



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA - UFSC
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS - CFM
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**AUTO-ASSOCIAÇÃO DO DODECILSULFATO DE SÓDIO (SDS)
COM O POLÍMERO HIDROFOBICAMENTE MODIFICADO
ETIL(HIDROXIETIL)CELULOSE (EHEC)**

ALEXANDRE GONÇALVES DAL-BÓ

ORIENTADOR

Prof. Dr. DINO ZANETTE

Florianópolis,
Julho 2004

ALEXANDRE GONÇALVES DAL-BÓ

**AUTO-ASSOCIAÇÃO DO DODECILSULFATO DE SÓDIO (SDS)
COM O POLÍMERO HIDROFOBICAMENTE MODIFICADO
ETIL(HIDROXIETIL)CELULOSE (EHEC)**

Trabalho de Conclusão de Curso de Química Bacharelado, executado durante o semestre de 2004.1. Disciplina QMC 5510 – Estágio Supervisionado, requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Química.

Coordenadora de Estágio: Prof. Dr. Iolanda da Cruz Vieira

Orientador do Estágio: Prof. Dr. Dino Zanette

Florianópolis / SC

Semestre 2004.1

AGRADECIMENTOS

Ao orientador professor Dr. Dino Zanette, por toda dedicação, conhecimentos transmitidos e pela amizade adquirida ao longo do tempo.

Aos colegas e amigos dos laboratórios 205 e 305, principalmente ao Ângelo.

Aos colegas de curso Zé Luiz Westrup e Rogério Laus.

A minha família, por toda a confiança que foi em mim depositada.

A Emanuela, por todo o nosso amor.

ÍNDICE GERAL

Índice de Figuras.....	VI
Índice de Tabelas.....	VIII
Abreviaturas.....	IX
Resumo.....	X
Capítulo I	
Introdução.....	01
1. Surfactantes.....	01
1.1. Micelas.....	03
1.2. Polímero.....	06
1.3. Celulose.....	06
1.4. Polímero não iônico Etil(hidroxietil)celulose (EHEC).....	08
1.5. Interação Polímero-Surfactante.....	09
1.6. Definições das Técnicas	13
1.6.1. Condutividade Elétrica e Concentração	
Micelar Crítica (<i>cmc</i>).....	13
1.6.2. Condutividade Elétrica de Complexos	
Polímero-Surfactante.....	14
1.6.3. Tensão superficial.....	15
Relevância e Objetivos.....	18
Capítulo II	
Parte Experimental.....	20
2.1. Materiais e Reagentes.....	20
2.2. Equipamentos e Métodos Utilizados.....	20
2.2.1 Método Tensiométrico.....	20
2.2.2 Método Condutivimétrico.....	21
2.2.3 Método Espectrofotométrico.....	21

Capítulo III

Resultados e Discussão.....	22
3.1. Tensão superficial.....	22
3.2. Condutividade Elétrica.....	24
3.3 Transmitância.....	30
Conclusão	33
Referências Bibliográficas.....	34

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 01: Exemplo típico de estrutura organizada, formada por surfactantes em meio aquoso.....	03
Figura 02: Equilíbrio de formação de micelas em solução.....	04
Figura 03: Algumas técnicas utilizadas para determinação da cmc dos surfactantes.....	05
Figura 04: Representação do modelo de Stigter de estrutura micelar.....	06
Figura 05: Estrutura da celulose in natura, visualização das ligações de hidrogênio que mantêm as correntes adjacentes junto.....	07
Figura 06: Celulose sendo quimicamente modificada processo utilizado pela Akzo Nobel Surface Chemistry AB, Suécia.....	08
Figura 07: Estrutura da etil(hidroxietil)celulose, EHEC, massa molecular 480.000 g/mol.....	11
Figura 08: Viscosidade reduzida vs. [SDS] em presença de EHEC.....	11
Figura 09: Modelo de associação EHEC-SDS interpretada por viscosidade.....	12
Figura 10: Perfil de condutividade e elétrica <i>versus</i> [surfactante] indicando a <i>cmc</i> e a estrutura dos agregados.....	14
Figura 11: Condutividade específica <i>versus</i> [surfactante] em presença de polímero.....	15
Figura 12: Tensão superficial <i>versus</i> [surfactante] mostrando a definição da <i>cmc</i> de um surfactante puro.....	16
Figura 13: Perfil de tensão superficial do SDS puro, <i>cmc</i> , e em presença de polímero <i>cac</i> , <i>psp</i>	17

Figura 14: Tensão superficial para uma solução contendo 0,2% de EHEC vs [SDS].....	22
Figura 15: Tensão superficial para uma solução contendo 0,5% de EHEC vs [SDS], e na ausência de EHEC	23
Figura 16: Condutividade específica em água deionizada <i>versus</i> [SDS].....	25
Figura 17: Condutividade específica <i>versus</i> [SDS] na ausência e na presença de EHEC....	26
Figura 18: Condutividade específica <i>versus</i> [SDS] em presença de 0,2% de EHEC.....	27
Figura 19: Valores de <i>cac</i> e <i>psp</i> medidos por tensão superficial e por condutividade elétrica.....	29
Figura 20: Viscosidade reduzida vs [SDS] e Transmitância vs [SDS] na presença de 0,2% EHEC em ambos os perfis.....	30
Figura 21: Transmitância vs [SDS] na ausência de EHEC.....	32

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 01: Classificação e alguns exemplos de surfactantes.....	02
Tabela 02: Parâmetros obtidos por tensão superficial para o SDS em diferentes concentrações de EHEC.....	24
Tabela 03: Parâmetros obtidos por condutividade elétrica específica para o SDS em diferentes concentrações de EHEC.....	28

ABREVIATURAS

SDS Dodecilsulfato de Sódio

EHEC Etil(hidroxietyl)celulose

cmc Concentração Micelar Crítica

cac Ponto de Agregação Crítica

psp Concentração de saturação do Polímero

γ Tensão Superficial

S_1, S_2, S_3 Coeficientes Angulares

α Grau de Ionização

[] Concentração em mol.L⁻¹

m 10⁻³

κ Condutividade específica

λ Condutância equivalente

λ_{Na} Condutância equivalente do íon sódio

λ_{SD} Condutância equivalente do íon dodecilsulfato

RESUMO

Propriedades de misturas formadas em água da etil(hidroxietil)celulose (EHEC) e o dodecilsulfato de sódio (SDS), a 25°C, foram investigadas por técnicas de condutividade elétrica, tensão superficial e espectrofotométrica. A partir das técnicas, foram determinados parâmetros de associação das misturas de EHEC-SDS como concentração micelar crítica (*cmc*), concentração de agregação crítica (*cac*), ponto de saturação do polímero (*psp*) e outras características como os valores de condutividade equivalente a partir dos perfis de condutividade específica vs concentração de SDS. Foi estudado o efeito da concentração do polímero nos parâmetros *cac* e *psp* como uma técnica para identificar que o processo de ligação do SDS ao polímero é fortemente cooperativo. Todos os resultados foram expressos em termos dos gráficos de condutividade específica, tensão superficial e de transmitância versus a concentração do surfactante.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1. Surfactantes

Surfactantes são agentes tensoativos conhecidos popularmente como “sabão” e “detergente”. Eles são moléculas anfifílicas em cuja estrutura molecular existem duas regiões distintas, uma hidrofílica (polar) que tem afinidade com moléculas de água e uma outra parte hidrofóbica (apolar) que tem afinidade com moléculas de gordura.¹⁻³

Eles têm a capacidade e a tendência de adsorverem-se em interfaces como ar-água, óleo-água, em polímeros produzindo estruturas ordenadas e em sólidos conferindo melhoramento de propriedades de materiais para fins práticos e industriais. Assim, em muitas formulações de produtos comerciais estão presentes diferentes tipos de interfaces. Exemplos familiares são as tintas na base de água, detergentes e materiais de limpeza. Sob o ponto de vista coloidal, eles formam sistemas estruturalmente organizados e muitas vezes complexos porque podem conter em equilíbrio ambas as interfaces, sólido-líquida (quando tem partículas de pigmento dispersas) e líquido-líquida (látex).⁴

Assim, agregados formados por surfactantes tais como micelas, vesículas, monocamadas e complexos polímero-surfactante são amplamente estudados porque possuem interfaces anisotrópicas que separam uma região aquosa, portanto hidrofílica, de uma região hidrofóbica cujas características são tipicamente de um óleo. O relevante aspecto destas interfaces é de que elas podem controlar propriedades físicas e induzir mudanças de reatividade química e biológica. Estes sistemas têm sido usados com frequência para mimetizar reações química-biológicas uma vez que, essencialmente *in vivo*, as reações ocorrem em interfaces e eles constituem sistemas menos complexos do que membranas biológicas.^{5,6}

Os surfactantes são classificados conforme a natureza do grupo hidrofílico em:

- Catiônicos: Possuem a parte hidrofílica da molécula constituída por um átomo ou grupo carregado positivamente.
- Aniônicos: Apresentam na parte hidrofílica da molécula um átomo ou grupo carregado negativamente.
- Zwitteriônicos: A classe mais conhecida possui grupamentos com características ácidas ou básicas e passam a ter o comportamento aniônico ou catiônico dependendo do pH do meio.
- Não-iônicos: Caracterizam-se por ter uma estrutura polar que interage fortemente com a água, principalmente por pontes de hidrogênio.

A Tabela 01 lista alguns exemplos de surfactantes acima classificados.

Tabela 01. Classificação e alguns exemplos de surfactantes

Surfactante	Fórmula	Classificação
Brometo de dodeciltrimetilamônio(DoTAB)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$	Catiônico
Brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$	Catiônico
Dodecilsulfato de sódio (SDS)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4^- \text{Na}^+$	Aniônico
Dodecanoato de sódio(SDOD)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COO}^- \text{Na}^+$	Aniônico
Propionato de N-álquil-N,N-dimetil-β-álquilamônio	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n \text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$	Zwitteriônico

1.1 Micelas

As moléculas de surfactantes podem se associar formando uma variedade de possíveis micro-estruturas que dependem da estrutura molecular, da concentração e da composição do sistema.⁷ A Figura 01 mostra de uma forma simplificada, um exemplo típico de estrutura organizada, formada por surfactantes em meio aquoso.

Micelas são agregados tipicamente coloidais formados por moléculas de surfactantes em equilíbrio com seus monômeros (Figura 02). Em soluções diluídas, os surfactantes iônicos atuam como eletrólitos fortes, porém, com o aumento da concentração, observa-se bruscas mudanças de propriedades físicas da solução. Esta concentração é definida como *concentração micelar crítica (cmc)*. Assim, a *cmc* pode ser definida como a concentração máxima na qual o monômero é solúvel. A partir, da *cmc* os monômeros reorganizam-se espontaneamente de tal forma que adquirem uma conformação termodinâmica estável e solúvel (Figura 02).^{3,6,7} Este fenômeno deve-se à ação do efeito predominantemente hidrofóbico, isto é, a alta organização das moléculas de água que promovem espontaneamente a associação das caudas hidrofóbicas dos monômeros, resultando na formação de agregados.⁸

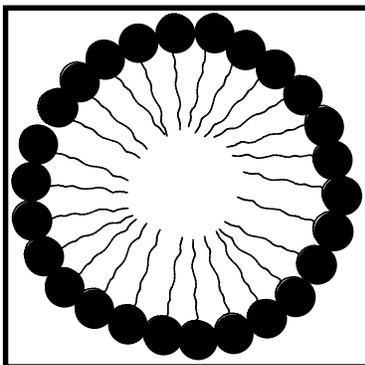


Figura 01: Exemplo típico da estrutura de uma micela aquosa.

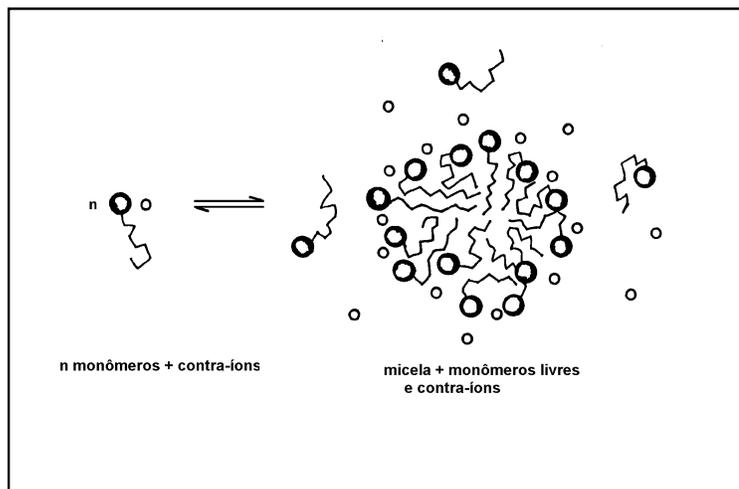


Figura 02: Equilíbrio de formação de micelas em solução.

As micelas iônicas são tipicamente esféricas quando em concentrações próximas da *cmc* e em baixas concentrações de sais, mas tendem em adquirir outras formas como de bastão, formas lamelares e discóides, quando em altas concentrações de surfactante. Transições de formas induzidas por sais são conhecidas por ocorrer para vários surfactantes catiônicos e aniônicos.⁶

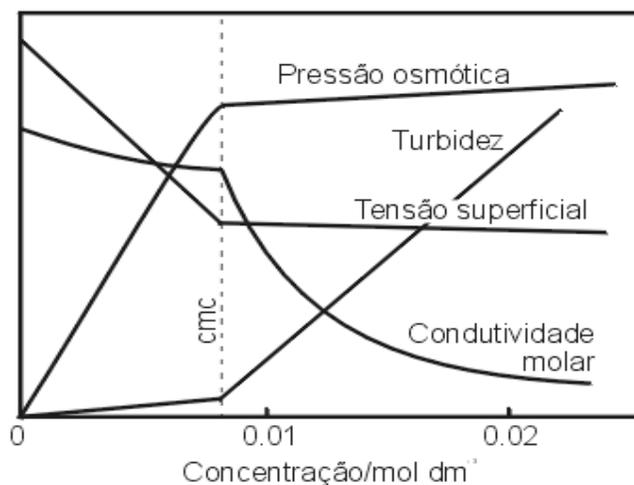
Os valores da *cmc* dependem da hidrofobicidade da cadeia hidrocarbônica, da carga do surfactante, da natureza da cabeça polar e do contra-íon e do tipo de concentração do eletrólito adicionado. Dependem ainda da temperatura, pressão e da concentração de aditivos iônicos e moleculares.^{9, 10} Cada surfactante tem, portanto, um valor de *cmc* em condições experimentais determinadas.

A formação de micelas pode ser detectada através de medidas da variação de propriedades físicas em função da concentração do surfactante. As propriedades mais utilizadas são tensão superficial, condutividade elétrica, espalhamento de luz, pH e solubilidade. A Figura 03 mostra um conjunto de propriedades físicas utilizadas na determinação da concentração micelar crítica (*cmc*).

É importante salientar que a mudança das propriedades física na *cmc* ocorre em uma faixa de concentração e é definida por um ponto do perfil conforme a ilustração da Figura 03.

O número de moléculas de surfactante agregadas para formar as micelas é chamado de número de agregação.

Para surfactantes iônicos, sem adição de sal, a *cmc* decresce por fator de dois por grupo metilênico, enquanto que os não-iônicos decrescem por fator de três. Em geral, os não-iônicos têm valores de *cmc* proporcionalmente menores do que os iônicos porque são menos solúveis em água.



*Figura 03: Algumas técnicas utilizadas para determinação da cmc dos surfactantes.*³

A estrutura micelar iônica em água é assim organizada:

- a) Um núcleo formado pela parte apolar normalmente constituída por cadeias alquílicas a partir de oito átomos de carbono;
- b) Uma região conhecida por camada de Stern, fortemente hidratada, constituída pela parte polar e os contra-íons;
- c) Uma dupla camada elétrica e difusa chamada de Gouy-Chapman que contém os contra-íons restantes e se estende até a fase aquosa.^{7,8}

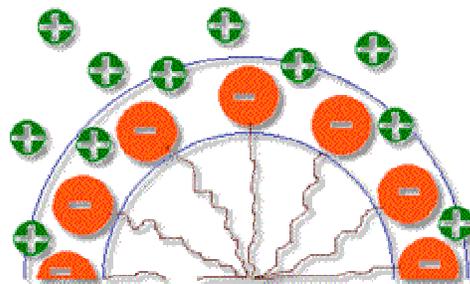


Figura 04: Representação do modelo de Stigter de estrutura micelar.

1.2 Polímeros

O termo polímero foi apresentado pela primeira vez em 1832 para designar compostos de pesos moleculares múltiplos ou de mesma massa molecular. São considerados polímeros as moléculas de massas moleculares elevada, em cujas estruturas se encontram repetidas unidades químicas (monômeros).¹¹ Os compostos de massa molecular elevado, sem repetição de unidades simples, monoméricas, são englobadas no termo amplo e geral de “Macromoléculas” que engloba também os polímeros.¹¹

1.3 Celulose

A celulose é o principal material estrutural das plantas, é o ingrediente principal do algodão, madeira, linho, palhas e folhas de milho. Apresenta uma estrutura molecular não ramificada formada por unidades de glicose ligadas interligadas nas posições 1,4 e β , fazendo da celulose uma molécula rígida e longa. Atualmente, a celulose é um dos polímeros mais utilizados pela indústria em diversos processos, como no da fabricação de papel, de explosivos, de acetato de celulose (tecidos) e na fabricação de filmes fotográficos.¹²

A razão prática e comercial do seu uso provém do fato de ser naturalmente abundante e de baixo custo. De outro lado, a celulose natural é insolúvel em água, devido às grandes regiões cristalinas formadas *via* ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxilas que estão em *cadeias poliméricas* diferentes, como pode ser observado na Figura 05 e, por isso, a

amplitude de seu uso fica limitada porque a maioria dos processos e materiais comerciais é formulado em meio aquoso.

A solução comercial, para adaptá-las as condições aquosas, é a modificação química, introduzindo substituintes hidroxietil e etil às correntes da celulose. Este processo é utilizado pela empresa Akzo Nobel Surface Chemistry AB, Suécia. Basicamente, o processo consiste em atacar a celulose *in natura* com NaOH para formação do alcóxido, com isso as correntes do polímero são forçadas a se expandir ocorrendo, assim, a diminuição das regiões cristalinas. Em consequência, da modificação química resulta numa celulose solúvel em água. O processo de modificação pode ser visualizado na (Fig. 06).

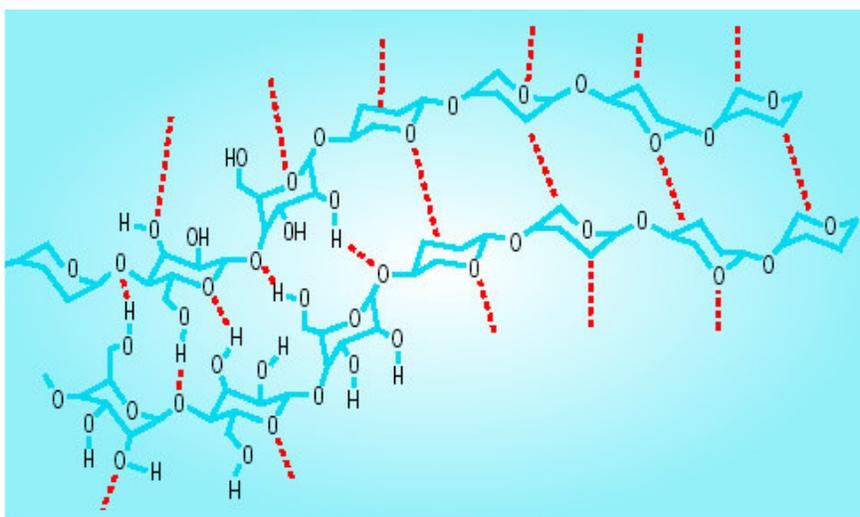


Figura 05: Estrutura da celulose in natura e visualização das ligações de hidrogênio que mantêm as cadeias adjacentes juntas.

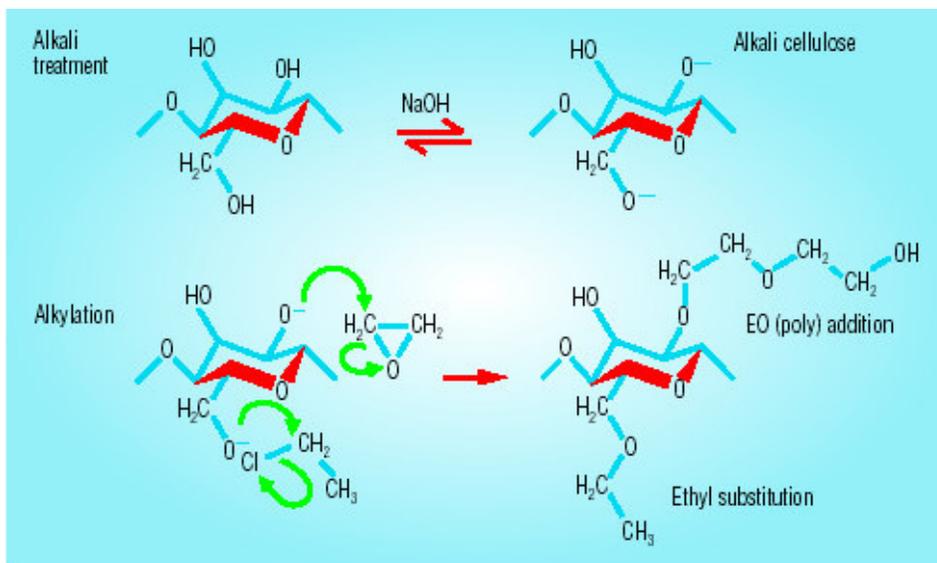


Figura 06: Etapas do processo de modificação química da celulose utilizada pela Akzo Nobel Surface Chemistry AB, Suécia.

1.4 Polímero não iônico etil(hidroxi)etilcelulose (EHEC)

Estudos de propriedades e preparação de polímeros hidrofobicamente modificados, são desenvolvidos e atraído a atenção de pesquisadores para melhorar a qualidade dos materiais. As mudanças químicas resultam em alterações significativas nas propriedades deles e características de soluções como solubilidade e como agente tensoativo além de conferir maior resistência química e a resistência a ataques enzimáticos. De outro lado, em decorrência à facilidade de se associar a surfactantes, nas últimas décadas seu uso tem sido ampliado em formulações, principalmente para promover efeitos sinérgicos sobre propriedades reológicas das soluções.^{11, 13, 14} A EHEC é um exemplo desses polímeros naturais utilizada na indústria em geral para o controle reológicos em formulações de cosméticos, em tintas a base de água.¹⁵ Na comunidade científica especializada em ciência de colóides, é um polímero muito difundido e estudado.^{13, 14} Entende-se que, tratando-se dos aspectos e propriedades em interação polímero-surfactante, todos pesquisadores buscam aquelas nas quais as misturas tenham comportamentos reológicos especiais para novas aplicações.

Amostras comerciais de EHEC mais estudadas são de origem de empresas da Suécia. A Akzo Nobel Surface Chemistry AB fornece vários tipos de celulose com diferentes peso moleculares.

1.5 Interação Polímero-Surfactante

Surfactantes aniônicos associam-se, fortemente, com polímeros e, geralmente, o fenômeno inicia em concentrações menores do que quando na ausência do polímero. A associação é vista como sendo um fenômeno induzido pelo polímero.^{16, 17, 18} Polímeros e surfactantes, em solução aquosa, associam-se para formar complexos termodinamicamente estáveis, com propriedades físico-químicas diferentes daquelas observadas em soluções micelares.¹⁸

É de compreensão geral que a formação de micro-superfícies de agregados que contêm anfifílicos é induzida primeiramente por efeitos hidrofóbicos dos componentes. A organização de componentes no sítio ativo de enzimas, ligação e organização local em superfícies de membranas biológicas, por exemplo, dependem das interações específicas entre íons, moléculas e estas superfícies. O conhecimento da composição e das propriedades micro-interfaciais tem trazido, já no passado, entendimento e explicação de como surfactantes ou outro anfifílico controlam a velocidade de reações químicas e a distribuição quantitativa de produtos.¹⁸

O estudo da formação de complexos entre polímeros e surfactantes encontra particular interesse na área da pesquisa acadêmica, uma vez que é um modelo mimético das associações e interações que acontecem *in vivo* entre proteínas e membranas celulares.

À parte do interesse no uso como modelo de sistemas biológicos, a indústria tem uma ampla aplicação de produtos comerciais onde polímeros e surfactantes estão misturados para conferir propriedades adequadas de inúmeras formulações. Assim, recentemente, as pesquisas têm focado os aspectos moleculares da interação para entender diagramas de fase e as propriedades reológicas.^{17,18} A mais ampla aplicação industrial é, sem dúvida, em emulsões de modo em geral, estendendo-se em importantes áreas como em alimentos, tintas, cosméticos, têxteis e em microemulsões como veículo para dissolver componentes com diferentes solubilidades e até para recuperação terciária de petróleo.¹⁸

Estes efeitos, resultados da combinação de polímero e surfactante, são sinérgicos, isto é, os dois componentes associados conferem aprimoramento de propriedades para uso comercial. Por exemplo, a mistura promove a diminuição da concentração micelar crítica quando comparada com o valor para o surfactante puro. Neste caso, é possível preparar formulações em concentrações menores resultando, por conseguinte, em redução da quantidade de surfactante mínima necessária para sua operacionalidade e com melhoramento prático de formulações. Como outro exemplo, em formulações com polímeros solúveis em água, corantes e/ou aditivos, no entanto insolúveis em água, podem ser usados quando em presença de surfactante porque o complexo formado por ambos tem propriedades semelhantes às micelas aquosas do surfactante, que são amplamente conhecidas que dissolvem substâncias insolúveis em água.

Em razão de vários fatores a interação entre surfactantes iônicos, e polímeros não-iônicos hidrossolúveis têm recebido especial atenção por causa das características reológicas e decorrentes aplicações em processos industriais. Questionamentos são feitos com relação à natureza da estabilidade da interação entre o surfactante e o polímero. A mais “popular” interpretação refere-se ao caráter hidrofóbico, tanto do surfactante como de seções da cadeia polimérica. Sabe-se, no entanto, que somente hidrofobicidade não abrange todos casos, embora a literatura tem, recentemente, exploradas diferentes modificações estruturais para deixar surfactantes e polímeros com caráter cada vez mais hidrofóbico e, assim, explorar as conseqüências.¹⁵

Entre um grande número investigado, entre aqueles polímeros não-iônicos derivados da celulose, sem dúvida, a celulose hidrofobicamente modificada, EHEC, é a mais relevante e estudada. A interação da EHEC com surfactantes aniônicos como o SDS, tem sido extensivamente estudada; é governada por intrincadas forças entre as cadeias e segmentos, agregação entre as cadeias e por forças eletrostáticas.^{15, 19}

O polímero alvo deste trabalho é uma celulose modificada, etil(hidroxietil)celulose, EHEC, (Fig. 07) muito utilizado para o controle de propriedades reológicas nas indústrias de tinta e cosmética e em formulações de fármacos.^{19, 20}

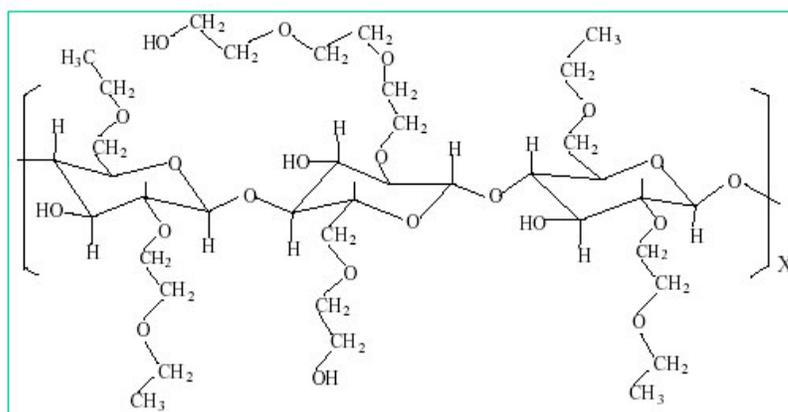


Figura 07: Estrutura da etil(hidroxiethyl)celulose, EHEC, massa molecular 480.000 g/mol, Bermocoll E 230 FQ da Akzo Nobel Surface Chemistry AB, Suécia.

A EHEC tem sido alvo de muitos estudos reológicos, principalmente, usando técnicas de viscosidade. A peculiaridade é a de apresentar efeito reológicos sinérgicos, quando complexado com surfactantes, ocorrendo em concentrações de surfactante relativamente baixas. Um exemplo é apresentado na Figura 08. Nota-se que entre 2-6 mM de SDS, a viscosidade aumentada drasticamente e, após, gradativamente diminui.²⁰

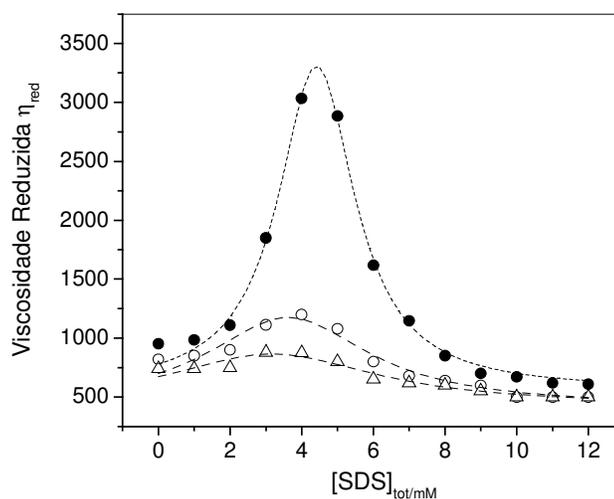


Figura 08: Viscosidade reduzida (mL/g) vs. [SDS] em presença de (●) 0,25%, (○) 0,20% e (Δ) 0,1% de EHEC.²⁰

O modelo estrutural dos complexos EHEC-SDS sugerido está fundamentado em medidas de viscosidade e outras propriedades viscoelásticas de soluções. Viscosidade e outras propriedades, já foram medidas em função das concentrações do polímero e do SDS em várias temperaturas.^{20, 21}

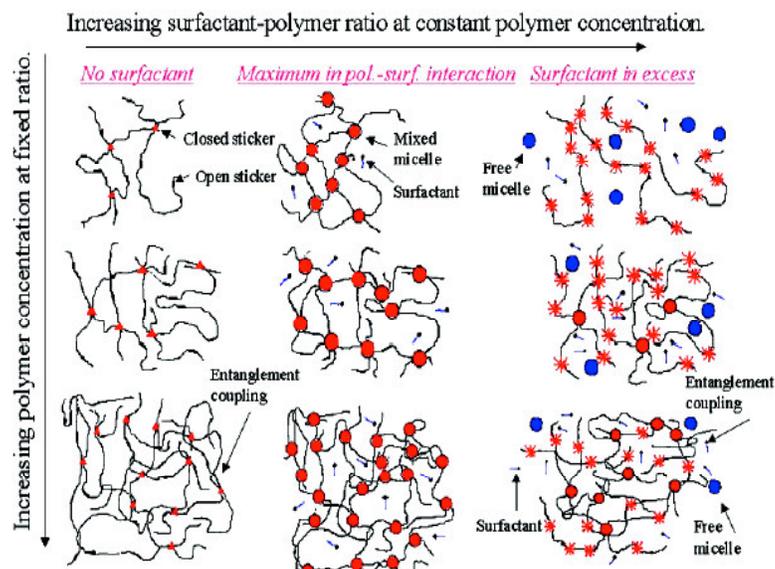


Figura 09: Modelo de associação EHEC-SDS interpretada por viscosidade.²¹

A interpretação estrutural da formação e modificação dos complexos EHEC-SDS induzidas pelos efeitos das concentrações de polímero e do surfactante assim são descritas:

(i) Na ausência de surfactante. Os domínios hidrofóbicos da cadeia polimérica (Figura 09) são responsáveis por formar grupos associados entre as cadeias formando microdomínios hidrofóbicos. Na prática, são responsáveis na contribuição das propriedades dinâmicas e reológicas das soluções. Estas associações podem acontecer intramolecularmente e neste caso o efeito sobre as propriedades da solução é o da diminuição da viscosidade. Quando a associação é entre moléculas forma em solução uma rede “mais rígida” que aumenta com o aumento da concentração de EHEC.²¹ Este último fato justifica o aumento da viscosidade em baixas concentrações de SDS (Figura 08).²⁰

(ii) Adição de SDS. Acima da cmc , a estrutura predominante é aquela desenhada no centro na Figura 09.²¹ A tendência é a dos agregados micelares no complexo estabelecerem-se nas regiões mais hidrofóbicas, portanto nos grupos associados, aumentar o número de ligações associadas por micelas com o aumento da concentração de EHEC.²¹ A viscosidade aumenta e chega num máximo relacionado com o máximo de estabilidade das ligações cruzadas.

(iii) Concentrações altas de SDS. A viscosidade diminui porque as ligações cruzadas começam a romperem-se, principalmente por efeito de repulsão eletrostática originada pela aumento dos agregados micelares na estrutura do complexo. Nesta etapa, aparecem micelas regulares de SDS e o complexo, saturado, estabiliza-se sem formação de ligações cruzadas.²¹

1.6 Definições das Técnicas

1.6.1 Condutividade Elétrica e Concentração Micelar Crítica (cmc)

A condutividade é a medida da mobilidade das espécies iônicas em solução. A condutividade de uma solução depende do número de íons presente. Para eletrólitos fortes, a concentração de íons na solução é diretamente proporcional à concentração de eletrólito adicionado à solução, enquanto que para eletrólitos fracos, a concentração de íons na solução depende de seu equilíbrio de dissociação: a condutividade depende do número de íons presente e, portanto, do grau de ionização, α , do eletrólito. A condutividade molar Λ_m (expressa em $S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$) medida na solução de um eletrólito fraco é, na verdade, a condutividade resultante da fração α da concentração total de eletrólito adicionado mais a contribuição do agregado micelar.

A Figura 10 mostra um gráfico típico da condutividade específica versus concentração molar de surfactante. Observa-se que a cmc é definida na concentração do surfactante corresponde à repentina mudança do perfil de condutividade elétrica. O aumento linear da condutividade abaixo da cmc , observado no perfil da Figura 10, é característico de eletrólitos fortes e a inclinação depende da condutividade molar das espécies em solução, isto é, do contra-íon e do radical orgânico. Após a micelização, cada monômero adicionado contribui para a formação de micelas. As micelas iônicas, necessariamente não são totalmente ionizadas, mas apenas uma fração α de íons fica livre na solução, comportamento esperado

para um eletrólito fraco. A brusca quebra do perfil na *cmc* é devido ao fato de que, no agregado micelar formado, nem todos os monômeros estão ionizados e uma fração de contra-íons permanece ligada. Observa-se que, acima da *cmc*, o incremento da condutividade da solução para cada adição de surfactante é menor.

Assim, a partir do gráfico da Figura 10, é possível estimar o grau de ionização (α) de micelas iônicas estimado como sendo a razão entre a inclinação da região linear acima (S_3) e abaixo (S_1) da *cmc*. A medida e o conhecimento de α é importante porque estão relacionados com o conteúdo de contra-íons ligados na superfície da micela e com a densidade de carga, portanto, das propriedades físico-químicas da interface micelar.

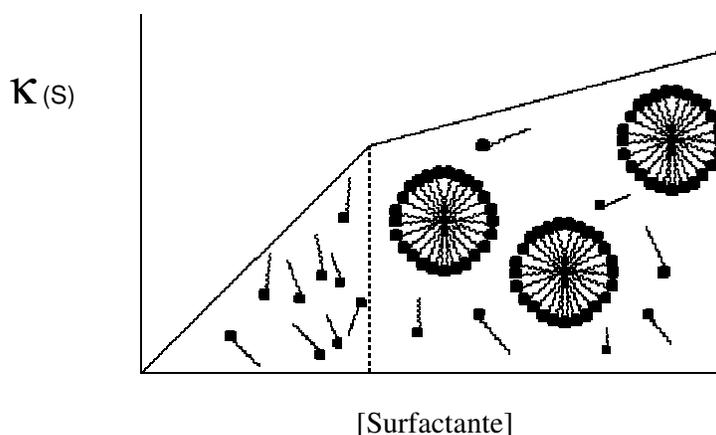


Figura 10: Perfil de condutividade específica versus [surfactante] indicando a *cmc* a formação de micelas.

1.6.2 Condutividade Elétrica de Complexos Polímero-Surfactante

Uma das formas de analisar a interação polímero-surfactante é através de medidas de condutividade elétrica, através da qual é possível observar diferentes regiões, que indicam mudanças de conformação na solução, relacionadas com a interação do polímero com o surfactante. A Figura 11 ilustra um clássico perfil de uma curva de condutividade elétrica *versus* concentração de surfactante na presença de polímero. Diferentes regiões lineares são indicadas. Os dois pontos de descontinuidade são conhecidos como concentração de agregação crítica (*cac*) e ponto de saturação do polímero (*psp*), respectivamente. A *cac* é interpretada como sendo o início da associação cooperativa entre o surfactante e o polímero.

A região localizada entre a *cac-*psp** é geralmente aceita e definida como a etapa de formação de agregados que encerra no *psp* onde ocorre a saturação da cadeia polimérica por surfactante.

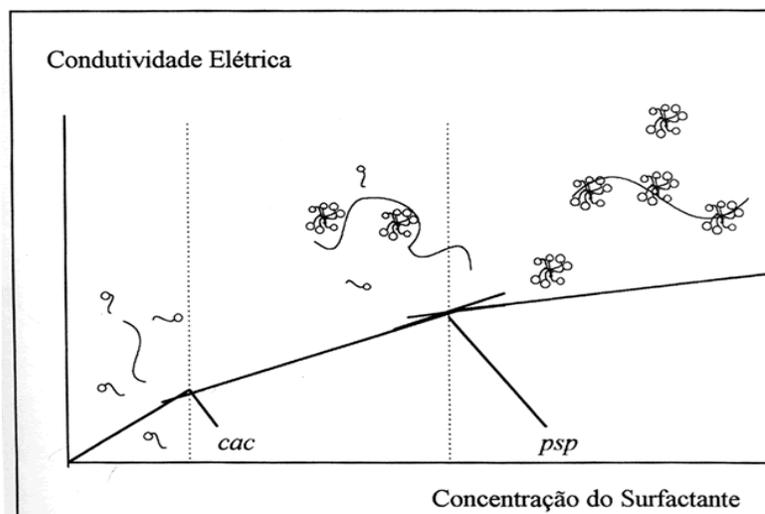


Figura 11: Condutividade específica versus [surfactante] em presença de polímero.

1.6.3 Tensão superficial

Os líquidos tendem a adotar uma forma que minimize sua área de superfície, numa tentativa de manter as moléculas com um maior número possível de vizinhos semelhantes. As gotas de líquidos tendem a assumir a forma esférica, pois a esfera é a forma com a menor razão superfície/volume. Entretanto, podem existir outras forças presentes no sistema que competem contra a formação de superfícies ideais, tais como a força gravitacional, que pode achatar as esferas em formas mais planas.³

Tensão superficial, ainda que uma técnica indireta, é usada para obter informações quantitativas no estudo de interações entre surfactantes e polímeros.⁹

Por causa da baixa solubilidade do surfactante em água, quando ele é adicionado à água, suas moléculas tentam arranjar-se de modo a minimizar a repulsão entre grupos hidrofóbicos e a água. Em consequência, os monômeros tendem a se orientar na superfície de tal forma que os grupos polares do surfactante ficam na solução aquosa, próxima da superfície, e os grupos apolares fiquem nas interfaces água-ar minimizando o contato com a água. Esta primeira forma de arranjo é uma tentativa das cadeias alquílicas escaparem do

efeito da repulsão da água, estabelecendo-se na fase gasosa por que são mais solúveis nesta fase. Este fenômeno, termodinamicamente espontâneo, gerando diminuição na tensão superficial da água, pois provoca uma desorganização das moléculas de água na sua superfície. Nota-se que nesta propriedade dos anfifílicos estão baseados a maioria das aplicações deles na indústria.

Acima da *cmc*, as micelas, ao contrário dos monômeros, ficam dispersas em toda a solução, sem efeito adicional sobre a tensão superficial da solução.³ A Figura 12 ilustra o comportamento da tensão superficial à medida que a concentração de surfactante é aumentada.

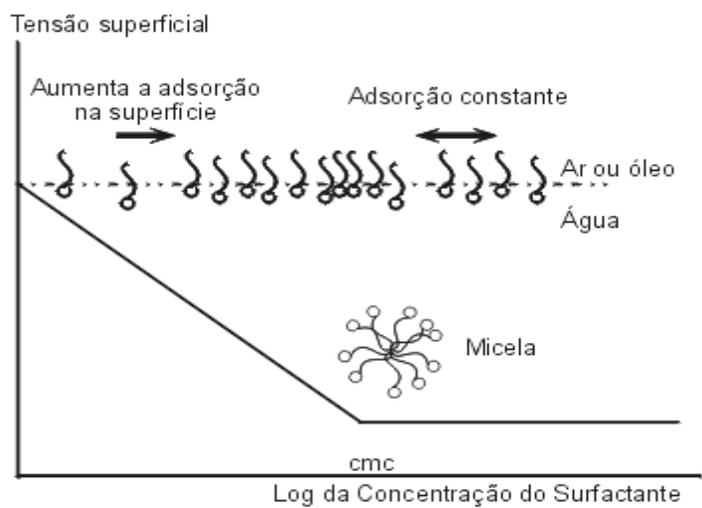


Figura 12: Tensão superficial versus [surfactante] mostrando a definição da *cmc* de um surfactante puro.

A Figura 13 mostra os perfis de tensão superficial do dodecilsulfato de sódio (SDS) puro, *cmc*, e em presença de polímero. Note as duas inflexões características representadas por *cac* e *psp*.

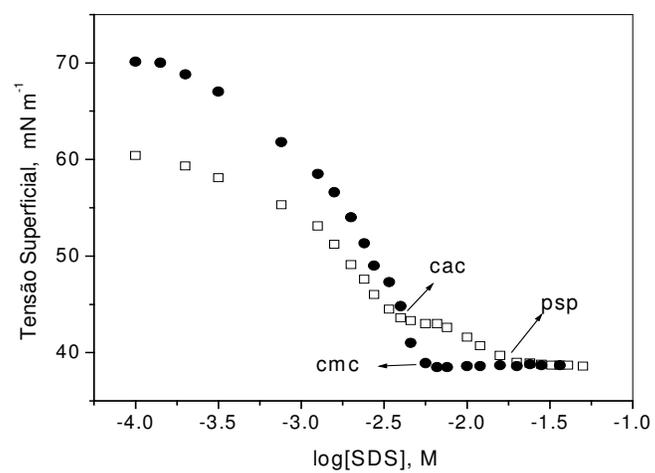


Figura 13: Perfis de tensão superficial do SDS puro e em presença de polímero.

RELEVÂNCIA E OBJETIVOS

A proposta principal deste trabalho é a de monitorar e interpretar a variação dos parâmetros como cac e psp, indicados por perfis de condutividade elétrica, de tensão superficial vs. [SDS], causada por mudanças da concentração de EHEC em solução aquosa, e usar perfis de transmitância *versus* [SDS], como uma sustentação para explicar o comportamento dos complexos formados entre EHEC e SDS.

A vantagem de utilizar as técnicas clássicas de tensão superficial e condutividade elétrica reside no fato que elas já foram largamente utilizadas para outros sistemas compostos de misturas de polímeros neutros e surfactantes aniônicos. Assim, as formas e características dos perfis serão utilizadas para visualizar a capacidade de interação do SDS bem como complementar a discussão no processo completo de ligação e desadsorção. A técnica de condutividade elétrica é extremamente sensível às variações do conteúdo iônico da solução acompanhada de mudanças estruturais, enquanto a tensão superficial, embora uma medida físico-química da interface ar/água, a variação está diretamente em equilíbrio com o interior da solução. Desta forma, embora observem diferentes propriedades em distintas regiões da solução, elas complementam-se nas conclusões.

De outro lado, o uso de perfis de tensão superficial vs [surfactante] para fins de interpretação do processo de interação SDS-EHEC, na literatura, são inexistentes e os de condutividade elétrica tem sido usados somente em testes preliminares.

Quanto à técnica espectrofotométrica, pela primeira vez, neste trabalho, está sendo usada para caracterizar o sistema EHEC-SDS. Os resultados que apresentaremos são idênticos àqueles que a técnica de viscosidade reduzida têm apresentado como de mais significante na interpretação reológica de mistura de polímeros hidrofobicamente modificados e surfactantes aniônicos.

Neste trabalho pretende-se aplicar as técnicas acima relacionadas e justificadas para: (i) Caracterizar o efeito da concentração do polímero nos parâmetros de ligação concentração de agregação crítica (cac) e a concentração de saturação (psp); (ii) Determinação do grau de ionização dos agregados micelares ligados no complexo e o efeito da concentração do polímero; (iii) Determinação de um correlação de ligação máxima de SDS em função da

concentração de EHEC e, finalmente, (iv) redefinir o processo de ligação como um processo fortemente cooperativo.

CAPÍTULO II

PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiais e Reagentes

A etil(hidroxi)etilcelulose (EHEC) é proveniente da Bermocoll E 230FQ lot nº 14770 doada pela Akzo Nobel, Surface Chemistry AB, Suécia. O dodecilsulfato de sódio (SDS), com pureza de 99%, têm procedência da Sigma e foi utilizado sem purificação prévia

As soluções estoques de EHEC em água deionizada eram preparadas sob agitação suave durante 9-12 horas em (%m/v) e posteriormente, dialisada em membranas de 10.000g/mol durante 5-7 dias em água deionizada, com troca da água duas vezes ao dia, após as soluções prontas foram centrifugadas a 4500 rpm durante 15-20 minutos.

2.2. Equipamentos e Métodos Utilizados

2.2.1. Método Tensiométrico

As medidas de tensão superficial foram feitas utilizando um tensiômetro da KRUSS GMBH, modelo K 8, com escala de divisão de 0,1mN/m equipado com um anel de Pt-Ir-20 e frasco termostaticado para conter a amostra. Foram usados volumes de 10,00 mL de solução do correspondente surfactante, previamente preparada para cada medida. A temperatura foi mantida a $25,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ através de um termostato

2.2.2. Método Condutivimétrico

A aquisição de dados foi feita por meio de uma bureta semi-automática da Metrohm Herisau tipo Multi-Bürette, modelo E-485 com capacidade para 20mL, com um condutímetro modelo 170 da ATI-ORION. Os parâmetros concentração micelar crítica, *cmc*, do surfactante (SDS), bem como a concentração de agregação crítica, *cac*, e o ponto de saturação do polímero, *psp*, das soluções contendo EHEC e surfactante, foram determinados como sendo os pontos de inflexão no perfil de condutividade elétrica em função da concentração de surfactante.

2.2.3 Método Espectrofotométrico

As medidas de transmitância foram feitas utilizando um espectrômetro UV-Vísivel da Hp modelo 8452A com cubeta de quartzo da Sigma C-9417 Lot 71H0911 termostaticada, variando a concentração do surfactante (SDS) em comprimento de onda fixo 450 nm a $25,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

CAPÍTULO III

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Tensão Superficial

Diferente da técnica de condutividade elétrica que analisa uma propriedade da solução, a tensão superficial é, provavelmente, a mais difundida no controle de propriedades de soluções micelares. A diferença é de que esta analisa uma propriedade da superfície, da interface água/ar.

A celulose atua como um tensoativo em soluções aquosas reduzindo a tensão superficial da água/ar de 72 mN m^{-1} para aproximadamente 50 mN m^{-1} , o que pode ser observada na Figura 14 em baixas concentrações de SDS. Esta tendência de agir como tensoativo é devido às modificações químicas. Os grupos etil que são introduzidos durante a modificação química da celulose, tem propriedades hidrofóbicas enquanto os grupos oxietilênicos são mais hidrofílicos.

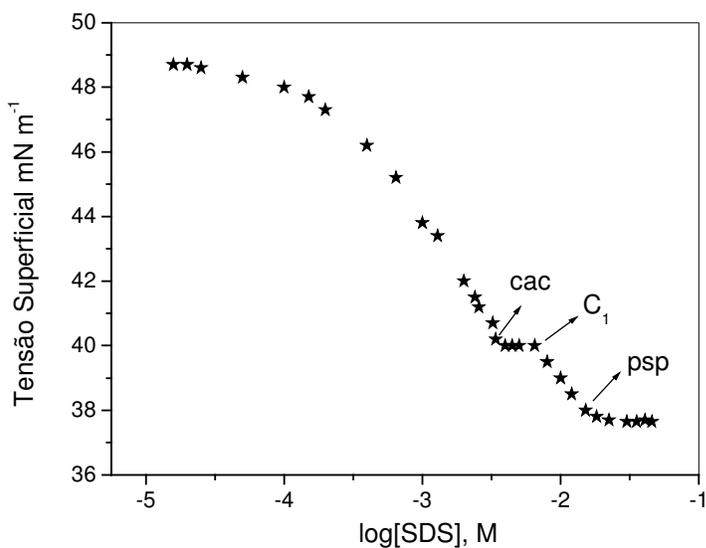


Figura 14: Tensão superficial vs [SDS] para uma solução contendo 0,2% de EHEC.

A Figura 15 compara os diferentes perfis de tensão superficial vs [SDS] entre soluções contendo 0,5% de EHEC e na ausência dele.

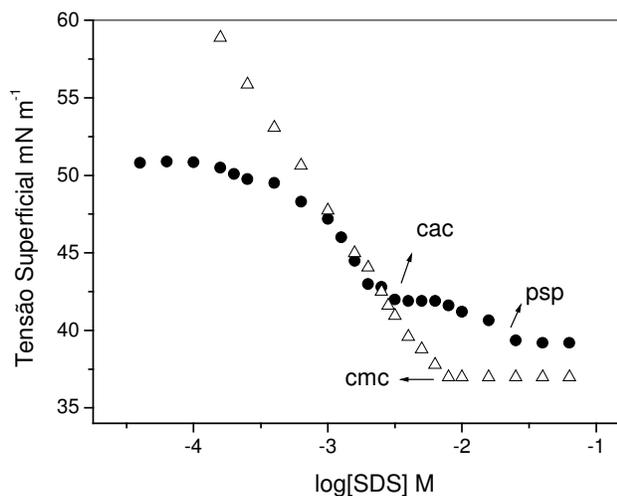


Figura 15: Tensão superficial vs $\log[SDS]$ (Δ) na ausência em presença de (\bullet) 0,5% EHEC.

Em relação às Figuras 14 e 15, resalta-se as seguintes informações:

1. O início da associação cooperativa do SDS, formando complexos EHEC-SDS, é indicado pelo primeiro ponto de inflexão da curva, *cac*, que ocorre em 3,0 mM de SDS, para ambos os perfis.
2. O platô representa o processo de associação cooperativa apenas.
3. No final do platô, $C_1 \approx 10$ mM, inicia nova fase de concentração monomérica na superfície, culminando com o segundo ponto de descontinuidade, *psp*, que representa a saturação da EHEC por monômeros de SDS.
4. Em concentrações acima do *psp*, os valores de tensão superficial (γ_2) quando na ausência e em presença de EHEC, são idênticos e constantes (veja Tabela 02). Este fato justifica o aparecimento de micelas livres, portanto, não ligadas à celulose.
5. Já na ausência do polímero, a *cmc* ocorre em 8,2 mM com valores de tensão superficial ($\gamma_2 = 37,0$), bem próximos aos na presença de EHEC (veja Tabela 02).

Acima da *cmc*, as micelas, ao contrário dos monômeros, ficam dispersas em toda a solução, sem efeito adicional sobre a tensão superficial da solução.

Tabela 02. Parâmetros obtidos por tensão superficial versus [SDS] na presença de diferentes concentrações de EHEC. γ_1 e γ_2 representam os valores de tensão superficial em mN m^{-1} na *cac* e no *psp*, respectivamente.

[EHEC] % m/v	cmc, mM	Cac, mM	psp, mM	γ_1	γ_2
0,0	8,20				37,0
0,05		3,10	14,2	38,4	36,4
0,1		3,15	15,1	40,0	37,0
0,2		3,15	17,3	40,0	37,0
0,25		3,20	19,0	40,5	38,0
0,5		3,00	26,0	41,8	39,2
0,6		3,15	28,0	40,5	38,9
1,0		2,90	39,0	40,0	36,9

3.2 Condutividade elétrica

A Figura 16 mostra o perfil condutividade específica versus [SDS] em água deionizada na ausência do polímero EHEC. Em baixas [SDS], observa-se que, à medida que a concentração é aumentada, a condutividade elétrica aumenta, linearmente, até atingir um ponto de inflexão em torno de 8,2 mM que caracteriza o início da formação de agregados micelares *cmc*. Acima da *cmc*, com a adição de mais SDS à solução, a condutividade volta a aumentar linearmente mas com diferente inclinação. A linearidade acima da *cmc* é forte indicação de que os agregados micelares que se formam possuem propriedades interfaciais idênticas. As inclinações, indicadas por S_1 e S_3 , correspondem aos coeficientes angulares das regiões lineares abaixo e acima da *cmc*, respectivamente.

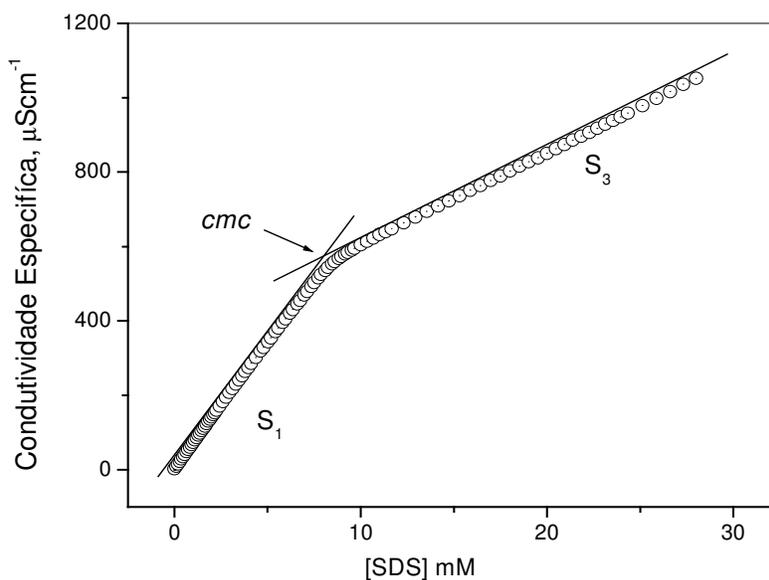


Figura 16: Condutividade específica em água deionizada versus [SDS].

Grau de Ionização

O grau de ionização micelar (α) pode ser estimado a partir das razões dos coeficientes angulares das regiões lineares dos gráficos de condutividade específica *versus* [SDS] (Eq. 1),

$$\alpha_1 = S_3 / S_1 \quad (1)$$

A estimativa de α é melhor interpretada se for considerada sob o ponto de vista dos valores de condutância equivalente (λ). S_1 representa a contribuição de λ das espécies iônicas em solução, neste caso dos íons Na^+ e SD^- (dodecilsulfato), isto é,

$$S_1 = \lambda_{\text{Na}} + \lambda_{\text{SD}} \quad (2)$$

De outro lado, o grau de ionização dos complexos EHEC-SDS (α_2), pode ser estimado a partir da razão S_2 / S_1

$$\alpha_2 = S_2 / S_1 \quad (3)$$

A Figura 17 mostra os perfis de condutividade elétrica *versus* [SDS] na ausência e em presença de EHEC. Para misturas do polímero EHEC e surfactante (Figura 17), o perfil de condutividade elétrica apresenta dois pontos de inflexão. O primeiro representa o início da associação cooperativa entre o polímero e o surfactante, *cac*, e o segundo à saturação do polímero por moléculas de surfactante, *psp*. São características ainda duas regiões lineares (i) abaixo da *cac*, (ii) acima do *psp*, e uma região entre (iii) *cac-psp* que tem a linearidade dependente do sistema e das circunstâncias experimentais, onde pode ser observada em maiores detalhes na Figura 18.

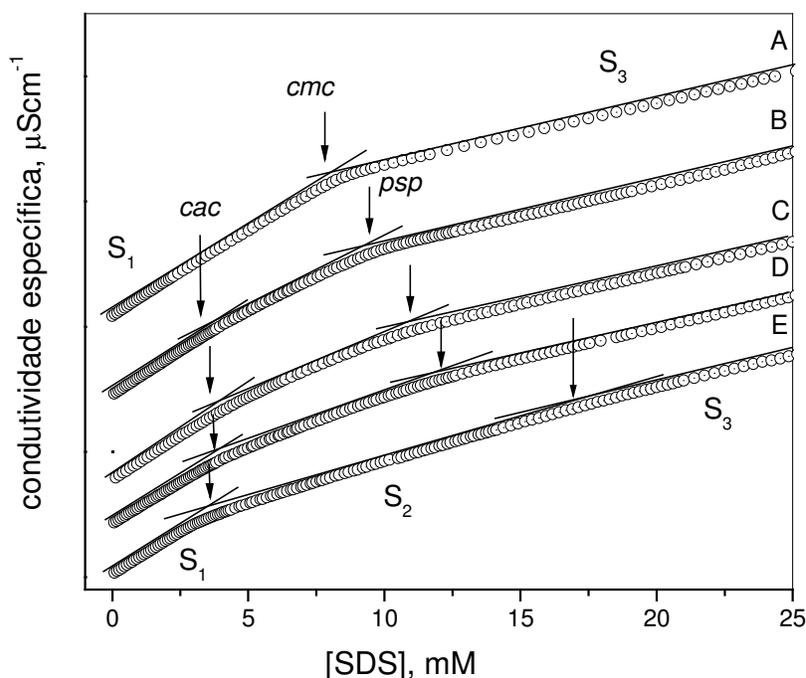


Figura 17: Condutividade específica (em escala relativa) versus [SDS] na ausência (A) de EHEC e em presença de (B) 0,05%, (C) 0,1%, (D) 0,2% e (E) 0,5% de EHEC.

(i) A primeira região linear ocorre em concentrações abaixo da *cac*. O coeficiente angular S_1 , quando mantidas todas as condições experimentais constantes, é numericamente idêntico àquela quando na ausência do polímero.¹⁸ A Tabela 03 lista os valores obtidos para diferentes concentrações de EHEC. Considerando o limite de exatidão da técnica, este fato

indica que, abaixo da *cac*, não deva ocorrer nenhum processo de ligação específica e somente na *cac* é que associação cooperativa de agregados micelares inicia a ligação sobre o polímero.

(ii) A segunda região linear localizada acima do ponto de saturação do polímero, é interpretada como sendo uma região onde somente micelas de SDS são formadas em equilíbrio dinâmico com complexos formados até o *psp*. Uma forte evidência para esta conclusão provém do fato que acima do *psp*, os coeficientes angulares são idênticos àquele acima da *cmc* do SDS (Fig. 16), ver Tabela 03.

(iii) A região localizada entre os pontos de descontinuidade, *cac-*psp**, é definida como uma etapa de formação de agregados com diferentes características das micelas de SDS, sendo esta uma etapa onde ocorre efeito sinérgico causado pelo processo de ligação e desadsorção. Observa-se que a linearidade na região entre *cac* e *psp* depende das condições experimentais, o aumento da concentração do polímero induz mudanças significativas nessa região

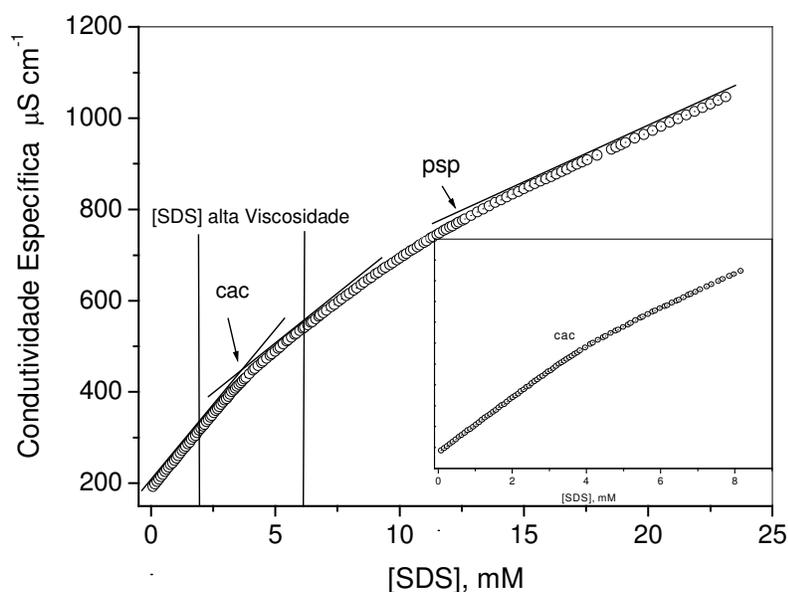


Figura 18: Condutividade específica versus [SDS] em presença de 0,2% de EHEC.

A Tabela 03 apresenta os valores de *cmc*, *cac*, *psp*, coeficientes angulares e grau de ionização, obtidos por condutividade elétrica, para diferentes concentrações de EHEC, variando de 0,0 a 1,0 %. As razões obtidas pela (Eq. 1), referem-se ao grau de ionização de micelas regulares, α_1 , e pela (Eq. 3) referem-se ao grau de ionização de complexos EHEC-SDS, α_2 , respectivamente listados na (Tabela 03).

Podemos observar, que os valores de α_2 são maiores que os valores de α_1 , isso indica que complexos EHEC-SDS são mais ionizados que micelas regulares. É interessante observar que o valor de α_1 para complexos EHEC-SDS é muito semelhante ao valor obtido para SDS puro, então podemos concluir que acima do *psp* existem micelas regulares de SDS.

Tabela 03. Apresenta os parâmetros obtidos por condutividade elétrica específica versus [SDS] na presença de diferentes concentrações de EHEC.

[EHEC](%mv)	cmc, mM	cac, mM	psp, mM	S₁	S₂	S₃	α_1	α_2
0	8,2	--	--	66,8	--	25	0,38	
0,05	--	3,5	10,6	70	52	25	0,36	0,75
0,1	--	3,3	11,6	69	50	27	0,38	0,71
0,15	--	3,3	12,2	67	46	27	0,40	0,69
0,20	--	3,2	13	65	42	25	0,39	0,64
0,50	--	3,3	18	67	--	26	0,39	--
1,0	--	3,4	27	--	--	25	--	--

Os resultados obtidos pelos métodos condutométrico e tensiométrico são resumidos no diagrama da Figura 19. Observa-se, para ambas as técnicas, que o ponto de saturação do polímero, *psp*, varia linearmente com a concentração de EHEC, cujas correlações lineares são definidas pelas equações 05 e 06, a partir dos gráficos de tensão superficial e de condutividade elétrica, respectivamente, correlações análogas às já obtidas por Zanette e colaboradores para o sistema PEO-SDS.^{22, 25, 26}

$$[\text{SDS}] = 0,026 (\%, \text{EHEC}) + 0,012 \quad (05)$$

$$[\text{SDS}] = 0,017 (\%, \text{EHEC}) + 0,010 \quad (06)$$

O sistema SDS-EHEC exhibe correlações lineares bem definidas em relação à concentração crítica de agregação, *cac* (Fig. 19). Os perfis de *cac* obtidos por condutividade elétrica e tensão superficial são idênticas e independentes da concentração da celulose implicando num fenômeno de associação de forte cooperação entre SDS e EHEC.

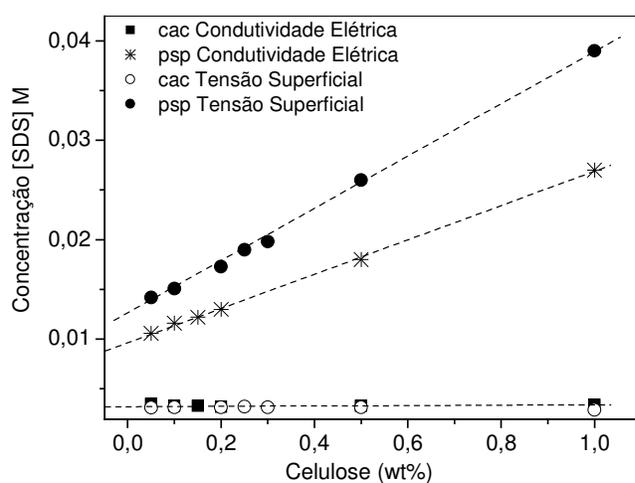


Figura 19: Valores de *cac* e *psp* medidos por tensão superficial (○) e (●), e por condutividade elétrica. (■) e (*).

3.3 Transmitância

A técnica espectrofotométrica, pela primeira vez aplicada a sistemas contendo surfactante e celulose neste trabalho, está sendo usada aqui para caracterizar o sistema EHEC-SDS. Os resultados que apresentaremos são idênticos àqueles que a técnica de viscosidade reduzida vs [Surf.] tem apresentado como resultado mais significativo na interpretação reológica de mistura de polímeros hidrofobicamente modificados e surfactantes aniônicos.²¹

As medidas das misturas de EHEC com SDS foram investigadas por meio de transmitância vs [SDS], como suporte consistente na discussão dos perfis de condutividade elétrica específica e medidas de tensão superficial. O processo de transmitância esta relacionado somente com espalhamento de luz e não está ocorrendo processo de absorção de luz, devido ausência de grupos cromóforos.

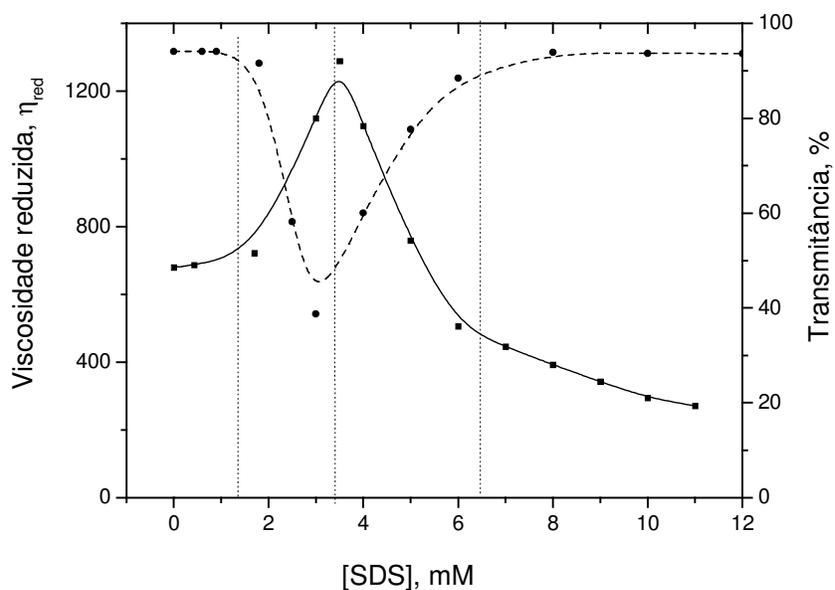


Figura 20: Viscosidade reduzida vs [SDS] e Transmitância vs [SDS] na presença de 0,2% EHEC em ambos os perfis.²²

Observa-se na Figura 20 que, em baixas concentrações de SDS (inferior à 2mM), a transmitância é máxima e a viscosidade não sofre alteração. Este fato está associado aos domínios hidrofóbicos da cadeia polimérica, que são responsáveis por formar grupos associados entre as cadeias formando microdomínios hidrofóbicos, na prática, são responsáveis na contribuição das propriedades dinâmicas e reológicas das soluções.^{20, 21, 22}

Estas associações podem acontecer intramolecularmente, e neste caso o efeito sobre as propriedades da solução é a de diminuição da viscosidade e aumento na transmitância da solução. Em condutividade elétrica e tensão superficial essas associações não tem efeito significativo nessas concentrações de surfactante.^{20, 21, 22}

Quando a associação é entre moléculas de polímero forma em solução uma *rede*, “mais rígida” que aumenta com o aumento da concentração de EHEC (ver Figura 09).^{20, 21, 22}
²⁶ Este fato justifica o aumento da viscosidade em baixas concentrações de SDS e a diminuição da transmitância. O mínimo de transmitância que está em torno de 3,0 - 3,5 mM de SDS, coincide com o máximo de viscosidade reduzida. Este máximo está associado com a interação hidrofóbica entre os agregados micelares e as regiões hidrofóbicas do polímero (grupos associados). O aumento da concentração de EHEC aumenta o número de ligações associadas por micelas, pois aumenta as regiões hidrofóbicas. A variação da concentração de polímero não causa, contudo, efeito sobre a concentração de agregação crítica, afetando sim a região entre os pontos de descontinuidade como discutidos anteriormente (Figura17) .

Acima da *cac*, com aumento da concentração de SDS, a viscosidade diminui e transmitância aumenta. Este fato evidencia que as ligações cruzadas começam a se romper, principalmente por efeito de repulsão de carga existentes nos complexos micelares. Medidas de transmitância de soluções contendo SDS, na ausência de EHEC, foram realizadas (Figura 20), como forma de acompanhamento do espalhamento dinâmico. Pode-se observar que o processo de ligação e desadsorção que ocorre na região entre *cac* e *psp* depende das circunstâncias experimentais.

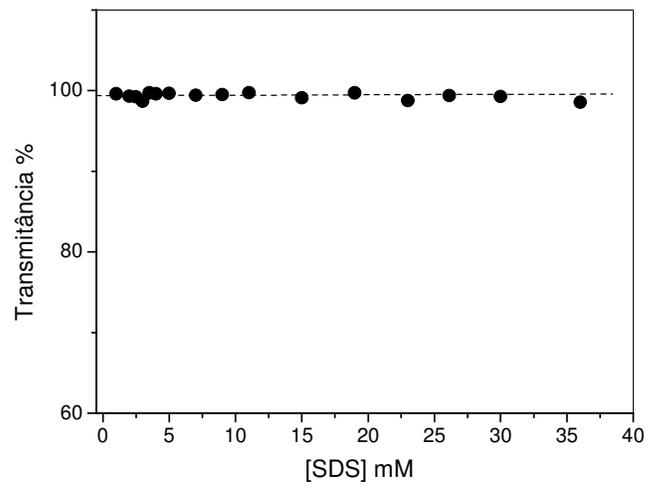


Figura 21 : Transmitância vs [SDS] na ausência de EHEC.

CONCLUSÕES

Tanto por condutividade elétrica como por tensão superficial, conclui-se que a concentração de agregação crítica, cac , independe da concentração de EHEC, implicando que o processo de auto-associação do SDS ao EHEC é fortemente cooperativo.

O segundo ponto de descontinuidade das curvas de tensão superficial e condutividade elétrica, no texto denotado por saturação do polímero, psp , mostra uma dependência linear da concentração de EHEC, análogo comportamento de sistemas como PEO-SDS, já obtidas por Zanette e colaboradores.^{23,25}

O uso do método espectrofotométrico, pela primeira vez aplicado neste trabalho na caracterização do sistema EHEC-SDS, qualitativamente indica resultados idênticos àqueles que a técnica de viscosidade reduzida vs [Surf.] tem apresentado. Este fato abre mais uma possibilidade de uma nova técnica para investigação de misturas EHEC-surfactantes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. WEEST, C. C. ;HARWELL, J. H.; Environ. Sci. and Techn.,1992, 26, 2324.
2. SANTOS, S. F. Estudos de Viscosidade do Complexo Ácido Poliacrílico-Brometo de Dodeciltrimetilamônio.Relatório de Iniciação Científica, Universidade da Região de Joinville, Joinville, 1996.
3. SHAW, D. J. Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies; tradução: Maar, J. H. São Paulo: Edgard Blücher, 1975.
4. FENDLER, J. H. Membrane Mimetic Chemistry; Wiley-Interscience: New York, 1982.
5. FENDLER, J. H. Pure and Applied Chemistry 1982, 54, 1809-1817.
6. LIMA, F. C. Investigação de complexos mistos Polímeros-surfactantes.
7. SANTOS, S. F. Interação entre o hialuronato e Surfactante Catiônico: Propriedades Catalíticas e Físico-Químicas. Dissertação de Mestrado em Química, UFSC, Florianópolis, 1993.
8. RABOCAI, T. Físico-Química de Superfície. Washington; Organização dos Estados Americanos, 1979.
9. MARCONI, D. M. O. Efeitos de Micelas Aniônicas Funcionais e Inertes e de Pré-Agregados Micelares sobre as Reações de Hidrólise do Anidrido Benzóico e de Alcanoatos de 2,4-Dinitrofenilina. Tese de Doutorado, UFSC, Florianópolis, 1995

10. HÜTTL, P. C. Efeito da Adição de Aditivos em Complexos Formados por Macromolécula e Anfífilicos. Relatório de Iniciação Científica, UFSC, Florianópolis, 1998.
11. MANO, E. B. Introdução a Polímeros; São Paulo, Edgard Blücher, 1985.
12. Mc.NAUGHT, ALAN, D. Nomenclatura of Carbohydrates; Pure & Appl. Chem., U. K, V68, n10, p. 19919-2008, 1996.
13. BLOOR, D. M., WAN-YUNUS, W. M. Z., WAN-BADHI, WA., LI, Y., HOLZWARTH, J.F. e WYN-JONES, E., Equilibrium and Kinetic studies associated with the binding of sodium dodecyl sulfate to the polymers poly(propylene oxide) and ethyl(hydroxyethyl)cellulose, Langmuir, 11, 3395, 1995.
14. ZANA, R., BIANA-LIMBELE, W., KAMENKA, N. e LINDMAN, B., Ethyl(hydroxyethyl)cellulose-Cationic surfactant Interactions:Electrical Conductivity, Self-Diffusion, and Time-Resolved Fluorescence Quenching Invesigations, *J. Phys. Chem.*, 96, 1992.
15. HANSSON, P.; LINDMAN, B. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 1, 604-613 (1996).
16. GODDARD, E. D.; ANANTHAPADMANABHAN, K. P. In Interactions of Surfactants with Polymers and Proteins; Eds; CRC Press: Boca Raton, 1993, 1; 319-365.
17. KARLSTROM, G.; LINDMAN, B. In Organized Solutions; Surfactants in Science and Technology; Friberg, S. E., Lindman, B., Eds.; Marcel Dekker, New York, 1992, 44, 49-66.

18. ZANETTE, D., FRESCURA, V., Ideal Mixing of Polymer-Surfactant Complexes of Polyethylene Oxide and Sodium Dodecyl Sulfate Plus Sodium Dodecanoate. *Colloids and Surfaces*, 1999, 213, 379 – 385.
19. S. NILSSON;C. HOLMBERG; L. O. SUNDELÖF. *Colloid Polym Sci*, 1995, 273, 83-95.
20. CRISTINA HOLMBERG.; L. O. SUNDELÖF. *Langmuir*, 1996, 12, 883-889.
21. LUND, R.; LAUTEN, A. R.; NYSTRÖM, B e LINDMAN, B., Linear and Nonlinear Viscoelasticity of Semidilute Aqueous Mixtures of a Nonionic Cellulose Derivative an Ionic Surfactants, *Langmuir*, 2001, 17, 8001-8009.
22. DAL BÓ, A., ZANETTE, D., SHWEITZER, B., FELIPPE, A. C., LINDMAN, B. Ethyl(hydroxyethyl)cellulose Sodium Dodecanoate Interaction Investigated by Surface Tension and Electrical Conductivity Techniques. *J. Colloid Interface Sci.* (submeted)
23. ZANETTE, D. et al. Salt effects on the interaction of poly(oxietileno) and sodium dodecyl sulfate measured by conductivity. *Colloids and Surfaces*, 1996, 113 237-246.
24. JONES, M. N. J. *Colloid Interface Sci.* 23 (1967) 36M.J.
25. ZANETTE, D., RUZZA, A. A., FROEHNER, S. J.E MINATTI, E., Polymer-Surfactant Interactions Demonstrated by a Kinetic Probe: Degree of Ionization, *Colloids Surfaces*, 108, 91 (1996).
26. ZANETTE, D., SHWEITZER, B., FELIPPE, A. C., DAL BÓ, A., RAUPP, G., LOPES, A..The Absence of the Conventional Binding in Mixtures of Sodium Cholate and Poly(ethylene oxide). *J. Colloid Interface Sci.* (submeted)