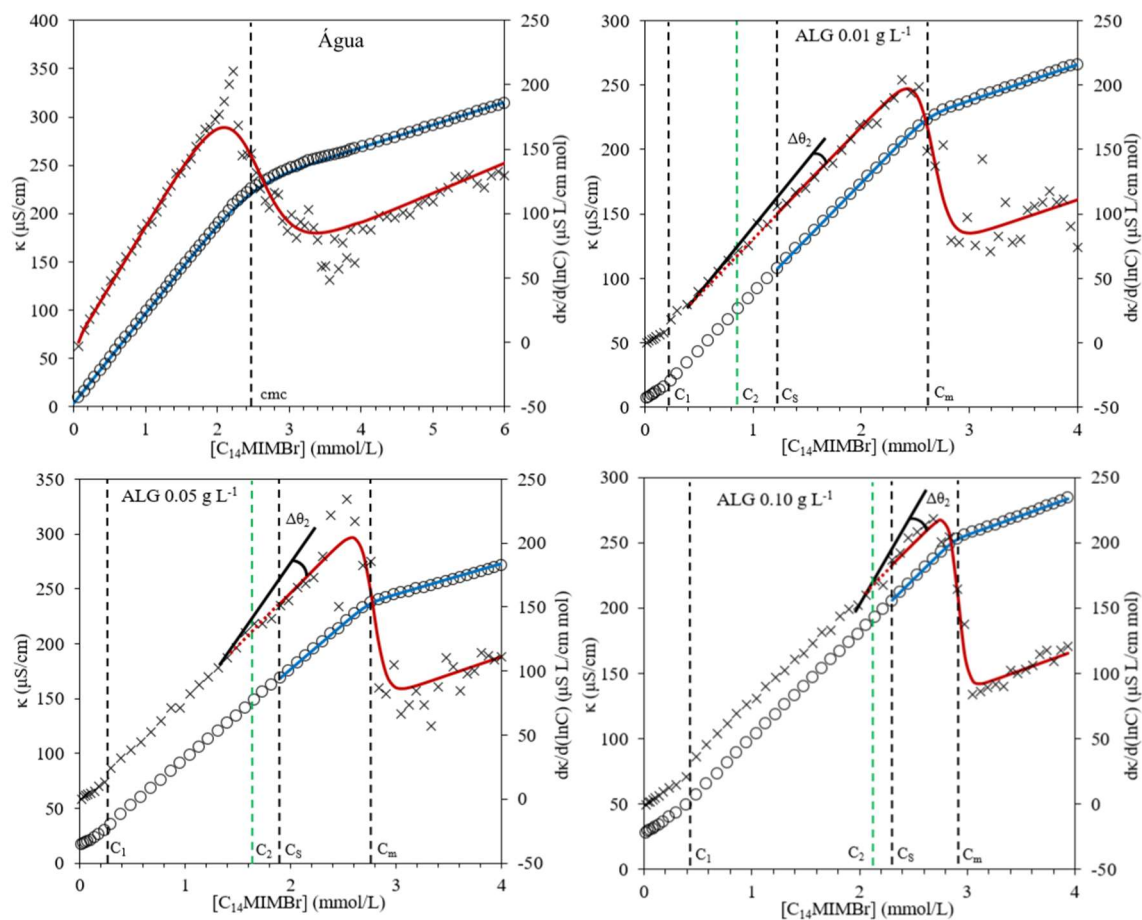


Figura 20. Condutividade elétrica, κ (o) e sua primeira derivada parcial $[\partial\kappa/\partial(\ln C_{IL})]_T$ (x) para a titulação de $C_{14}MIMBr$ em água e em ALG (0,01; 0,05 e 0,10 $g L^{-1}$), a 25 °C. Linhas contínuas correspondem ao ajuste pelo método Carpena para determinação dos valores de cmc e C_m .



Diferentemente dos sistemas AHX/ $C_{16}MIMBr$, AHX/ $C_{14}MIMBr$ e ALG/ $C_{16}MIMBr$, a primeira derivada do sistema ALG/ $C_{14}MIMBr$ até atingir a C_1 tem uma inclinação menor antes de C_1 do que na região de C_1 até C_2 . Além disso, apresenta uma pequena descontinuidade em C_1 que não é observada em nenhum dos demais sistemas. Isto pode ser um indicativo de que, para ALG/ $C_{14}MIMBr$, ocorra um mecanismo diferente de associação antes da C_1 , o que pode se relacionar com seu perfil diferente nos experimentos de tensão superficial. A menor inclinação na primeira derivada indica menor taxa de liberação de contra-íons (Br^-) quando ocorre a interação entre o $C_{14}MIMBr$ e o ALG. Esse resultado pode ser explicado considerando que ocorrem interações hidrofóbicas entre a cauda do LI e a cadeia do ALG ou íon-dipolo entre os grupos OH do ALG e o grupo catiônico do LI, posicionando a cabeça do imidazólico na fase aquosa, o que causa retenção dos íons brometo próximos ao grupo

catiônico do LI. Esse mecanismo é diferente do que seria esperado em uma interação puramente eletrostática entre a cabeça carregada positivamente do C₁₄MIMBr e os carboxilatos do ALG (Chiappisi, Wagner & Gradzielski, 2014).

As Figuras 21 e 22 mostram os perfis de condutividade versus concentração de C₁₂MIMBr em água e na presença de AHX ou ALG (0,01; 0,05 e 0,10 g L⁻¹).

Figura 21. Condutividade elétrica, κ (o) e sua primeira derivada parcial $[\partial\kappa/\partial(\ln C_{IL})]_T$ (x) para a titulação de C₁₂MIMBr em água e em AHX (0,01; 0,05 e 0,10 g L⁻¹), a 25 °C. Linhas contínuas correspondem ao ajuste pelo método Carpena para determinação dos valores de cmc e C_m.

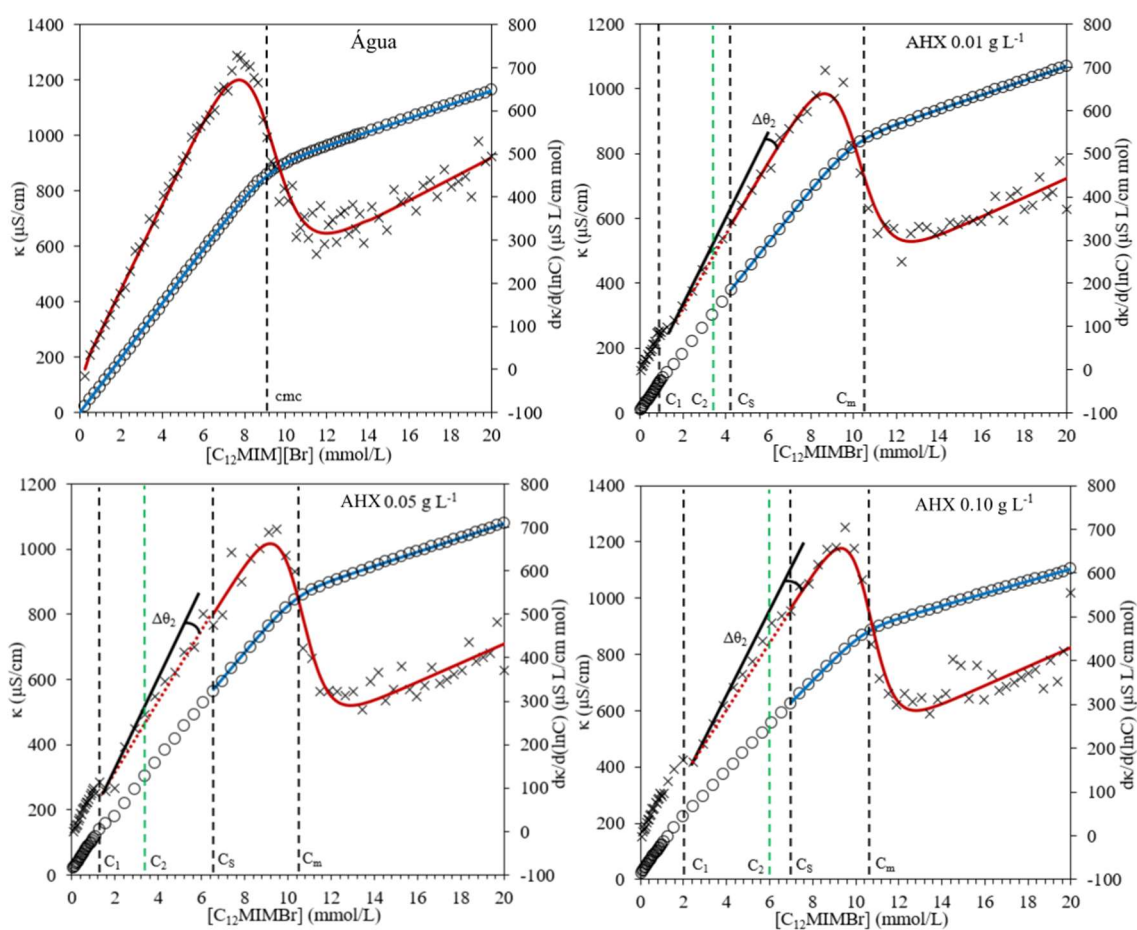
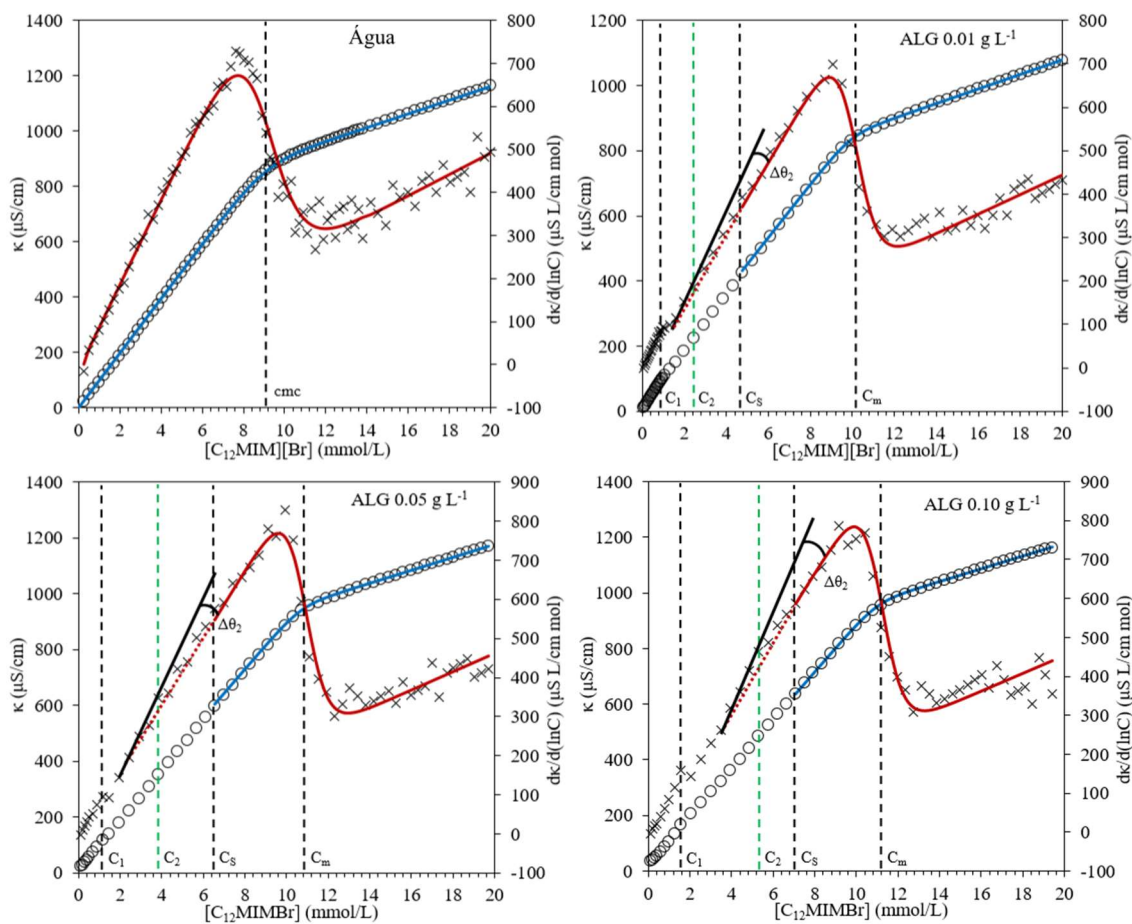


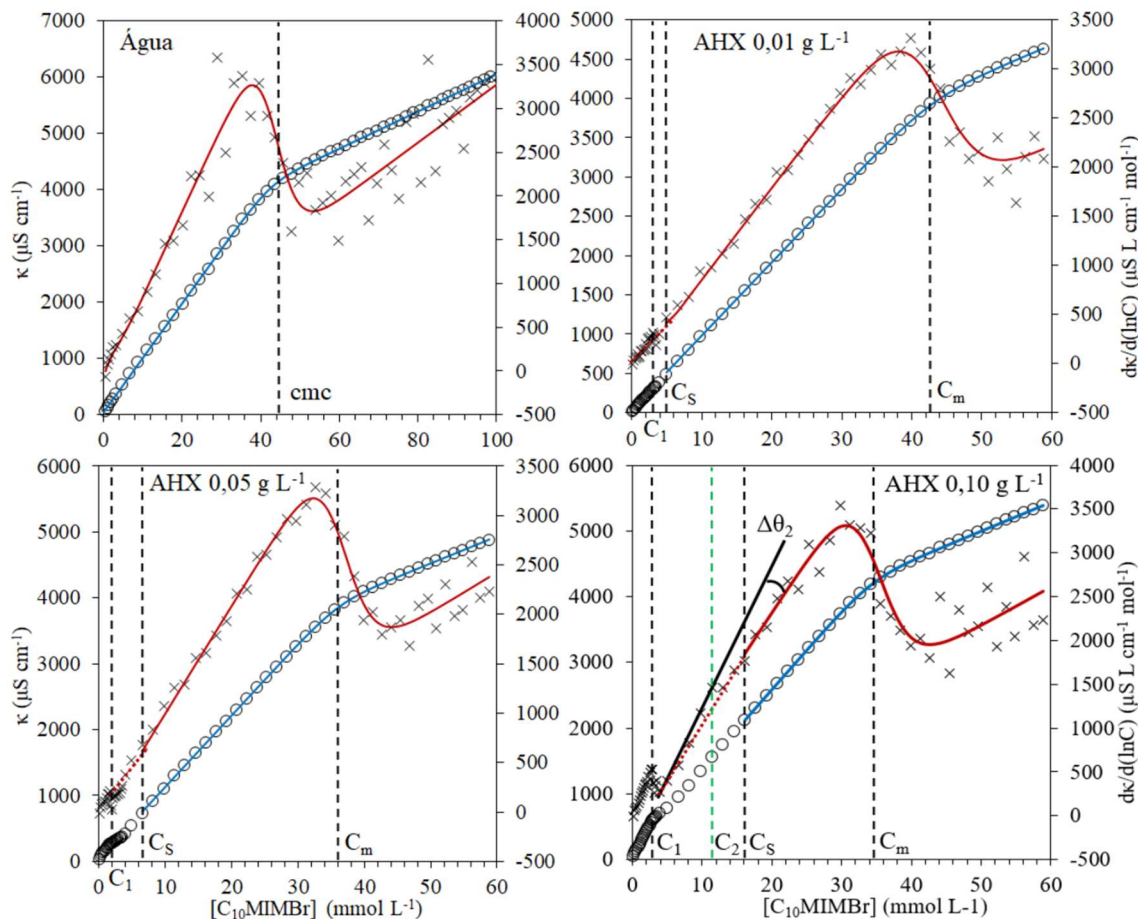
Figura 22. Condutividade elétrica, κ (o) e sua primeira derivada parcial $[\partial\kappa/\partial(\ln C_{IL})]_T$ (x) para a titulação de $C_{12}MIMBr$ em água e em ALG (0,01; 0,05 e 0,10 $g L^{-1}$), a 25 °C. Linhas contínuas correspondem ao ajuste pelo método Carpena para determinação dos valores de cmc e C_m .



Para os sistemas AHX/ $C_{12}MIMBr$ e ALG/ $C_{12}MIMBr$, a primeira derivada antes de C_1 se comporta de maneira similar aos sistemas AHX/ $C_{16}MIMBr$, AHX/ $C_{14}MIMBr$ e ALG/ $C_{16}MIMBr$, corroborando a hipótese de interações diferenciadas para o sistema ALG/ $C_{14}MIMBr$.

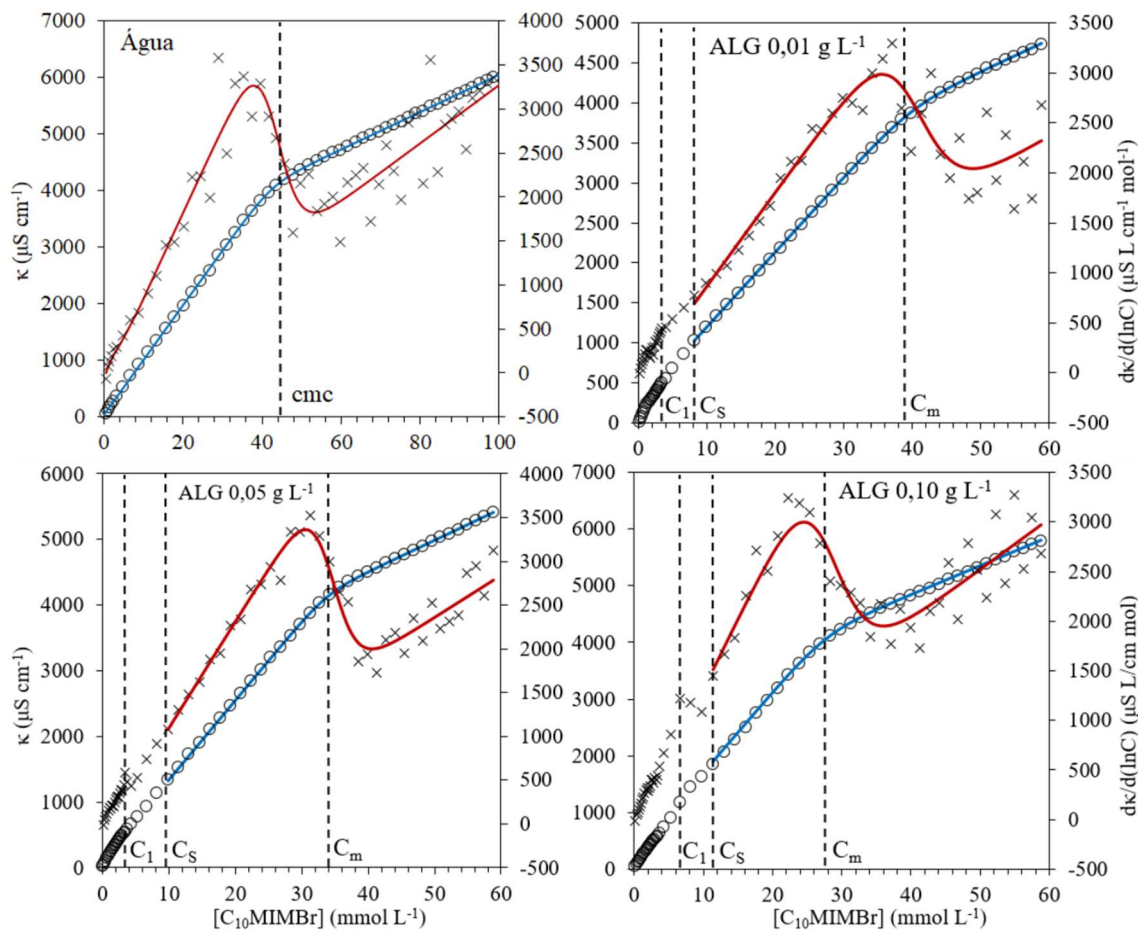
As **Figuras 23 e 24** mostram os perfis de condutividade versus concentração de $C_{10}MIMBr$ em água e na presença de AHX ou ALG (0,01; 0,05 e 0,10 $g L^{-1}$).

Figura 23. Condutividade elétrica, κ (o) e sua primeira derivada parcial $[\partial\kappa/\partial(\ln C_{IL})]_T$ (x) para a titulação de $C_{10}MIMBr$ em água e em AHX (0,01; 0,05 e 0,10 $g L^{-1}$), a 25 °C. Linhas contínuas correspondem ao ajuste pelo método Carpena para determinação dos valores de cmc e C_m .



Para o sistema AHX/ $C_{10}MIMBr$ na concentração de 0,10 $g L^{-1}$ de AHX foi possível determinar C_1 , C_2 , C_S e C_m . Nas demais concentrações de polieletrólito, apenas C_1 , C_S e C_m puderam ser determinadas. A dificuldade de se determinar C_2 neste sistema está relacionada ao menor comprimento da cadeia alquílica do $C_{10}MIMBr$, uma vez que as interações eletrostáticas são predominantes frente a interação hidrofóbica e íon-dipolo para este LI mais hidrofílico. A ausência de grandes quantidades de precipitados para este sistema pode estar relacionada a fracas interações hidrofóbicas, sugerindo efeito do tamanho da cadeia alquílica do LI na formação de micelas livres.

Figura 24. Condutividade elétrica, κ (o) e sua primeira derivada parcial $[\partial\kappa/\partial(\ln C_{IL})]_T$ (x) para a titulação de $C_{10}MIMBr$ em água e em ALG (0,01; 0,05 e 0,10 $g L^{-1}$), a 25 °C. Linhas contínuas correspondem ao ajuste pelo método Carpena para determinação dos valores de cmc e C_m .



O grau de ligação de contra-íons às micelas (β) foi estimado a partir da razão das inclinações das retas acima e abaixo do cmc ou C_m (**Tabela 4**). Os altos valores de β calculados para os LIs em água indicam que o contra-íon brometo fica parcialmente associado em sua estrutura micelar, ocorrendo assim uma diminuição acentuada nas cargas da superfície micelar e um melhor empacotamento. Na presença de AHX ou ALG, os valores de β são maiores para C_nMIMBr (12, 14 e 16) quando comparados com $C_{10}MIMBr$, indicando que o Br^- está mais dissociado nos sistemas deste LI. Este resultado reforça que a interação entre $C_{10}MIMBr$ e polieletrólitos é predominantemente eletrostática. Para todos os ILs estudados, os valores de β são praticamente independentes da concentração do polímero (AHX ou ALG). Os valores de C_1 , C_2 e C_s para os sistemas com C_nMIMBr ($n = 10, 12, 14$ e 16) estão compilados na **Tabela 4**, e os valores de C_m na **Tabela 5**. Em geral, para todos os LIs, os valores destas

concentrações de agregação críticas aumentam com o aumento da concentração de polieletrólito, assim como observado pelas medidas tensiométricas. O ΔG_{PS}° foi calculado pela diferença $\Delta G_{agg}^{\circ} - \Delta G_m^{\circ}$, e indica a preferência termodinâmica para a interação de monômeros com os polieletrólitos frente à formação de micelas livres.

Tabela 4. Concentrações de agregação críticas (mmol L⁻¹), β e ΔG_{PS}° (kJ mol⁻¹) obtidos por condutividade elétrica para C_nMIMBr em água e na presença de diferentes concentrações de AHX e ALG (0,01, 0,05 e 0,10 g L⁻¹), a 25 °C.

| C ₁₀ MIMBr | | | | | | | | | | | |
|-----------------------|----------------|----------------|----------------|---------|-------------------------|-------|----------------|----------------|----------------|---------|-------------------------|
| [AHX] | C ₁ | C ₂ | C _s | β | ΔG_{PS}° | [ALG] | C ₁ | C ₂ | C _s | β | ΔG_{PS}° |
| 0,00 | | | | 0,66 | | | | | | | |
| 0,01 | 1,99 | - | 3,97 | 0,60 | - | 0,01 | 1,32 | - | 8,20 | 0,58 | - |
| 0,05 | 2,32 | - | 4,95 | 0,62 | - | 0,05 | 3,31 | - | 9,80 | 0,60 | - |
| 0,10 | 2,82 | 11,4 | 16,1 | 0,64 | -4,48 | 0,10 | 6,57 | - | 11,4 | 0,64 | - |
| C ₁₂ MIMBr | | | | | | | | | | | |
| [AHX] | C ₁ | C ₂ | C _s | β | ΔG_{PS}° | [ALG] | C ₁ | C ₂ | C _s | β | ΔG_{PS}° |
| 0,00 | | | | 0,75 | | | | | | | |
| 0,01 | 0,89 | 3,38 | 4,31 | 0,73 | -4,60 | 0,01 | 1,09 | 2,44 | 4,76 | 0,73 | -6,00 |
| 0,05 | 1,28 | 4,31 | 6,54 | 0,73 | -3,74 | 0,05 | 1,19 | 3,85 | 6,54 | 0,73 | -4,37 |
| 0,10 | 1,96 | 6,10 | 6,98 | 0,72 | -2,28 | 0,10 | 1,57 | 5,30 | 7,06 | 0,73 | -3,13 |
| C ₁₄ MIMBr | | | | | | | | | | | |
| [AHX] | C ₁ | C ₂ | C _s | β | ΔG_{PS}° | [ALG] | C ₁ | C ₂ | C _s | β | ΔG_{PS}° |
| 0,00 | | | | 0,74 | | | | | | | |
| 0,01 | 0,09 | 0,77 | 1,03 | 0,69 | -5,20 | 0,01 | 0,21 | 0,85 | 1,22 | 0,67 | -4,67 |
| 0,05 | 0,10 | 0,87 | 1,16 | 0,70 | -4,88 | 0,05 | 0,27 | 1,64 | 1,90 | 0,66 | -2,11 |
| 0,10 | 0,58 | 1,72 | 2,11 | 0,73 | -2,37 | 0,10 | 0,44 | 2,15 | 2,32 | 0,64 | -1,17 |

| C ₁₆ MIMBr | | | | | | | | | | | |
|-----------------------|----------------|----------------|----------------|------|-------------------------------|-------|----------------|----------------|----------------|------|-------------------------------|
| [AHX] | C ₁ | C ₂ | C _s | β | ΔG _{ps} ^o | [ALG] | C ₁ | C ₂ | C _s | β | ΔG _{ps} ^o |
| 0,00 | | | | 0,70 | | | | | | | |
| 0,01 | - | 0,05 | 0,13 | 0,73 | -10,4 | 0,01 | 0,06 | 0,10 | 0,17 | 0,70 | -8,04 |
| 0,05 | 0,06 | 0,22 | 0,45 | 0,71 | -5,26 | 0,05 | 0,08 | 0,25 | 0,34 | 0,71 | -5,30 |
| 0,10 | 0,10 | 0,38 | 0,74 | 0,67 | -3,69 | 0,10 | 0,20 | 0,44 | 0,60 | 0,72 | -3,50 |

Para uma análise mais precisa da variação da cmc (micelas de LI em água) e C_m (micelas de LI na presença de polieletrólito) com a cadeia hidrocarbônica dos LIs, aplicou-se a regra de Stauff–Klevens (Klevens, 1953), que estabelece uma relação linear entre a variação do log(cmc) com o número de carbonos da cadeia alquílica em uma série homóloga de LIs (**Figuras 25 e 26**):

$$\text{Log}(\text{cmc}) = A - Bn \quad \text{Equação 5}$$

$$\text{Log}(C_m) = A - Bn \quad \text{Equação 6}$$

O coeficiente angular das retas obtidas (parâmetro B) está relacionado à influência da hidrofobicidade do LI no processo de micelização, permitindo estimar a influência da cadeia alquílica dos LIs no processo de micelização. As variações de B com as concentrações de AHX e ALG estão representadas na **Figura 27**.

Figura 25. $\log(C_m)$ and $\log(\text{cmc})$ em função de n , em água e em diferentes concentrações de AHX.

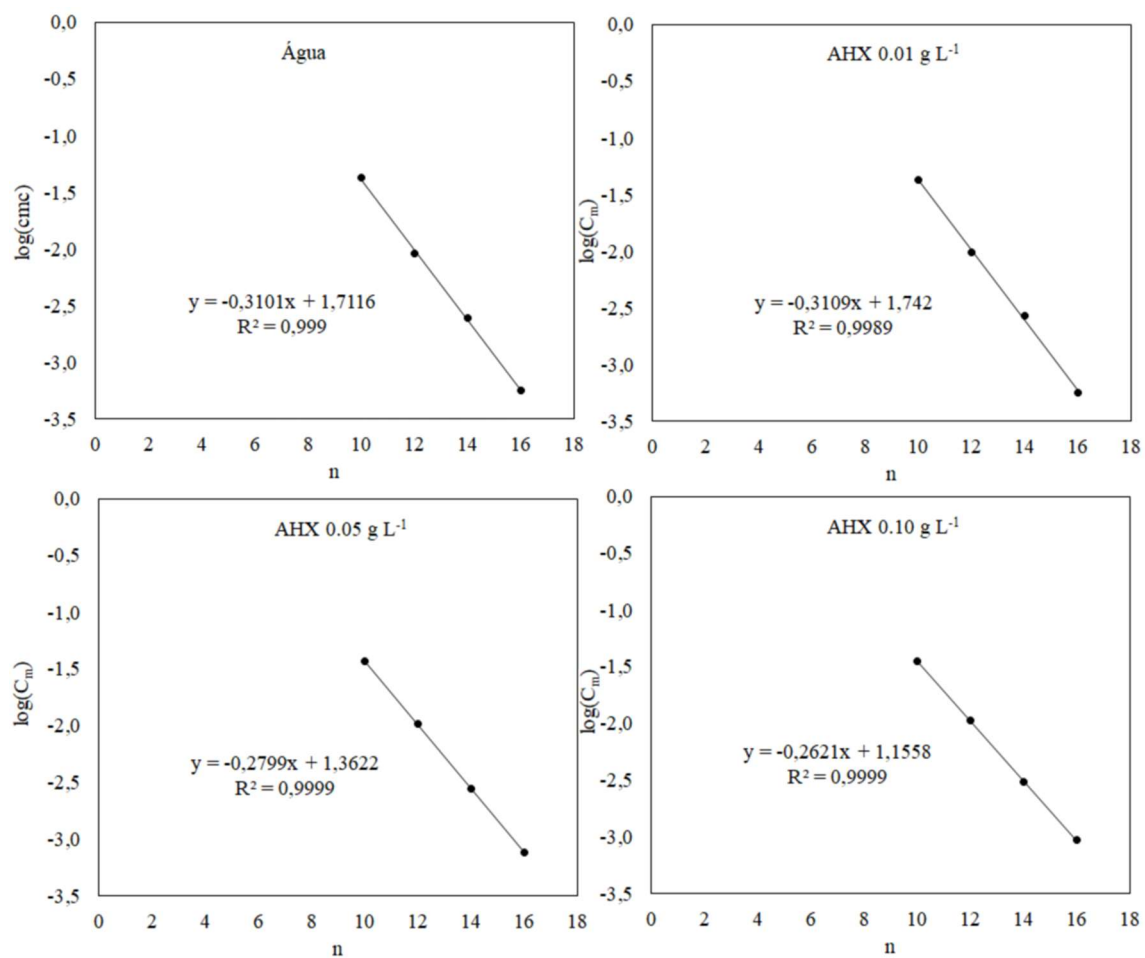


Figura 26. $\log(C_m)$ em função de n , para água e diferentes concentrações de ALG.

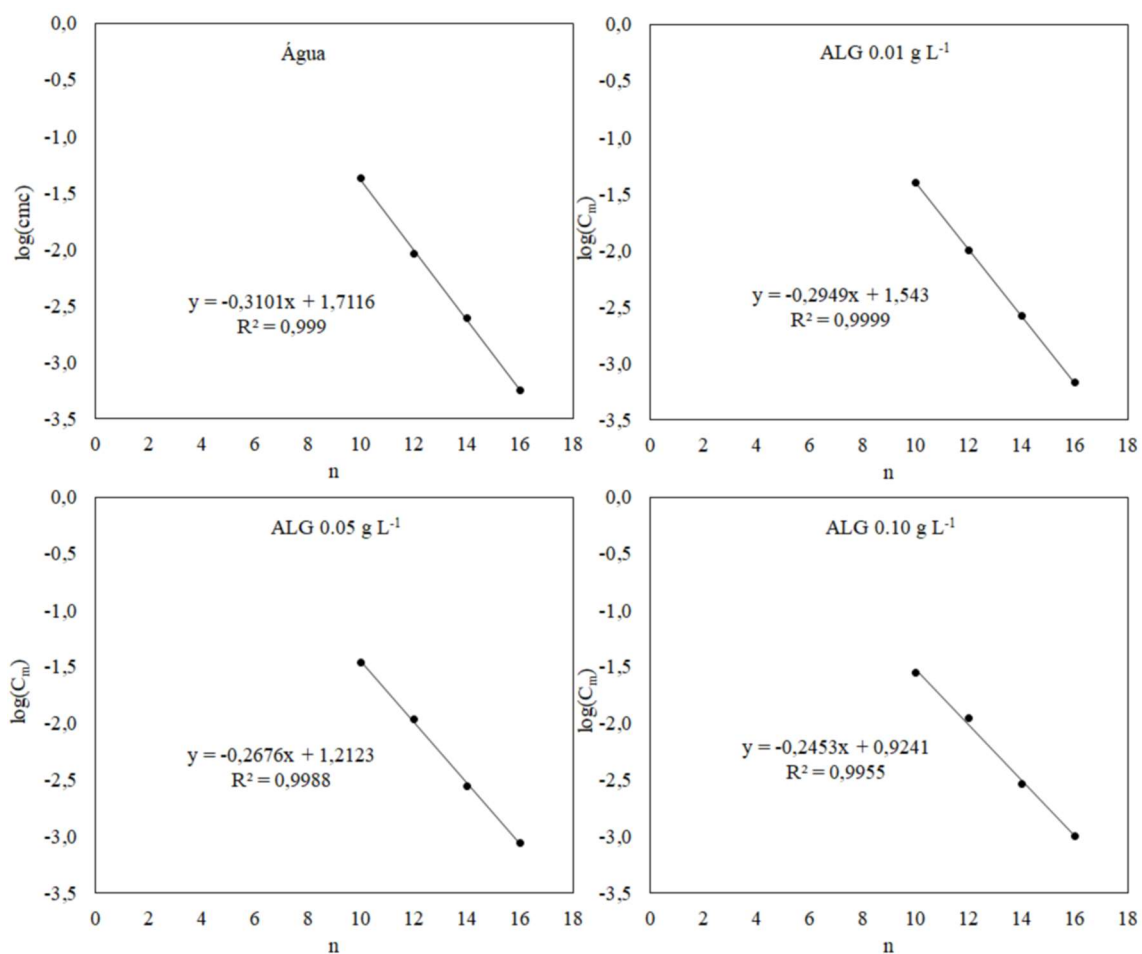
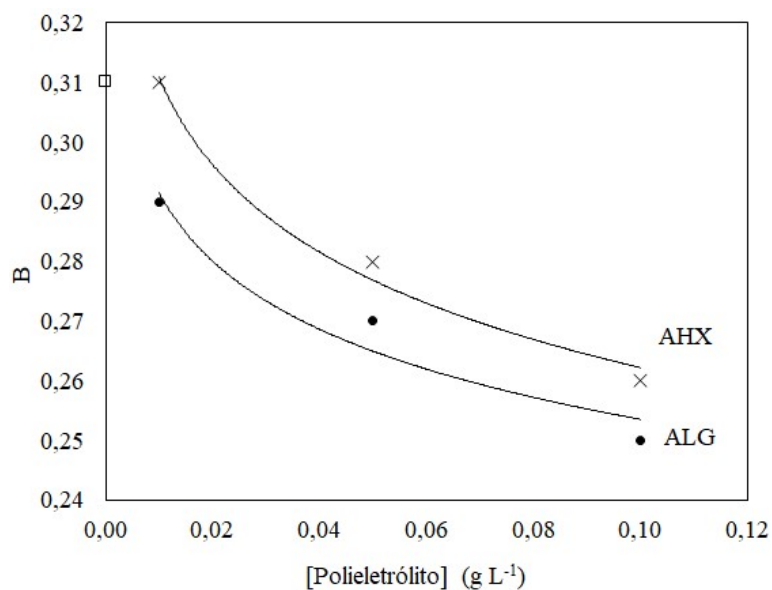


Figura 27. Parâmetro B de Stauff-Klevens para a série homóloga C_n MIMBr ($n = 10, 12, 14$ e 16) em função das concentrações de AHX e ALG e em água (\square), a 25 °C.



O decréscimo dos valores do parâmetro B indica que o processo de micelização é desfavorecido com o aumento na concentração de ambos os polieletrólitos, bem como que o desfavorecimento é mais acentuado para o ALG do que para AHX, devido ao maior número de sítios aniônicos nas cadeias do alginato.

A partir do parâmetro B é possível se calcular a energia associada à transferência de uma unidade de metileno [$\Delta G_t(\text{CH}_2)$] da solução para a estrutura micelar, através da relação:

$$B = -\frac{\Delta G_t(\text{CH}_2)}{(2 - \beta)RT} \quad \text{Equação 7}$$

O valor de $\Delta G_t(\text{CH}_2)$ indica o quanto um aumento na cadeia alquílica de uma série homóloga de LIs influencia na espontaneidade do processo de micelização. O valor calculado para os LIs em água foi de $-0,98 \text{ kJ mol}^{-1}$. Na presença de AHX, nas concentrações de 0,01; 0,05 e 0,10 g L^{-1} , os valores foram $-0,97$, $-0,91$ e $-0,84 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectivamente. Estes resultados indicam que o aumento na concentração de polieletrólito desfavorece a transferência de uma unidade de metileno da solução para a estrutura micelar. Na presença de ALG, nas concentrações de 0,01; 0,05 e 0,10 g L^{-1} , os valores foram $-0,96$, $-0,88$ e $-0,81 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectivamente. Estes valores ressaltam o efeito do ALG no desfavorecimento da formação de estruturas micelares com o aumento na cadeia alquílica do LI.

As análises termodinâmicas da micelização e do processo de agregação podem ser feitas de acordo com o modelo de ação das massas e do modelo de separação de fases. As energias de Gibbs padrão para a micelização dos ILs em água ($\Delta G_m^\circ = RT (1 + \beta) \ln \text{cmc}$) ou na presença de polímero ($\Delta G_m^\circ = RT (1 + \beta) \ln C_m$), e a energia de Gibbs de agregação ($\Delta G_{agg}^\circ = RT (1 + \beta) \ln C_2$) são mostradas na **Tabela 5**.

Tabela 5. Parâmetros termodinâmicos obtidos por condutividade elétrica para interações dos polissacarídeos AHX e ALG com C_nMIMBr, a 25 °C. C_m e cmc em mmol L⁻¹, ΔG_m^o e ΔG_{agg}^o em kJ mol⁻¹.

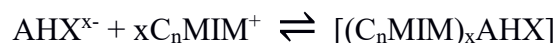
| | C ₁₀ MIMBr | | | C ₁₂ MIMBr | | | C ₁₄ MIMBr | | | C ₁₆ MIMBr | | |
|-------|-----------------------------|------------------------------|--------------------------------|-----------------------------|------------------------------|--------------------------------|-----------------------------|------------------------------|--------------------------------|-----------------------------|------------------------------|--------------------------------|
| [AHX] | C _m ou cmc | ΔG _m ^o | ΔG _{agg} ^o | C _m ou cmc | ΔG _m ^o | ΔG _{agg} ^o | C _m ou cmc | ΔG _m ^o | ΔG _{agg} ^o | C _m ou cmc | ΔG _m ^o | ΔG _{agg} ^o |
| 0,00 | 42,4 | -10,4 | | 9,02 | -20,4 | | 2,46 | -25,8 | | 0,56 | -31,6 | |
| 0,01 | 42,8 | -12,5 | - | 9,87 | -19,8 | -19,8 | 2,67 | -24,7 | -30,0 | 0,56 | -32,2 | -42,6 |
| 0,05 | 36,0 | -13,4 | - | 10,3 | -19,6 | -19,6 | 2,77 | -24,8 | -29,7 | 0,76 | -30,5 | -35,7 |
| 0,10 | 34,3 | -13,7 | -18,2 | 10,4 | -19,5 | -19,5 | 2,99 | -24,9 | -27,3 | 0,93 | -28,8 | -32,5 |
| [ALG] | C _m | ΔG _m ^o | ΔG _{agg} ^o | C _m | ΔG _m ^o | ΔG _{agg} ^o | C _m | ΔG _m ^o | ΔG _{agg} ^o | C _m | ΔG _m ^o | ΔG _{agg} ^o |
| 0,01 | 39,7 | -12,6 | - | 9,92 | -19,7 | -25,7 | 2,62 | -24,7 | -29,3 | 0,67 | -30,9 | -38,9 |
| 0,05 | 33,7 | -13,5 | - | 10,6 | -19,5 | -23,9 | 2,74 | -24,3 | -26,4 | 0,87 | -29,9 | -35,2 |
| 0,10 | 27,6 | -14,6 | - | 10,9 | -19,4 | -22,5 | 2,87 | -23,7 | -24,9 | 1,00 | -29,5 | -33,0 |

Os valores de ΔG_m^o indicam que a formação de micelas de LIs em água é um processo exergônico e torna-se mais espontâneo com o aumento do comprimento da cadeia alquílica dos LIs. O ΔG_m^o para C_nMIMBr (n = 12, 14 e 16) na presença de AHX ou ALG torna-se menos negativo com o aumento da concentração de polímero, indicando que a agregação de LIs no polímero desfavorece a formação de micelas livres em solução. No entanto, para o C₁₀MIMBr uma tendência termodinâmica oposta é observada, isto é, a presença de polímero favorece o processo de micelização. Este resultado pode ser explicado considerando que o C₁₀MIMBr é mais hidrofílico quando comparado aos demais LIs, mostrando menor tendência para se ligar ao polímero, o que faz com que as micelas livres sejam mais facilmente formadas. Um detalhe importante relacionado a estes parâmetros termodinâmicos é que para o C₁₀MIMBr na presença de AHX ou ALG, complexos insolúveis no meio não são observados. Da mesma forma, a agregação de LIs no polímero (AHX ou ALG) é um processo espontâneo e o ΔG_{agg}^o se torna mais negativo à medida que a hidrofobicidade dos LIs aumenta. Isto significa que tanto a interação hidrofóbica quanto as forças eletrostáticas apresentam um papel importante na formação dos complexos polieletrólitos/LIs. Além disso, os valores de

ΔG_{agg}° apresentados na **Tabela 5** mostram a dependência deste parâmetro com a concentração do polímero.

Para todos os LIs estudados, o $\Delta G_{agg}^{\circ} = (\Delta H_{agg} - T\Delta S_{agg})$ torna-se menos negativo com o aumento da concentração de polieletrólitos, o que significa que o fator entrópico (ΔS_{agg}) diminui, pois há mais cargas negativas disponíveis para interagir com os LIs catiônicos. Além disso, o valor de ΔG_{agg}° revela que a força de agregação depende também da hidrofobicidade do polímero. Para todas as concentrações de polieletrólito estudadas, os LIs $C_{14}MIMBr$ e $C_{16}MIMBr$ apresentaram preferência termodinâmica de agregação ao AHX, enquanto o $C_{10}MIMBr$ e $C_{12}MIMBr$ agregam-se preferencialmente às cadeias de ALG. Esses resultados revelam que a modificação química reduziu o conteúdo de grupos carboxilato na cadeia do AHX, favorecendo a interação com os LIs mais hidrofóbicos. Por outro lado, no alginato nativo a densidade de carga é alta, o que favorece a interação com os LIs mais hidrofílicos.

Com base nos resultados obtidos, é feita a proposição de um modelo de interação entre polieletrólitos e LIs baseado em diferentes intervalos de concentração de C_nMIMBr . A interação eletrostática entre AHX e C_nMIMBr , em baixas concentrações de LI, pode ser descrita simplificada pela reação:



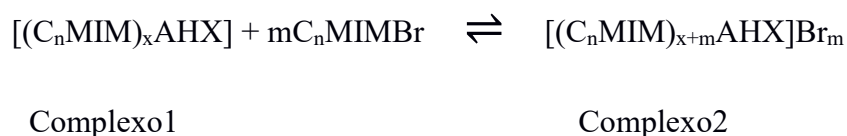
Complexo 1

cuja constante de equilíbrio (K_{agg1}) pode ser estimada por:

$$K_{agg1} = [Complexo1]/[AHX^{x-}][C_nMIM^{+}]^x$$

em que x representa o número de grupos carboxilato do AHX que se ligam a monômeros de C_nMIM^{+} .

No intervalo de C_1 até C_2 ocorre o início das interações cooperativas, portanto o complexo 1 $[(C_nMIM)_xAHX]$ deixa de ser adequado para descrever os agregados formados, pois interações do tipo íon-dipolo e hidrofóbicas se iniciam após a C_1 . A partir do início das interações cooperativas, um número maior de monômeros de LIs se liga aos complexos já existentes, formando agregados de LI na superfície do polieletrólito. Deste modo, é conveniente reescrever a equação para esta fase de interação como:



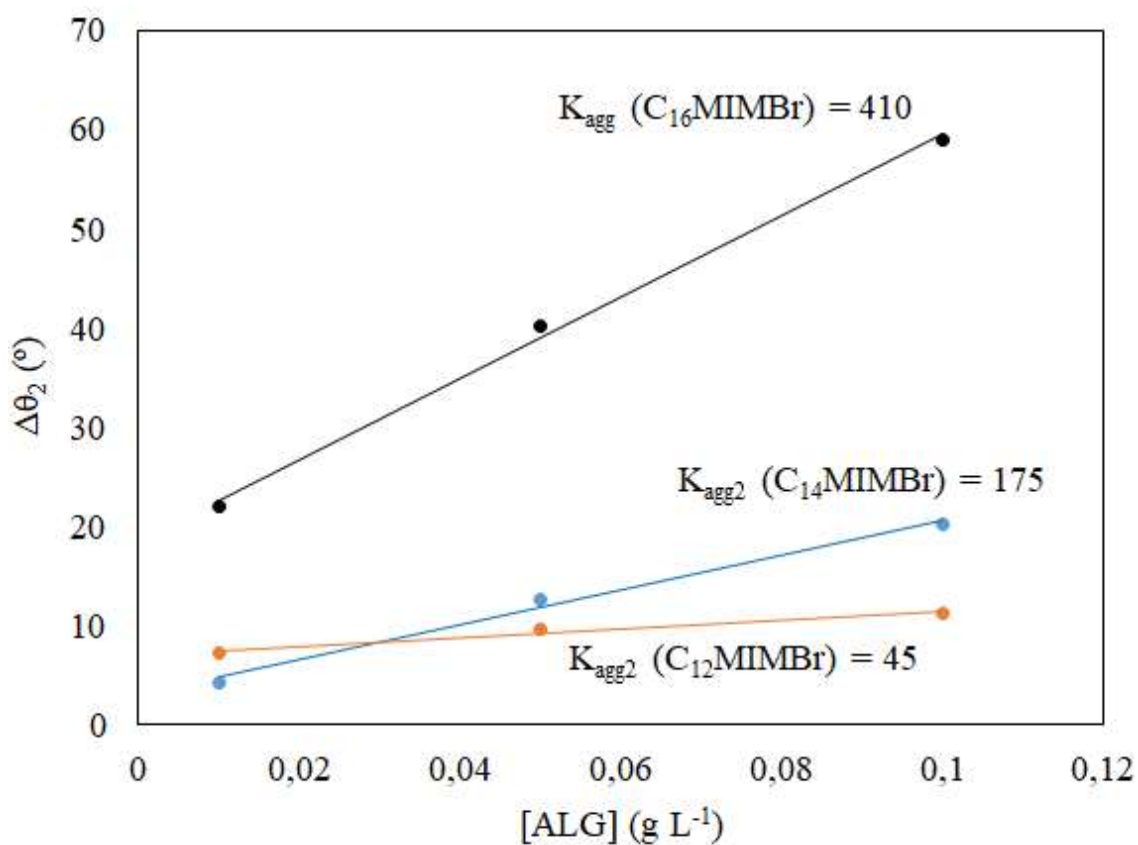
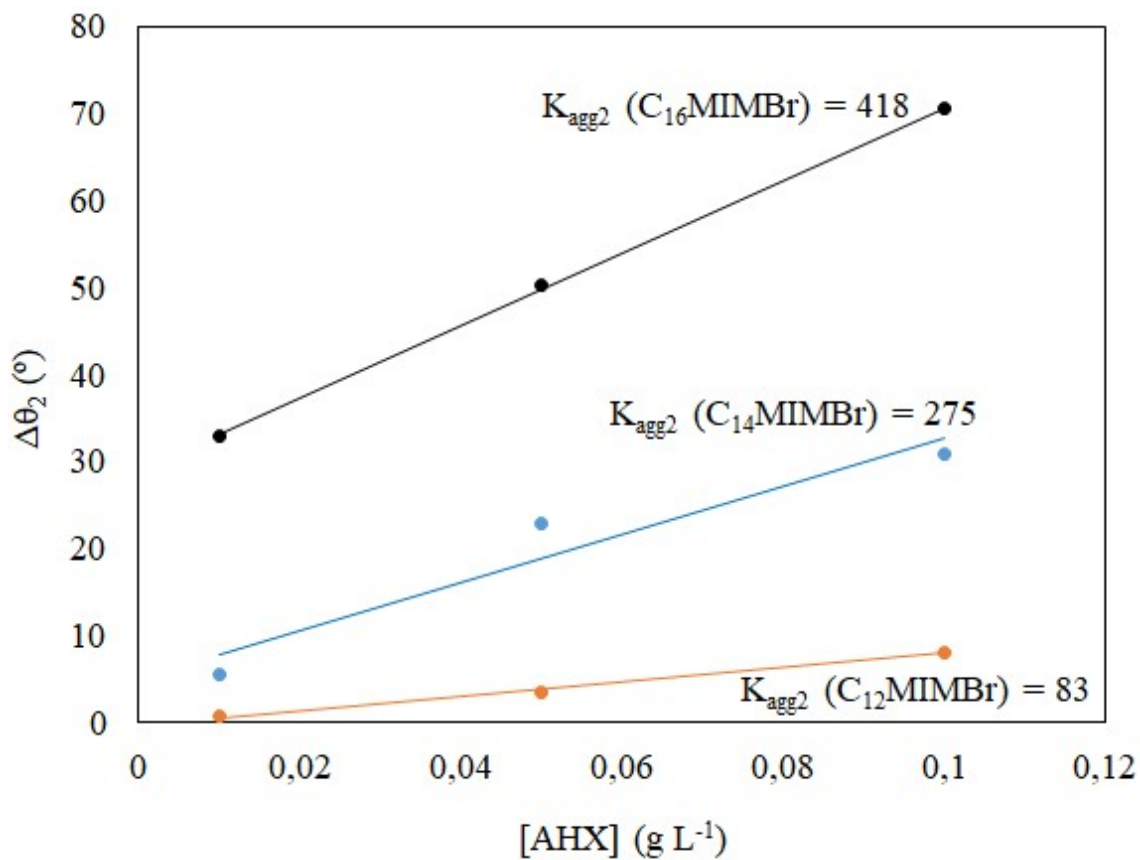
cuja constante de equilíbrio (K_{agg2}) pode ser estimada por:

$$K_{agg2} = [Complexo2]/[Complexo1][C_nMIMBr]^m$$

Como mostrado nas **Figuras 17 a 24** variação de $(\partial k/\partial \ln C)$ no intervalo de C_1 até C_2 é consequência de ligações cooperativas do C_nMIMBr ao AHX, portanto sua variação com a concentração está associada ao K_{agg2} . A variação angular ($\Delta\theta_2$) entre a região linear na curva da primeira derivada até C_2 e a extrapolação da curva da primeira derivada após no intervalo de C_2 até C_s é proporcional à concentração dos polieletrólitos.

Na faixa de concentrações de polieletrólitos estudadas, foi observada uma relação linear entre $\Delta\theta_2$ e a concentração de polieletrólito. O coeficiente angular foi considerado como K_{agg2} (**Figura 28**). Os valores de K_{agg2} para AHX e ALG indicam que a interação polímero/LIs aumenta com o comprimento da cadeia alquílica dos LIs, sugerindo que as interações hidrofóbicas são de fato as preponderantes nessa faixa de interação, influenciando majoritariamente os processos de agregação nessa faixa de concentrações.

Figura 28. $\Delta\theta_2$ em função da concentração de AHX e ALG, com seus respectivos K_{agg2} (mol^{-1}) para $C_n\text{MIMBr}$ ($n = 12, 14$ e 16).

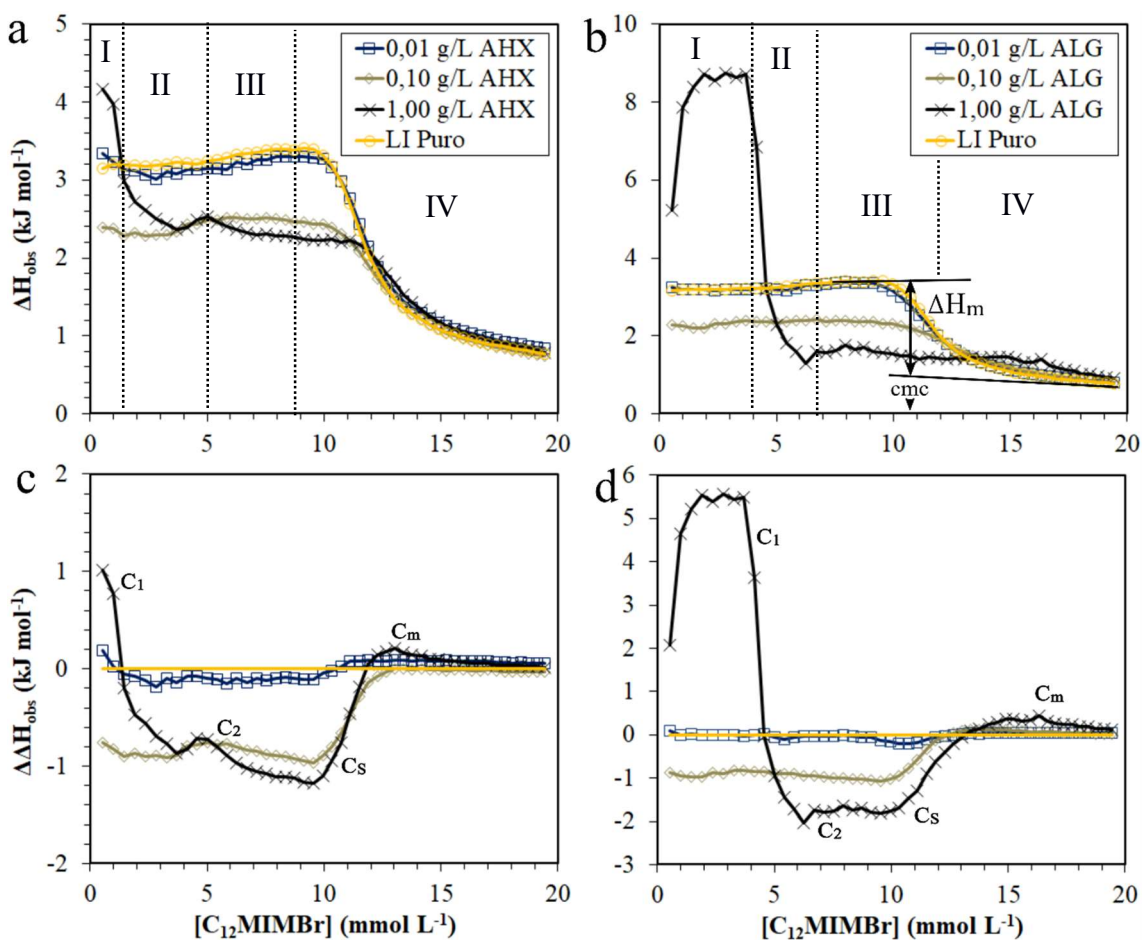


4.4 Titulação Calorimétrica Isotérmica

A titulação calorimétrica isotérmica (ITC) é uma excelente técnica para a caracterização das energias envolvidas nas interações de polieletrólitos/LIs com cargas opostas, fornecendo informações detalhadas sobre as ligações nestes sistemas (Liu *et al.*, 2012). A partir do ITC podem ser calculadas as concentrações de agregação críticas (início da ligação cooperativa de monômeros, indução de formação de micelas na cadeia polimérica, saturação da ligação dos LIs ao polímero e início da formação de micelas livres), bem como os parâmetros termodinâmicos correspondentes a cada processo (entalpias, entropias e energias de Gibbs de agregação e micelização) com boa precisão (Wang & Tam, 2004).

As curvas de entalpia padrão de diluição dos LIs C_nMIMBr ($n = 12, 14, 16$) em água são mostradas nas **Figuras 29, 30 e 31**. A cmc para estes LIs foi determinada a partir do ponto de inflexão nas isotermas sigmóides de entalpia padrão observada (ΔH_{obs}) versus concentração de C_nMIMBr e a entalpia padrão de formação de micelas (ΔH_m) foi obtida a partir da diferença entre a extrapolação dos segmentos lineares inicial e final das curvas (como mostrado na **Figura 29b**).

Figura 29. Entalpogramas das titulações microcalorimétricas com $C_{12}MIMBr$ em água e diferentes concentrações de: (a) AHX, (b) ALG; e a variação de ΔH_{obs} ($\Delta\Delta H_{obs}$) com relação ao perfil do LI puro para: (c) AHX e (d) ALG, com a indicação das concentrações críticas para a concentração de polieletrólito de $1,00\text{ g L}^{-1}$, à $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Linhas verticais indicam as quatro regiões de interação para os polieletrólitos na concentração de 1 g L^{-1} .



Quando a solução concentrada de $C_{12}MIMBr$ é titulada nas soluções de AHX ou ALG, ocorre inicialmente a desmicelização dos LIs em monômeros, os quais ligam-se às cadeias dos polieletrólitos por interações eletrostáticas, preponderante em baixa concentração de LI. Na concentração de $1,00\text{ g L}^{-1}$ de polieletrólito aparecem picos endotérmicos nos entalpogramas dos sistemas AHX/ $C_{12}MIMBr$ e ALG/ $C_{12}MIMBr$, nas injeções iniciais. O início da queda do pico foi identificado como a concentração de agregação crítica C_1 e atribuída ao início de processos cooperativos de ligação (Chiappisi, Hoffmann & Gradzielski, 2013). Os valores de entalpia padrão abaixo de C_1

são atribuídos à ligação eletrostática entre monômeros $C_{12}MIM^+$ e os grupos $-COO^-$ dos polieletrólitos. A natureza endotérmica destes picos ($\Delta H > 0$) indicam que o processo eletrostático de ligação pode levar a um aumento na entropia do sistema, sendo este aumento atribuído à liberação dos contra-íons (Na^+ e Br^-) pelos processos de diluição e ligação do $C_{12}MIM^+$ aos polieletrólitos (Liu *et al.*, 2012).

A rápida queda na entalpia padrão após a C_1 sugere que os grupos carboxilato interagindo eletrostaticamente com o LI catiônico iniciam processos de ligação cooperativa, resultando em interações hidrofóbicas ou íon-dipolo entre os LIs e as cadeias poliméricas. Neste processo, os $\Delta\Delta H_{obs}$ (diferença entre as entalpias dos sistemas em solução de polieletrólito e sistema de LI em água) assumem valores negativos, sugerindo que a formação de agregados na cadeia do polieletrólito através da interações cooperativas é exotérmica para esses sistemas. Os processos cooperativos caracterizam a região entre C_2 e C_S , após a qual os $\Delta\Delta H_{obs}$ aumentam novamente. Após C_S , em que ocorre o fim da interação entre o LI e os polieletrólitos faz com que as isotermas das soluções poliméricas se reaproximem da curva para o LI puro. Após o início da formação de micelas livres na presença de polieletrólito (C_m), as curvas do sistema AHX/ $C_{12}MIMBr$ se sobrepõe com a curva de diluição das micelas do $C_{12}MIMBr$ em água, indicando que não há mais interação entre AHX ou ALG e o LI adicionado após esta concentração.

Com base na descrição acima, as correspondentes concentrações de agregação críticas e parâmetros termodinâmicos de micelização foram determinados e compilados na **Tabela 6**. Os valores de Energia de Gibbs foram obtidos pela relação $\Delta G_m^\circ = RT(1 + \beta)\ln(C_m)$, empregando-se o valor de β obtido nos experimentos de condutividade elétrica, e o fator entrópico por $T\Delta S_m^\circ = \Delta H_m^\circ - \Delta G_m^\circ$.

Tabela 6. Concentrações de agregação e micelização críticas e parâmetros termodinâmicos de micelização obtidos por ITC para C₁₂MIMBr em água e na presença de diferentes concentrações de AHX e ALG, a 25 °C.

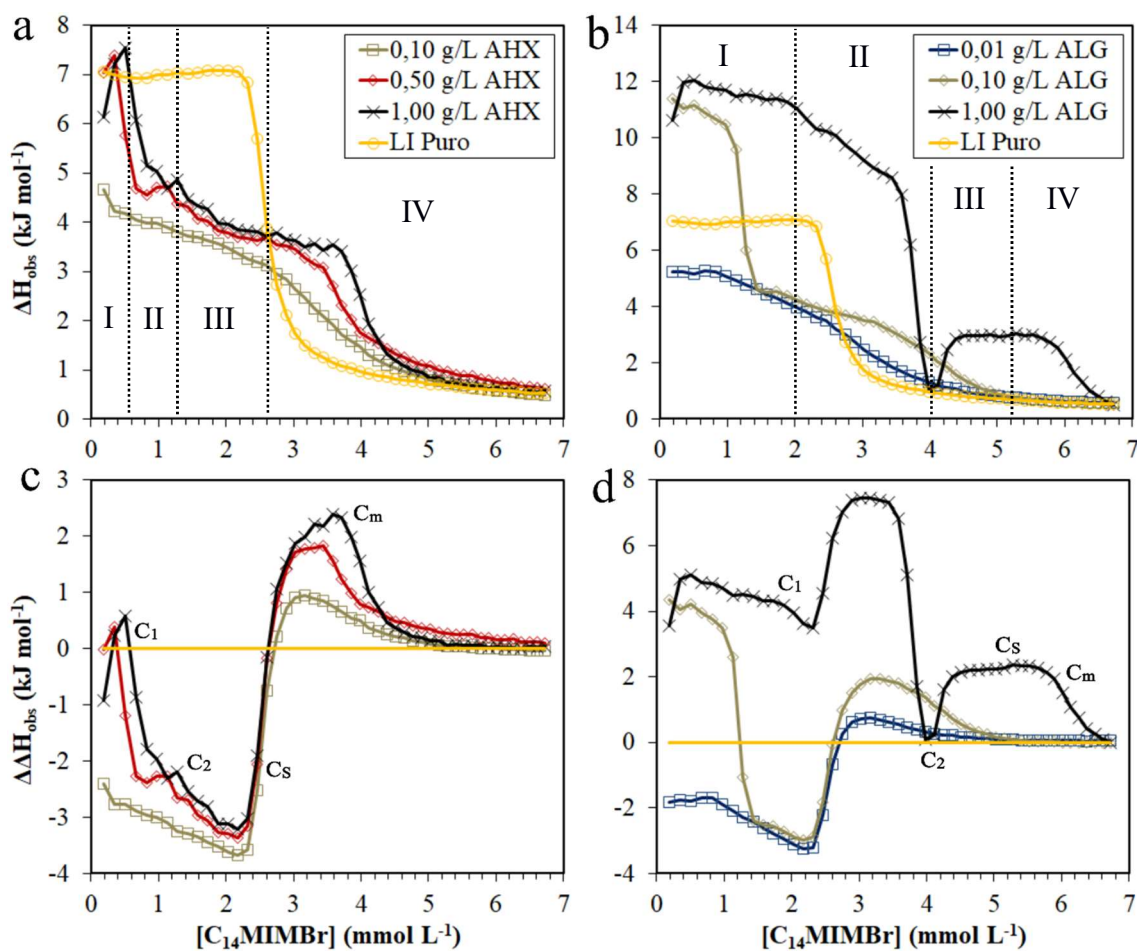
| Polímero (g/L) | C ₁ (mmol L ⁻¹) | C ₂ (mmol L ⁻¹) | C _S (mmol L ⁻¹) | C _m ou cmc (mmol L ⁻¹) | ΔG_m° (kJ mol ⁻¹) | ΔH_m° (kJ mol ⁻¹) | $T\Delta S_m^\circ$ (kJ mol ⁻¹) |
|-------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|--------------------------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|------------------------------------------------|
| LI Puro | | | | 10,3 | -19,8 | -2,21 | 17,6 |
| AHX 0,01 | - | 4,13 | 6,27 | 10,3 | -19,6 | -2,00 | 17,6 |
| AHX 0,10 | - | 5,85 | 9,95 | 10,7 | -19,4 | -1,26 | 18,2 |
| AHX 1,00 | 1,01 | 7,11 | 10,7 | 11,9 | -18,8 | -1,02 | 17,8 |
| ALG 0,01 | - | - | 9,15 | 10,4 | -19,6 | -1,94 | 17,7 |
| ALG 0,10 | - | 3,26 | 10,3 | 11,1 | -19,3 | -1,16 | 18,1 |
| ALG 1,00 | 4,13 | 6,27 | 14,9 | 16,7 | -17,5 | -0,55 | 17,0 |

Observando-se os valores de ΔG_m° fica evidente que o aumento nas concentrações de AHX e ALG desfavorecem a formação de micelas livres. Para as concentrações de polímero de 1,00 g L⁻¹, o valor de C₁ para o ALG é maior do que para o AHX, devido à maior densidade de cargas no ALG nativo. Esta influência pode ser comprovada na **Figura 29a e 29b**, em que $\Delta H_{AHX} < \Delta H_{ALG}$. Já a concentração crítica C₂ está relacionada aos processos cooperativos de agregação, regidos principalmente pela hidrofobicidade, e foi maior para o alginato hidroxâmico nas concentrações em que se pôde compará-los (0,10 e 1,00 g L⁻¹ de polímero).

Tanto a C_S quanto a C_m foram maiores para o ALG do que para o AHX, em todas as concentrações avaliadas. Estas concentrações estão relacionadas com todos os tipos de interação presentes nos processos de agregação (eletrostático, íon-dipolo e hidrofóbico) (Liu *et al.*, 2012b). Outro detalhe importante foi a maior contribuição do fator entrópico frente ao entálpico para a energia de Gibbs em todos os sistemas com C₁₂MIMBr, indicando que os processos de reorganização e reidratação dos complexos formados causam as mudanças energéticas mais significativas durante os processos de agregação (Loh, Brinatti & Tam, 2016).

Os entalpogramas de titulação de C₁₄MIMBr nas soluções de AHX (**Figura 30a**) e ALG (**Figura 30b**) apresentaram comportamento similar ao observado nos sistemas com C₁₂MIMBr. O mesmo processo de desmicelização e ligação às cadeias dos polieletrólitos por força eletrostática é dominante na região abaixo de C₁. Os picos endotérmicos para o sistema AHX/C₁₂MIMBr a 1,00 g L⁻¹ foram menos pronunciados do que em AHX/C₁₄MIMBr.

Figura 30. Entalpogramas das titulações microcalorimétricas com C₁₄MIMBr em água e diferentes concentrações de: (a) AHX, (b) ALG; e a variação de ΔH_{obs} ($\Delta\Delta H_{\text{obs}}$) com relação ao perfil do LI puro para: (c) AHX e (d) ALG, com a indicação das concentrações críticas para a concentração de polieletrólito de 1,00 g L⁻¹, à 25 °C. Linhas verticais indicam as quatro regiões de interação para os polieletrólitos na concentração de 1 g L⁻¹.



Os sistemas ALG/C₁₄MIMBr apresentaram picos nas curvas de ΔH_{obs} nas concentrações de 0,10 e 1,00 g L⁻¹ de ALG. Já na concentração de 0,01 g L⁻¹ de ALG o

efeito endotérmico foi menos pronunciado quando comparado aos sistemas mais concentrados em polímero (0,10 e 1,00 g L⁻¹) e também em relação ao LI puro em água, sugerindo que para este sistema os processos envolvidos na interação com o LI são muito sensíveis às mudanças de concentração do polieletrólito. Deve ser ressaltado que os sistemas ALG/C₁₄MIMBr também apresentaram comportamentos díspares nos experimentos de tensão superficial e condutividade elétrica. Na concentração de 1,00 g L⁻¹ de ALG, a isoterma obtida por ITC teve um formato com diferenças marcantes frente aos demais sistemas. A região endotérmica é mais extensa, com uma mudança de inclinação na concentração próxima de 2,0 mmol L⁻¹ de LI, e esse ponto foi assinalado como C₁. Após C₁, não houve mudança no $\Delta\Delta H_{\text{obs}}$ para valores exotérmicos, como nos demais sistemas discutidos até aqui, o que sugere um padrão mais complexo de interação.

A análise do entalpograma do sistema ALG/C₁₄MIMBr a 1,00 g L⁻¹ foi dividida em quatro regiões distintas. Na região I (0 a 2,0 mmol L⁻¹ de LI), o processo endotérmico se deve às interações eletrostáticas resultantes das interações entre as cabeças imidazolíneas com os grupos carboxilatos da cadeia polimérica. A região II (2,0 a 4,1 mmol L⁻¹ de LI) se caracteriza pela competição entre três processos: (a) ligações eletrostáticas entre os LIs e a cadeia de ALG, contribuindo endotermicamente para o ΔH_{obs} ; (b) ligação do LI à cadeia polimérica via interações hidrofóbicas, iniciando os processos de formação de estruturas micelares na cadeia polieletrólítica que contribuem exotermicamente para o processo; (c) dissociação das micelas do titulante, cujo efeito é endotérmico (Liu *et al.*, 2012b). Na região II ocorre um decréscimo no ΔH_{obs} , indicando que o processo (b) gradualmente se sobrepõe aos processos (a) e (c). No final da região II, o $\Delta\Delta H_{\text{obs}}$ se aproxima de 0 kJ mol⁻¹. Este ponto foi assinalado como a C₂ e início da região III (4,1 a 5,3 mmol L⁻¹ de LI). No final da região III ocorre a saturação do ALG e este ponto foi denotado por C_s. Posteriores adições de LI levam à região IV (C > 5,3 mmol L⁻¹), em que a C_m foi identificada pela diminuição do ΔH_{obs} . Adições posteriores de LI levam à diluição da solução micelar e, como ocorreu a saturação do ALG, o ΔH_{obs} é igual ao do LI em água.

As concentrações de micelização, agregações críticas e parâmetros termodinâmicos de micelização para os sistemas AHX e ALG com C₁₄MIMBr são apresentados na **Tabela 7**.

Tabela 7. Concentrações de agregação críticas e parâmetros termodinâmicos de micelização obtidos por ITC para C₁₄MIMBr em água e na presença de diferentes concentrações de AHX e ALG, a 25 °C.

| Polímero | C ₁ | C ₂ | C _S | C _m ou cmc | ΔG_m° | ΔH_m° | $T\Delta S_m^\circ$ |
|----------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| (g/L) | (mmol L ⁻¹) | (mmol L ⁻¹) | (mmol L ⁻¹) | (mmol L ⁻¹) | (kJ mol ⁻¹) | (kJ mol ⁻¹) | (kJ mol ⁻¹) |
| LI Puro | - | - | - | 2,52 | -25,8 | -6,14 | 19,7 |
| AHX 0,10 | - | 0,51 | 2,17 | 2,89 | -24,5 | -2,26 | 22,2 |
| AHX 0,50 | 0,35 | 1,13 | 2,31 | 3,58 | -24,2 | -2,67 | 21,6 |
| AHX 1,00 | 0,51 | 1,28 | 2,46 | 3,85 | -23,8 | -2,81 | 21,0 |
| ALG 0,01 | - | 0,51 | 2,32 | 2,75 | -24,4 | -5,57 | 18,8 |
| ALG 0,10 | 1,13 | 1,73 | 2,46 | 3,03 | -23,6 | -2,43 | 21,2 |
| ALG 1,00 | 2,03 | 4,12 | 5,28 | 5,65 | -20,6 | -2,37 | 18,2 |

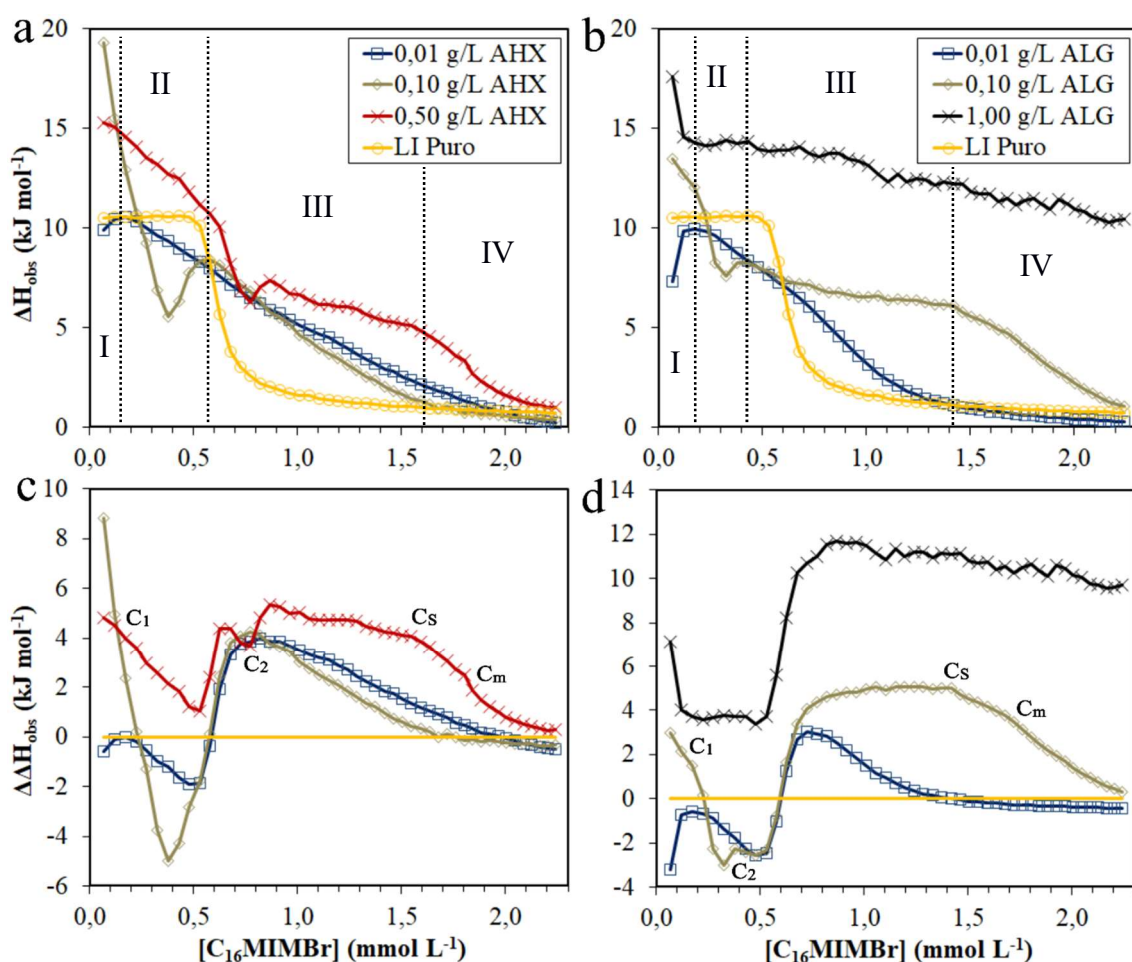
Os valores de ΔG_m° indicam que o aumento nas concentrações de AHX e ALG desfavorecem a micelização do C₁₄MIMBr. A formação de micelas livres é termodinamicamente favorecida na presença do AHX (nas concentrações de 0,10 e 1,00 g L⁻¹) em comparação com o ALG nas mesmas concentrações. Esse resultado pode ser explicado considerando-se que o AHX é mais hidrofóbico que o ALG. Na região II, o valor do ΔH_{obs} para o sistema ALG/C₁₄MIMBr é maior do que para o sistema AHX/C₁₄MIMBr. A maior densidade de carga do ALG permite um maior número de interações eletrostáticas com o ALG/C₁₄MIMBr (processo mais exotérmico). Isso pode ser visto na **Figura 30d**, pelo surgimento de um pico no $\Delta\Delta H_{obs}$ na região II para o ALG. As concentrações de agregação e micelização críticas aumentam com o aumento na concentração de ambos os polieletrólitos (Tam & Wyn-Jones, 2006; Wang & Tam, 2004).

Os entalpogramas de titulação microcalorimétrica para os sistemas AHX/C₁₆MIMBr e ALG/C₁₆MIMBr estão apresentados na **Figura 31**. As titulações com LI para estes sistemas resultaram em perfis diferentes dos observados nos sistemas anteriormente discutidos. Para o AHX/C₁₆MIMBr, na região II, observou-se um rápido decréscimo em ΔH_{obs} com as sucessivas adições do LI. Esse comportamento pode ser explicado em termos da maior hidrofobicidade do LI. As interações eletrostáticas

desempenham um papel menor do que as interações hidrofóbicas na formação de agregados (processo exotérmico). Esse processo é mais pronunciado para o AHX quando comparado com o ALG, que é mais hidrofílico.

O sistema com ALG a $1,00 \text{ g L}^{-1}$ teve uma região endotérmica tão grande que nenhuma concentração crítica pôde ser determinada (**Figura 31b**).

Figura 31. Entalpogramas das titulações microcalorimétricas com $\text{C}_{16}\text{MIMBr}$ em água e diferentes concentrações de: (a) AHX, (b) ALG; e a variação de ΔH_{obs} ($\Delta\Delta H_{\text{obs}}$) com relação ao perfil do LI puro para: (c) AHX e (d) ALG, com a indicação das concentrações críticas para a concentração de AHX de $0,50 \text{ g L}^{-1}$ e $0,10 \text{ g L}^{-1}$ de ALG, à $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Linhas verticais indicam as quatro regiões de interação para o AHX na concentração de $0,5 \text{ g L}^{-1}$ e para o ALG na concentração de $0,1 \text{ g L}^{-1}$.



As curvas para AHX e ALG a $0,01 \text{ g L}^{-1}$ são similares e permitem a obtenção apenas da C_s e C_m . A C_2 para as concentrações $0,10$ e $0,50 \text{ g L}^{-1}$ de AHX e

0,10 g L⁻¹ de ALG é facilmente identificada como vales exotérmicos nos $\Delta\Delta H_{obs}$ (Figuras 31c e 31d). Já a isoterma para 1,00 g L⁻¹ de ALG se caracteriza pela competição entre os processos de ligação de monômeros à cadeia do polieletrólito (contribuição endotérmica), ligação do LI ao polímero por interações hidrofóbicas na formação de estruturas micelares no ALG (contribuição exotérmica) e dissociação das micelas adicionadas com o titulante (contribuição endotérmica). Não foi possível determinar C₁, C₂, C_S e C_m para a concentração de polieletrólito de 1,00 g L⁻¹ de ALG. Esse fato indica que o ALG possui uma maior disponibilidade de sítios carboxílicos para interagir cooperativamente com o C₁₆MIMBr, indicando a variabilidade de interações presentes na formação de complexos. As concentrações de micelização, agregações críticas e parâmetros termodinâmicos de micelização para os sistemas AHX/C₁₆MIMBr e ALG/C₁₆MIMBr são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Concentrações de agregação críticas e parâmetros termodinâmicos de micelização obtidos por ITC para C₁₆MIMBr em água e na presença de diferentes concentrações de ALG and AHX, a 25 °C.

| Polímero (g/L) | C ₁ (mmol L ⁻¹) | C ₂ (mmol L ⁻¹) | C _S (mmol L ⁻¹) | C _m ou cmc (mmol L ⁻¹) | ΔG_m° (kJ mol ⁻¹) | ΔH_m° (kJ mol ⁻¹) | $T\Delta S_m^\circ$ (kJ mol ⁻¹) |
|-------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|--------------------------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|------------------------------------------------|
| LI Puro | | | | 0,53 | -31,8 | -9,17 | 22,6 |
| AHX 0,01 | - | - | 0,96 | 1,15 | -29,0 | -8,89 | 20,1 |
| AHX 0,10 | 0,12 | 0,38 | 1,06 | 1,42 | -27,1 | -6,87 | 20,2 |
| AHX 0,50 | 0,43 | 0,77 | 1,55 | 1,80 | -25,2 | -4,04 | 21,2 |
| ALG 0,01 | - | - | 0,68 | 0,87 | -29,7 | -7,88 | 21,9 |
| ALG 0,10 | 0,22 | 0,32 | 1,42 | 1,68 | -27,2 | -5,02 | 22,2 |

Nas concentrações de 0,01 g L⁻¹ de polieletrólitos, tanto a C_S quanto a C_m são maiores para o AHX quando comparado ao ALG, indicando que sua maior hidrofobicidade gera processos de agregação que desfavorecem os processos de micelização do C₁₆MIMBr, frente ao ALG. Ao se comparar AHX e ALG nas concentrações de 0,10 g L⁻¹ a situação se inverte. O número de grupos carboxilatos passa a ser o fator responsável pelos processos de agregação e micelização, que são

alcançados com menores concentrações do LI para o AHX. Os valores de C_1 e C_2 ajudam a entender este comportamento. Enquanto o primeiro é maior para o ALG, de acordo com seu maior conteúdo aniônico, o segundo é maior para o alginato hidroxâmico, indicando a agregação ocorre via interações hidrofóbicas. O ΔG_m° no sistema AHX/ C_{16} MIMBr e ALG/ C_{16} MIMBr diminui com o aumento da concentração do polímero e a formação das micelas é entropicamente dirigida.

4.5 Ressonância Plasmônica de Superfície

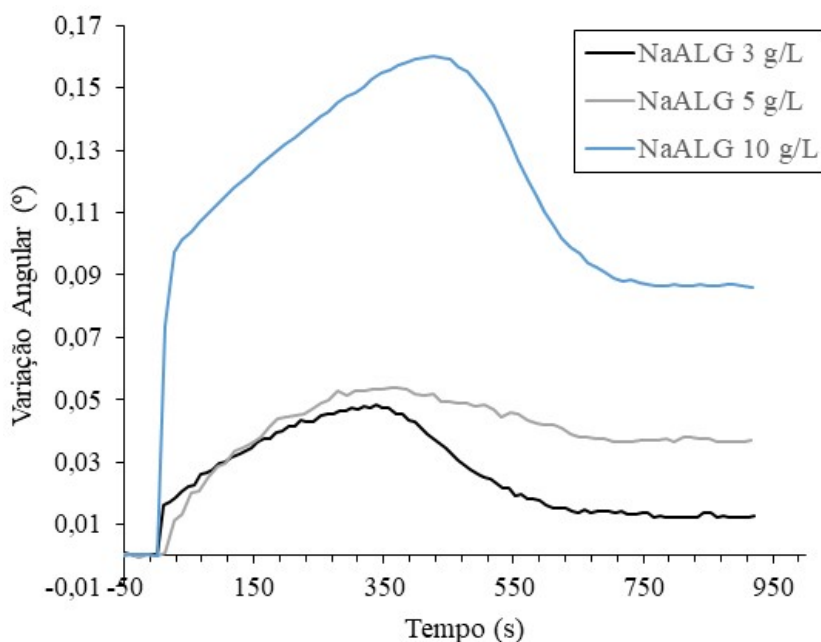
Desde sua introdução no início dos anos 1990, a espectroscopia de ressonância plasmônica de superfície (SPR) tornou-se uma importante tecnologia de biossensores ópticos para determinação de especificidade, afinidade e parâmetros cinéticos em diferentes tipos de interações (Nguyen *et al.*, 2015). Ligações envolvendo proteínas (Kastritis & Bonvin, 2013), DNA (Teh *et al.*, 2007), enzimas (Geitmann & Danielson, 2004) e células (Zhang, 2014) estão entre as mais estudadas pela técnica. O princípio de detecção das interações se baseia na mudança do ângulo de reflexão de um laser incidido na superfície de um *chip* metálico, geralmente ouro, prata ou alumínio, que possui immobilizado na superfície oposta o substrato de interesse. Um fluxo de solução contendo o analito que irá interagir com o substrato é passado, a um fluxo controlado e concentração constante, sobre a superfície contendo o composto immobilizado. Quando ocorre interação entre o substrato e o analito, ocorre uma mudança no ângulo de reflexão do *laser* incidente sobre o *chip*, em função da mudança na energia dos *plasmons* na superfície metálica, decorrente das interações e processos de agregação acontecendo no lado oposto, proporcionando a obtenção de curvas pela variação angular de associação e dissociação que se relacionam com parâmetros cinéticos (k_a e k_d) e termodinâmicos (K_A e K_D), que podem ser obtidos pelo ajuste de diferentes modelos matemáticos, os quais dependem do tipo de interação avaliada (Schasfoort *et al.*, 2017).

Ainda não são encontrados estudos na literatura avaliando processos de agregação entre polieletrólitos e LIs por SPR. Por este motivo, neste trabalho foi realizada a deposição de nanofilmes de AHX e ALG sobre a superfície de um *chip* de Au/SiO₂, adequadamente immobilizados, para posterior interação com LIs em diferentes faixas de concentração. A partir das curvas obtidas, diferentes modelos de regressão

linear e não linear foram testados para obtenção das constantes de equilíbrio dos agregados formados nas condições experimentais avaliadas.

A **Figura 32** mostra a variação angular do feixe refletido em função da interação do ALG com o *chip* de Au/SiO₂. As três concentrações testadas resultaram em sinais na região final dos gráficos acima da linha base, o que indica a deposição e imobilização do polieletrólito sobre a superfície do chip, que pode ter sua massa calculada por relações simples de conversão da variação angular em unidades de reflexão (RU), que é a unidade mais usada nas publicações sobre SPR. A relação usada para conversão foi de 1° = 10.000 RU, para o *laser* de 785 nm, e 1° = 8.000 RU para o *laser* de 670 nm (Albers, 2018). Com o sinal expresso em RU, pode ser estimada a quantidade de polímero imobilizada, e posteriormente de LI agregado ao polímero, pela relação 1.000 RU = 1 ng mm⁻² (Schasfoort *et al.*, 2017).

Figura 32. Variação angular do *laser* refletido com feixe de 785 nm em função da interação de diferentes soluções de ALG depositado sobre *chip* de Au/SiO₂, com fluxo de 50 µL min⁻¹, a 25 °C.



Os nanofilmes de ALG obtidos a partir de solução inicial 5 g/L foram escolhidos para padronização dos experimentos de interação. Eles tiveram imobilização estimada

em $0,4 \text{ ng mm}^{-2}$, o que representa aproximadamente $1,85 \times 10^{-12} \text{ mol mm}^{-2}$ de monômeros de ALG e, conseqüentemente, o mesmo número de grupos carboxilato disponíveis para interação com os analitos, por mm^{-2} de superfície, pois cada monômero possui um grupo lateral ácido carboxílico. Para o AHX a imobilização foi em média 70% menor na mesma concentração inicial de polieletrólito, o que somado ao fator de seu conteúdo de carboxilatos ser 85,3% o do ALG (Capítulo 3.6), resultou em aproximadamente $1,10 \times 10^{-12} \text{ mol}$ de carboxilatos por mm^{-2} de superfície.

Os modelos matemáticos de ajuste testados para a interação entre os nanofilmes imobilizados de polieletrólitos com os analitos (LIs imidazolíneos) foram: (a) *Affinity*, que descreve a interação como uma ligação monovalente do analito (LIs) em sítios independentes do substrato (carboxilatos de ALG ou AHX), calculando a constante de equilíbrio de dissociação pela regressão não linear: $Y = (B_{\text{max}} * C) / (C + K_D)$; (b) *AffinityAggregation*, que considera uma constante agregação do próprio polímero (AggC) na obtenção dos parâmetros de ajuste pela equação: $Y = (B_{\text{max}} * C) / [(C + K_D) + (AggC * C)]$; (c) *AffinityOffset*, que considera um termo de compensação (Offset) pela equação: $Y = (B_{\text{max}} * C) / [(C + K_D) + \text{Offset}]$; (d) *AffinityOneToTwo*, que considera duas constantes de interações ocorrendo em paralelo (K_{D1} e K_{D2}), cada uma com um respectivo sinal máximo ($B_{\text{max}1}$ e $B_{\text{max}2}$) pela regressão não linear: $Y = [(B_{\text{max}1} * C) / (C + K_{D1})] + [(B_{\text{max}2} * C) / (C + K_{D2})]$; (e) *EC₅₀LoHi*, usada em sistemas cujo sinal aumenta com o aumento na concentração de analito e são descritos por uma função de ajuste sigmoide, cuja inclinação é regida pelo parâmetro *Hill Slope*, tem seus mínimo e máximo sinais ajustados pelos parâmetros *Bottom* e *Top*, respectivamente, e a metade da concentração efetiva máxima (EC_{50}): $Y = [\text{Top} - (\text{Top} - \text{Bottom})] / [1 + (c/EC_{50})^{\text{HillSlope}}]$; (f) *Linear*, que faz um ajuste do sinal versus concentração em função da inclinação (k) e do sinal na ausência do analito (m): $Y = k * C + m$. Os parâmetros para todos os modelos testados estão compilados nas **Tabelas 9 a 16**.

A **Figura 33** exibe as curvas de variação angular do máximo de sinal do SPR em função da interação do filme de ALG suportado no *chip* de Au/SiO₂ com diferentes concentrações de C₁₆MIMBr.

Figura 33. Variação do sinal de SPR em função da interação de nanofilme de ALG suportado em *chip* de Au/SiO₂ com diferentes concentrações de C₁₆MIMBr: (-) 0,5 mmol L⁻¹, (x) 0,45 mmol L⁻¹, (o) 0,4 mmol L⁻¹, (Δ) 0,3 mmol L⁻¹ e (□) 0,2 mmol L⁻¹, com fluxo de 10 uL/min, a 25 °C e *laser* de 670 nm.

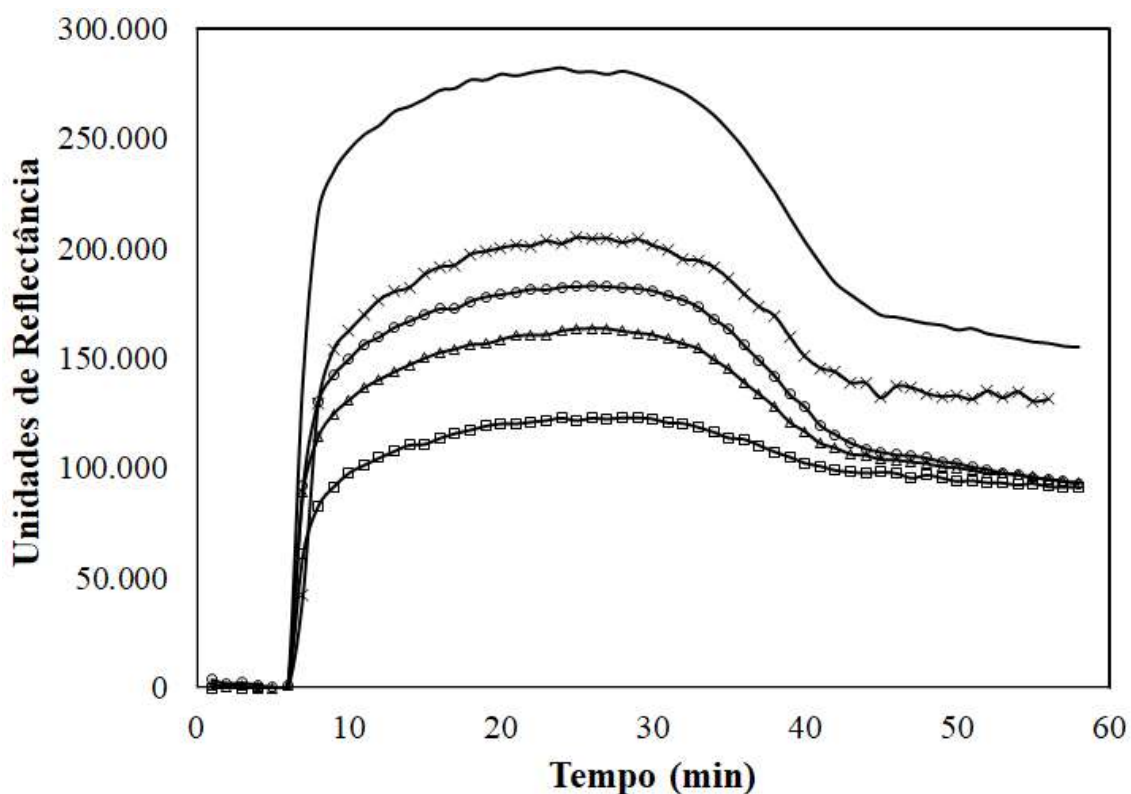
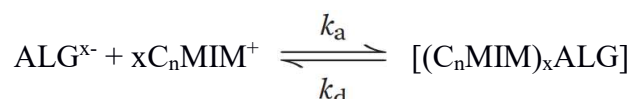


Tabela 9. Parâmetros de ajuste dos diferentes modelos empregados na avaliação do equilíbrio dos sistemas ALG/C₁₆MIMBr.

| Modelo | K _D K _{D1} | B _{max} B _{max1} | K _{D2} | B _{max2} | AggC | Offset | χ ² |
|----------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| <i>Affinity</i> | 4,35e ³ | 2,44 | - | - | - | - | 7,38e ⁻⁴ |
| <i>AffinityOneToTwo</i> | 310 | 7,88e ⁻² | 1,89e ¹⁷ | 7,59e ¹³ | - | - | 2,13e ⁻³ |
| <i>AffinityAggregation</i> | 7,73e ⁻⁸ | 7,62e ⁻¹¹ | - | - | 5,11e ⁻⁴ | - | 1,13e ⁻³ |
| <i>AffinityOffset</i> | 8,60e ⁴ | 38,9 | - | - | - | 2,45e ⁻² | 1,01e ⁻³ |

| | EC ₅₀ | Top | Bottom | Hill Slope | k | m | χ ² |
|----------------------------|--------------------|------|---------------------|---------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| <i>EC₅₀LoHi</i> | 1,08e ³ | 7,66 | 1,35e ⁻¹ | 5,18 | - | - | 7,11e ⁻⁴ |
| <i>Linear</i> | - | - | - | - | 4,48e ⁻⁴ | 2,50e ⁻² | 6,73e ⁻⁴ |

A interação eletrostática entre ALG e C_nMIMBr pode ser descrita simplifcadamente pela reação



cuja constante de dissociação de equilíbrio, K_D (mol.L⁻¹), é definida por

$$K_D = [\text{ALG}^{x-}][\text{C}_n\text{MIM}^+]/[(\text{C}_n\text{MIM})_x\text{ALG}] = k_d/k_a$$

Como medidas no equilíbrio não são afetadas pelo transporte de massa, nem pela reassociação do analito ao ligante suportado, no estado estacionário

$$dR/dt = -k_d.R$$

em que R representa a variação no sinal do SPR. A primeira fase de interação do polieletrólito com o líquido iônico é a associação, que se deve a colisões por difusão, quando ocorrerem corretas orientação e energia. Nessa etapa de interação, a taxa de associação pode ser definida como

$$dR_a/dt = k_a [\text{ALG}] [\text{C}_n\text{MIM}^+]$$

na qual o complexo formado vai sendo gradativamente suportado no *chip* de Au/SiO₂ por um certo tempo. A constante de associação, k_a (L.mol⁻¹.s⁻¹), descreve a taxa de formação do complexo [(C_nMIM)_xALG] por segundo, em uma solução 1 mol.L⁻¹ de ALG e C_nMIM⁺. Nessa fase de associação, quando uma cinética de pseudo primeira ordem puder ser assumida, a taxa de formação do complexo [(C_nMIM)_xALG] varia em função do tempo de acordo com

$$d[(\text{C}_n\text{MIM})_x\text{ALG}]/dt = k_a [\text{ALG}][\text{C}_n\text{MIM}^+] - k_d [(\text{C}_n\text{MIM})_x\text{ALG}]$$

até que gradativamente parte dos cátions C_nMIM⁺ começará a se dissociar, em outro estágio de interação definido pela taxa de dissociação

$$dR_d/dt = k_d [(\text{C}_n\text{MIM})_x\text{ALG}]$$

A constante de dissociação, k_d (s^{-1}), descreve a estabilidade do complexo e indica sua fração que decai por segundo, até por fim alcançar um estado estacionário no qual

$$dR_{eq}/dt = 0$$

com uma camada mais espessa de nano-filme pelo acréscimo dos complexos $[(C_nMIM)_xALG]$, não dissociados, ao ALG sobressalente, responsáveis pelo aumento do sinal no estado estacionário final com relação ao sinal inicial.

As **Figuras 34-40** exibem as curvas de variação angular do máximo de sinal do SPR para os sistemas ALG/ $C_{14}MIMBr$, ALG/ $C_{12}MIMBr$, ALG/ $C_{10}MIMBr$, AHX/ $C_{16}MIMBr$, AHX/ $C_{14}MIMBr$, AHX/ $C_{12}MIMBr$ e AHX/ $C_{10}MIMBr$.

Figura 34. Variação do sinal de SPR em função da interação de nanofilme de ALG suportado em *chip* de Au/SiO₂ com diferentes concentrações de $C_{14}MIMBr$: (-) 2,00 mmol L⁻¹, (x) 1,75 mmol L⁻¹, (o) 1,50 mmol L⁻¹, (Δ) 1,25 mmol L⁻¹ e (\square) 1,00 mmol L⁻¹, com fluxo de 10 uL/min, a 25 °C e *laser* de 670 nm.

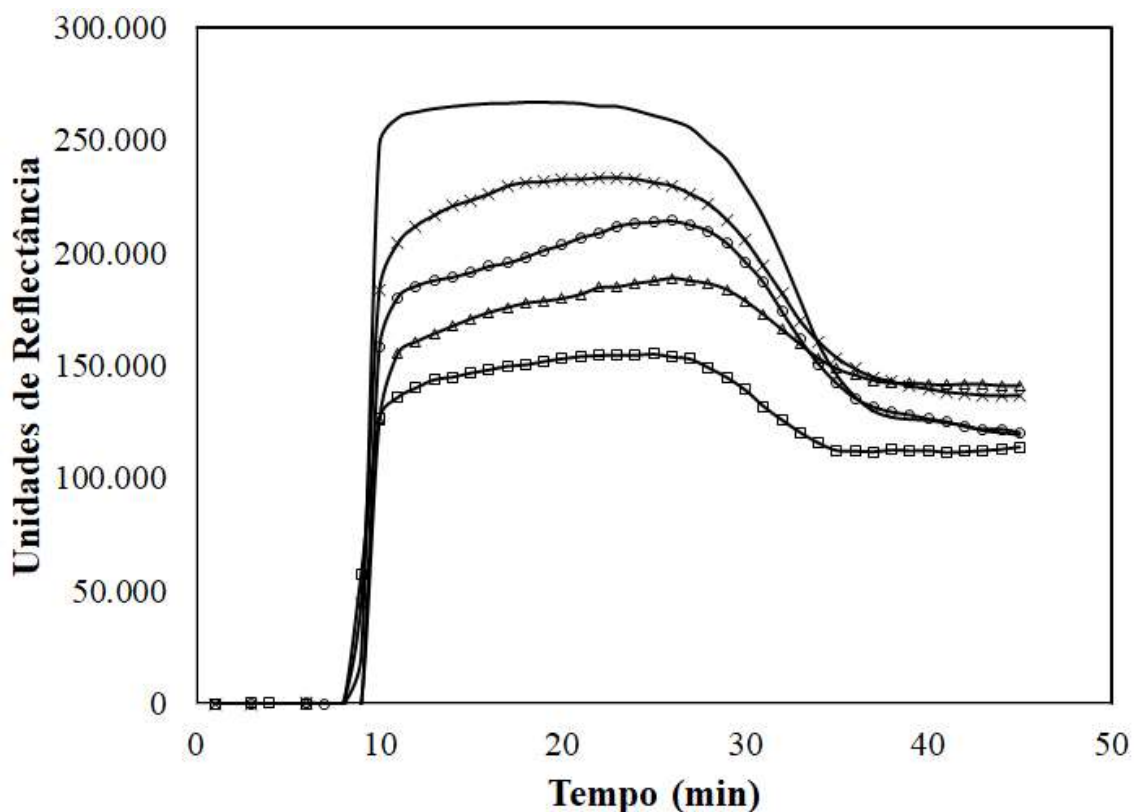


Tabela 10. Parâmetros de ajuste dos diferentes modelos empregados na avaliação do equilíbrio dos sistemas ALG/C₁₄MIMBr.

| Modelo | K _D | B _{max} | K _{D2} | B _{max2} | AggC | Offset | χ^2 |
|----------------------------|---------------------|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| | K _{D1} | B _{max1} | | | | | |
| <i>Affinity</i> | 4,05e ³ | 7,87e ⁻¹ | - | - | - | - | 1,30e ⁻⁵ |
| <i>AffinityOneToTwo</i> | 3,67e ³ | 4,16e ⁻¹ | 4,63e ³ | 3,77e ⁻¹ | - | - | 3,90e ⁻⁵ |
| <i>AffinityAggregation</i> | 4,83e ⁻⁷ | 1,04e ⁻¹⁰ | - | - | 1,38e ⁻⁴ | - | 4,11e ⁻⁴ |
| <i>AffinityOffset</i> | 4,30e ³ | 8,57e ⁻¹ | - | - | - | 8,59e ⁻³ | 1,93e ⁻⁵ |
| | EC ₅₀ | Top | Bottom | Hill | k | m | χ^2 |
| | | | | Slope | | | |
| <i>EC₅₀LoHi</i> | 2,28e ³ | 4,99e ⁻¹ | 6,82e ⁻² | 1,64 | - | - | 4,32e ⁻⁵ |
| <i>Linear</i> | - | - | - | - | 1,04e ⁻⁴ | 5,42e ⁻² | 1,69e ⁻⁵ |

Figura 35. Variação do sinal de SPR em função da interação de nanofilme de ALG suportado em *chip* de Au/SiO₂ com diferentes concentrações de C₁₂MIMBr: (-) 8,0 mmol L⁻¹, (x) 6,0 mmol L⁻¹, (o) 4,0 mmol L⁻¹, (Δ) 2,5 mmol L⁻¹ e (□) 1,0 mmol L⁻¹, com fluxo de 10 uL/min, a 25 °C e *laser* de 670 nm.

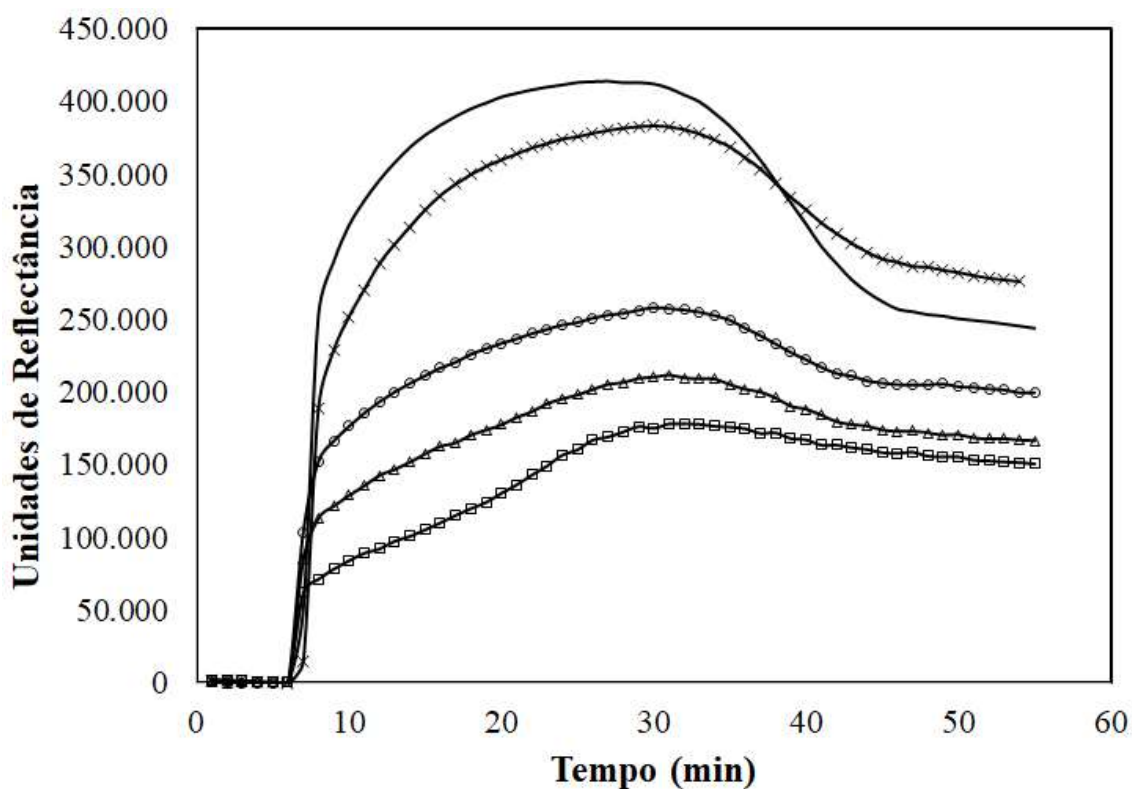


Tabela 11. Parâmetros de ajuste dos diferentes modelos empregados na avaliação do equilíbrio dos sistemas ALG/C₁₂MIM Br.

| Modelo | K _D | B _{max} | K _{D2} | B _{max2} | AggC | Offset | χ ² |
|----------------------------|----------------------|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| | K _{D1} | B _{max1} | | | | | |
| <i>Affinity</i> | 4,33e ³ | 6,23e ⁻¹ | - | - | - | - | 2,02e ⁻³ |
| <i>AffinityOneToTwo</i> | 8,42e ⁻¹³ | 1,25e ⁻¹ | 2,89e ¹⁹ | 1,09e ¹⁵ | - | - | 1,85e ⁻³ |
| <i>AffinityAggregation</i> | 6,18e ⁻⁷ | 6,96e ⁻¹¹ | - | - | 5,94e ⁻⁵ | - | 1,06e ⁻² |
| <i>AffinityOffset</i> | 2,21e ⁵ | 8,66 | - | - | - | 1,22e ⁻¹ | 9,29e ⁻⁴ |

| | EC_{50} | Top | $Bottom$ | $Hill$ $Slope$ | k | m | χ^2 |
|---------------|-----------|--------------|--------------|-------------------|--------------|--------------|--------------|
| EC_{50LoHi} | $4,67e^3$ | $4,32e^{-1}$ | $1,84e^{-1}$ | 5,11 | - | - | $3,84e^{-4}$ |
| $Linear$ | - | - | - | - | $3,76e^{-5}$ | $1,25e^{-1}$ | $6,17e^{-4}$ |

Figura 36. Variação do sinal de SPR em função da interação de nanofilme de ALG suportado em *chip* de Au/SiO₂ com diferentes concentrações de C₁₀MIMBr: (-) 7,05 mmol L⁻¹, (x) 3,52 mmol L⁻¹, (o) 1,76 mmol L⁻¹, (Δ) 0,88 mmol L⁻¹ e (\square) 0,50 mmol L⁻¹, com fluxo de 10 uL/min, a 25 °C e *laser* de 670 nm.

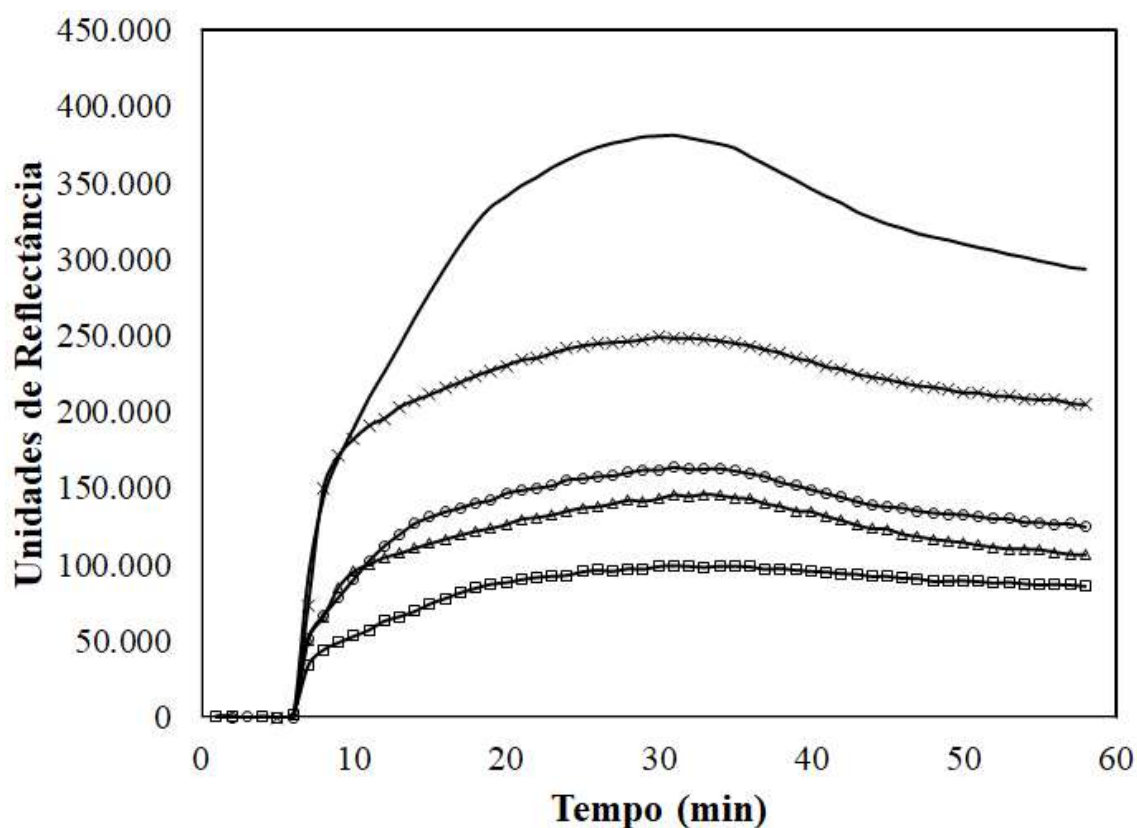


Tabela 12. Parâmetros de ajuste dos diferentes modelos empregados na avaliação do equilíbrio dos sistemas ALG/C₁₀MIMBr.

| Modelo | K _D | B _{max} | K _{D2} | B _{max2} | AggC | Offset | χ^2 |
|----------------------------|---------------------|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| | K _{D1} | B _{max1} | | | | | |
| <i>Affinity</i> | 3,18e ³ | 5,26e ⁻¹ | - | - | - | - | 1,14e ⁻³ |
| <i>AffinityOneToTwo</i> | 1,91e ² | 1,19e ⁻¹ | 1,27e ¹⁹ | 4,78e ¹⁴ | - | - | 3,47e ⁻⁴ |
| <i>AffinityAggregation</i> | 5,34e ⁻⁷ | 6,66e ⁻¹¹ | - | - | 6,08e ⁻⁵ | - | 9,86e ⁻³ |
| <i>AffinityOffset</i> | 2,91e ⁴ | 1,52 | - | - | - | 8,35e ⁻² | 2,14e ⁻⁴ |
| | EC ₅₀ | Top | Bottom | Hill Slope | k | m | χ^2 |
| <i>EC₅₀LoHi</i> | 1,21e ⁵ | 4,05 | 7,59e ⁻² | 8,75e ⁻¹ | - | - | 4,13e ⁻⁴ |
| <i>Linear</i> | - | - | - | - | 4,13e ⁻⁵ | 9,41e ⁻² | 1,88e ⁻⁴ |

Figura 37. Variação do sinal de SPR em função da interação de nanofilme de AHX suportado em *chip* de Au/SiO₂ com diferentes concentrações de C₁₆MIMBr: (-) 0,50 mmol L⁻¹, (x) 0,40 mmol L⁻¹, (o) 0,30 mmol L⁻¹, (Δ) 0,15 mmol L⁻¹ e (□) 0,05 mmol L⁻¹, com fluxo de 10 uL/min, a 25 °C e *laser* de 670 nm.

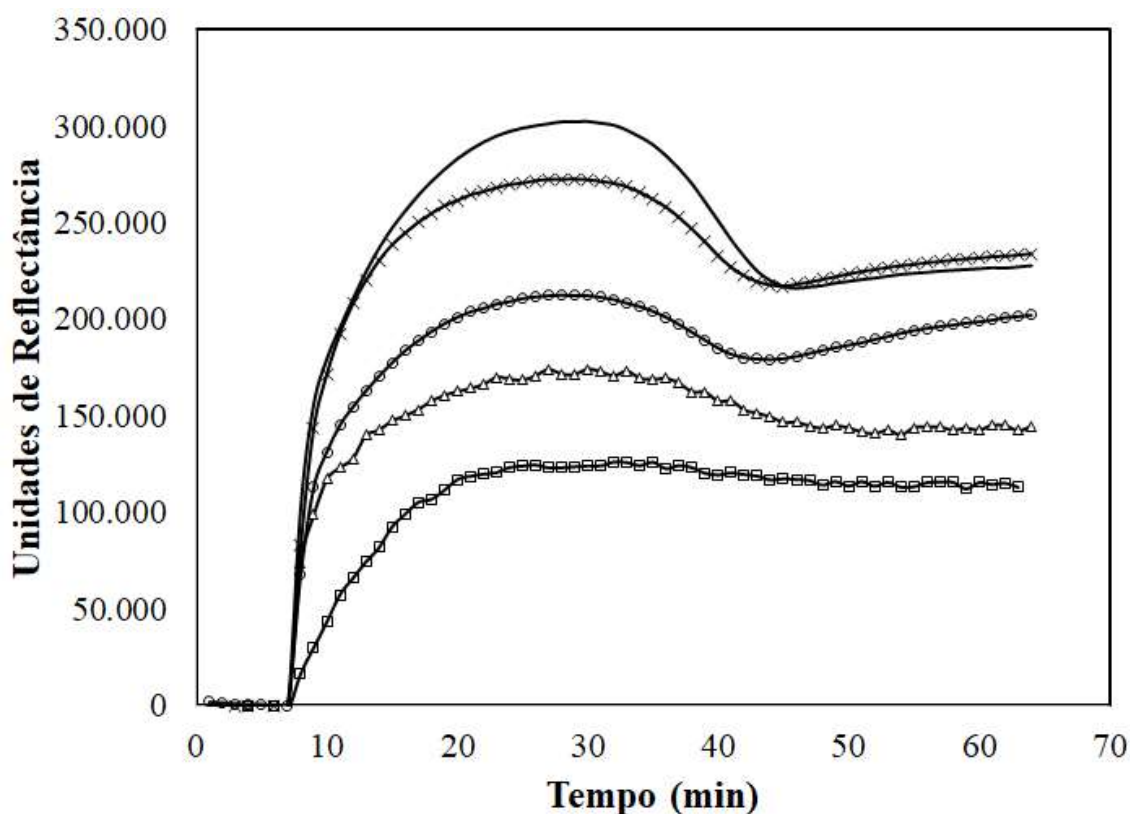


Tabela 13. Parâmetros de ajuste dos diferentes modelos empregados na avaliação do equilíbrio dos sistemas AHX/C₁₆MIMBr.

| Modelo | K _D | B _{max} | K _{D2} | B _{max2} | AggC | Offset | χ ² |
|----------------------------|---------------------|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| | K _{D1} | B _{max1} | | | | | |
| <i>Affinity</i> | 1,38e ² | 3,58e ⁻¹ | - | - | - | - | 8,61e ⁻⁴ |
| <i>AffinityOneToTwo</i> | 2,52 | 1,11e ⁻¹ | 1,20e ²⁰ | 4,64e ¹⁶ | - | - | 2,76e ⁻⁴ |
| <i>AffinityAggregation</i> | 4,39e ⁻⁸ | 5,91e ⁻¹¹ | - | - | 6,78e ⁻⁴ | - | 7,27e ⁻³ |
| <i>AffinityOffset</i> | 1,60e ⁴ | 6,53 | - | - | - | 1,05e ⁻¹ | 1,42e ⁻⁴ |

| | EC_{50} | <i>Top</i> | <i>Bottom</i> | <i>Hill Slope</i> | k | m | χ^2 |
|----------------------------|-----------|------------|---------------|-------------------|--------------|--------------|--------------|
| <i>EC₅₀LoHi</i> | $2,13e^5$ | $9,10e^1$ | $1,07e^{-1}$ | 1,01 | - | - | $2,81e^{-4}$ |
| <i>Linear</i> | - | - | - | - | $3,95e^{-4}$ | $1,06e^{-1}$ | $9,35e^{-5}$ |

Figura 38. Variação do sinal de SPR em função da interação de nanofilme de AHX suportado em *chip* de Au/SiO₂ com diferentes concentrações de C₁₄MIMBr: (-) 2,0 mmol L⁻¹, 1,5 (x) mmol L⁻¹, (o) 1,0 mmol L⁻¹, (Δ) 0,5 mmol L⁻¹ e (□) 0,2 mmol L⁻¹, com fluxo de 10 uL/min, a 25 °C e *laser* de 670 nm.

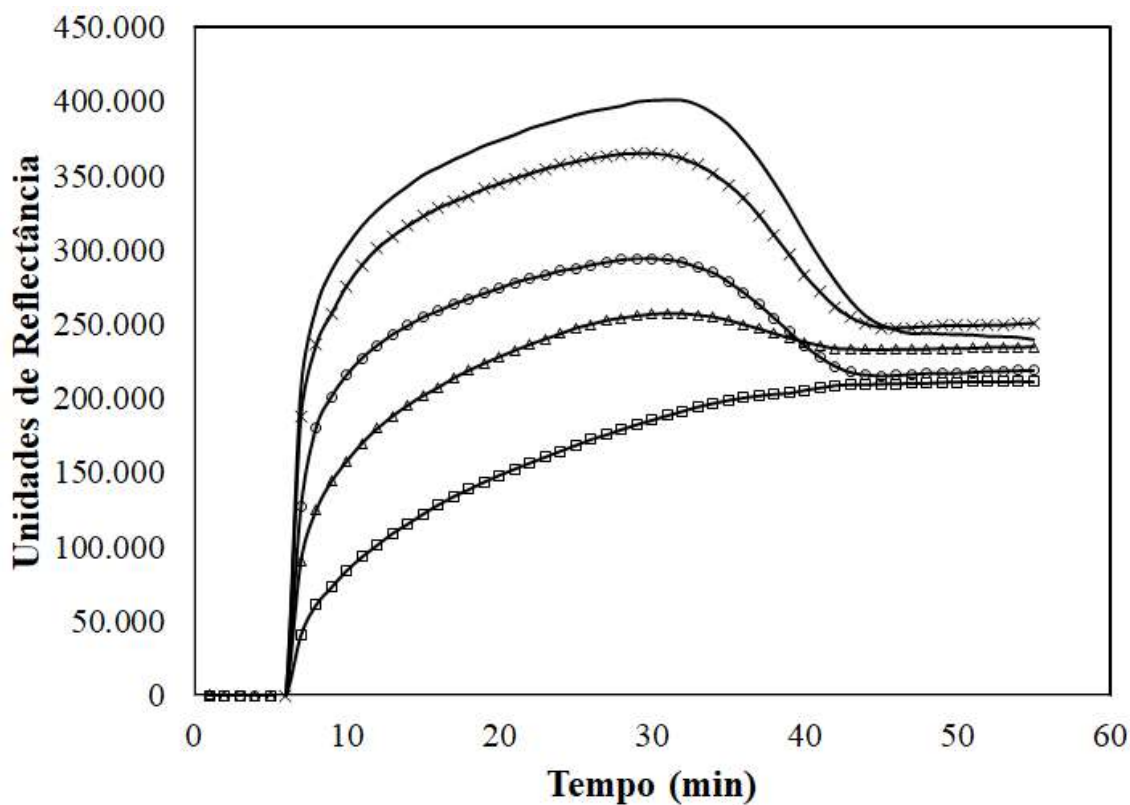


Tabela 14. Parâmetros de ajuste dos diferentes modelos empregados na avaliação do equilíbrio dos sistemas AHX/C₁₄MIMBr.

| Modelo | K _D | B _{max} | K _{D2} | B _{max2} | AggC | Offset | χ^2 |
|----------------------------|---------------------|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| | K _{D1} | B _{max1} | | | | | |
| <i>Affinity</i> | 3,32e ² | 4,40e ⁻¹ | - | - | - | - | 8,06e ⁻⁴ |
| <i>AffinityOneToTwo</i> | 7,44e ¹ | 2,35e ⁻¹ | 3,70e ²⁰ | 3,26e ¹⁶ | - | - | 3,19e ⁻⁴ |
| <i>AffinityAggregation</i> | 5,91e ⁻⁷ | 2,65e ⁻¹⁰ | - | - | 2,40e ⁻⁴ | - | 2,37e ⁻² |
| <i>AffinityOffset</i> | 3,03e ³ | 6,19e ⁻¹ | - | - | - | 1,55e ⁻¹ | 2,43e ⁻⁴ |
| | EC ₅₀ | Top | Bottom | Hill Slope | k | m | χ^2 |
| <i>EC₅₀LoHi</i> | 1,87e ⁴ | 1,68 | 1,25e ⁻¹ | 6,85e ⁻¹ | - | - | 4,29e ⁻⁴ |
| <i>Linear</i> | - | - | - | - | 1,15e ⁻⁴ | 1,81e ⁻¹ | 2,89e ⁻⁴ |

Figura 39. Variação do sinal de SPR em função da interação de nanofilme de AHX suportado em *chip* de Au/SiO₂ com diferentes concentrações de C₁₂MIMBr: (-) 10,0 mmol L⁻¹, (x) 5,0 mmol L⁻¹, (o) 2,0 mmol L⁻¹, (Δ) 1,0 mmol L⁻¹ e (□) 0,5 mmol L⁻¹, com fluxo de 10 uL/min, a 25 °C e *laser* de 670 nm.

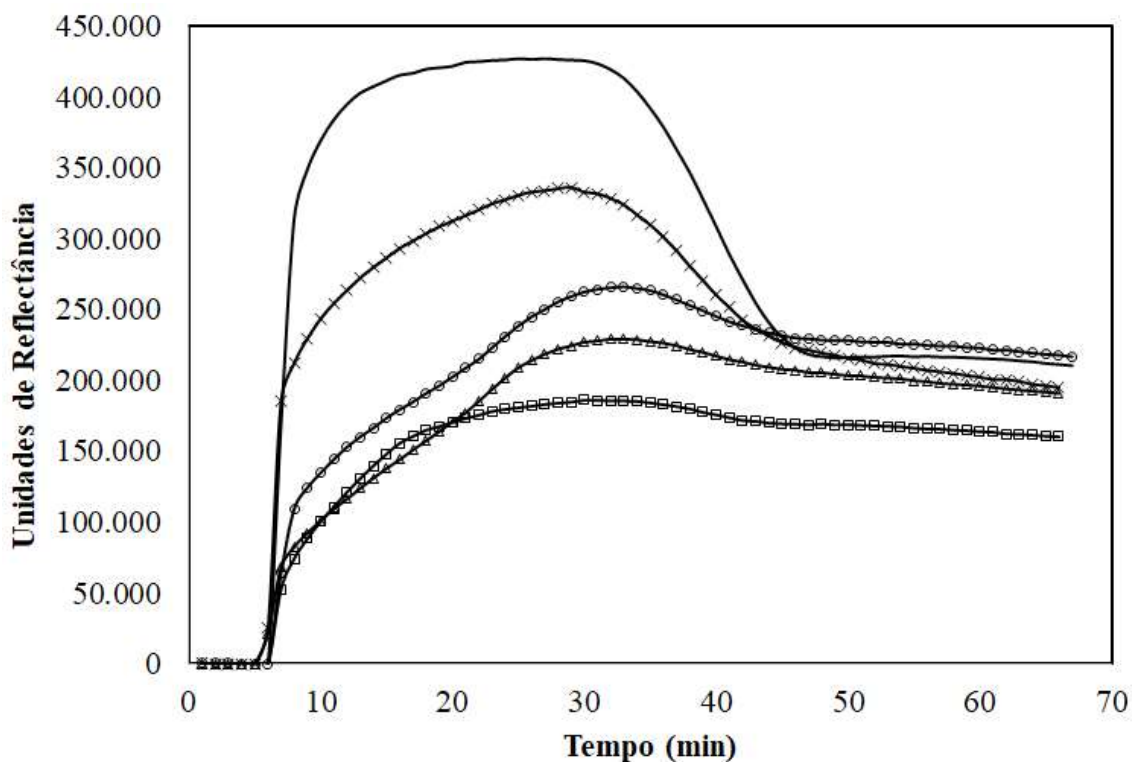


Tabela 15. Parâmetros de ajuste dos diferentes modelos empregados na avaliação do equilíbrio dos sistemas AHX/C₁₂MIMBr.

| Modelo | K _D | B _{max} | K _{D2} | B _{max2} | AggC | Offset | χ ² |
|----------------------------|---------------------|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| | K _{D1} | B _{max1} | | | | | |
| <i>Affinity</i> | 8,82e ² | 4,24e ⁻¹ | - | - | - | - | 1,32e ⁻³ |
| <i>AffinityOneToTwo</i> | 2,23e ² | 2,55e ⁻¹ | 2,25e ²⁰ | 3,99e ¹⁵ | - | - | 1,35e ⁻⁵ |
| <i>AffinityAggregation</i> | 3,98e ⁻⁷ | 3,99e ⁻¹¹ | - | - | 5,20e ⁻⁵ | - | 4,77e ⁻² |
| <i>AffinityOffset</i> | 8,37e ³ | 4,68e ⁻¹ | - | - | - | 1,67e ⁻¹ | 1,05e ⁻⁴ |

| | EC_{50} | <i>Top</i> | <i>Bottom</i> | <i>Hill Slope</i> | k | m | χ^2 |
|----------------------------|-----------|------------|---------------|-------------------|--------------|--------------|--------------|
| <i>EC₅₀LoHi</i> | $2,05e^6$ | 4,42 | $1,11e^{-1}$ | $4,79e^{-1}$ | - | - | $6,88e^{-5}$ |
| <i>Linear</i> | - | - | - | - | $2,37e^{-5}$ | $1,99e^{-1}$ | $4,39e^{-4}$ |

Figura 40. Variação do sinal de SPR em função da interação de nanofilme de AHX suportado em *chip* de Au/SiO₂ com diferentes concentrações de C₁₀MIMBr: (-) 7,05 mmol L⁻¹, (x) 3,52 mmol L⁻¹, (o) 2,82 mmol L⁻¹, (Δ) 1,76 mmol L⁻¹ e (\square) 1,00 mmol L⁻¹, com fluxo de 10 uL/min, a 25 °C e *laser* de 670 nm.

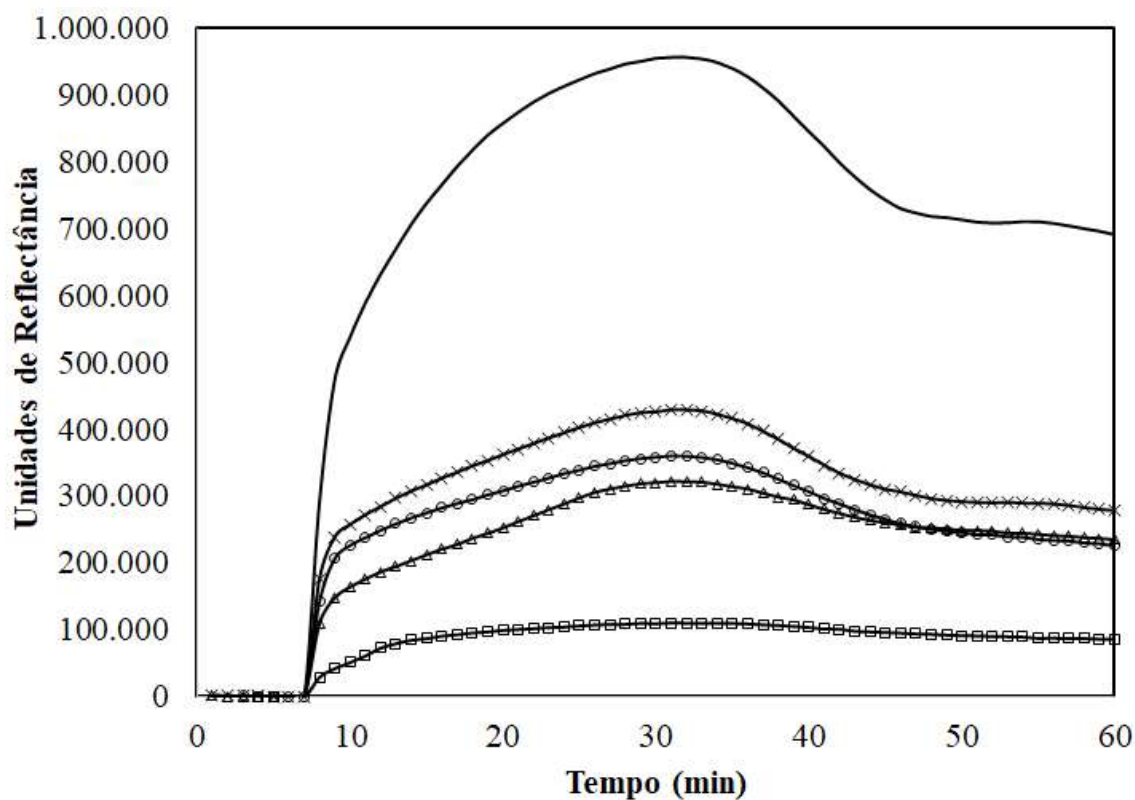


Tabela 16. Parâmetros de ajuste dos diferentes modelos empregados na avaliação do equilíbrio dos sistemas AHX/C₁₀MIMBr.

| Modelo | K _D | B _{max} | K _{D2} | B _{max2} | AggC | Offset | χ^2 |
|----------------------------|---------------------|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| | K _{D1} | B _{max1} | | | | | |
| <i>Affinity</i> | 3,79e ¹⁸ | 5,08e ¹⁴ | - | - | - | - | 3,40e ⁻³ |
| <i>AffinityOneToTwo</i> | 2,27e ²⁰ | 1,54e ¹⁶ | 1,48e ²⁰ | 9,84e ¹⁵ | - | - | 1,02e ⁻² |
| <i>AffinityAggregation</i> | 1,26e ⁻⁶ | 3,68e ⁻¹⁰ | - | - | 1,34e ⁻⁴ | - | 5,11e ⁻³ |
| <i>AffinityOffset</i> | 2,26e ⁶ | 3,00e ² | - | - | - | 8,26e ⁻³ | 5,08e ⁻³ |
| | EC ₅₀ | Top | Bottom | Hill | k | m | χ^2 |
| | | | | Slope | | | |
| <i>EC₅₀LoHi</i> | 2,05e ⁵ | 4,57e ¹ | 6,14e ⁻² | 1,16 | - | - | 9,73e ⁻³ |
| <i>Linear</i> | - | - | - | - | 1,33e ⁻⁴ | 7,78e ⁻³ | 3,37e ⁻³ |

Para avaliação da série C_nMIMBr, em função dos modelos apresentados, foi escolhido o parâmetro EC₅₀ para analisar o efeito da cadeia alquílica no equilíbrio de formação dos complexos ALG/C_nMIMBr, pois este foi o modelo, dentre os testados, que apresentou uma tendência na variação das constantes de acordo com o esperado para a interação esperada, em função da imobilização dos polieletrólitos, o que suprime a interação hidrofóbica. As interações são mais favoráveis na ordem: ALG/C₁₆MIMBr < ALG/C₁₄MIMBr < ALG/C₁₂MIMBr << ALG/C₁₀MIMBr. Este resultado indica que a imobilização do ALG favorece a interação eletrostática nestes processos de agregação. Estas diferenças sugerem que os parâmetros físico-químicos avaliados para diferentes aplicações devem necessariamente ser avaliados em paralelo com outras características, tais como a maneira de deposição dos complexos, se em solução ou como filmes aderidos a superfícies de suporte.

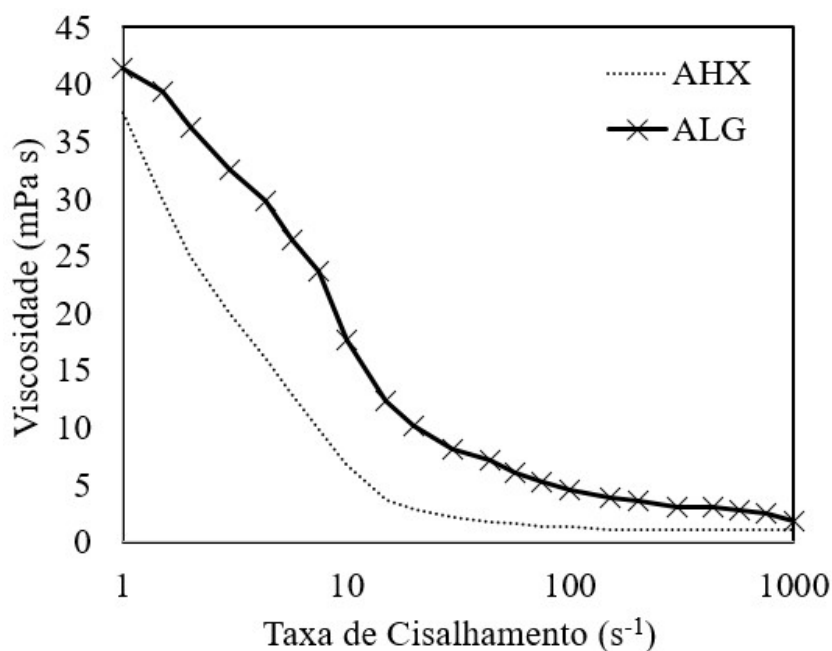
Para o AHX nenhum dos modelos foi considerado satisfatório para uma avaliação da interação. Possivelmente os diferentes sistemas tenham mecanismos de agregação que não podem ser avaliados por um dos modelos discutidos isoladamente. Sugere-se a necessidade de construção futura de modelos personalizados para cada caso,

pois estes processos de agregação aparentam ser mais complexos do que o esperado pelos pressupostos dos modelos discutidos.

4.6 Reologia

A reologia é uma técnica muito utilizada para explicar a formação dos complexos entre polieletrólitos/LI (Pal & Yadav, 2018). Os reogramas das soluções aquosas de AHX e ALG na concentração de $0,10 \text{ g L}^{-1}$ são apresentados na **Figura 41** e os sistemas na presença de $C_n\text{MIMBr}$ ($n = 10, 12, 14$ e 16) encontram-se nas **Figuras 42 a 49**, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Figura 41. Viscosidade aparente em função das taxas de cisalhamento 1 a 1000 s^{-1} para AHX e ALG a $0,10 \text{ g L}^{-1}$, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.



Como pode ser observado na **Figura 41**, as soluções de AHX e ALG em água, na faixa de cisalhamento estudada (1 a 1000 s^{-1}), apresenta um comportamento pseudoplástico. Além disso, a solução de ALG apresenta uma maior viscosidade quando comparado com o polieletrólito modificado. Este fato pode ser explicado pelo maior número de grupamentos carboxilatos presentes ALG quando comparado ao AHX. A maior densidade de carga do polieletrólito ALG confere a este uma conformação mais

estendida, do tipo bastão rígido, originando uma maior viscosidade em relação ao AHX, o qual deve ter uma conformação menos estendida devido a menor repulsão eletrostática.

Figura 42. Viscosidade aparente em função das taxas de cisalhamento 1 a 1000 s^{-1} para AHX a 0,10 $g L^{-1}$ na presença de $C_{16}MIMBr$ em diferentes concentrações: C_i (0,05 $mmol L^{-1}$), C_1 (0,10 $mmol L^{-1}$), C_{ii} (0,25 $mmol L^{-1}$), C_2 (0,38 $mmol L^{-1}$), C_{iii} (0,45 $mmol L^{-1}$), C_S (0,74 $mmol L^{-1}$), C_m (0,93 $mmol L^{-1}$) e C_{iv} (2,00 $mmol L^{-1}$), a 25°C.

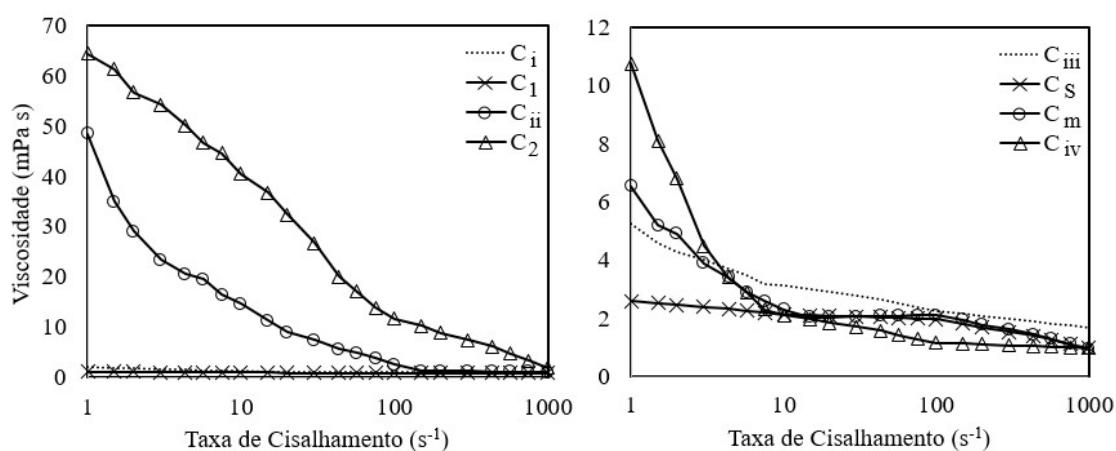


Figura 43. Viscosidade aparente em função das taxas de cisalhamento 1 a 1000 s^{-1} para ALG a 0,10 $g L^{-1}$ na presença de $C_{16}MIMBr$ em diferentes concentrações: C_i (0,10 $mmol L^{-1}$), C_1 (0,20 $mmol L^{-1}$), C_{ii} (0,35 $mmol L^{-1}$), C_2 (0,44 $mmol L^{-1}$), C_{iii} (0,52 $mmol L^{-1}$), C_S (0,60 $mmol L^{-1}$), C_m (1,00 $mmol L^{-1}$) e C_{iv} (2,00 $mmol L^{-1}$), a 25°C.

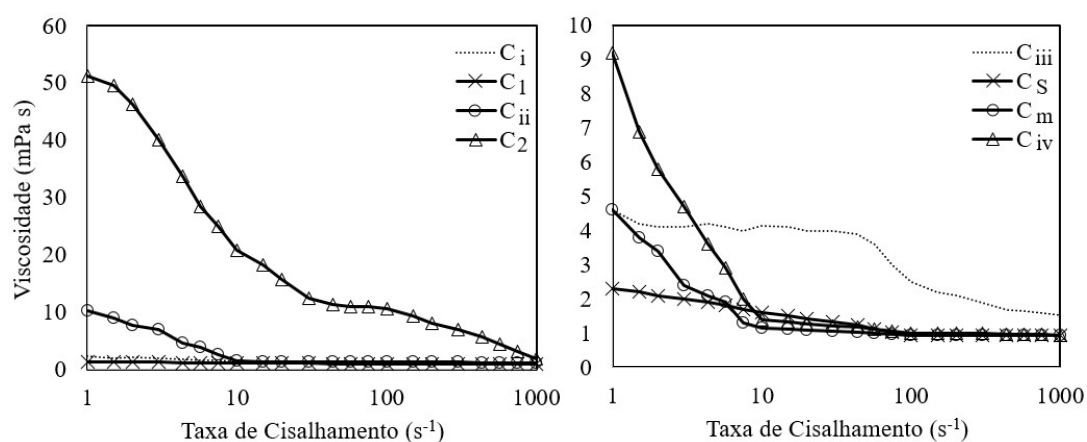


Figura 44. Viscosidade aparente em função das taxas de cisalhamento 1 a 1000 s^{-1} para AHX a 0,10 $g L^{-1}$ na presença de $C_{14}MIMBr$ em diferentes concentrações: C_i (0,22 $mmol L^{-1}$), C_1 (0,58 $mmol L^{-1}$), C_{ii} (1,00 $mmol L^{-1}$), C_2 (1,72 $mmol L^{-1}$), C_{iii} (2,00 $mmol L^{-1}$), C_S (2,11 $mmol L^{-1}$), C_m (2,99 $mmol L^{-1}$) e C_{iv} (5,00 $mmol L^{-1}$), a 25°C.

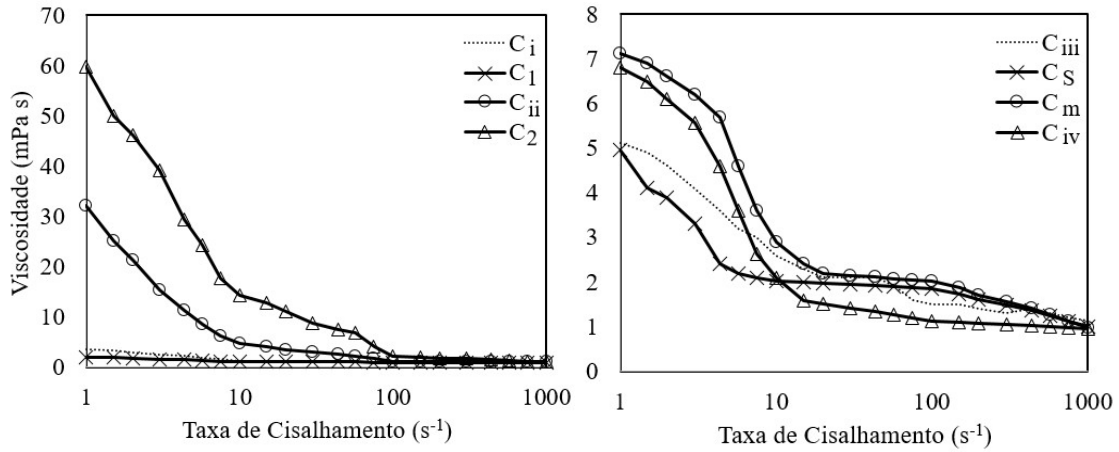


Figura 45. Viscosidade aparente em função das taxas de cisalhamento 1 a 1000 s^{-1} para ALG a 0,10 $g L^{-1}$ na presença de $C_{14}MIMBr$ em diferentes concentrações: C_i (0,22 $mmol L^{-1}$), C_1 (0,44 $mmol L^{-1}$), C_{ii} (1,50 $mmol L^{-1}$), C_2 (2,15 $mmol L^{-1}$), C_{iii} (2,22 $mmol L^{-1}$), C_S (2,32 $mmol L^{-1}$), C_m (2,87 $mmol L^{-1}$) e C_{iv} (5,00 $mmol L^{-1}$), a 25°C.

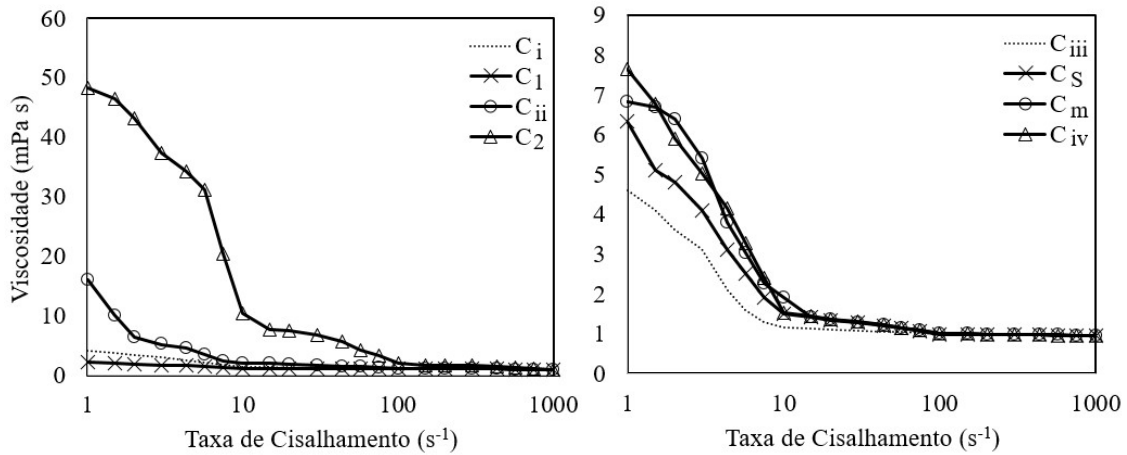


Figura 46. Viscosidade aparente em função das taxas de cisalhamento 1 a 1000 s^{-1} para AHX a 0,10 $g L^{-1}$ na presença de $C_{12}MIMBr$ em diferentes concentrações: C_i (1,41 $mmol L^{-1}$), C_1 (1,96 $mmol L^{-1}$), C_{ii} (4,00 $mmol L^{-1}$), C_2 (6,10 $mmol L^{-1}$), C_{iii} (6,50 $mmol L^{-1}$), C_S (6,98 $mmol L^{-1}$), C_m (10,4 $mmol L^{-1}$) e C_{iv} (20,0 $mmol L^{-1}$), a 25°C.

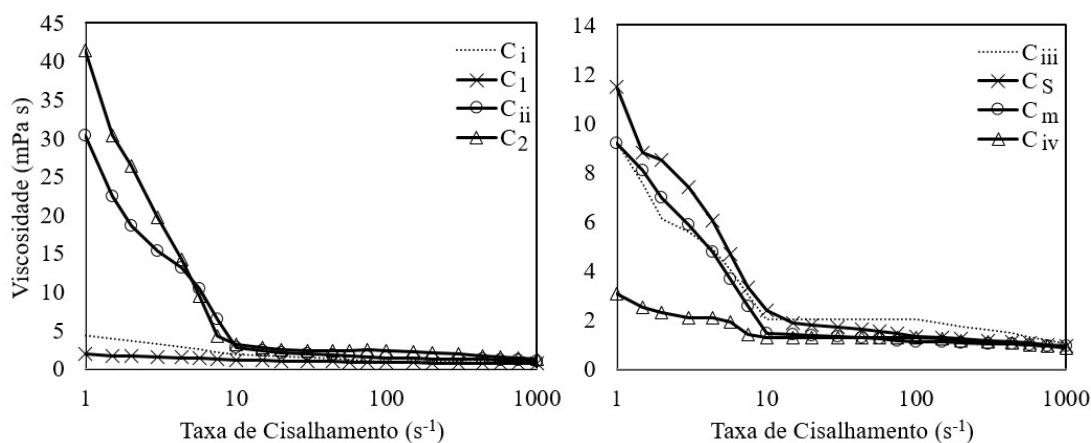


Figura 47. Viscosidade aparente em função das taxas de cisalhamento 1 a 1000 s^{-1} para ALG a 0,10 $g L^{-1}$ na presença de $C_{12}MIMBr$ em diferentes concentrações: C_i (1,00 $mmol L^{-1}$), C_1 (1,57 $mmol L^{-1}$), C_{ii} (4,00 $mmol L^{-1}$), C_2 (5,30 $mmol L^{-1}$), C_{iii} (6,00 $mmol L^{-1}$), C_S (7,06 $mmol L^{-1}$), C_m (10,4 $mmol L^{-1}$) e C_{iv} (20,0 $mmol L^{-1}$), a 25°C.

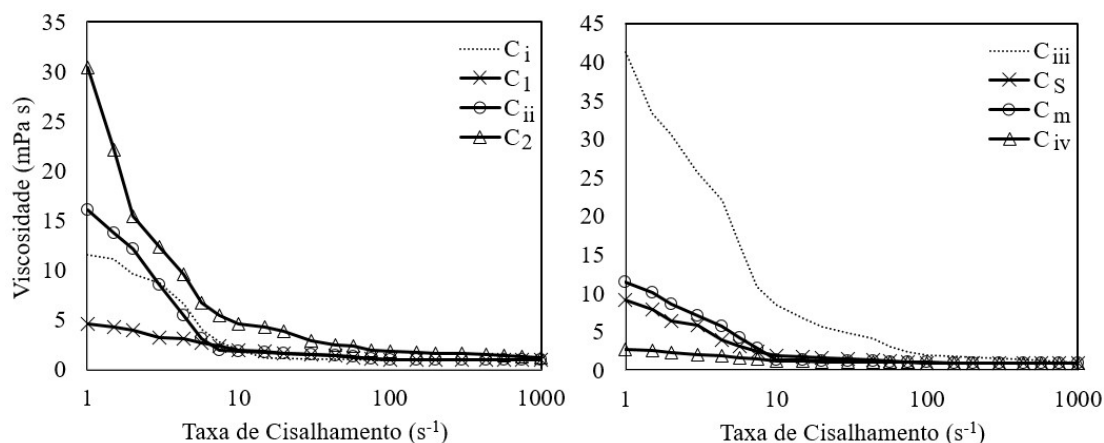


Figura 48. Viscosidade aparente em função das taxas de cisalhamento 1 a 1000 s⁻¹ para AHX a 0,10 g L⁻¹ na presença de C₁₀MIMBr em diferentes concentrações: C_i (1,41 mmol L⁻¹), C₁ (2,85 mmol L⁻¹), C_{ii} (9,00 mmol L⁻¹), C₂ (11,4 mmol L⁻¹), C_{iii} (14,0 mmol L⁻¹), C_S (16,1 mmol L⁻¹), C_m (34,3 mmol L⁻¹) e C_{iv} (50,0 mmol L⁻¹), a 25°C.

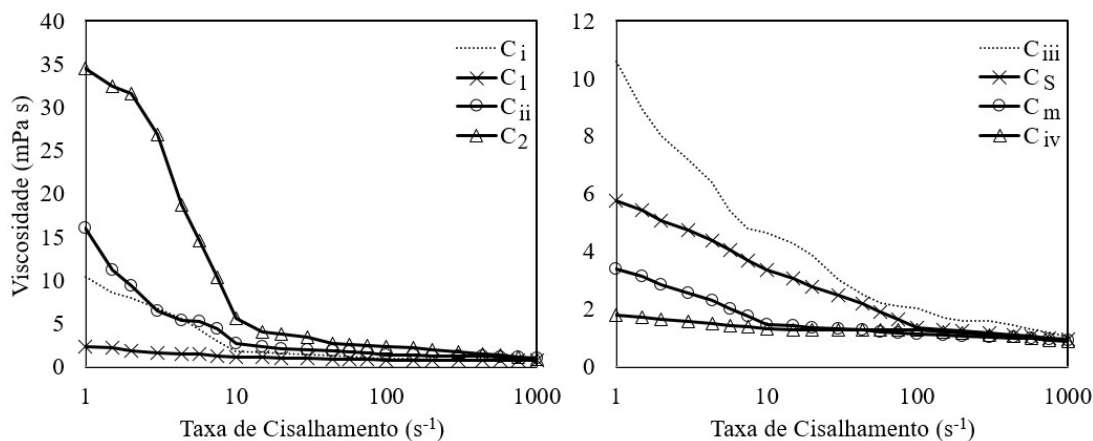
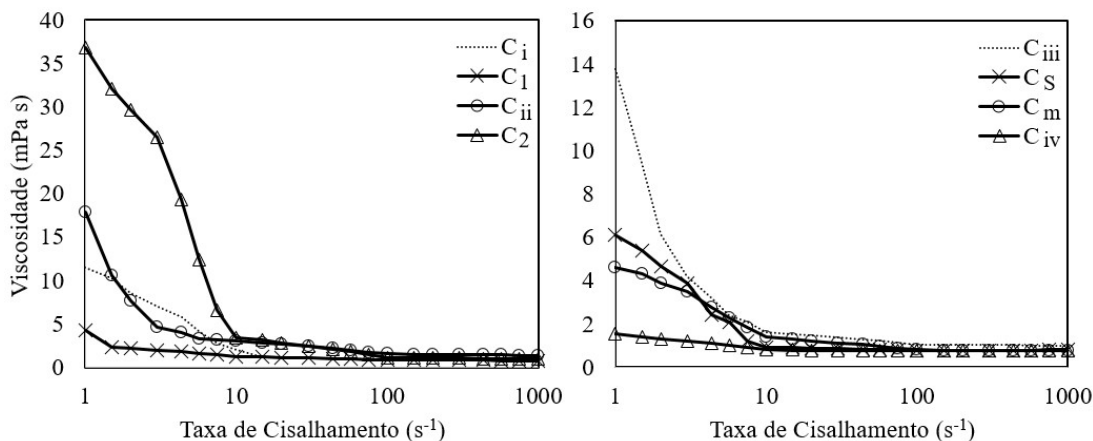


Figura 49. Viscosidade aparente em função das taxas de cisalhamento 1 a 1000 s⁻¹ para ALG a 0,10 g L⁻¹ na presença de C₁₀MIMBr em diferentes concentrações: C_i (3,25 mmol L⁻¹), C₁ (6,57 mmol L⁻¹), C_{ii} (7,50 mmol L⁻¹), C₂ (9,00 mmol L⁻¹), C_{iii} (10,0 mmol L⁻¹), C_S (11,4 mmol L⁻¹), C_m (27,6 mmol L⁻¹) e C_{iv} (50,0 mmol L⁻¹), a 25°C.



Os reogramas fornecem informações sobre a dependência da viscosidade dos complexos polieletrólito/LI com a taxa de cisalhamento. Em baixas taxas de cisalhamento, a maior parte dos sistemas apresenta comportamento pseudoplástico (viscosidade diminui com o aumento na taxa de cisalhamento), enquanto que em alta taxa de cisalhamento, esses sistemas exibem comportamento newtoniano (viscosidade

não varia com o aumento na taxa de cisalhamento). Para todas as concentrações de LI estudadas a maior viscosidade para os sistemas AHX/C_nMIMBr e ALG/C_nMIMBr, em baixas taxas de cisalhamento, esta relacionada a formação dos complexos entre os LIs e as cadeias de polieletrólito. A viscosidade diminui gradualmente à medida que a taxa de cisalhamento aumenta, indicando o rompimento do complexo inicialmente formado, por ação mecânica.

No intervalo de concentração de C_nMIMBr de C_i até C₁ a viscosidade da mistura AHX/LI e ALG/LI diminui. Esta diminuição da viscosidade está relacionada com a interação de monômeros de LI com o AHX e ALG por meio de interações eletrostáticas que resultam na contração da cadeia do polieletrólito devido à neutralização das suas cargas negativas pelos grupos positivos imidazolíneos.

No intervalo de concentração de C_nMIMBr de C_{ii} até C₂ a viscosidade começa a aumentar porque os agregados passam a ter menos repulsões, devido à neutralização, perfazendo ligações cruzadas com cadeias vizinhas de complexos que passam a agregar cada vez mais, pelas forças cooperativas, e a viscosidade do sistema aumenta significativamente. Em certa concentração de C_nMIMBr, a repulsão entre as cadeias fica tão baixa e a agregação aumenta tanto que ocorre precipitação (C₂). Maior adição de C_nMIMBr faz com que a separação de fases resulte na diminuição da viscosidade novamente, até por fim tornar-se constante em maiores concentrações de LI e maiores taxas de cisalhamento (100–1000 s⁻¹). Esta constância é um indicativo de quebra das redes entre complexos remanescentes e outros agregados do LI, pois essas redes complexas são fracas e inteiramente destruídas sob as taxas de cisalhamento mais elevadas. Além disso, como o LIs C_nMIMBr (n=10, 12, 14 e 16) interagindo com o AHX e ALG podem apresentar interações eletrostáticas e hidrofóbicas, um padrão de variação dos perfis reológicos com a estrutura do LI não é necessariamente presente.

As **Figuras 50 a 53** apresentam os valores de viscosidade versus concentração de LIs obtidos para o AHX e ALG na concentração de 0,1 g L⁻¹, a diferentes taxas de cisalhamento (1, 10, 100 e 1000 s⁻¹), a 25 °C. A baixas concentrações de LIs (até C₁) a viscosidade das misturas AHX/C_nMIMBr e ALG/C_nMIMBr diminui. Este decréscimo da viscosidade pode ser relacionado com a ligação dos monômeros de LIs ao polieletrólito por interações eletrostáticas, levando a uma contração das cadeias de polímero. Com posterior adição de LIs (de C₁ até C₂) temos um pico no perfil da viscosidade pois os agregados micelares de LIs na superfície dos polieletrólitos podem

se ligar as cadeias vizinhas através de ligações eletrostáticas, formando estruturas maiores. O início do pico foi assinalado com sendo C_1 e o máximo do pico como C_2 .

Figura 50. Viscosidade aparente em função da concentração de C_{16} MIMBr em soluções $0,10 \text{ g L}^{-1}$ de AHX e ALG, nas taxas de cisalhamento $1, 10, 100$ e 1000 s^{-1} , a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

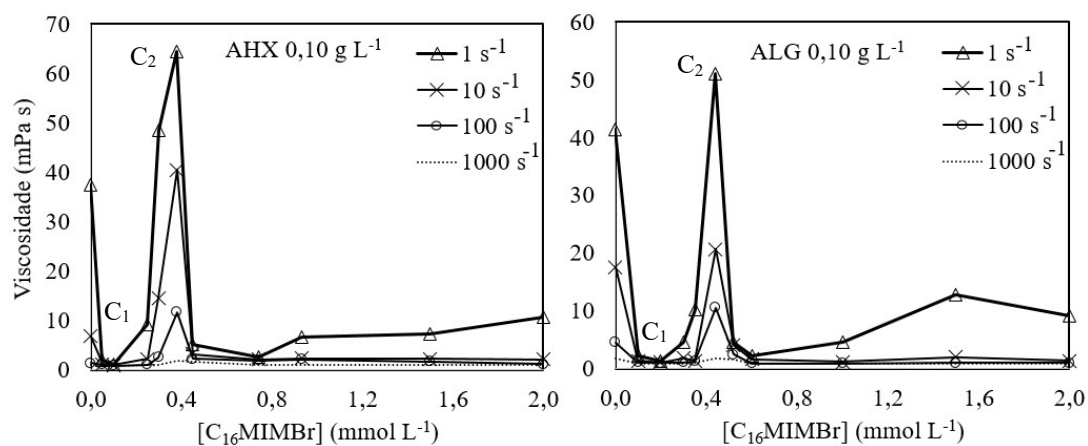


Figura 51. Viscosidade aparente em função da concentração de C_{14} MIMBr em soluções $0,10 \text{ g L}^{-1}$ de AHX e ALG, nas taxas de cisalhamento $1, 10, 100$ e 1000 s^{-1} , a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

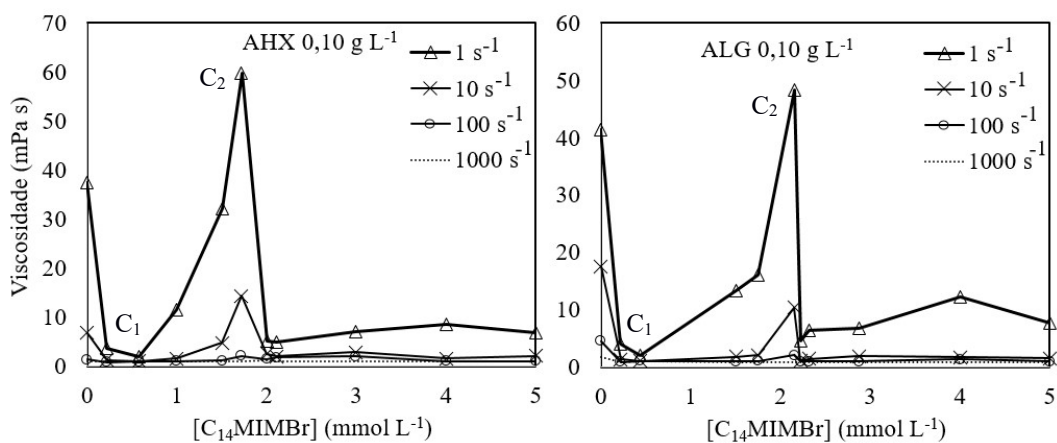


Figura 52. Viscosidade aparente em função da concentração de C_{12} MIMBr em soluções $0,10 \text{ g L}^{-1}$ de AHX e ALG, nas taxas de cisalhamento $1, 10, 100$ e 1000 s^{-1} , a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

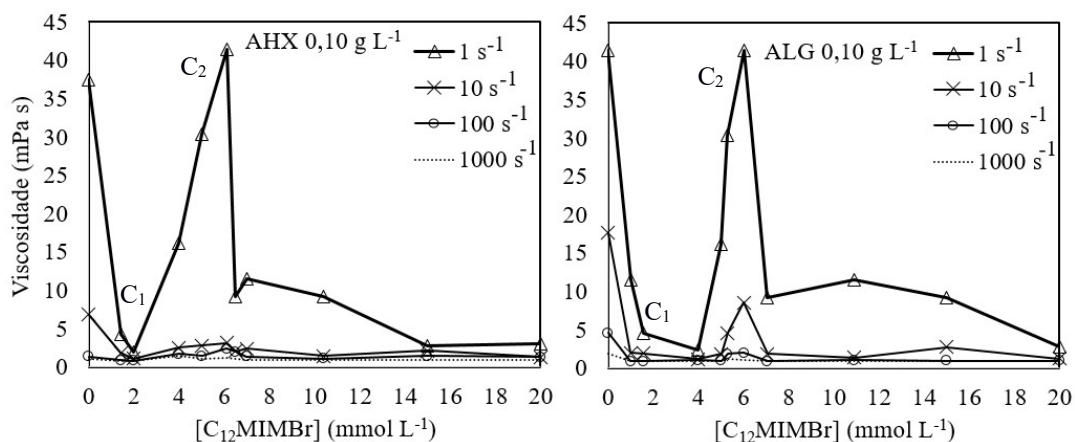
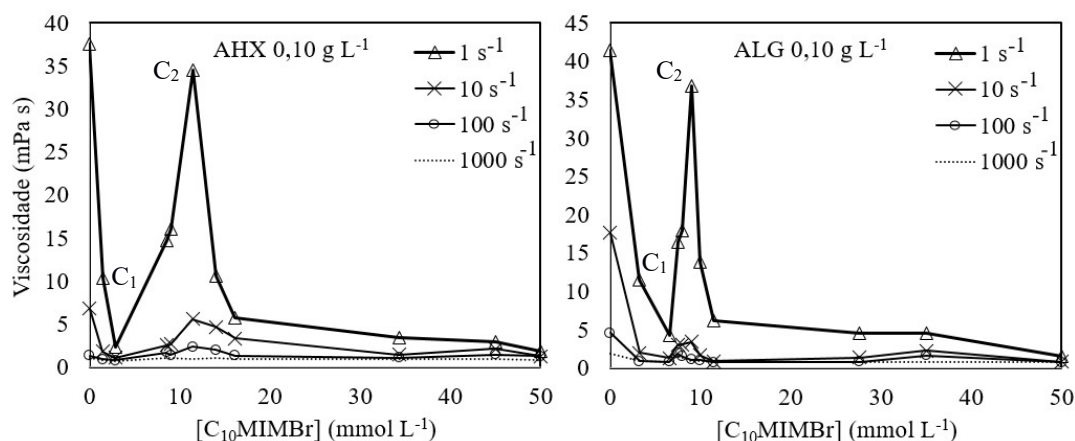


Figura 53. Viscosidade aparente em função da concentração de C_{10} MIMBr em soluções $0,10 \text{ g L}^{-1}$ de AHX e ALG, nas taxas de cisalhamento $1, 10, 100$ e 1000 s^{-1} , a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.



Para todos os sistemas estudados, pode ser observado nos gráficos uma diminuição na altura do pico de viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento. Este resultado pode ser explicado considerando que as estruturas maiores formadas são rompidas com aumento da taxa de cisalhamento. Além disso, a altura do pico é maior para LIs com maior hidrofobicidade, ressaltando novamente o papel do comprimento da cadeia hidrocarbônica dos LIs na formação dos complexos. A partir de C_2 temos o fenômeno de separação de fase e resulta num decréscimo da viscosidade aparente. A altas concentrações de LIs e baixa taxa de cisalhamento (1 s^{-1}) um ombro é observado no perfil da viscosidade, significando que os complexos são parcialmente destruídos. Contudo, com o aumento da taxa de cisalhamento ($10, 100$ e 1000 s^{-1}) a viscosidade

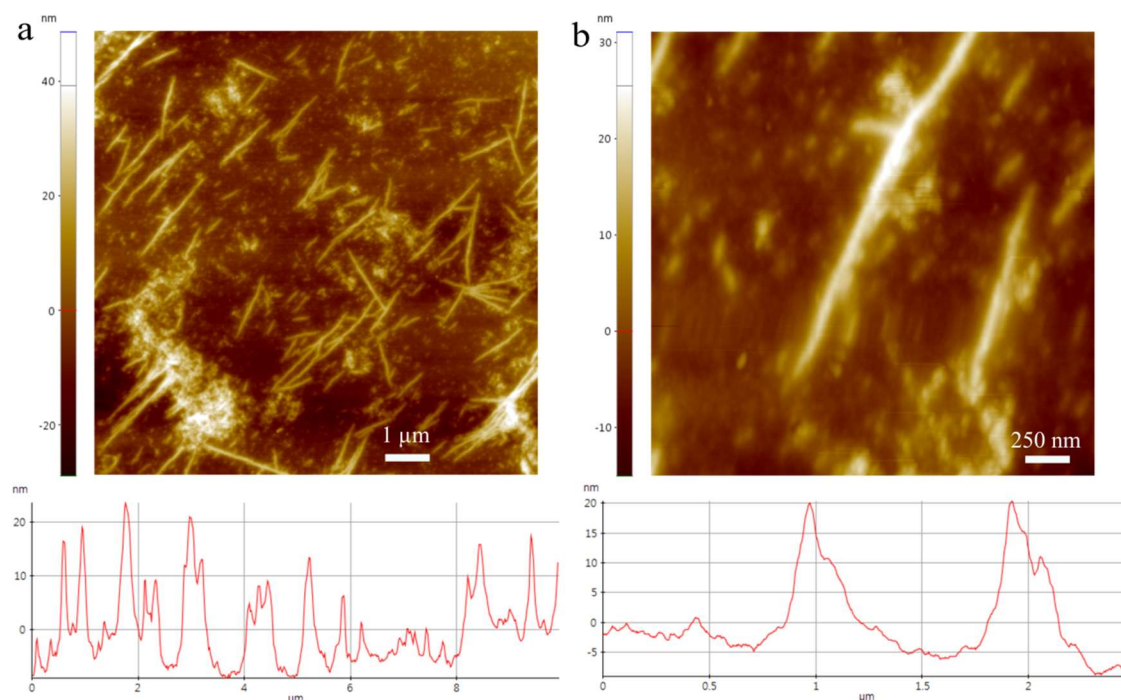
permanece baixa e aproximadamente constante. Este resultado indica que os complexos AHX/C_nMIMBr e ALG/C_nMIMBr são completamente rompidos principalmente a altas taxas de cisalhamento pois a energia mecânica fornecida ao sistema é suficiente para romper as redes transientes formadas.

4.7 Microscopia de Força Atômica

A Microscopia de Força Atômica (AFM) foi empregada para avaliar a morfologia, comprimento médio das cadeias, espessura e altura relativa do alginato hidroxâmico

(**Figura 54**). As linhas de escaneamento topográfico permitem avaliar as alturas relativas das cadeias polissacarídeas de AHX, que organizam-se linearmente com comprimento médio de $1,36 \pm 0,37 \mu\text{m}$ e altura de $15,4 \pm 5,16 \text{ nm}$. Algumas depressões acentuadas observadas nas imagens se relacionam com os agregados formados, pois a mica utilizada como suporte garante homogeneidade e não correlação das depressões com a variação topográfica da superfície do suporte, como ocorre em outros materiais (Ferreira *et al.*, 2017). Uma ampliação de quatro vezes foi realizada para observação mais detalhada de duas cadeias individuais do polieletrólito, indicando uniformidade de suas espessuras, ambas de 20 nm (**Figura 54b**). A cadeia central depositou-se de forma totalmente estendida, com comprimento de 1,2 μm e a segunda, no canto inferior direito da imagem apresentou aparente enovelamento parcial com uma cadeia vizinha, tendo comprimento de 700 nm em sua parte estendida. Assim como indicado por outras técnicas, essa disposição reflete a repulsão entre si das cargas negativas dos grupos laterais COO^- presentes no alginato hidroxâmico, porém menos acentuadas do que no alginato de sódio (que possui maior número dos grupos carregados), fator mais provável para a deposição preponderantemente horizontal e com grande homogeneidade, com intercruzamento de algumas das cadeias, como evidenciado pelas imagens.

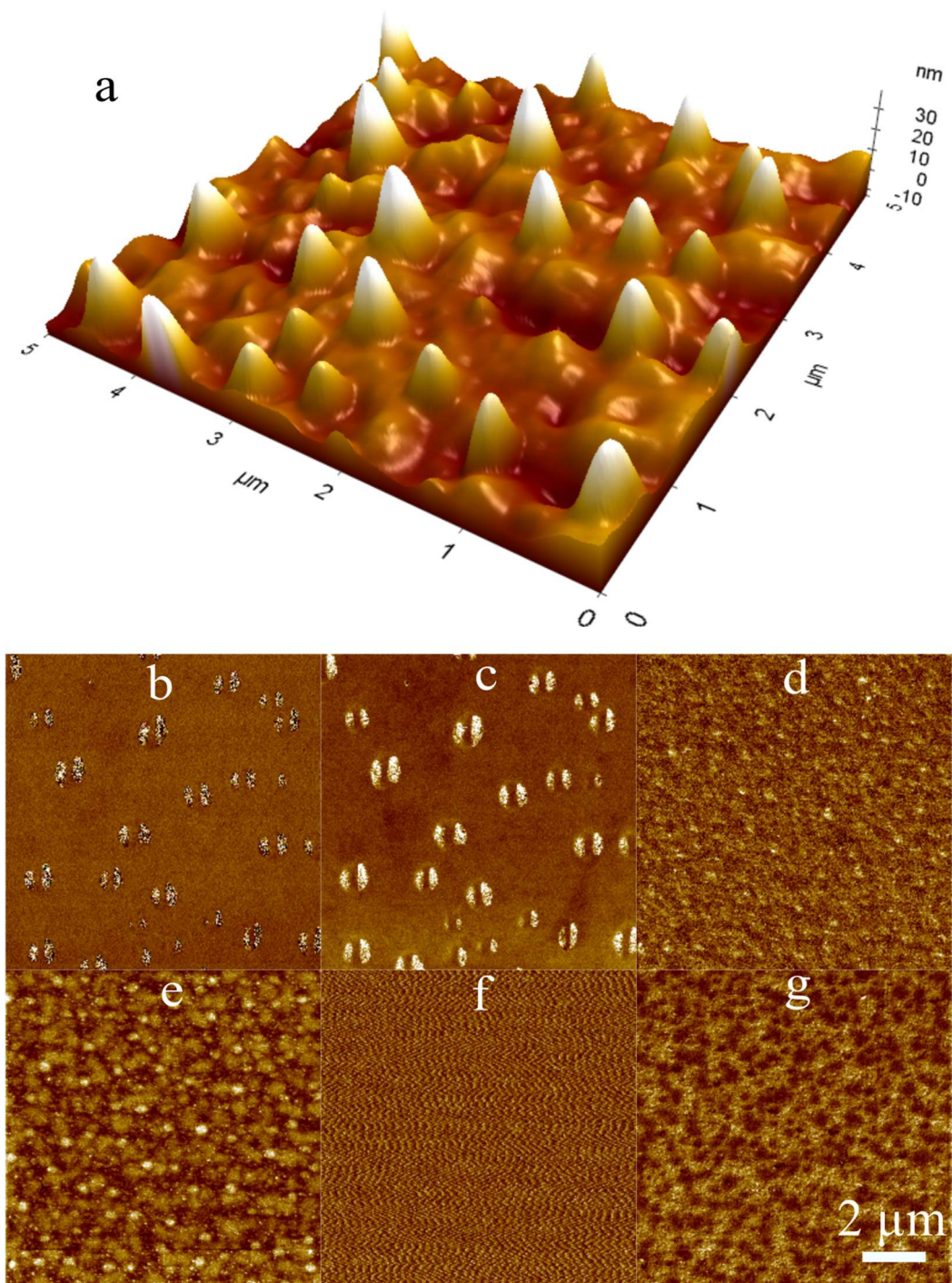
Figura 54. Imagens de AFM e linhas de escaneamento de altura para amostra de (a) alginato hidroxâmico $1,00 \text{ g L}^{-1}$ depositado sobre mica nas dimensões $10 \text{ }\mu\text{m} \times 10 \text{ }\mu\text{m}$ e (b) $2,5 \text{ }\mu\text{m} \times 2,5 \text{ }\mu\text{m}$.



As imagens morfológicas da deposição do alginato de sódio $1,00 \text{ g L}^{-1}$ sobre mica, por sua vez, foram mais complexas de se avaliar, de modo que medidas auxiliares pelos métodos de escaneamento de Kelvin (SKPM), microscopia de força eletrostática (EFM) foram realizadas para obtenção de outras propriedades, como energia de adesão, força de deformação, dureza e energia de dissipação. A microscopia com escaneamento provê a medida simultânea de topografia e várias propriedades físicas em escala de resolução nanométrica, permitindo uma segura correlação entre essas propriedades e a morfologia da superfície. Medidas de força eletrostática local são particularmente importantes para determinação de propriedades elétricas em escala nanométrica, como potencial de superfície, distribuição de cargas e constante dielétrica (Lambert *et al.*, 2003). As técnicas SKPM e EFM permitem medidas rápidas de mapas bidimensionais de voltagem em modo de não-contato e já foram usadas para medir dispositivos de polímeros semicondutores (Bürgi *et al.*, 2002), motivo pelo qual foi empregada para se elucidar os mapas elétricos do alginato de sódio depositado sobre mica. A EFM mede a força do gradiente eletrostático com maior resolução (20 nm) que a SKPM (100 nm), porém sem uma medida direta do potencial local como esta permite (Lei *et al.*, 2004). A

Figura 55 mostra o imageamento topográfico de redes poliméricas de ALG e suas propriedades nanomecânicas.

Figura 55. Imagens topográficas tridimensionais (a) do recobrimento completo da superfície de mica por cadeias de ALG, mapas bidimensionais (b)SKPM, (c) EFM, (d) força de adesão, (e) deformação, (f) dissipação de energia e (g) dureza.

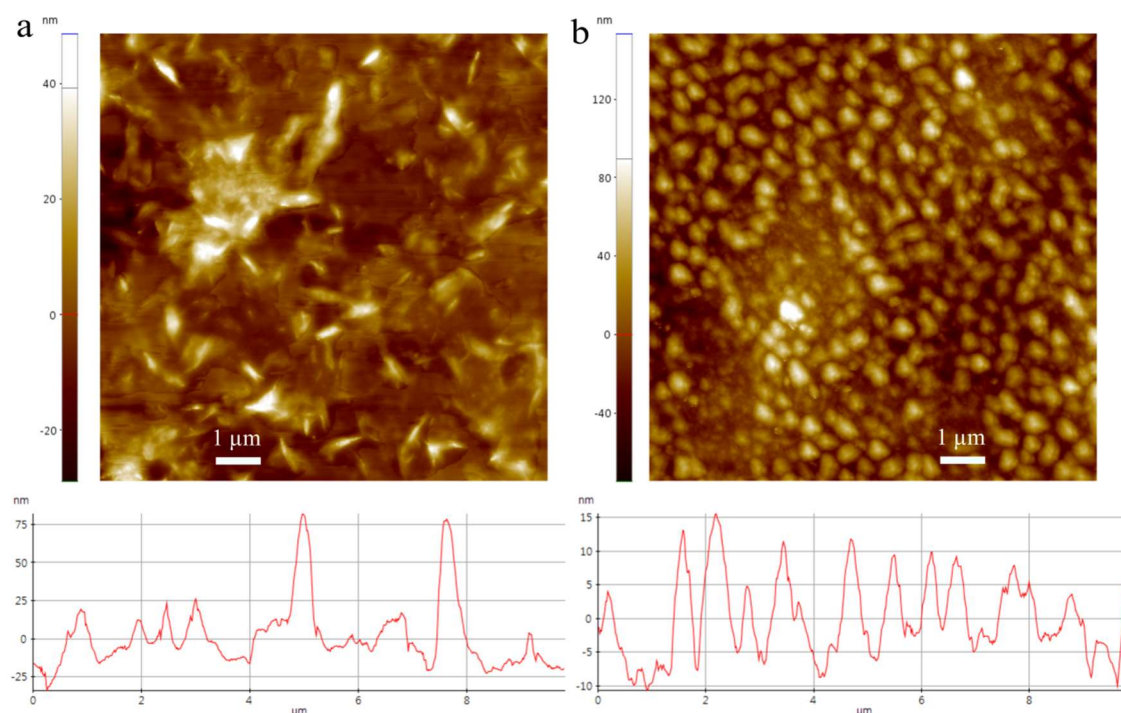


A topografia das cadeias de ALG (**Figura 55**) depositadas revela uma distribuição distinta daquela observada para AHX (**Figura 54**). Ao invés de disposições horizontais com regiões de intercruzamento, como observado no derivado hidroxâmico, as cadeias de ALG aglomeram-se na forma de cones distorcidos com alturas de até 30 nm. Os mapas bidimensionais de SKPM e EFM revelam elevados potenciais eletrostáticos nas porções superiores dos aglomerados (partes claras), sugerindo a presença dos grupos catiônicos agregados nessas posições, distanciadas de maneira aproximadamente regular por uma provável repulsão eletrostática. A posição destes potenciais é melhor definida pela SKPM, enquanto sua resolução é nitidamente superior na medida de EFM, como evidenciado pelas imagens. A maior presença de grupos carboxilato no ALG frente ao AHX pode ser o motivo para as disposições distintas entre os polieletrólitos suportados em mica, conferindo-lhes propriedades nanomecânicas distintas.

A força de adesão medida bidimensionalmente no ALG depositado revela picos com distribuição similar aos potenciais elétricos, permitindo inferir que as regiões carregadas aderem na ponta do cantilever mais fortemente do que as cercanias. O mapa de deformação também apresentou padrões que corroboram a interpretação morfológica de distribuição dos agregados em função da estrutura química das cadeias polissacarídeas. O mapa de dissipação de energia evidencia homogeneidade e orientação preferencial nas linhas observadas, podendo ser interpretado em função da disposição regular das cadeias poliméricas, que se avizinham com boa periodicidade, também observada na imagem de dobramento retrativo.

Para se avaliar as alterações morfológicas introduzidas pela interação dos polieletrólitos AHX e ALG com $C_{16}MIMBr$ nas proximidades das respectivas concentrações de agregação críticas C_2 , foram imageados os agregados depositados a partir de soluções 0,90 mM do LI em AHX e 1,15 mM em ALG, ambos a $1,00 \text{ g L}^{-1}$ (**Figura 56**). Estas concentrações de LI foram determinadas por testes de precipitação (indicativo das concentrações críticas em questão) com os polieletrólitos na concentração mais elevada, não estudada nas demais técnicas (pois nelas as transições estudadas foram avaliadas em sistemas mais diluídos), mas escolhido para se obter recobrimento satisfatório da mica suporte, em função de cada técnica ter peculiaridades experimentais melhor satisfeitas nem sempre por iguais condições experimentais.

Figura 56. Imagens de AFM e linhas de escaneamento de altura para amostras de (a) AHX/C₁₆MIMBr e (b) ALG/C₁₆MIMBr em concentrações próximas a suas respectivas C₂.

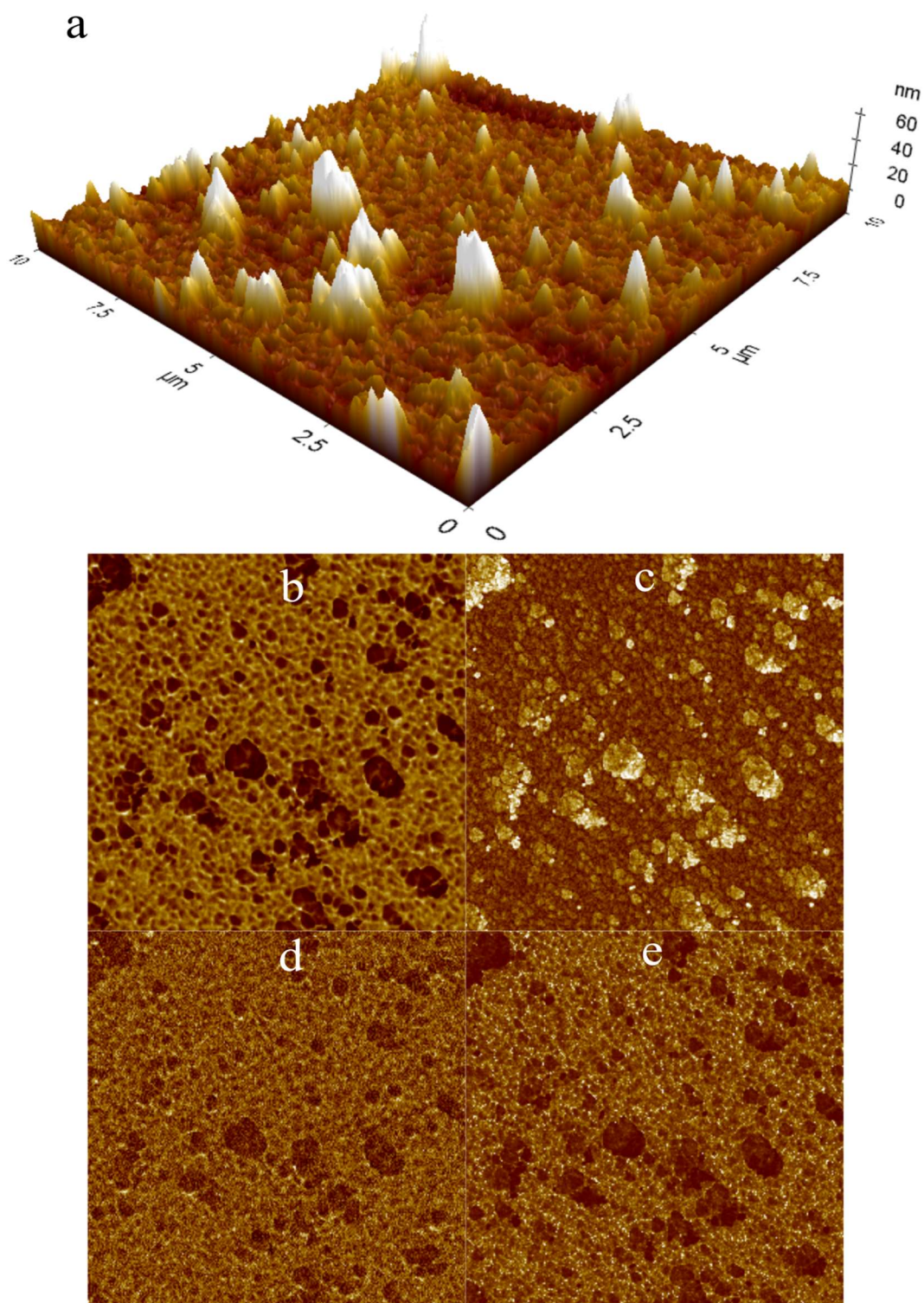


Como pode ser observado na imagem do sistema AHX/C₁₆MIMBr, os processos de agregação causam uma contração no comprimento médio das cadeias, que passa para 556 ± 173 nm, enquanto as linhas de escaneamento de altura revelam um aumento resultante na espessura para $25,6 \pm 18,0$ nm. Essas mudanças estão de acordo com os dados reológicos (a viscosidade diminui com adições iniciais de LI, **item 4.5**), e confirmam a contração parcial da cadeia do polissacarídeo em função da neutralização progressiva dos grupos carboxilato pelos monômeros catiônicos de C₁₆MIM⁺, que geram agregados com menor repulsão ao longo da cadeia polieletrólítica. As alterações morfológicas no sistema ALG/C₁₆MIMBr são ainda mais significativas, gerando agregados mais compactos quando comparados com o sistema do alginato hidroxâmico. Um eixo mais alongado preponderante deixa de ser evidente como nas imagens do AHX e uma medida de diâmetro médio foi considerada mais adequada para se avaliar o tamanho dos agregados formados neste sistema, cujo valor foi de $516,5 \pm 61,3$ nm.

A avaliação das alterações morfológicas introduzidas pela interação do alginato hidroxâmico com C₁₄MIMBr, assim como para o C₁₆MIMBr, foi realizada nas proximidades da concentração de agregação crítica C₂. O imageamento foi feito com

agregados depositados a partir de soluções 1,28 mM do LI e 1,00 g L⁻¹ de AHX (**Figura 57**).

Figura 57. Imagens topográficas tridimensionais do (a) recobrimento completo da superfície de mica por agregados AHX/C₁₄MIMBr, (b) força de adesão, (c) deformação, (d) dissipação de energia e (e) módulo de Young.



A avaliação das alterações morfológicas introduzidas pela interação do alginato de sódio com $C_{14}MIMBr$ também foi realizada nas proximidades da concentração de agregação crítica C_2 . O imageamento foi feito com agregados depositados a partir de soluções 3,72 mM do LI e 1,00 g L⁻¹ de ALG (**Figura 58**).

Figura 58. Imagens topográficas tridimensionais do recobrimento parcial da (a) superfície de mica por agregados ALG/ $C_{14}MIMBr$, (b) força de adesão, (c) deformação, (d) dissipação de energia e (e) módulo de Young.

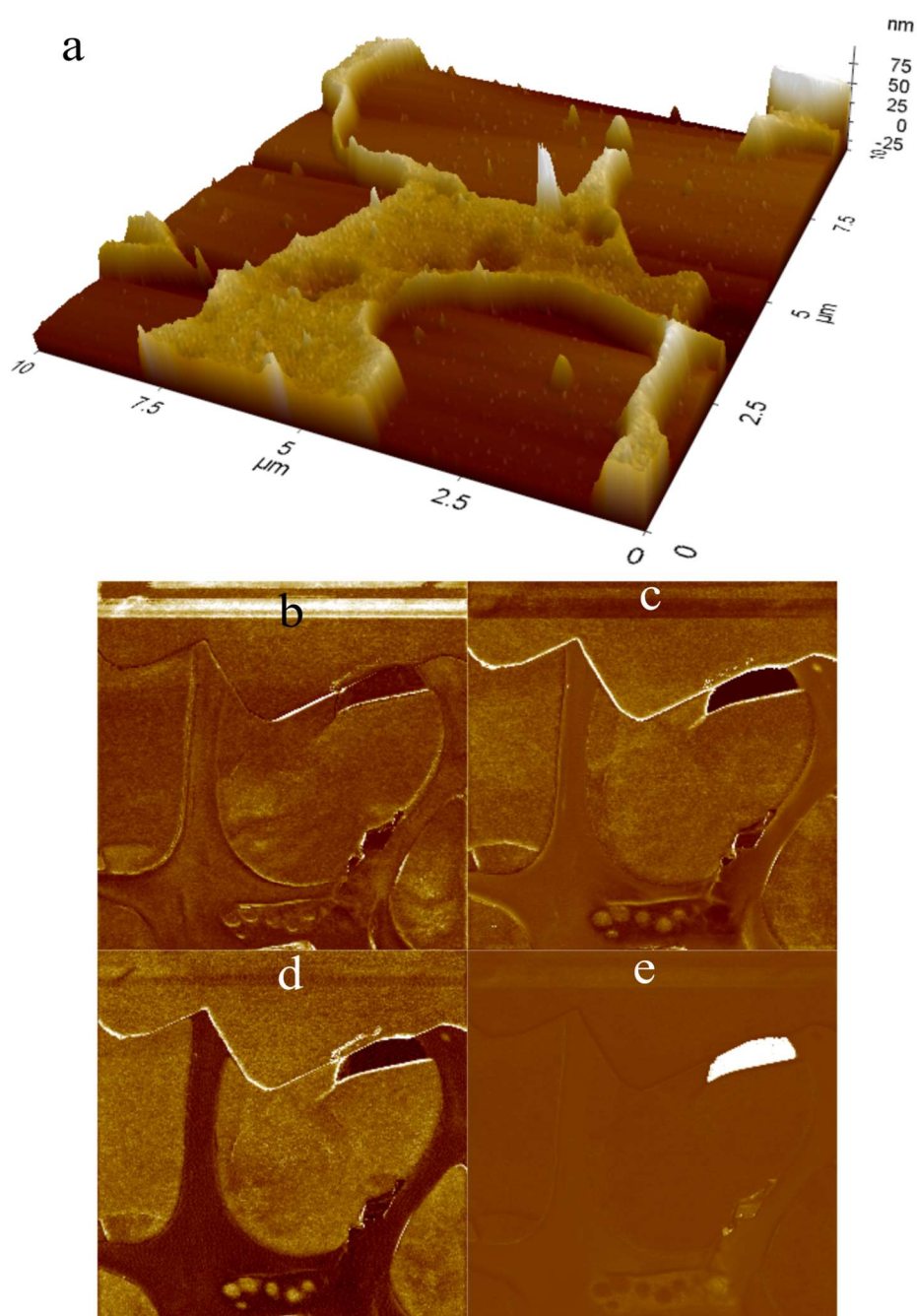
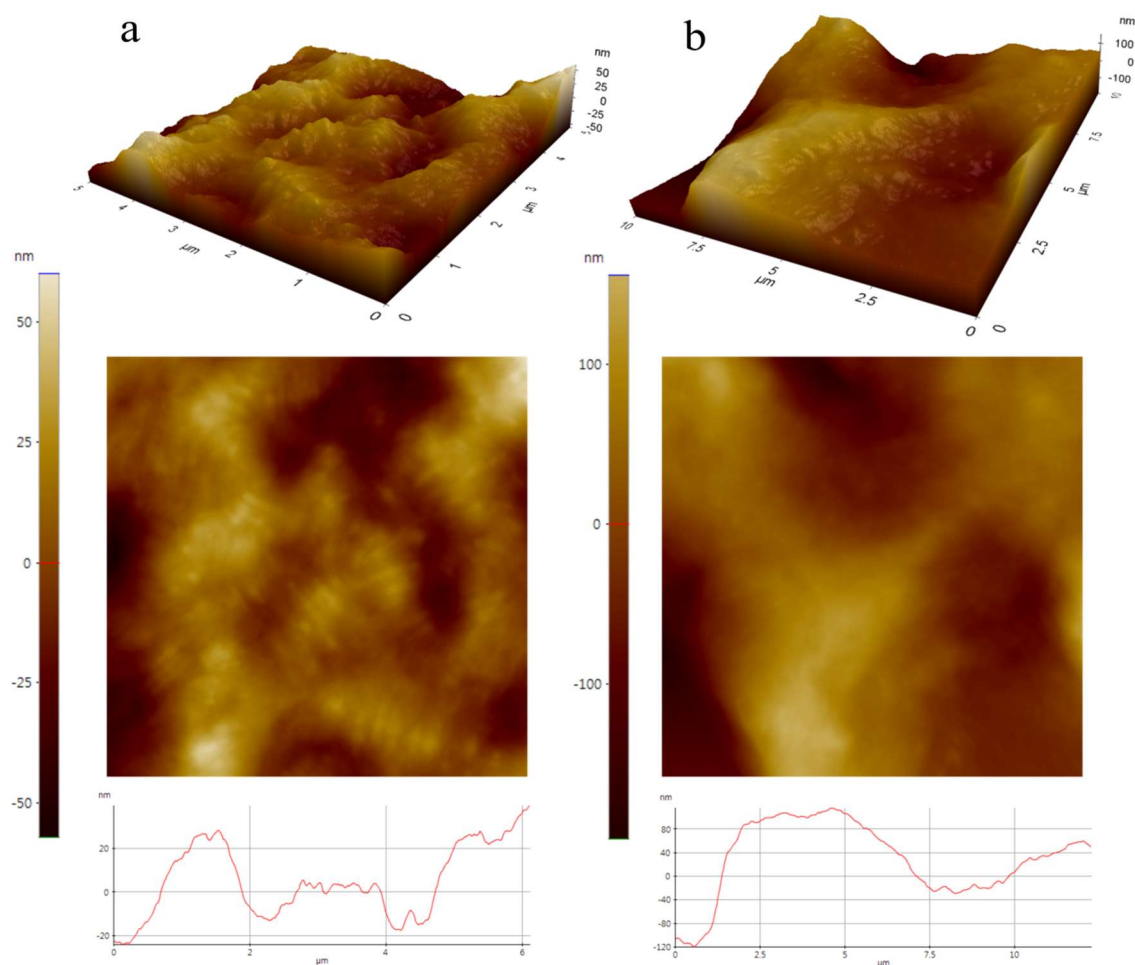


Figura 59. Imagens topográficas tridimensionais, bidimensionais e linhas de escaneamento de altura em diferentes regiões e escalas: (a) 5 μm x 5 μm e (b) 10 μm x 10 μm , do recobrimento total da superfície de mica por agregados AHX/C₁₂MIMBr.



Quanto maior o número de mols de LI utilizado para deposição (menor n), maior neutralização de cargas na cadeia do polieletrólito. Como consequência, sugere-se que ocorre um maior entrelaçamento de cadeias para as menores cadeias alquílicas, de modo que a deposição dos agregados no estado sólido leva à obtenção de filmes nos sistemas com C₁₂MIMBr ($55 \pm 61,3$ nm). Estes resultados indicam a variabilidade das possíveis aplicações futuras para estes sistemas em função da sua diversidade de organização dependendo das condições de preparo dos complexos. A **Tabela 17** apresenta os valores calculados para as propriedades nanomecânicas.

Tabela 17. Valores dos parâmetros nanomecânicos calculados para os sistemas ALG 1,00 g/L, ALG/C₁₄MIMBr e AHX/C₁₄MIMBr. (SKPM, potencial eletrostático em V, EFM, potencial eletrostático em mV, adesão em nN, deformação em nm, dissipação de energia em fJ, dureza em N/m e módulo de Young em GPa).

| Sistema | SKPM | EFM | Adesão | Def. | Diss. | Dureza | Young |
|---------------------------|------|------|--------|------|-------|--------|-------|
| ALG 1,00 g/L | 1,57 | 6,60 | 30,7 | 8,76 | 3,58 | 425 | - |
| ALG/C ₁₄ MIMBr | - | - | 30,1 | 16,4 | 7,22 | - | 5,16 |
| AHX/C ₁₄ MIMBr | - | - | 339 | 10,1 | 4,38 | - | 41,1 |

A adição de C₁₄MIMBr ao ALG não altera a adesão na superfície do sólido depositado. O sistema AHX/C₁₄MIMBr apresentou cerca de dez vezes mais adesão do que o sistema ALG/C₁₄MIMBr, sugerindo grande influência da densidade de carga do polieletrólito nesta propriedade. Os valores de deformação foram maiores para os complexos com C₁₄MIMBr do que para o ALG puro, indicando maior rigidez das cadeias poliméricas na ausência de LI. Os complexos com C₁₄MIMBr dissiparam maiores quantidades de energia do que o ALG puro, indicando influência da presença do LI neste aumento. O maior valor do módulo de Young para o sistema AHX/C₁₄MIMBr do que para o ALG/C₁₄MIMBr indica que uma menor densidade de carga do polieletrólito gera maior rigidez no complexo formado, pois o sistema com AHX apresentou menor deformação a medida que a tensão foi aplicada.

5 CONCLUSÕES

As interações entre o alginato de sódio (ALG) e o alginato hidroxâmico (AHX) com a série de líquidos iônicos imidazolíneos monocatiônicos (C_n MIMBr) foram avaliadas a partir das técnicas de tensão superficial, condutividade elétrica, titulação calorimétrica isotérmica (ITC), ressonância plasmônica de superfície (SPR), potencial zeta, reologia e microscopia de força atômica (AFM). Foi determinado que o comprimento da cadeia alquílica é um fator crucial para as interações. Os complexos formados com AHX são favorecidos nos sistemas com LI de maior cadeia (C_{14} MIMBr e C_{16} MIMBr), enquanto que as interações com o ALG foram mais favoráveis com cadeias menores (C_{10} MIMBr e C_{12} MIMBr).

A concentração e densidade de carga dos polieletrólitos foram fatores determinantes no comportamento termodinâmico dos sistemas AHX/ C_n MIMBr e ALG/ C_n MIMBr. Na presença dos LIs C_n MIMBr ($n = 12, 14$ e 16) os valores de C_1 , C_2 , C_s e C_m aumentaram com o aumento na concentração dos polieletrólitos, enquanto que para o C_{10} MIMBr foi observado comportamento inverso. As energias de Gibbs de agregação e micelização foram menos negativas para os sistemas com maior concentração de polímero. As forças de interação responsáveis pela formação dos complexos variam com a concentração dos líquidos iônicos, sendo preponderantemente eletrostáticas até C_1 , cooperativas com predomínio hidrofóbico entre C_1 e C_2 , havendo formação de micelas livres após C_m .

Os processos de agregação no interior da solução e na interface líquido-ar permitiram confirmar as diferenças associadas às mudanças na hidrofobicidade e conteúdo de grupos iônicos dos polieletrólitos na formação dos complexos com os LIs. Para os sistemas AHX/ C_n MIMBr ($n = 12, 14$ e 16) e ALG/ C_n MIMBr ($n = 12, 14$ e 16) foram observados aumentos na tensão superficial próximo a C_2 . Este aumento foi maior para o sistema AHX/ C_{16} MIMBr quando comparado com o sistema ALG/ C_{16} MIMBr, indicando camadas mais finas de complexos na interface líquido-ar para o derivado com menor densidade de carga (AHX), ou seja para o polímero mais hidrofóbico. Para os sistemas AHX/ C_{10} MIMBr e ALG/ C_{10} MIMBr não foram observados picos na região de C_2 , indicando uma fraca interação entre os polieletrólitos e o LI de menor tamanho de cadeia.

Os resultados de ITC revelaram uma tendência na energia de Gibbs padrão de micelização de assumir valores menos negativos a medida em que se aumenta a

concentração dos polieletrólitos para os sistemas AHX/C_nMIMBr e ALG/C_nMIMBr, (n = 12, 14 e 16). Isto indica que a presença do polímero desfavorece os processos de micelização devido a formação dos complexos polieletrólitos/LIs. Além disso, para todos os sistemas estudados os valores de ΔG_m° indicam que a micelização é um processo exergônico e os valores em módulo de $T\Delta S_m^\circ$ para a energia de Gibbs sobrepõem-se aos valores de ΔH_m° , indicando que a formação das micelas é entropicamente dirigida, como observado em processos de auto-organização dirigidos por hidrofobicidade. Diferentes regiões de interação foram observadas por ITC. Na região I (abaixo de C₁) houve predomínio de forças de interação do tipo eletrostática, causando um efeito endotérmico na curva, resultante das interações entre as cabeças imidazólicas com os grupos carboxilatos da cadeia polimérica. Na região II (entre C₁ e C₂) iniciaram-se as interações cooperativas do tipo hidrofóbico, causando um efeito exotérmico, que se sobrepõe gradativamente aos processos de interação eletrostático e de desmicelização. Na região III, observou-se a C_S e na região IV a C_m.

O comportamento reológico (viscosidade versus taxa de cisalhamento) evidenciou que a solução de ALG apresenta uma maior viscosidade quando comparada ao AHX, o que pode ser explicado pela maior densidade de carga do alginato nativo, que lhe confere uma conformação mais estendida do tipo bastão rígido. Na presença dos LIs, para todos os sistemas estudados a viscosidade diminui até C₁, devido a contração do polieletrólito em função da neutralização da carga da superfície pelos cátions imidazólicos. Entre C₁ e C₂ a viscosidade começa a aumentar novamente pois os agregados passam a ter menos repulsões eletrostáticas e fazem ligações cruzadas com as cadeias vizinhas. O valor de C₂ é identificado como o máximo do pico na curva de viscosidade versus concentração de LIs, a taxas de cisalhamento constantes. Para os sistemas na presença do C₁₄MIMBr e C₁₆MIMBr a viscosidade em C₂ é maior na presença do AHX quando comparado ao ALG, devido as maiores interações hidrofóbicas dos LIs com maior tamanho de cadeia com o polímero de menor densidade de carga. Além disso, em C₂ observa-se uma diminuição da viscosidade com aumento nas taxas de cisalhamento, indicando que em altas taxas os agregados são desfeitos pela maior energia mecânica empregada, em todos os sistemas estudados. A partir de C₂ ocorre uma diminuição da viscosidade pelo fenômeno de separação de fase, contudo um ombro é observado a altas concentrações de LIs para a taxa de cisalhamento de 1 s⁻¹ o que indica que os complexos não são completamente destruídos a baixas taxas de

cisalhamento. A viscosidade permanece baixa e aproximadamente constante a altas taxas de cisalhamento (10 a 1000 s⁻¹) pela ruptura total dos complexos.

As análises morfológicas e de propriedades nanomecânicas por AFM permitiram elucidar agregados em forma de agulhas para os polieletrólitos puros, sendo os do ALG maiores no eixo mais alongado quando comparados aos do AHX, em função da maior repulsão eletrostática intracadeia no polieletrólito com maior densidade de carga. A presença de C₁₄MIMBr alterou significativamente a deformação e dissipação de energia do ALG e os complexos AHX/C₁₄MIMBr apresentaram maior módulo de Young e força de adesão do que ALG/C₁₄MIMBr.

Um novo método para o cálculo da constante de equilíbrio K_{agg2} , relacionada aos processos cooperativos de agregação, foi proposto com base nos experimentos de condutividade elétrica. Os resultados mostraram que os LIs agregam mais fortemente ao AHX e que a interação aumenta com o aumento da cadeia alquílica dos LIs.

Este estudo indicou que as misturas de polieletrólitos com LIs apresentam potenciais aplicações em diferentes áreas da química, medicina e ciência dos materiais. Experimentos com modificações químicas dos polímeros naturais, por permitirem a diversificação das propriedades estudadas, bem como o uso de diferentes técnicas para enriquecer a compreensão dos sistemas complexos são possibilidades interessantes para a pesquisa e desenvolvimento de novos materiais.

REFERÊNCIAS

- ÁBRAHAM, Á.; CAMPBELL, R. A.; & VARGA, I. New Method to Predict the Surface Tension of Complex Synthetic and Biological Polyelectrolyte/Surfactant Mixtures. **Langmuir**, 29(37), 11554–11559, 2013.
- ADAMSKI, J., QADIR, M. I., SERNA, J. P., BERNARDI, F., BAPTISTA, D. L., SALLES, B. R.; ... DUPONT, J. Core–Shell Fe–Pt Nanoparticles in Ionic Liquids: Magnetic and Catalytic Properties. **The Journal of Physical Chemistry C**, 122(8), 4641–4650, 2018.
- AHMAD, Z.; SHARMA, S.; & KHULLER, G. K. Inhalable alginate nanoparticles as antitubercular drug carriers against experimental tuberculosis. **International Journal of Antimicrobial Agents**, 26(4), 298–303, 2005.
- AKANNO, A., GUZMÁN, E., FERNÁNDEZ-PEÑA, L., LLAMAS, S., ORTEGA, F., & RUBIO, R. G. Equilibration of a Polycation–Anionic Surfactant Mixture at the Water/Vapor Interface. **Langmuir**, 34(25), 7455–7464, 2018.
- ALBERS, M. R&D Specialist at **BioNavis Oy**. Comunicação particular, julho de 2018.
- ALKHATIB, H. S., TAHA, M. O., AIEDEH, K. M., BUSTANJI, Y., & SWEILEH, B. Synthesis and in vitro behavior of iron-crosslinked N-methyl and N-benzyl hydroxamated derivatives of alginic acid as controlled release carriers. **European Polymer Journal**, 42(10), 2464–2474, 2006.
- BAHRAMIAN, A., THOMAS, R. K., & PENFOLD, J. The Adsorption Behavior of Ionic Surfactants and Their Mixtures with Nonionic Polymers and with Polyelectrolytes of Opposite Charge at the Air–Water Interface. **The Journal of Physical Chemistry B**, 118(10), 2769–2783, 2014.
- BAKER, G. A., PANDEY, S., PANDEY, S., & BAKER, S. N. A new class of cationic surfactants inspired by N-alkyl-N-methyl pyrrolidinium ionic liquids. **The Analyst**, 129(10), 890, 2004.
- BAI, G., LOPES, A., & BASTOS, M. Thermodynamics of micellization of alkyimidazolium surfactants in aqueous solution. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, 40(10), 1509–1516, 2008.

BENDER, C.R. Dissertação: **Efeito dos ânions de líquidos iônicos dicatiônicos na formação de agregados em solução**. 195 f. Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2014.

BENDER, C. R. Tese: **Líquidos Iônicos Dicatiônicos: Propriedades Físico-Químicas e Interações com Fármacos**. 258 f. Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2018.

BHARMORIA, P., RAO, K. S., TRIVEDI, T. J., & KUMAR, A. Biamphiphilic Ionic Liquid Induced Folding Alterations in the Structure of Bovine Serum Albumin in Aqueous Medium. **The Journal of Physical Chemistry B**, 118(1), 115–124, 2014.

BURGI, L.; SIRRINGHAUS, H.; FRIEND, R. H. Noncontact Potentiometry of Polymer Field-effect Transistors. **Applied Physical Letters**, 80, 2913, 2002.

BURGO, T. A. L. Tese: **Triboeletrização de Polímeros Dielétricos: Mosaicos Macroscópicos de Carga e seus Efeitos sobre as Forças de Atrito em Interfaces**. 152 f. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2013.

CABANE, B.; DUPLESSIX, R. Organization of surfactant micelles adsorbed on a polymer molecule in water : a neutron scattering study. **Journal de Physique**, 43(10), 1529–1542, 1982.

CALABRIA, L., FERNANDES, J. A., MIGOWSKI, P., BERNARDI, F., BAPTISTA, D. L., LEAL, R.; ... DUPONT, J. Confined naked gold nanoparticles in ionic liquid films. **Nanoscale**, 9(47), 18753–18758, 2017.

CAMPBELL, R. A., ANGUS-SMYTH, A., YANEZ ARTETA, M., TONIGOLD, K., NYLANDER, T., & VARGA, I. New Perspective on the Cliff Edge Peak in the Surface Tension of Oppositely Charged Polyelectrolyte/Surfactant Mixtures. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, 1(20), 3021–3026, 2010.

CARPENA, P., AGUIAR, J., BERNAOLA-GALVÁN, P., & CARNERO RUIZ, C. Problems Associated with the Treatment of Conductivity–Concentration Data in Surfactant Solutions: Simulations and Experiments. **Langmuir**, 18(16), 6054–6058, 2002.

CASTRO, H. P. S., SOUZA, V. S., SCHOLTEN, J. D., DIAS, J. H., FERNANDES, J. A., RODEMBUSCH, F. S., ... CORREIA, R. R. B. Synthesis and Characterisation of

Fluorescent Carbon Nanodots Produced in Ionic Liquids by Laser Ablation. **Chemistry - A European Journal**, 22(1), 138–143, 2015.

CHEN, B.-K., WU, T.-Y., CHANG, Y.-M., & CHEN, A. F. Ductile polylactic acid prepared with ionic liquids. **Chemical Engineering Journal**, 215-216, 886–893, 2013.

CHIAPPISI, L., HOFFMANN, I., & GRADZIELSKI, M. Complexes of oppositely charged polyelectrolytes and surfactants – recent developments in the field of biologically derived polyelectrolytes. **Soft Matter**, 9(15), 3896, 2013.

CHIAPPISI, L., LI, D., WAGNER, N. J., & GRADZIELSKI, M. An improved method for analyzing isothermal titration calorimetry data from oppositely charged surfactant polyelectrolyte mixtures. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, 68, 48–52, 2014.

CODD, R. Traversing the coordination chemistry and chemical biology of hydroxamic acids. **Coordination Chemistry Reviews**, 252(12-14), 1387–1408, 2008.

CONTAL, E.; KLYMCHENKO, A. S.; MELY, Y.; MEUNIERA, S.; WAGNER, A. Core functionalization of polydiacetylene micelles by a “click” reaction. **Soft Matter**, 7, 1648–1650, 2011.

COOKE, D. J., DONG, C. C., THOMAS, R. K., HOWE, A. M., SIMISTER, E. A., & PENFOLD, J. Interaction between Gelatin and Sodium Dodecyl Sulfate at the Air/Water Interface: A Neutron Reflection Study. **Langmuir**, 16(16), 6546–6554, 2000.

DAS, B.; RAY, D.; DE, R. Influence of Sodium Carboxymethylcellulose on the Aggregation behavior of Aqueous 1-hexadecyl-3-methylimidazolium Chloride Solutions. **Carbohydrate Polymers**, 113, 208–216, 2014.

DAVIS, J. H. Revisiting Characteristics of Ionic Liquids: A Review for Further Application Development. **Chemical Letters**, 33, 1072, 2004.

DÍAZ, M., ORTIZ, A., & ORTIZ, I. Progress in the use of ionic liquids as electrolyte membranes in fuel cells. **Journal of Membrane Science**, 469, 379–396, 2014.

DONG, B.; LI, N.; ZHENG, L.; YU, L.; INOUE, T. Surface Adsorption and Micelle Formation of Surface Active Ionic Liquids in Aqueous Solution. **Langmuir**, 23, 4178-4182, 2007.

DUPONT, J. On the Solid, Liquid and Solution Structural Organization of Imidazolium Ionic Liquids. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 15, 3, 341-350, 2004.

FERREIRA, E. S.; SILVA, D. S.; BURGO, T. A.; BATISTA, B. C.; GALEMBECK, F. Graphite exfoliation in cellulose solutions. **Nanoscale**, 9, 10219-10226, 2017.

FRIZZO, C. P.; BENDER, C. R.; GINDRI, I. M.; SALBEGO, P. R. S.; VILLETTI, M. A.; MARTINS, M. A. P. Anion Effect on the Aggregation Behavior of the Long-Chain Spacers Dicationic Imidazolium-Based Ionic Liquids. **Colloid and Polymer Science**, 293, 2901–2910, 2015a.

FRIZZO, C. P.; BENDER, C. R.; GINDRI, I. M.; VILLETTI, M. A.; MACHADO, G.; BIANCHIE, O.; MARTINS, M. A. P. Elucidating Anion Effect on Nanostructural Organization of Dicationic Imidazolium-Based Ionic Liquids. **The Journal of Physical Chemistry C**, 120, 14402–14409, 2016a.

FRIZZO, C. P.; BENDER, C. R.; SALBEGO, P. R. S.; BLACK, G.; VILLETTI, M. A.; MARTINS, M. A. P. Thermodynamic Properties of the Aggregation Behavior of a Dicationic Ionic Liquid Determined by Different Methods. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 494, 1–8, 2016.

FRIZZO, C. P.; BENDER, C. R.; TIER, A. Z.; GINDRI, I. M.; SALBEGO, P. R. S.; MEYER, A. R.; MARTINS, M. A. P. Energetic and Topological Insights into the Supramolecular Structure of Dicationic Ionic Liquids. **Crystal Engineering Communication**, 17, 2996–3004, 2015b.

FRIZZO, C. P.; GINDRI, I. M.; BENDER, C. R.; TIER, A. Z.; VILLETTI, M. A.; RODRIGUES, D. C.; MACHADO, G.; MARTINS, M. A. P. Effect on Aggregation Behavior of Long-Chain Spacers of Dicationic Imidazolium-Based Ionic Liquids in Aqueous Solution. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 468, 285–294, 2015c.

GEITMANN, M., & DANIELSON, U. H. Studies of substrate-induced conformational changes in human cytomegalovirus protease using optical biosensor technology. **Analytical Biochemistry**, 332(2), 203–214, 2004.

GEORGE M.; ABRAHAM, T. E. Polyionic Hydrocolloids for the Intestinal Delivery of Protein Drugs: Alginate and Chitosan — a Review. **Journal of Controlled Release**, 114(1), 1-14, 2006.

- GEROLA, A. P., WANDERLIND, E. H., GOMES, Y. S., GIUSTI, L. A., GARCÍA-RÍO, L., NOME, R. A., ... NOME, F. Supramolecular Polymer/Surfactant Complexes as Catalysts for Phosphate Transfer Reactions. **ACS Catalysis**, 7(3), 2230–2239, 2017.
- GODDARD, E. D. Polymer—surfactant interaction part II. Polymer and surfactant of opposite charge. **Colloids and Surfaces**, 19(2-3), 301–329, 1986.
- GODDARD, E. D.; HANNAN, R. B. Polymer/surfactant interactions. **Journal of the American Oil Chemists Society**, 54, 561, 1977.
- GUO, H., LAI, Q., WANG, W., WU, Y., ZHANG, C., LIU, Y., & YUAN, Z. Functional alginate nanoparticles for efficient intracellular release of doxorubicin and hepatoma carcinoma cell targeting therapy. **International Journal of Pharmaceutics**, 451(1-2), 1–11, 2013.
- GUZMÁN, E., LLAMAS, S., MAESTRO, A., FERNÁNDEZ-PEÑA, L., AKANNO, A., MILLER, R., ... RUBIO, R. G. Polymer–surfactant systems in bulk and at fluid interfaces. **Advances in Colloid and Interface Science**, 233, 38–64, 2016.
- GUZMÁN, E., RITACCO, H., RUBIO, J. E. F., RUBIO, R. G., & ORTEGA, F. Salt-induced changes in the growth of polyelectrolyte layers of poly(diallyl-dimethylammonium chloride) and poly(4-styrene sulfonate of sodium). **Soft Matter**, 5(10), 2130, 2009.
- HALLETT, J. P.; & WELTON, T. Room-Temperature Ionic Liquids: Solvents for Synthesis and Catalysis. 2. **Chemical Reviews**, 111(5), 3508–3576, 2011.
- HIGGINS, F. S., MAGLIOCCO, L. G., & COLTHUP, N. B. Infrared and Raman Spectroscopy Study of Alkyl Hydroxamic Acid and Alkyl Hydroxamate Isomers. **Applied Spectroscopy**, 60(3), 279–287, 2006.
- HOPE, G. A., WOODS, R., BUCKLEY, A. N., WHITE, J. M., & MCLEAN, J. Spectroscopic characterisation of n-octanohydroxamic acid and potassium hydrogen n-octanohydroxamate. **Inorganica Chimica Acta**, 363(5), 935–943, 2010.
- JAIN, S., TRAN, T.-H., & AMIJI, M. Macrophage repolarization with targeted alginate nanoparticles containing IL-10 plasmid DNA for the treatment of experimental arthritis. **Biomaterials**, 61, 162–177, 2015.

- JONES, M. N. The Interaction of Sodium Dodecyl Sulfate with Polyethylene Oxide. **Journal of Colloid and Interface Science**, 23, 36-42, 1967.
- KASTRITIS, P. L. & BONVIN, A. M. J. J. On the binding affinity of macromolecular interactions: daring to ask why proteins interact. **Journal of The Royal Society Interface**, 10(79), 1-27, 2013.
- KATUWAVILA, N. P., PERERA, A. D. L. C., DAHANAYAKE, D., KARUNARATNE, V., AMARATUNGA, G. A. J., & KARUNARATNE, D. N. Alginate nanoparticles protect ferrous from oxidation: Potential iron delivery system. **International Journal of Pharmaceutics**, 513(1-2), 404–409, 2016.
- KLEVENS, H. B. Structure and aggregation in dilute solution of surface active agents. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 30(2), 74–80, 1953.
- KRACHE, R., BENAVENTE, R., LÓPEZ-MAJADA, J. M., PEREÑA, J. M., CERRADA, M. L., & PÉREZ, E. Competition between α , β , and γ Polymorphs in a β -Nucleated Metallocenic Isotactic Polypropylene. **Macromolecules**, 40(19), 6871–6878, 2007.
- LAMBERT, J.; GUTHMANN, C.; SAINT-JEAN, M. Relationship Between Charge Distribution and its Image by Electrostatic Force Microscopy. **Journal of Applied Physics**, 93, 5369, 2003.
- LANGMUIR, I. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. **Journal of American Chemical Society**, 40 (9), 1361–1403, 1918.
- LEAL, B. C., SCHOLTEN, J. D., ALVES, M. C. M., MORAIS, J., DE PEDRO, I., FERNANDEZ BARQUIN, L., & DUPONT, J. Interacting Superparamagnetic Iron(II) Oxide Nanoparticles: Synthesis and Characterization in Ionic Liquids. **Inorganic Chemistry**, 55(2), 865–870, 2016.
- LEE, K. Y.; MOONEY, D. J. Alginate: Properties and Biomedical Applications. **Progress in Polymer Science**, 37(1): 106–126, 2012.
- LEI, C. H.; DAS, A.; ELLIOTT, M.; MACDONALD, J. E. Quantitative Electrostatic Force Microscopy-Phase Measurements. **Nanotechnology** 15, 627–634, 2004.
- LI, Y.; XU, R.; COUDERC, S.; BLOOR, D. M.; WARR, J.; PENFOLD, J.; HOLZWARTH, J. F.; WYN-JONES, E. Structure of the Complexes Formed between

Sodium Dodecyl Sulfate and a Charged and Uncharged Ethoxylated Polyethyleneimine: Small-Angle Neutron Scattering, Electromotive Force, and Isothermal Titration Calorimetry Measurements. **Langmuir**, 17, 5657-5665, 2001.

LIEBNER, F., PATEL, I., EBNER, G., BECKER, E., HORIX, M., POTTHAST, A., & ROSENAU, T. Thermal aging of 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids and its effect on dissolved cellulose. **Holzforschung**, 64(2), 2010.

LIU, D.-Z., WU, W.-C., LIANG, H.-J., & HOU, W.-C. Antioxidant and semicarbazide-sensitive amine oxidase inhibitory activities of alginic acid hydroxamates. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, 87(1), 138–146, 2007b.

LIU, J.; TAKISAWA, N.; SHIRAHAMA, K.; ABE, H.; SAKAMOTO, K. Effect of Polymer Size on the Polyelectrolyte-Surfactant Interaction. **The Journal of Physical Chemistry B**, 101, 7520-7523, 1997.

LIU, J., SUN, D., WEI, X., WANG, S., YU, L., & ZHENG, L. Interaction Between 1-Dodecyl-3-Methylimidazolium Bromide and Sodium Carboxymethylcellulose in Aqueous Solution: Effect of Polymer Concentration. **Journal of Dispersion Science and Technology**, 33(1), 5–14, 2012b.

LIU, J.; ZHANG, Q.; HUO, Y.; ZHAO, M.; SUN, D.; WEI, X.; LIU, S.; ZHENG, L. Interactions of two homologues of cationic surface active ionic liquids with sodium carboxymethylcellulose in aqueous solution. **Colloid and Polymer Science**, 290, 1721-1730, 2012.

LIU, J., ZHAO, M., ZHANG, Q., SUN, D., WEI, X., & ZHENG, L. Interaction between two homologues of cationic surface active ionic liquids and the PEO-PPO-PEO triblock copolymers in aqueous solutions. **Colloid and Polymer Science**, 289 (15-16), 1711–1718, 2011.

LIU, Y. H.; CHUANG, M.-T.; HOU, W.-C. Methanol -soluble, β -el iminat ion products from preparations of alginic acid hydroxamate exhibited DPPH scavenging and angiotensin converting enzyme inhibitory activities. **Botanical Studies**, 48: 141-146, 2007.

LIVI, S., BUGATTI, V., SOARES, B. G., & DUCHET-RUMEAU, J. Structuration of ionic liquids in a poly(butylene-adipate-co-terephthalate) matrix: its influence on the

water vapour permeability and mechanical properties. **Green Chemistry**, 16(8), 3758–3762, 2014b.

LIVI, S., DUCHET-RUMEAU, J., & GÉRARD, J.-F. Nanostructuring of ionic liquids in fluorinated matrix: Influence on the mechanical properties. **Polymer**, 52(7), 1523–1531, 2011b.

LIVI, S., DUCHET-RUMEAU, J., GÉRARD, J.-F., & PHAM, T. N. Polymers and Ionic Liquids: A Successful Wedding. **Macromolecular Chemistry and Physics**, 216(4), 359–368, 2015.

LIVI, S., GÉRARD, J.-F., & DUCHET-RUMEAU, J. Ionic liquids: structuration agents in a fluorinated matrix. **Chemical Communications**, 47(12), 3589, 2011.

LIVI, S., SILVA, A. A., THIMONT, Y., NGUYEN, T. K. L., SOARES, B. G., GÉRARD, J.-F., & DUCHET-RUMEAU, J. Nanostructured thermosets from ionic liquid building block–epoxy prepolymer mixtures. **RSC Advances**, 4(53), 28099–28106, 2014.

LOH, W., BRINATTI, C., & TAM, K. C. Use of isothermal titration calorimetry to study surfactant aggregation in colloidal systems. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects**, 1860(5), 999–1016, 2016.

LUZA, L., RAMBOR, C. P., GUAL, A., BERNARDI, F., DOMINGOS, J. B., GREHL, T.; ... DUPONT, J. Catalytically Active Membranelike Devices: Ionic Liquid Hybrid Organosilicas Decorated with Palladium Nanoparticles. **ACS Catalysis**, 6(10), 6478–6486, 2016.

MA, H., ZHOU, B., LI, H.-S., LI, Y.-Q., & OU, S.-Y. Green composite films composed of nanocrystalline cellulose and a cellulose matrix regenerated from functionalized ionic liquid solution. **Carbohydrate Polymers**, 84(1), 383–389, 2011.

MACHADO, A. H. E., LUNDBERG, D., RIBEIRO, A. J., VEIGA, F. J., LINDMAN, B., MIGUEL, M. G., & OLSSON, U. Preparation of Calcium Alginate Nanoparticles Using Water-in-Oil (W/O) Nanoemulsions. **Langmuir**, 28(9), 4131–4141, 2012.

MANIASSO, N. Ambientes Micelares em Química Analítica. **Química Nova**, 24, 1, 87-93, 2001.

- MARR, P. C., & MARR, A. C. Ionic liquid gel materials: applications in green and sustainable chemistry. **Green Chemistry**, 18(1), 105–128, 2016.
- MARTINS, M. A. P., FRIZZO, C. P., TIER, A. Z., MOREIRA, D. N., ZANATTA, N., & BONACORSO, H. G. Update 1 of: Ionic Liquids in Heterocyclic Synthesis. **Chemical Reviews**, 114(20), PR1–PR70, 2014.
- MÉSZÁROS, R.; THOMPSON, L.; VARGA, I.; GILÁNYI, T. Adsorption Properties of Polyethyleneimine on Silica Surfaces in the Presence of Sodium Dodecyl Sulfate. **Langmuir**, 19(23), 9977–9980, 2003.
- NGUYEN, H., PARK, J., KANG, S., & KIM, M. Surface Plasmon Resonance: A Versatile Technique for Biosensor Applications. **Sensors**, 15(5), 10481–10510, 2015.
- NIZRI, G., LAGERGE, S., KAMYSHNY, A., MAJOR, D. T., & MAGDASSI, S. Polymer–surfactant interactions: Binding mechanism of sodium dodecyl sulfate to poly(diallyldimethylammonium chloride). **Journal of Colloid and Interface Science**, 320(1), 74–81, 2008.
- PADRÓ, J. M., & RETA, M. Solvatochromic parameters of imidazolium-, hydroxyammonium-, pyridinium- and phosphonium-based room temperature ionic liquids. **Journal of Molecular Liquids**, 213, 107–114, 2016.
- PAL, A., & YADAV, S. Binding interaction between 1-octyl-3-methylimidazolium bromide and sodium polystyrene sulfonate in aqueous solution. **Fluid Phase Equilibria**, 412, 71–78, 2016.
- PAL, A., & YADAV, S. Effect of anionic polyelectrolyte sodium carboxymethylcellulose on the aggregation behavior of surface active ionic liquids in aqueous solution. **Journal of Molecular Liquids**, 241, 584–594, 2017.
- PAL, A., & YADAV, S. Influence of salt on interaction between imidazolium based ionic liquid [C₁₂mim][Br] and anionic polyelectrolyte poly(sodium-4-styrenesulfonate). **Journal of Molecular Liquids**, 229, 309–318, 2017b.
- PARK, K. I., & XANTHOS, M. A study on the degradation of polylactic acid in the presence of phosphonium ionic liquids. **Polymer Degradation and Stability**, 94(5), 834–844, 2009.

- PAWAR, S. N., & EDGAR, K. J. Alginate derivatization: A review of chemistry, properties and applications. **Biomaterials**, 33(11), 3279–3305, 2012.
- PENFOLD, J., THOMAS, R. K., & TAYLOR, D. J. F. Polyelectrolyte/surfactant mixtures at the air–solution interface. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, 11(6), 337–344, 2006.
- PINHEIRO, L. DA S., BORGES, E. L., & DONOSO, M. T. V. Uso de hidrocolóide e alginato de cálcio no tratamento de lesões cutâneas. **Revista Brasileira de Enfermagem**, 66(5), 760–770, 2013.
- POLLI, V. R. G.; SOARES, G. U.; IONESCU, L. G. Efeito da adição do brometo e cloreto de amônio na formação de micelas de brometo de cetyltrimetilamônio. **Ciência e Natura. Santa Maria**, 11, 77-82, 1989.
- QADIR, M. I., WEILHARD, A., FERNANDES, J. A., DE PEDRO, I., VIEIRA, B. J. C., WAERENBORGH, J. C., & DUPONT, J. Selective Carbon Dioxide Hydrogenation Driven by Ferromagnetic RuFe Nanoparticles in Ionic Liquids. **ACS Catalysis**, 8(2), 1621–1627, 2018.
- QI, S., ROSER, S., EDLER, K. J., PIGLIACELLI, C., ROGERSON, M., WEUTS, I., ... STOKBROEKX, S. Insights into the Role of Polymer-Surfactant Complexes in Drug Solubilisation/Stabilisation During Drug Release from Solid Dispersions. **Pharmaceutical Research**, 30(1), 290–302, 2012.
- RADLINSKA, E. Z.; GULIK-KRZYWICKI, T.; LAFUMA, F.; LANGEVIN, D.; URBACH, W.; WILLIAMS, C. E.; OBER, R. Polymer Confinement in Surfactant Bilayers of a Lyotropic Lamellar Phase. **Physical Review Letters**, 74, 4237–4240, 1995.
- RAUT, N.; UMEKAR, M.; DESHMUKH, P.; KOTAGALE, N. Zinc cross-linked hydroxamated alginates for pulsed drug release. **International Journal of Pharmaceutical Investigation**, 3(4), 194, 2013.
- RAVISHANKAR, T. N., VAZ, M. DE O., RAMAKRISHNAPPA, T., TEIXEIRA, S. R., & DUPONT, J. Ionic liquid assisted hydrothermal syntheses of Au doped TiO₂ NPs for efficient visible-light photocatalytic hydrogen production from water, electrochemical detection and photochemical detoxification of hexavalent chromium (Cr⁶⁺). **RSC Advances**, 7(68), 43233–43244, 2017.

- RAY, D.; DAS, S.; DE, R.; DAS, B. Sodium Carboxymethylcellulose-Induced Aggregation of 1-Decyl-3-Methylimidazolium Chloride in Aqueous Solutions. **Carbohydrate Polymers**, 125, 255–264, 2015.
- REMMINGHORST, U., & REHM, B. H. A. Bacterial alginates: from biosynthesis to applications. **Biotechnology Letters**, 28(21), 1701–1712, 2006.
- RODRIGUEZ-ESCONTRELA, I., PUERTO, M. C., MILLER, C. A., & SOTO, A. Ionic liquids for low-tension oil recovery processes: Phase behavior tests. **Journal of Colloid and Interface Science**, 504, 404–416, 2017.
- ROMANKEVICH, O. V., OSIPENKO, N. A., & KADOCHNIKOV, V. M. Surface Tension and the Gibbs Approach. **Fibre Chemistry**, 37(3), 227–229, 2005.
- SANKRI, A., ARHALIASS, A., DEZ, I., GAUMONT, A. C., GROHENS, Y., LOURDIN, D., ... LEROY, E. Thermoplastic starch plasticized by an ionic liquid. **Carbohydrate Polymers**, 82(2), 256–263, 2010.
- SARTORI, C., FINCH, D. S., RALPH, B., & GILDING, K. Determination of the cation content of alginate thin films by FTi.r. spectroscopy. **Polymer**, 38(1), 43–51, 1997.
- SCHASFOORT, R. B. M *et al.* **Handbook of Surface Plasmon Resonance**, 2^a ed., RSC, 554 p. 2017.
- SHAH, R. A.; CHAT, O. A.; MASWAL, M.; RATHER, G. M.; DAR, A. A. Rheological Response of Methylcellulose toward Alkanediyl-A, ω -Bis (dimethylcetylammmonium Bromide) Surfactants with Varying Spacer Length. **Carbohydrate Polymers**, 144, 159–167, 2016.
- SHARGEL, L.; ANDREW, B. C. **Applied biopharmaceutics and Pharmacokinetics**. 7^a Ed. New York: McGraw-Hill, 928 p. 2016.
- SHARIPOVA, A.; AIDAROVA, S.; CERNOCH, P.; MILLER, R. Effect of surfactant hydrophobicity on the interfacial properties of polyallylaminehydrochloride/sodium alkylsulphate at water/hexane interface. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 438, 141–147, 2013.
- SHARIPOVA, A. A., AIDAROVA, S. B., GRIGORIEV, D., MUTALIEVA, B., MADIBEKOVA, G., TLEUOVA, A., & MILLER, R. Polymer–surfactant complexes

for microencapsulation of vitamin E and its release. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, 137, 152–157, 2016.

SILVA, A. A., LIVI, S., NETTO, D. B., SOARES, B. G., DUCHET, J., & GÉRARD, J.-F. New epoxy systems based on ionic liquid. **Polymer**, 54(8), 2123–2129, 2013.

SKJAK-BRÆK, G., GRASDALEN, H., & LARSEN, B. Monomer sequence and acetylation pattern in some bacterial alginates. **Carbohydrate Research**, 154(1), 239–250, 1986.

SOARES, B. G.; LIVI, S.; DUCHET-RUMEAU, J.; GÉRARD, J.-F. Synthesis and Characterization of Epoxy/MCDEA Networks Modified with Imidazolium-Based Ionic Liquids. **Macromolecular Materials and Engineering**, 296, 826–834, 2011.

STASSEN, H. K.; LUDWIG, R.; WULF, A.; DUPONT, J. Imidazolium Salt Ion Pairs in Solution. **Chemistry - A European Journal**, 21(23), 8324–8335, 2015.

TAM, K. C., & WYN-JONES, E. Insights on polymer surfactant complex structures during the binding of surfactants to polymers as measured by equilibrium and structural techniques. **Chemical Society Reviews**, 35(8), 693, 2006.

TAUBNER, T., MAROUNEK, M., & SYNITSYA, A. Preparation and characterization of amidated derivatives of alginic acid. **International Journal of Biological Macromolecules**, 103, 202–207, 2017.

TAYLOR, D. J. F., THOMAS, R. K., LI, P. X., & PENFOLD, J. Adsorption of Oppositely Charged Polyelectrolyte/Surfactant Mixtures. Neutron Reflection from Alkyl Trimethylammonium Bromides and Sodium Poly(styrenesulfonate) at the Air/Water Interface: The Effect of Surfactant Chain Length. **Langmuir**, 19(9), 3712–3719, 2003.

TAYLOR, D. J. F., THOMAS, R. K., & PENFOLD, J. The Adsorption of Oppositely Charged Polyelectrolyte/Surfactant Mixtures: Neutron Reflection from Dodecyl Trimethylammonium Bromide and Sodium Poly(styrene sulfonate) at the Air/Water Interface. **Langmuir**, 18(12), 4748–4757, 2002.

TAYLOR, D. J. F., THOMAS, R. K., & PENFOLD, J. Polymer/surfactant interactions at the air/water interface. **Advances in Colloid and Interface Science**, 132(2), 69–110, 2007.

- TEH, H. F., PEH, W. Y. X., SU, X., & THOMSEN, J. S. Characterization of Protein–DNA Interactions Using Surface Plasmon Resonance Spectroscopy with Various Assay Schemes. **Biochemistry**, 46(8), 2127–2135, 2007.
- TRABELSI, S., RASPAUD, E., & LANGEVIN, D. Aggregate Formation in Aqueous Solutions of Carboxymethylcellulose and Cationic Surfactants. **Langmuir**, 23(20), 10053–10062, 2007.
- VAN DOORSLAER, C., WAHLEN, J., MERTENS, P., BINNEMANS, K., & DE VOS, D. Immobilization of molecular catalysts in supported ionic liquid phases. **Dalton Transactions**, 39(36), 8377, 2010.
- VARGA, I., & CAMPBELL, R. A. General Physical Description of the Behavior of Oppositely Charged Polyelectrolyte/Surfactant Mixtures at the Air/Water Interface. **Langmuir**, 33(23), 5915–5924, 2017.
- VENKATESAN, J., BHATNAGAR, I., MANIVASAGAN, P., KANG, K.-H., & KIM, S.-K. Alginate composites for bone tissue engineering: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, 72, 269–281, 2015.
- VILLETTI, M.A. Tese: **Propriedades estáticas e dinâmicas dos polímeros naturais xantana, hialuronato de sódio e metilcelulose por espalhamento de luz e raio-x a baixos ângulos**. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2001.
- VILLETTI, M. A.; BICA, C. I.; GARCIA, I. T.S.; PEREIRA, F. V.; ZIEMBOWICZ, F.I.; KLOSTER, C. L.; GIACOMELLI, C. Physicochemical Properties of Methylcellulose and Dodecyltrimethylammonium Bromide in Aqueous Medium. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 115, p. 5868-5876, 2011.
- VILLETTI, M.A.; BORSALI, R.; CRESPO, J. S.; SOLDI, V.; FUKADA, K. Static and Dynamic Light Scattering of Polyelectrolyte/Surfactant Solutions: the Na Hyaluronate/(C₁₀TAB). **Macromolecular Chemistry and Physics**, 205, 907–917, 2004.
- VILLETTI, M. A., CRESPO, J. S., SOLDI, M. S., PIRES, A. T. N., BORSALI, R., & SOLDI, V. Thermal Degradation of Natural Polymers. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 67(2), 295–303, 2002.

WANG, C., & TAM, K. C. Interaction between Polyelectrolyte and Oppositely Charged Surfactant: Effect of Charge Density. **The Journal of Physical Chemistry B**, 108(26), 8976–8982, 2004.

WANG, H.; GURAU, G.; ROGERS, R. D. Ionic liquid processing of cellulose. **Chemical Society Reviews**, 41, 1519-1537, 2012.

WARKE, I. J., PATIL, K. J., & TERDALE, S. S. Thermophysical properties of aqueous solutions of tetraalkylphosphonium based ionic liquids at different temperatures and atmospheric pressure. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, 93, 101–114, 2016.

WILKES, J. S.; LEVISKY, J. A.; WILSON, R. A.; HUSSEY, C. L. Dialkylimidazolium Chloroaluminate Melts: a New Class of Room-temperature Ionic Liquids for Electrochemistry, Spectroscopy and Synthesis. **Inorganic Chemistry**, 21, 1263, 1982.

XIONG, K., ZHANG, J., SHI, H., LIU, J., WU, H., LI, H., & YE, J. Preparation and in vitro cell-biological performance of sodium alginate/nano-zinc silicate co-modified calcium silicate bioceramics. **RSC Advances**, 5(11), 8329–8339, 2015.

ZABIEGAJ, D., SANTINI, E., GUZMÁN, E., FERRARI, M., LIGGIERI, L., & RAVERA, F. Carbon Soot–Ionic Surfactant Mixed Layers at Water/Air Interfaces. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, 15(5), 3618–3625, 2015.

ZANATTA, M., DOS SANTOS, F. P., BIEHL, C., MARIN, G., EBELING, G., NETZ, P. A., & DUPONT, J. Organocatalytic Imidazolium Ionic Liquids H/D Exchange Catalysts. **The Journal of Organic Chemistry**, 82(5), 2622–2629, 2017.

ZANATTA, M., DUPONT, J., WENTZ, G. N., & DOS SANTOS, F. P. Intermolecular hydrogen bonds in water@IL supramolecular complexes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 20(17), 11608–11614, 2018.

ZANATTA, M.; GIRARD, A.-L.; MARIN, G.; EBELING, G.; DOS SANTOS, F. P.; VALSECCHI, C.; ... DUPONT, J. Confined water in imidazolium based ionic liquids: a supramolecular guest@host complex case. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 18(27), 18297–18304, 2016.

ZHANG, H., YANG, L., ZHOU, B., WANG, X., LIU, G., LIU, W., & WANG, P. Investigation of biological cell–protein interactions using SPR sensor through laser scanning confocal imaging–surface plasmon resonance system. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 121, 381–386, 2014.

ZIEMBOWICZ, F. I., BENDER, C. R., FRIZZO, C. P., MARTINS, M. A. P., DE SOUZA, T. D., KLOSTER, C. L., ... VILLETTI, M. A. Thermodynamic Insights into the Binding of Mono- and Dicationic Imidazolium Surfactant Ionic Liquids with Methylcellulose in the Diluted Regime. **The Journal of Physical Chemistry B**, 121(35), 8385–8398, 2017.

ZIEMBOWICZ, F. I. Tese: **Interação entre líquidos iônicos mono e dicatiônicos derivados do imidazolíneo e metilcelulose em solução aquosa e estado gel**. 185 f. Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2016.

APÊNDICE A – ESPECTROS DE RMN DE ^1H E ^{13}C DOS LIs.

Figura A1. Espectro de RMN de ^1H do LI $\text{C}_{10}\text{MIMBr}$.

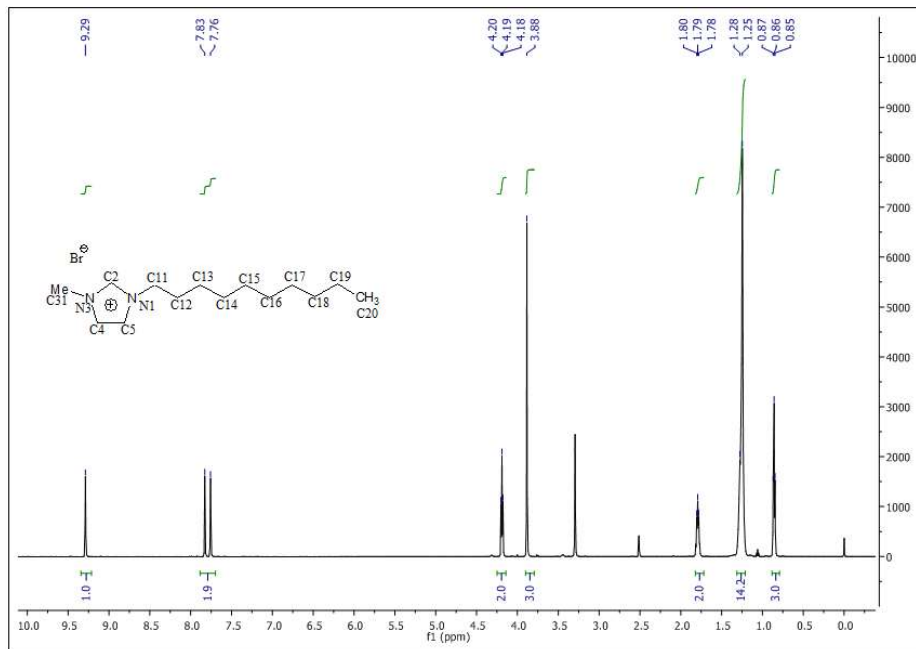


Figura A2. Espectro de RMN de ^{13}C do LI $\text{C}_{10}\text{MIMBr}$.

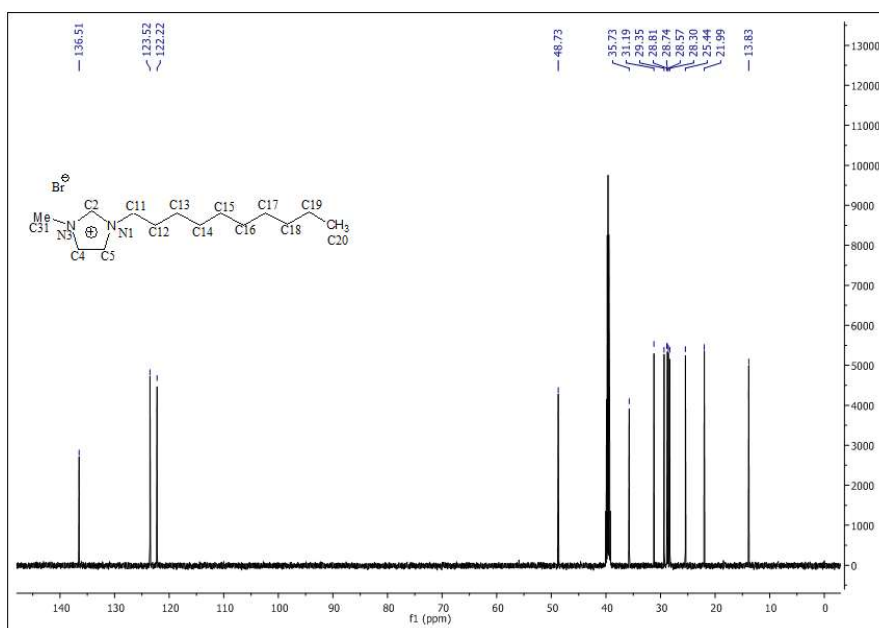


Figura A3. Espectro de RMN de ^1H do LI $\text{C}_{12}\text{MIMBr}$.

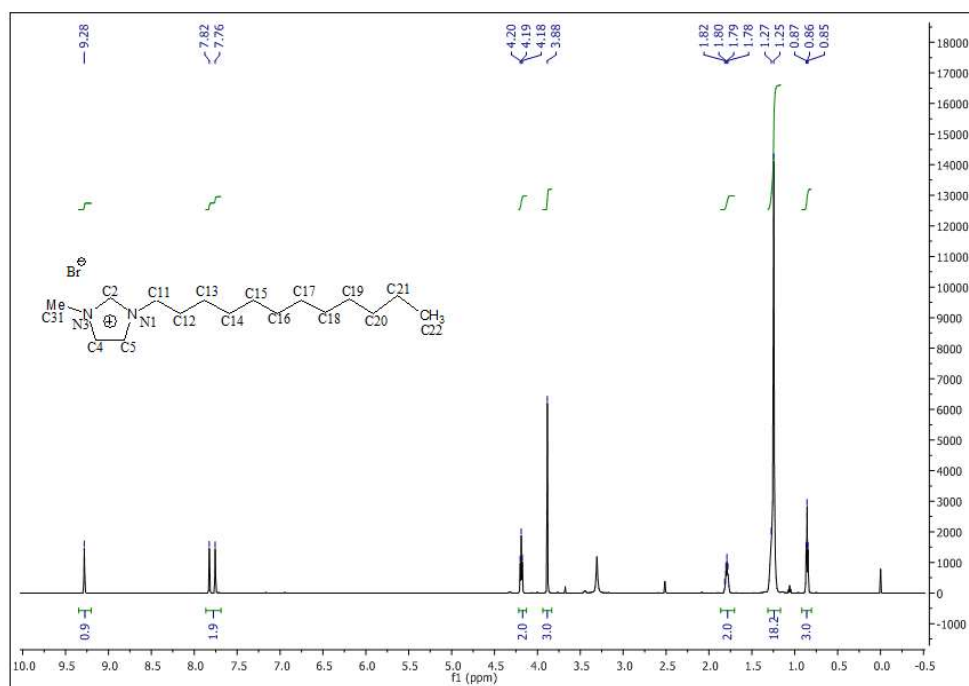


Figura A4. Espectro de RMN de ^{13}C do LI $\text{C}_{12}\text{MIMBr}$.

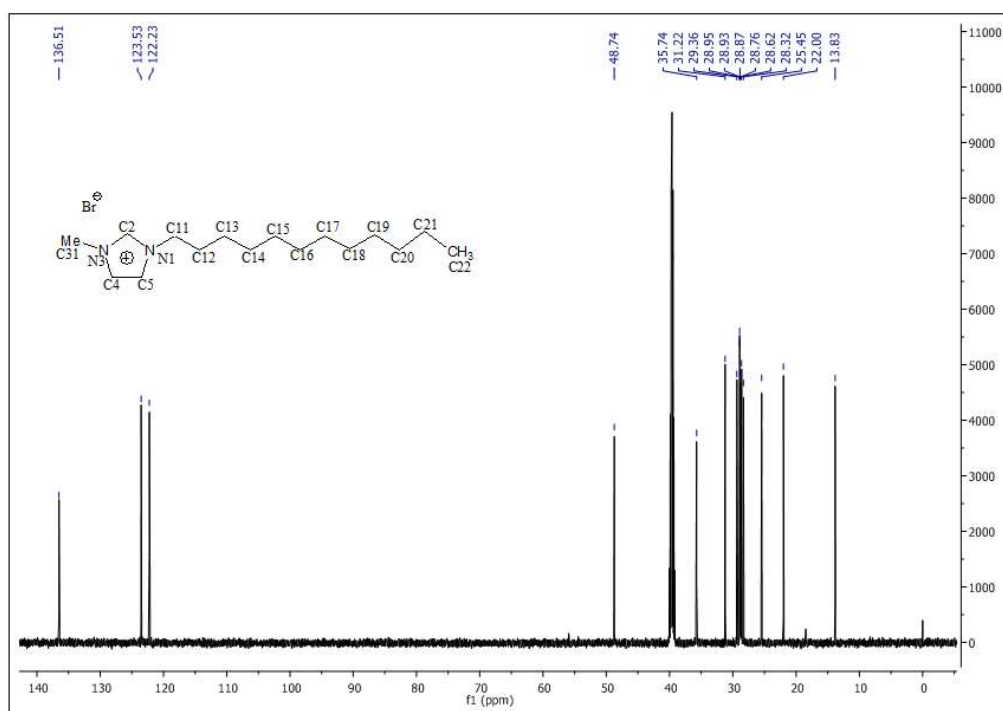


Figura A5. Espectro de RMN de ^1H do LI $\text{C}_{14}\text{MIMBr}$.

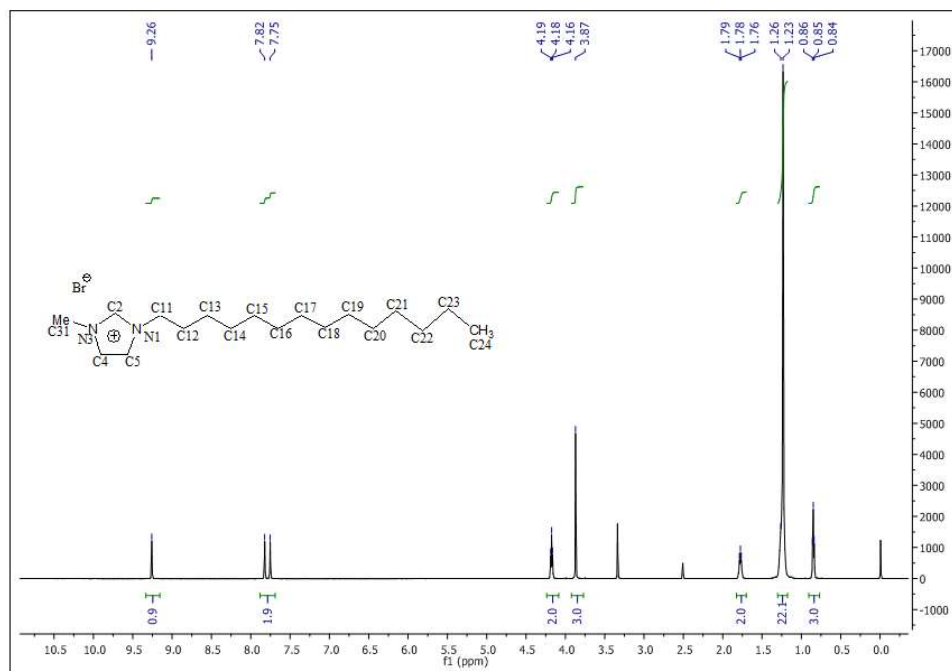


Figura A6. Espectro de RMN de ^{13}C do LI $\text{C}_{14}\text{MIMBr}$.

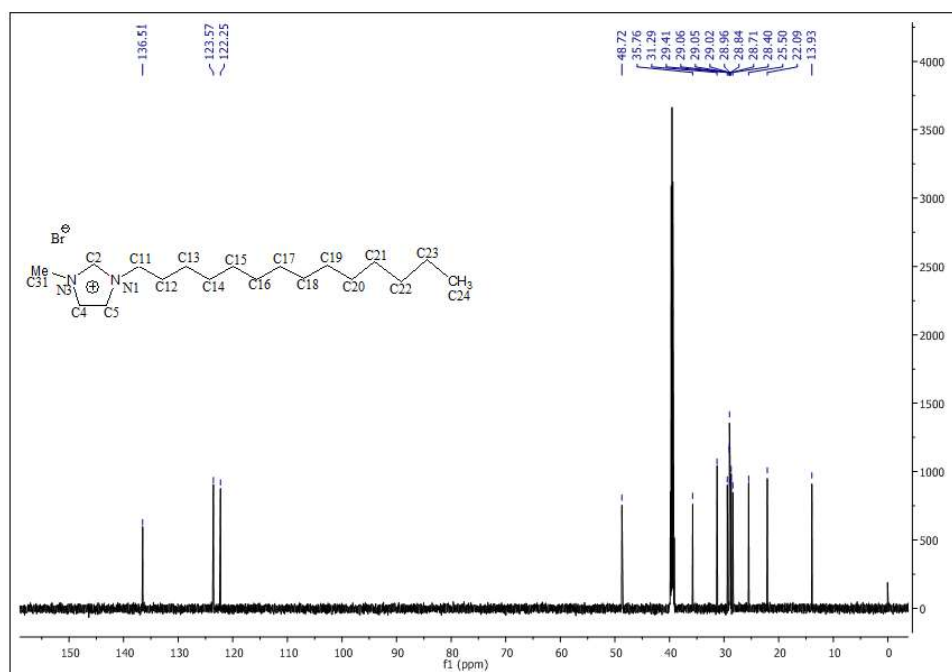


Figura A7. Espectro de RMN de ^1H do LI $\text{C}_{16}\text{MIMBr}$.

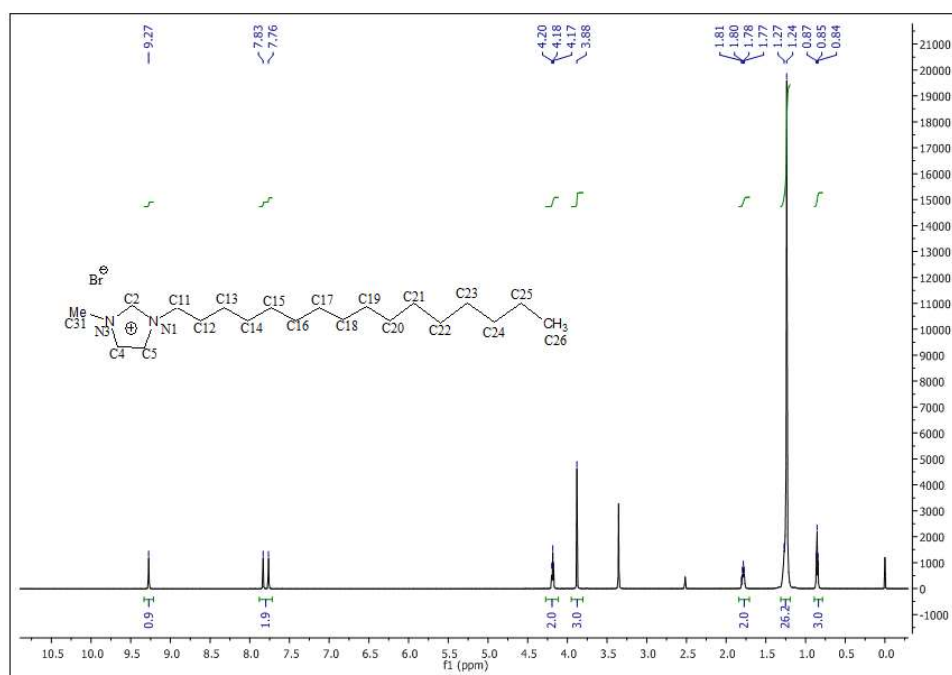
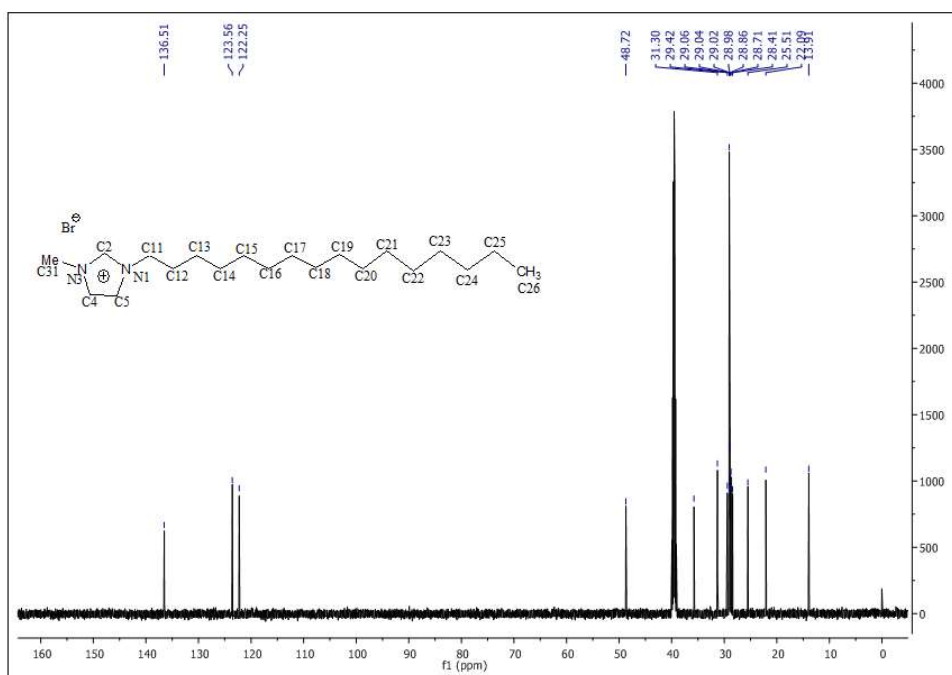


Figura A8. Espectro de RMN de ^{13}C do LI $\text{C}_{16}\text{MIMBr}$.



APÊNDICE B – CURVAS DE AJUSTE DOS MODELOS DE SPR.

Figura B1. Ajuste gráfico das funções utilizadas para obtenção das constantes de equilíbrio no sistema ALG/C₁₆MIMBr com os modelos: (a) *Affinity*, (b) *AffinityOneToTwo*, (c) *AffinityAggregation*, (d) *EC₅₀LoHi*, (e) *AffinityOffset* e (f) *Linear*.

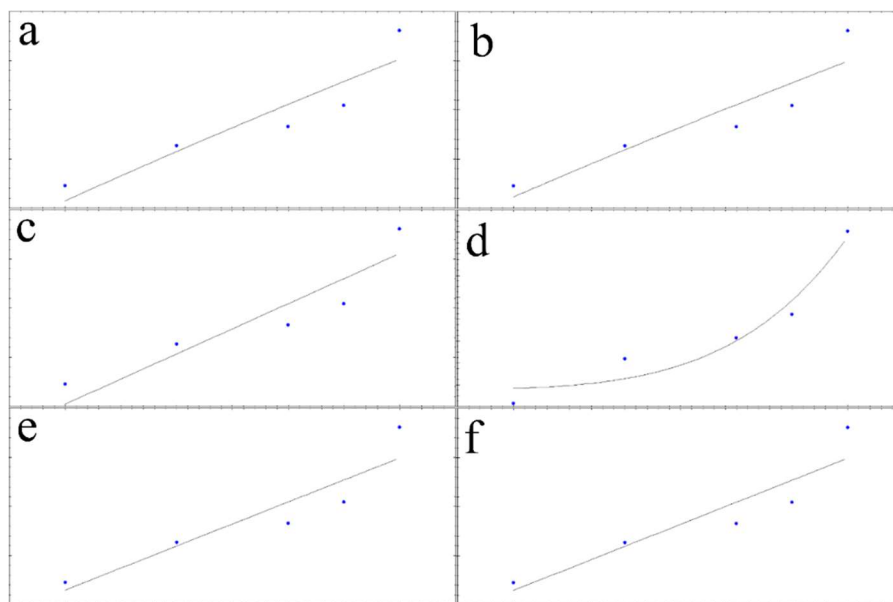


Figura B2. Ajuste gráfico das funções utilizadas para obtenção das constantes de equilíbrio no sistema ALG/C₁₄MIMBr com os modelos: (a) *Affinity*, (b) *AffinityOneToTwo*, (c) *AffinityAggregation*, (d) *EC₅₀LoHi*, (e) *AffinityOffset* e (f) *Linear*.

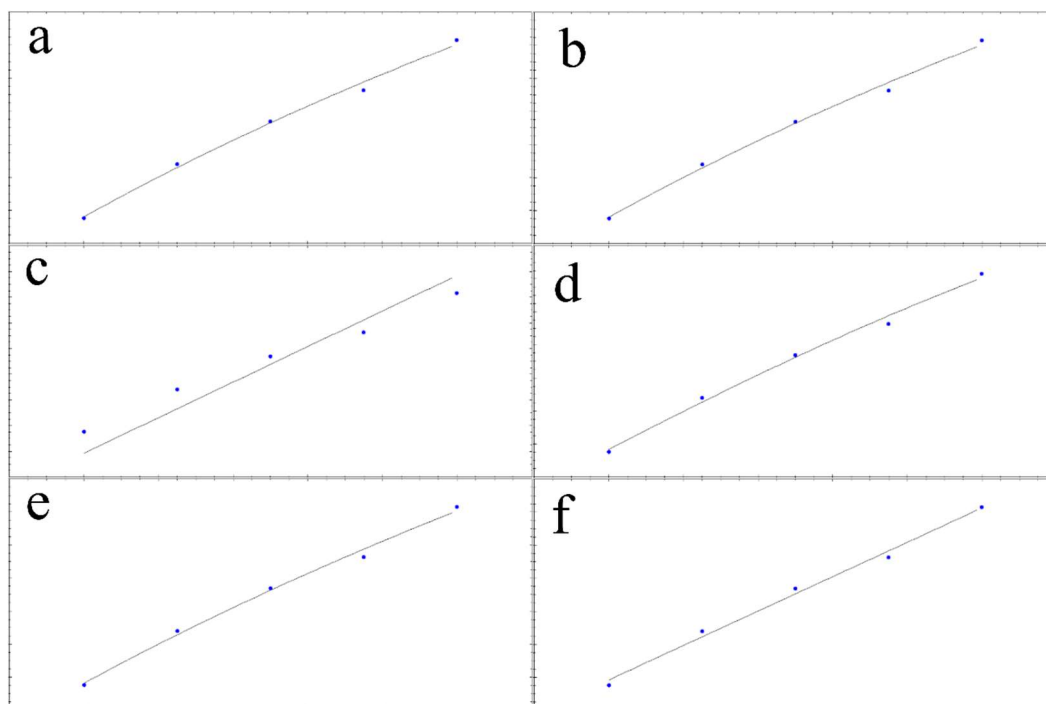


Figura B3. Ajuste gráfico das funções utilizadas para obtenção das constantes de equilíbrio no sistema ALG/C₁₂MIMBr com os modelos: (a) *Affinity*, (b) *AffinityOneToTwo*, (c) *AffinityAggregation*, (d) *EC₅₀LoHi*, (e) *AffinityOffset* e (f) *Linear*.

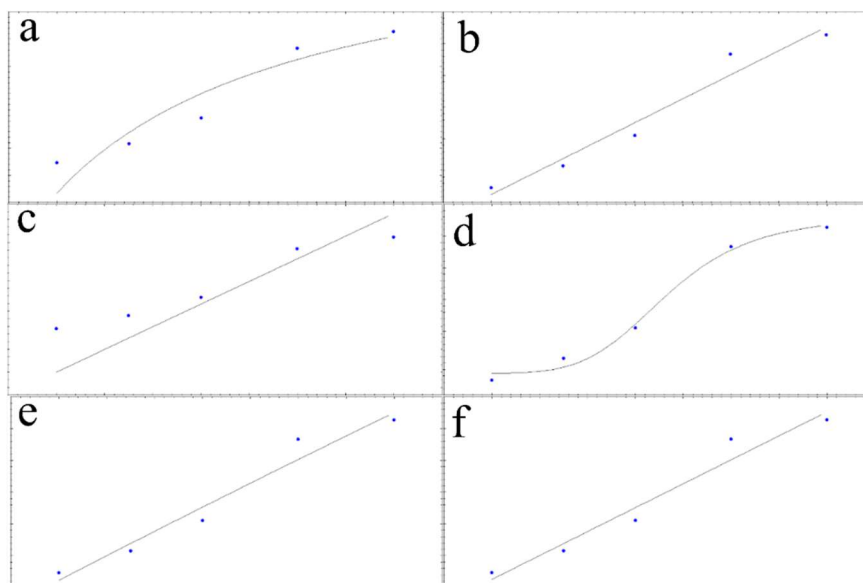


Figura B4. Ajuste gráfico das funções utilizadas para obtenção das constantes de equilíbrio no sistema ALG/C₁₀MIMBr com os modelos: (a) *Affinity*, (b) *AffinityOneToTwo*, (c) *AffinityAggregation*, (d) *EC₅₀LoHi*, (e) *AffinityOffset* e (f) *Linear*.

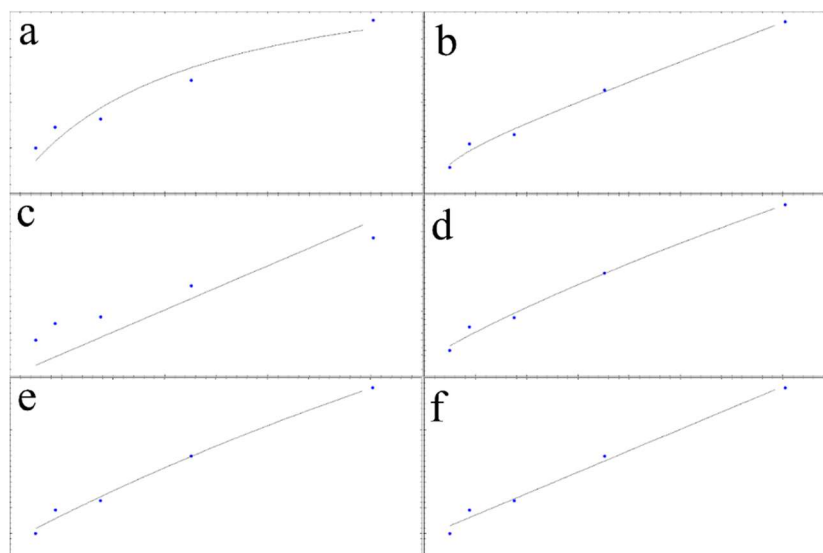


Figura B5. Ajuste gráfico das funções utilizadas para obtenção das constantes de equilíbrio no sistema AHX/C₁₆MIMBr com os modelos: (a) *Affinity*, (b) *AffinityOneToTwo*, (c) *AffinityAggregation*, (d) *EC₅₀LoHi*, (e) *AffinityOffset* e (f) *Linear*.

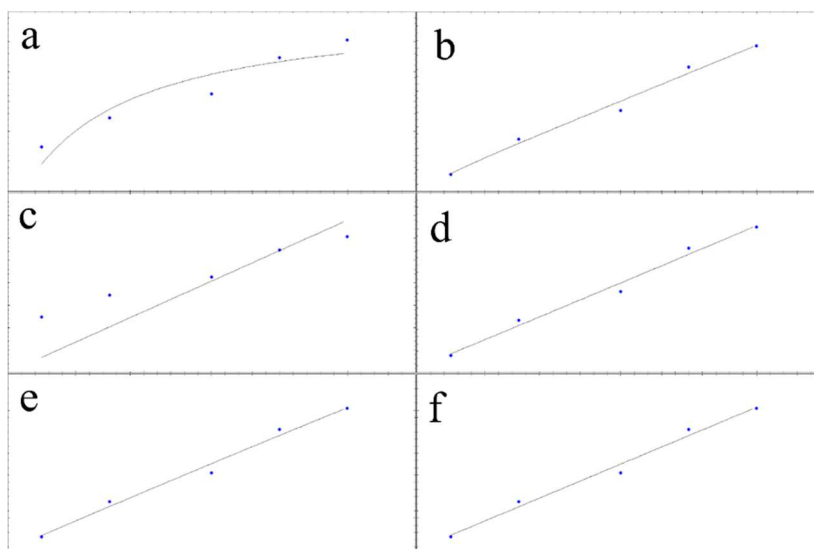


Figura B6. Ajuste gráfico das funções utilizadas para obtenção das constantes de equilíbrio no sistema AHX/C₁₄MIMBr com os modelos: (a) *Affinity*, (b) *AffinityOneToTwo*, (c) *AffinityAggregation*, (d) *EC₅₀LoHi*, (e) *AffinityOffset* e (f) *Linear*.

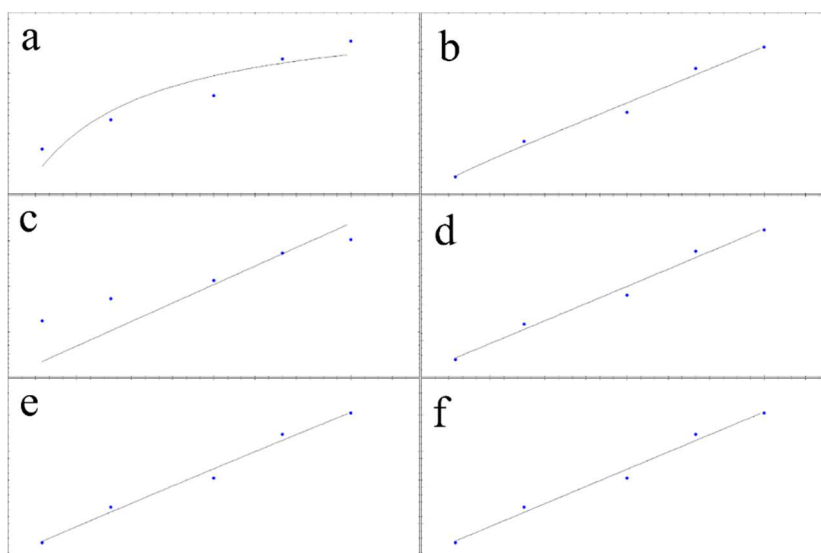


Figura B7. Ajuste gráfico das funções utilizadas para obtenção das constantes de equilíbrio no sistema AHX/C₁₂MIMBr com os modelos: (a) *Affinity*, (b) *AffinityOneToTwo*, (c) *AffinityAggregation*, (d) *EC₅₀LoHi*, (e) *AffinityOffset* e (f) *Linear*.

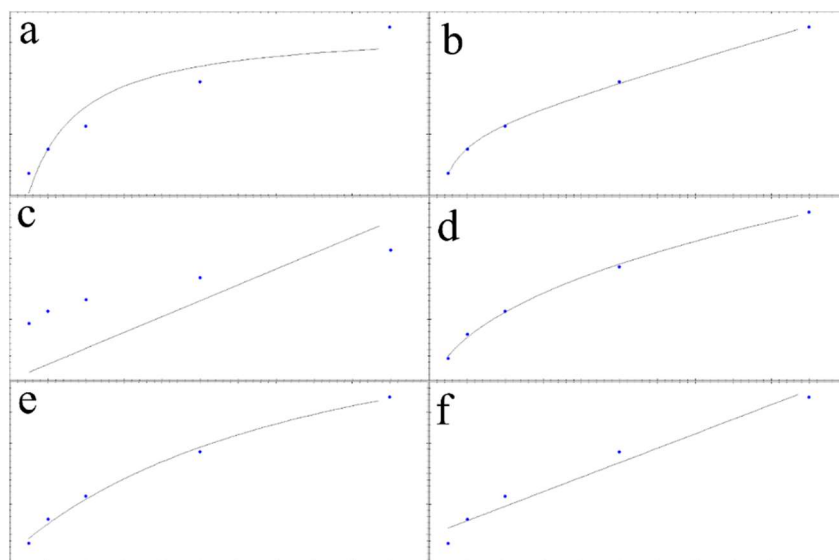


Figura B8. Ajuste gráfico das funções utilizadas para obtenção das constantes de equilíbrio no sistema AHX/C₁₀MIMBr com os modelos: (a) *Affinity*, (b) *AffinityOneToTwo*, (c) *AffinityAggregation*, (d) *EC₅₀LoHi*, (e) *AffinityOffset* e (f) *Linear*.

