



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

**AUTO-ASSOCIAÇÃO DO COLATO DE SÓDIO (NaC) EM  
MISTURAS COM DODECILSULFATO DE SÓDIO (SDS) E  
POLI(OXIETILENO) (PEO)**

ARLINDO CRISTIANO FELIPPE

ORIENTADOR

PROF. DR. DINO ZANETTE

Florianópolis, fevereiro de 2004

ARLINDO CRISTIANO FELIPPE

**AUTO-ASSOCIAÇÃO DO COLATO DE SÓDIO (NaC) EM  
MISTURAS COM DODECILSULFATO DE SÓDIO (SDS) E  
POLI(OXIETILENO) (PEO)**

Trabalho de **Conclusão de Curso** de Química Bacharelado, executado durante o semestre de 2003.2. Disciplina QMC 5510 – Estágio Supervisionado, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Química.

Coordenador de Estágio: Prof.º Dr. Eduardo Antônio Pinheiro.

Orientador do Estágio: Prof.º Dr. Dino Zanette.

Florianópolis / SC

Semestre 2003.2.

## 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.

A minha família, por toda a confiança que foram em mim confinadas.

A Elizabete, por todo o nosso amor.

A todos os professores, que de alguma forma contribuíram para o meu aprendizado.

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

A Deus.

*Por querer me defender, esclarecer verdades, querer que as coisas fossem transparentes, fui chamado de louco. Mas confesso que estou muito bem. A faculdade me ensinou a encarar os espinhos da vida, saber contorná-los. Não imaginava ser assim tão forte. Estou feliz, pois estou muito vivo. Batalhei muito para chegar até aqui. O sangue que corre em minhas veias transmite uma sensação de que mais uma etapa foi vencida. A todos que depositaram confiança em mim, muito obrigado.*

*Arlindo Cristiano Felipe*

## ÍNDICE GERAL

Índice de Figuras.....	VI
Índice de Tabelas.....	VIII
Abreviaturas.....	IX
Resumo.....	X

### Capítulo I

Introdução.....	1
1.1. Surfactantes.....	1
1.2. Micelas.....	3
1.3. Sais Biliares.....	6
1.4. Interação Polímero-Surfactante.....	7
1.5. Definições das técnicas.....	8
1.5.1. Condutividade Elétrica e Concentração Micelar Crítica ( <i>cmc</i> ).....	8
1.5.2. Condutividade Elétrica de Complexos Polímero-Surfactante.....	9
1.5.3. Tensão superficial.....	10
 Relevância e objetivos.....	 13

### Capítulo II

Parte Experimental.....	15
2.1. Materiais e Reagentes.....	15
2.2. Equipamentos e Métodos Utilizados.....	15
2.2.1. Medidas de pH.....	15
2.2.2. Método Condutivimétrico.....	15
2.2.3. Método Tensiométrico.....	16

## Capítulo III

Resultados e discussões.....	17
3.1. Condutividade Elétrica.....	17
3.2. Tensão superficial.....	27

## Capítulo IV

Conclusões.....	30
Referências Bibliográficas.....	31

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 01: Formação de micelas em solução.....	3
Figura 02: Representação de algumas estruturas organizadas de surfactantes em diferentes meios.....	4
Figura 03: Representações de vários modelos de estrutura micelar.....	5
Figura 04: Algumas técnicas utilizadas para determinação da <i>cmc</i> dos surfactantes.....	6
Figura 05: Perfil de condutividade específica versus [surfactante] indicando a <i>cmc</i> e a estrutura dos agregados.....	9
Figura 06: Condutividade específica <i>versus</i> [surfactante] em presença de polímero.....	10
Figura 07: Tensão superficial <i>versus</i> [surfactante] mostrando a <i>cmc</i> do surfactante.....	11
Figura 08: Tensão superficial do SDS na ausência e em presença de polímero.....	12
Figura 09: Condutividade específica <i>versus</i> concentração [SDS].....	17
Figura 10: Condutividade específica <i>versus</i> [SDS] com 20 mM de PEO.....	19
Figura 11: Condutividade específica <i>versus</i> [SDS] com 100 mM de PEO.....	19
Figura 12: Condutividade específica <i>versus</i> [NaC] na ausência e presença de PEO.....	21
Figura 13: Condutividade específica <i>versus</i> [NaC+SDS] .....	22

Figura 14: Condutividade específica <i>versus</i> [NaC+SDS] em presença de 20 mM de PEO.....	23
Figura 15: Condutividade específica <i>versus</i> [NaC+SDS] em presença de 100 mM de PEO.....	24
Figura 16: Variação da <i>cac</i> e do <i>psp</i> em função da [PEO] no sistema SDS-PEO.....	26
Figura 17: Variação da <i>cac</i> e do <i>psp</i> em função da [PEO] para uma mistura NaC-SDS-PEO.....	27
Figura 18: Tensão superficial do SDS na ausência e em presença de PEO.....	28
Figura 19: Tensão superficial do NaC na ausência e em presença de PEO.....	29

**ÍNDICE DE TABELAS**

Tabela 01: Classificação e alguns exemplos de surfactantes.....	2
Tabela 02: Parâmetros obtidos por condutividade elétrica para o SDS em diferentes concentrações de PEO.....	20
Tabela 03: Valores de coeficiente angular obtido por condutividade elétrica para o NaC em diferentes concentrações de PEO.....	21
Tabela 04: Parâmetros de micelização obtidos por condutividade elétrica para misturas de SDS e NaC na ausência de PEO.....	23
Tabela 05: Parâmetros de micelização obtidos por condutividade elétrica para misturas de SDS e NaC em presença de 20mM de PEO.....	25
Tabela 06: Parâmetros de micelização obtidos por condutividade elétrica para misturas de SDS e NaC em presença de 100 mM de PEO.....	25

**ABREVIATURAS**

SDS	Dodecilsulfato de Sódio
NaC	Colato de Sódio
PEO	Poli(oxietileno)
<i>cmc</i>	Concentração Micelar Crítica
<i>cac</i>	Concentração de Agregação Crítica
<i>psp</i>	Ponto de saturação do Polímero
$\gamma$	Tensão Superficial
$S_1, S_2, S_3$	coeficientes angulares
$\alpha$	Grau de ionização
[ ]	Concentração em mol.L <sup>-1</sup>
m	10 <sup>-3</sup>
K	Condutividade específica
$\lambda$	Condutância equivalente
$\lambda_{Na}$	Condutância equivalente do íon sódio
$\lambda_{sd}$	Condutância equivalente do íon dodecilsulfato

## RESUMO

As propriedades de misturas de poli(oxietileno) (PEO) e colato de sódio (NaC) em solução tampão tris/HCl, pH 9,00, 25°C foram aqui investigadas por meio de condutividade elétrica e medidas de tensão superficial. Para ter-se suporte consistente na discussão dos perfis de condutividade específica e medidas de tensão superficial para a mistura PEO-NaC, foram feitos experimentos paralelos com o sistema já conhecido PEO-dodecil sulfato de sódio (SDS). Também foram realizados experimentos com misturas de NaC e SDS na ausência e em presença de PEO. As medidas dos parâmetros de associação, concentração micelar crítica (*cmc*), concentração de agregação crítica (*cac*), o ponto de saturação do polímero (*psp*) e outras características como a inclinação nos perfis de condutividade, o efeito da concentração do polímero nos parâmetros *cac* e *psp* e a importância da associação polímero surfactante foram aqui investigadas.

Os resultados foram expressos em termos de gráficos de condutividade específica e tensão superficial *versus* a concentração dos surfactantes. Teorias baseadas em conceitos de micelização de mistura de surfactantes foram aplicadas para simular a variação da concentração crítica micelar função na mistura.

Os resultados levaram à conclusão de que não existe a convencional interação entre polímero-surfactante para o sistema PEO-NaC. No entanto, a adição de SDS a mistura regenera o processo associativo formando complexo PEO-SDS-NaC, cujas características estruturais e físico químicas são fortemente dependentes das frações molares dos surfactantes.

# CAPÍTULO I

## INTRODUÇÃO

### 1.1. Surfactantes

Surfactantes são agentes de superfície ativa (tensoativos), conhecidos popularmente como sabões e detergentes. São moléculas anfifílicas cujas estruturas moleculares caracterizam-se por apresentar, no mínimo, 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.<sup>1,2</sup>

Eles têm a capacidade e a tendência de adsorverem-se em interfaces 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 complicados porque podem conter em equilíbrio ambas as interfaces, sólido-líquida (quando tem partículas de pigmento dispersas) e líquido-líquida (látex). De qualquer forma, a tendência em acumular-se em interfaces é a propriedade fundamental dos surfactantes.<sup>3</sup>

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.<sup>4</sup>

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

a) Catiônicos: possuem a parte hidrofílica da molécula constituída por um átomo ou grupo carregado positivamente.

b) Aniônicos: apresenta na parte hidrofílica da molécula um átomo ou grupo carregado negativamente.

c) Zwitteriônicos: os mais comuns possuem grupamentos com características ácida ou básica e podem ter o comportamento aniônico ou catiônico dependendo do pH do meio no qual se encontram.

d) Não-iônicos: apresenta na estrutura molecular uma parte polar que interage fortemente com a água, principalmente por ligações de hidrogênio.

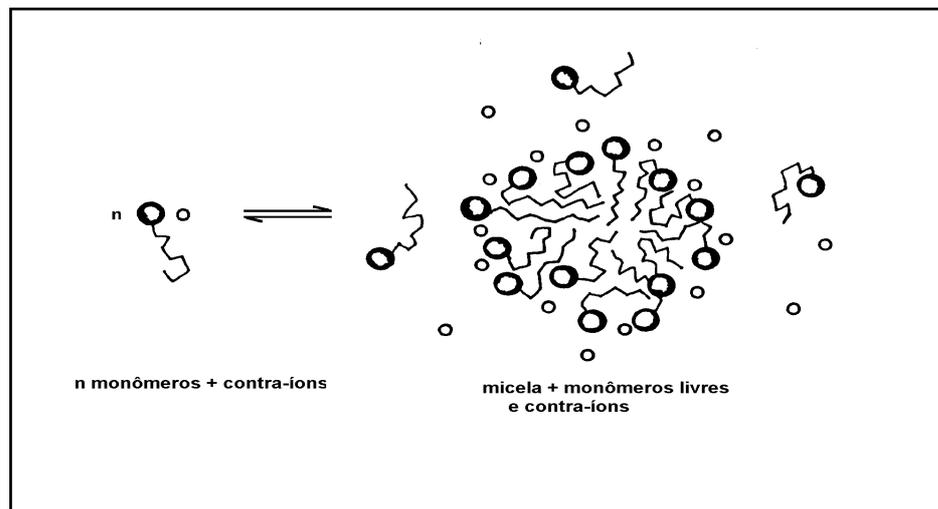
Alguns exemplos de surfactantes, classificados de acordo com o grupo polar, podem ser vistos na Tabela 01.

*Tabela 01: Classificação e alguns exemplos de surfactantes*

Surfactantes	Fórmula	Classificação
Brometo de dodeciltrimetilamônio (DoTA)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$	Catiônico
Dodecilsulfato de sódio (SDS)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4^- \text{Na}^+$	Aniônico
Propionato de N-alkil- N,N-dimetil-β-amônio	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$	Zwitteriônico
N-alkilfenol-m-polioxietileno	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$	Não-iônicos

## 1.2. Micelas

As moléculas de surfactante podem associar-se formando uma variedade de possíveis micro-estruturas que dependem da estrutura molecular, da concentração e da composição do sistema.<sup>5</sup> Em uma concentração mais elevada de surfactante, começam a surgir em solução agregados estruturalmente organizados chamados micelas.<sup>2,5,6</sup> Este fenômeno deve-se à ação do efeito hidrofóbico, isto é, a alta organização das moléculas de água, que promovem naturalmente a associação das caldas hidrofóbicas dos monômeros, resultando na formação de agregados.<sup>7</sup>

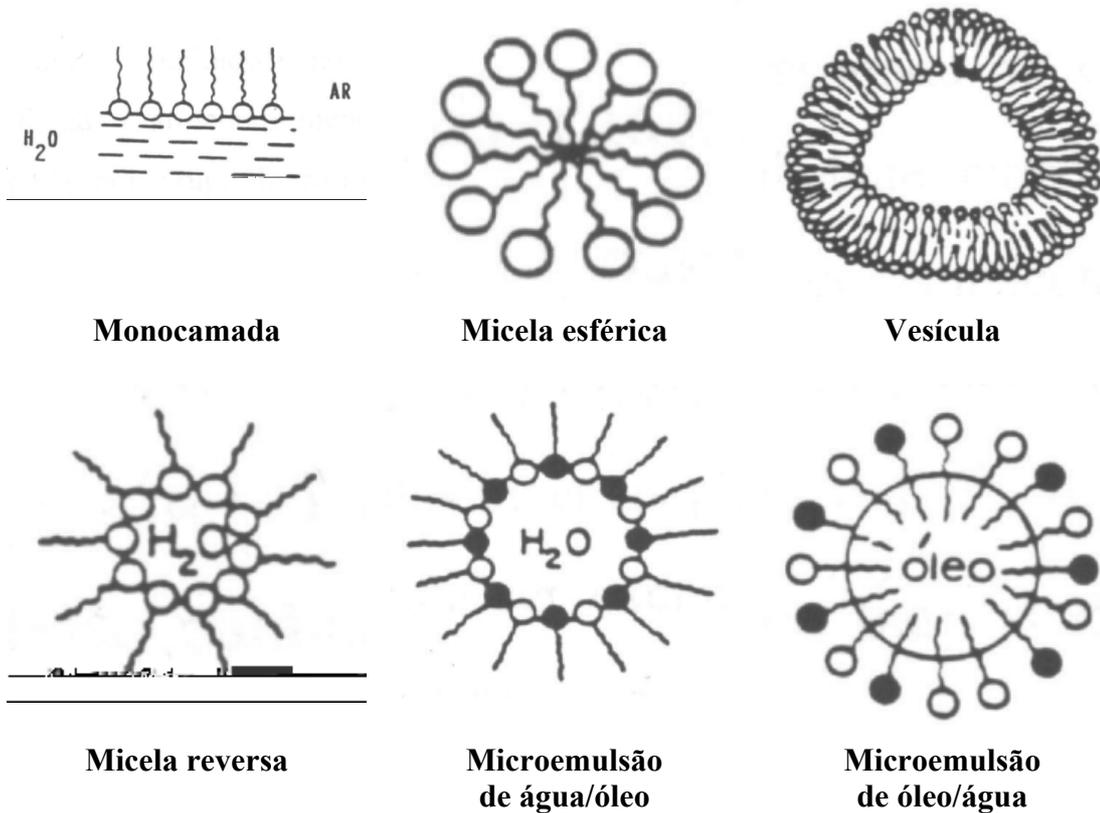


*Figura 01: Equilíbrio de formação de micelas em solução.*<sup>5</sup>

Micelas são agregados coloidais formados por moléculas de surfactantes em equilíbrio com seus monômeros. Esses monômeros rearranjam-se espontaneamente de tal forma que adquirem uma conformação termodinâmica estável.<sup>6</sup>

As micelas iônicas são globulares ou esféricas, quando em baixas concentrações de sais e de surfactante, mas elas tornam-se semelhantes a bastões para concentrações de sais que excedam um valor limite quando a concentração de micelas é finita. Tal transição de forma induzida por sais, em micelas iônicas é conhecida por ocorrer para vários surfactantes catiônicos e aniônicos.<sup>5</sup>

Em soluções diluídas, as micelas atuam como eletrólitos normais porém, numa certa faixa de concentração, podem ocorrer mudanças nas propriedades físicas. A Figura 02 mostra de uma forma simplificada, alguns exemplos típicos de estruturas organizadas, formadas por surfactantes em diferentes meios.



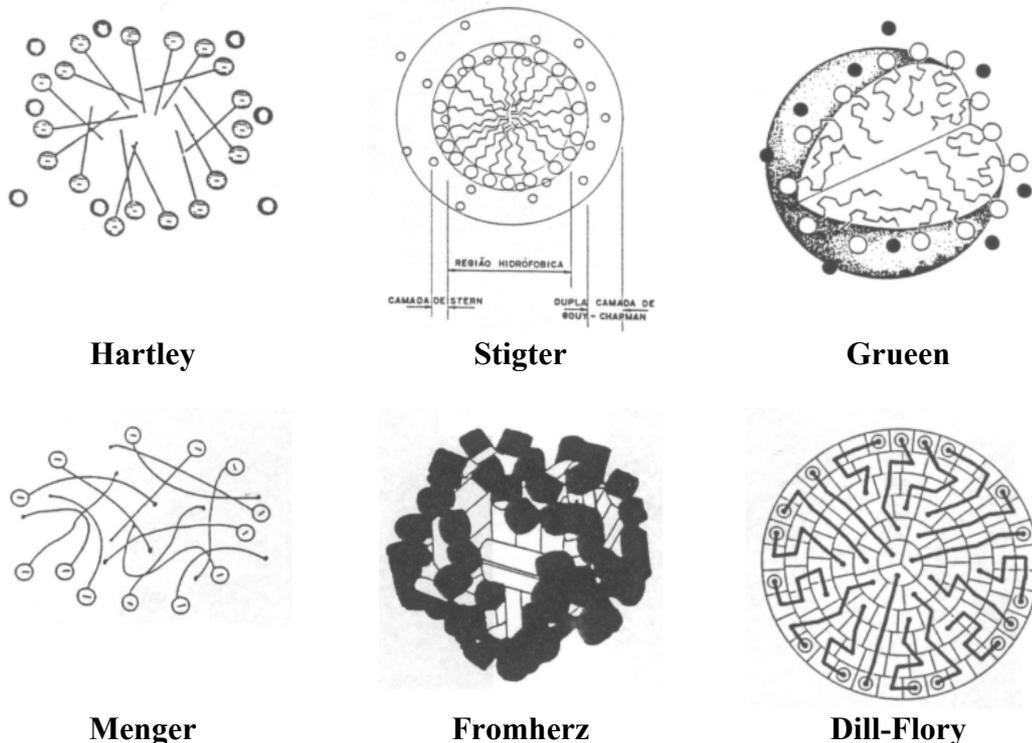
*Figura 02: Representação de algumas estruturas organizadas de surfactantes em diferentes meios.*<sup>5</sup>

De uma maneira geral, acredita-se que a micela apresenta as seguintes características:

- Um núcleo formado pela parte apolar constituída por 8 ou 18 átomos de carbono;
- Uma região muito hidratada conhecida por camada de Stern, onde se localiza a parte polar e os contra-íons;
- Uma dupla camada elétrica e difusa chamada de Gouy-Chapman que contém os contra-íons restantes e se estende até a fase aquosa.<sup>6,8</sup>

Entretanto, a literatura traz outros modelos micelares com formas diferentes, conforme ilustrados na Figura 03.

Quando a concentração de surfactante é aumentada, o início da formação do agregado é detectado através da brusca variação da propriedade analisada,. Esta concentração é denominada *concentração micelar crítica (cmc)*. A *cmc* é, portanto, a menor concentração de surfactante na qual as micelas se formam. Em contrapartida, a *cmc* é também vista como a solubilidade máxima em água do monômero. Os valores da *cmc* dependem da hidrofobicidade da cadeia hidrocarbônica, da carga do surfactante, da natureza da cabeça polar, do contra-íon, e do tipo de concentração do eletrólito adicionado. Depende ainda da temperatura, pressão e da concentração de aditivos iônicos e moleculares.<sup>8,9</sup> Cada surfactante tem, portanto, um valor de *cmc* em condições experimentais apropriadas. É importante salientar que a mudança das propriedades físicas na *cmc* ocorre em uma faixa de concentração mas é definida por um ponto do perfil conforme a ilustração da Figura 04. O número de monômeros de surfactante que se agrega para formar as micelas é chamado de número de agregação.



*Figura 03: Representações de vários modelos de estrutura micelar e seus correspondentes idealizadores.<sup>1</sup>*

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 04 mostra um conjunto de propriedades físicas utilizadas em determinação da *cmc*.

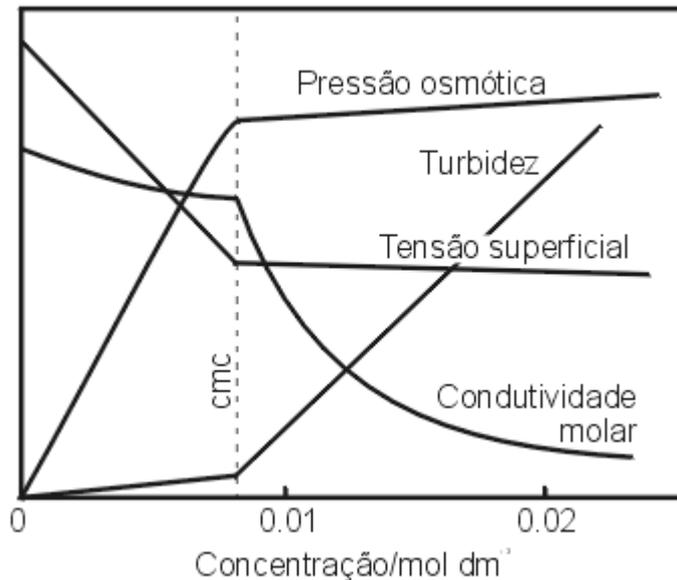


Figura 04: Algumas técnicas utilizadas para determinação da *cmc* dos surfactantes.<sup>2</sup>

### 1.3. Sais Biliares

Sais biliares são compostos anfífilicos naturais produzidos na vesícula biliar. Sua principal função fisiológica nos mamíferos é a emulsificação e o transporte de gorduras hidrolisadas e lipídios provenientes dos alimentos. Neste processo metabólico, a estrutura ativa responsável pelo transporte é formada por complexas micelas mistas dos sais biliares com espécies como monoglicérides, ésteres de ácidos graxos, colesterol, fosfolipídios, enzimas, proteínas e outros.<sup>10</sup>

Estudos do processo de micelização dos sais biliares contribuem para um melhor entendimento de seus processos fisiológicos como interação com membrana biológica, secreção biliar, hidrólise enzimática e solubilização do colesterol. A simulação e o

entendimento dos processos de micelização dos sais de biles em misturas com polímeros e anfífilicos são relevantes sob o ponto de vista da estabilização e propriedades físico-químicas dos agregados micelares considerando que, na ausência deles, a micelização somente ocorre em altas concentrações do sal e em etapas que ainda são controvertidas em termos da caracterização estrutural.<sup>10</sup>

#### 1.4. 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.<sup>11,12,13</sup>

Polímeros e surfactantes, em solução aquosa, associam-se para formar complexos termodinamicamente estáveis, com propriedades físico-químicas diferentes daquelas observadas em soluções micelares.<sup>13</sup>

É de compreensão geral que a formação de micro-superfícies de agregados que contêm anfífilicos 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 anfífilico controlam a velocidade de reações químicas e a distribuição quantitativa de produtos.

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.<sup>13,14</sup> 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.

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.

## **1.5. Definições das Técnicas**

### **1.5.1. Condutividade Elétrica e Concentração Micelar Crítica (*cmc*)**

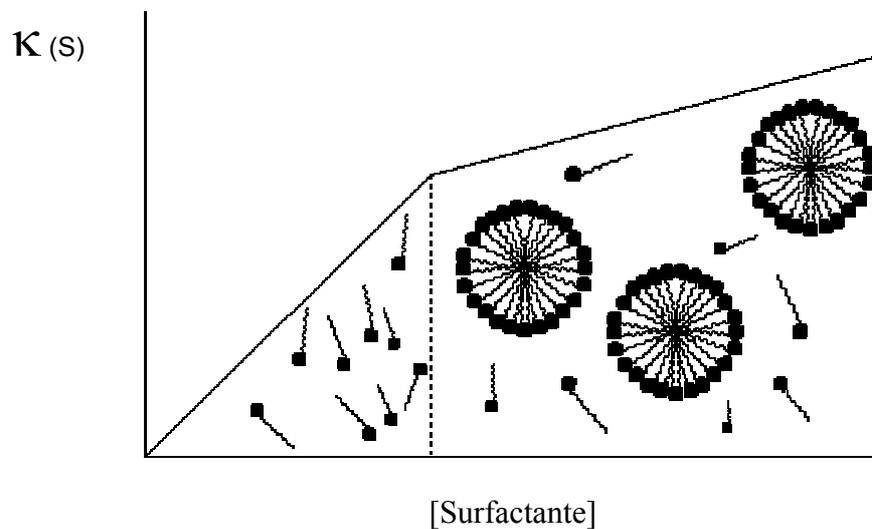
A condutividade é a medida da mobilidade das espécies iônicas em solução. A condutividade de uma solução depende do número de íons presente. Para eletrólitos fortes, a concentração de íons na solução é diretamente proporcional à concentração de eletrólito adicionado à solução, enquanto que para eletrólitos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

A Figura 05 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 05, 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 é totalmente ionizadas, mas apenas uma fração  $\alpha$  de íons fica livre na solução, comportamento esperado para um eletrólito fraco. A brusca quebra do perfil na *cmc* é porque no agregado micelar formado nem todos os monômeros estão ionizados e uma fração de contra-íons permanece ligada. Esta mudança de propriedade da solução é observada em uma titulação condutométrica. Portanto, acima da *cmc*, o incremento da condutividade da solução com a adição de surfactante é menor.

Assim, a partir do gráfico da Figura 05, é possível estimar o grau de ionização ( $\alpha$ ) 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  $\alpha$  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.

O ponto de encontro das duas regiões lineares do perfil de condutividade específica *versus* concentração de surfactante, experimentalmente corresponde a *cmc* (Fig. 05).<sup>13</sup>



*Figura 05: Perfil de condutividade elétrica versus [surfactante] indicando a cmc e a estrutura dos agregados.*

### 1.5.2. 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, que estão relacionados com a interação do polímero com o surfactante. A Figura 06 ilustra um clássico perfil de uma curva de condutividade elétrica *versus* concentração de surfactante na presença de polímero. Diferentes regiões lineares podem ser observadas. 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.

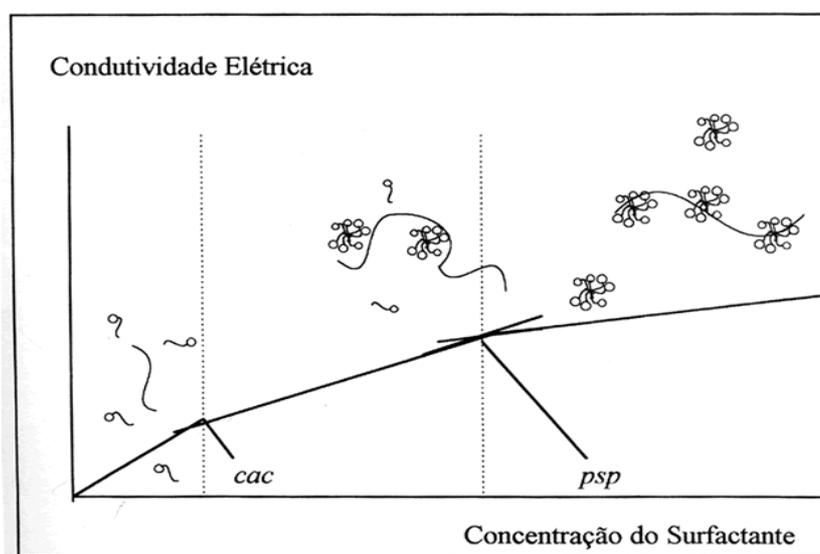


Figura 06: Gráfico de condutividade elétrica versus [surfactante] em presença de polímero.

### 1.5.3. 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 achatá-las em formas mais planas.<sup>2</sup>

Tensão superficial, ainda que uma técnica indireta, é usada para obter informações quantitativas no estudo de interações entre surfactantes e polímeros.<sup>7</sup>

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 conseqüência, 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 escapar 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 anfífilicos 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.<sup>2</sup> A Figura 07 ilustra o comportamento da tenção superficial à medida que a concentração de surfactante é aumentada.

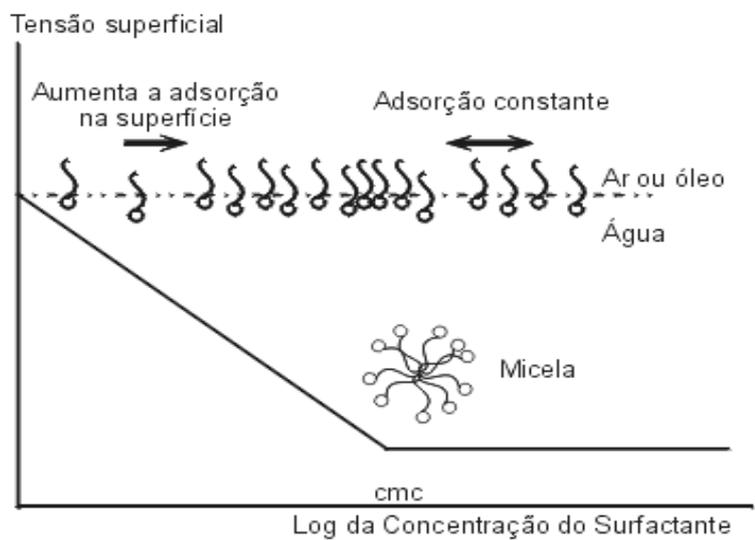


Figura 07: Gráfico de tensão superficial versus [surfactante] mostrando a definição da *cmc* de um surfactante puro.

A Figura 08 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*.

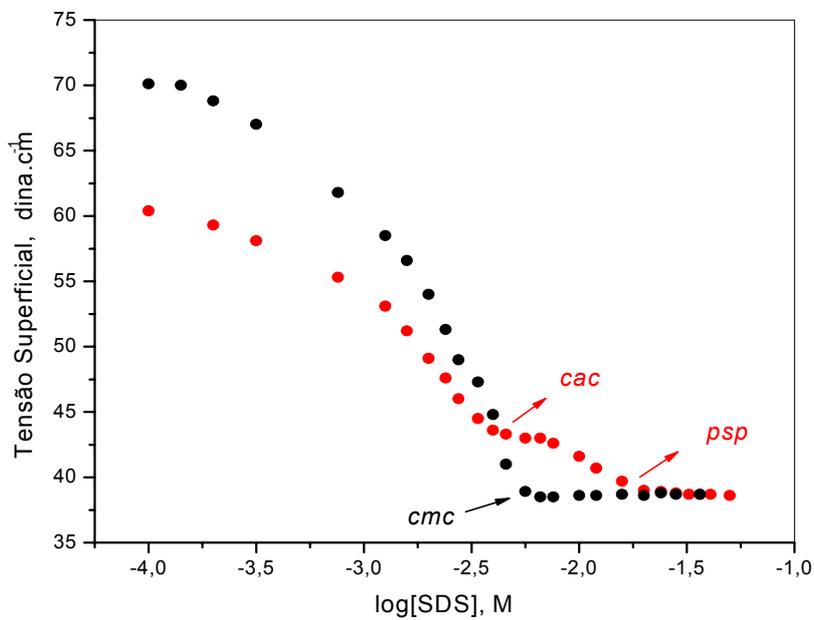


Figura 08: Perfis de tensão superficial do SDS puro, *cmc*, e em presença de polímero *cac*, *psp*.

## RELEVÂNCIA E OBJETIVOS

Com a finalidade de melhorar ou inibir algumas propriedades dos surfactantes, nas últimas décadas tem crescido o uso de sistemas formados por misturas de polímeros hidrossolúveis não iônicos e surfactantes, tanto para fins acadêmicos como para aplicações industriais, na formulação de tintas e na indústria petroquímica, entre outras. Embora estes sistemas tenham sido bastante estudados, ainda há controvérsias a respeito do mecanismo e da força motriz que governa a interação entre polímeros e surfactantes.

Mistura de surfactantes também tem sido objetivo de estudos já há várias décadas, uma vez que a performance, sob o ponto de vista prático, de sistemas formados por misturas de surfactantes é freqüentemente superior àquela dos sistemas formados por um único surfactante. Em aplicações práticas, sempre se usa uma mistura, devido a efeitos sinérgicos de propriedades físico-químicas, ou por causa da dificuldade e custo de sintetizá-los isomericamente puros.

Sais biliares são moléculas anfífilas de ocorrência natural. Suas funções fisiológicas são solubilização e o transporte de gorduras e lipídeos. A estrutura dos sais biliares na água tem sido extensivamente investigada. Apesar deles serem comparáveis a surfactantes comuns, a conclusão geral é de que os biosurfactante associam-se entre si, formando agregados atípicos, diferente dos surfactantes comuns. De qualquer modo, as propriedades físico-químicas em solução como *cac* e número de agregação tem sido determinado por vários métodos, mas mesmo assim são subjetivos de controvérsias. Estudos envolvendo misturas de surfactantes com sais de biles tem sido alvo de muito interesse, pois simulam o processo biológico.<sup>15-17</sup> Alguns estudos existem, entretanto, na influência de macromoléculas, tais como polímeros não iônicos hidrossolúveis, polieletrólitos e biopolímeros como proteínas.

Curiosamente, interações entre polímeros neutros hidrossolúveis e surfactantes aniônicos foram largamente investigados por diversas décadas, mas poucos foram realizados nas interações de misturas de sais de bile com polímeros não iônicos. Já se documentou bem que a estabilização dos agregados micelares no complexo formado pelo surfactante aniônico tal SDS com poli(oxietileno) (PEO), é primeiramente devido à contribuição na energia livre

diminuindo a repulsão entre as cabeças polares.<sup>11, 18, 19</sup> Assim, o comportamento dos sistemas polímero-sais biliares pode refletir na estabilidade dos agregados.

O objetivo deste trabalho é o de investigar a associação do sal de biles colato de sódio (NaC) a um polímero neutro hidrossolúvel, poli(oxietileno) (PEO), induzido por dodecilsulfato de sódio (SDS). A proposta principal é a de monitorar e interpretar a variação dos parâmetros de concentração micelar crítica, *cmc*, concentração de agregação crítica, *cac*, e ponto de saturação do polímero, *psp*, utilizando as técnicas de condutividade elétrica e de tensão superficial em função da concentração de misturas de SDS e NaC na ausência e em presença de PEO. Assim, serão apresentados parâmetros de micelização de misturas de NaC e SDS na ausência e em presença de 0,020 e 0,100 M de PEO, em condições, ligeiramente básica, em 0,02M de tampão tris/HCl, pH 9,00 e  $T = 25,00 \pm 0,1$  °C.

## CAPÍTULO II

### PARTE EXPERIMENTAL

#### 2.1. Materiais e Reagentes

Dodecilsulfato de sódio e o colato de sódio, ambos 99%, têm procedência da Sigma assim como o poli(oxietileno).

Os parâmetros de micelização das misturas de NaC e SDS foram determinados na ausência e em presença de 0,020 e 0,100 M de PEO, em condições de 0,020 M de tampão tris/HCl, pH 9,00, a  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ .

Os tampões foram preparados a partir de água destilada e tris(hidroximetil)-aminometano ajustando-se o pH da solução para 9,00 utilizando uma solução de HCl diluída. As soluções-estoque do polímero eram preparadas dissolvendo-o com solução tampão tris/HCl, sob agitação suave, no mínimo, durante 12 horas. Considerou-se o peso molecular do monômero do polímero nos cálculos da molaridade. Esta solução era usada para preparar aquelas contendo SDS e NaC. Esta técnica permitia durante as titulações condutométrica manter a concentração de PEO constante.

#### 2.2. Equipamentos e Métodos Utilizados

##### 2.2.1. Medidas de pH

As medidas de pH foram feitas utilizando um pHmetro Beckman modelo  $\phi$  71, equipado com um eletrodo de vidro combinado.

### **2.2.2. Método Condutivimétrico**

As medidas de condutividade específica em função de surfactante, com ou sem PEO, foram assim executadas: pequenos volumes de solução-estoque de SDS ou NaC, inicialmente eram adicionados através de uma bureta, sobre um volume conhecido de solução tampão contido numa cela de diluição, previamente termostatizada a  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ . Com o eletrodo de condutividade, de constante da cela 1,0, mergulhado na solução fazia-se a leitura da condutividade específica a cada adição da solução estoque. O cálculo da concentração resultante, após cada adição, era corrigido considerando o volume total da cela.. O sistema de titulação consiste de condutivímetro modelo 170 ATI ORION, equipado com eletrodo de platina. A adição das alíquotas era feita mediante uma bureta semi-automática da Metrohm Herisau tipo Multi-Bürette, modelo E-485, com capacidade para 20,00 mL.

### **2.2.3. 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 termostatizado para conter a amostra. Foram usados volumes de 10,00 mL de solução do correspondente surfactante ou misturas, previamente preparada para cada medida. A temperatura foi mantida a  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$  através de um termostato.

## CAPÍTULO III

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Condutividade elétrica

A Figura 09 mostra um perfil de condutividade específica *versus* [SDS] em tampão tris/HCl. Observa-se que em baixas concentrações de SDS, à medida que a concentração é aumentada, a condutividade específica linearmente também aumenta, até atingir o ponto de inflexão em 8,60 mM que define a *cmc*. Acima, com a adição de SDS, a condutividade também aumenta linearmente, mas com uma taxa de variação menor do que abaixo da *cmc*. O aumento linear é forte indicação de que os agregados micelares que se formam possuem propriedades interfaciais idênticas.

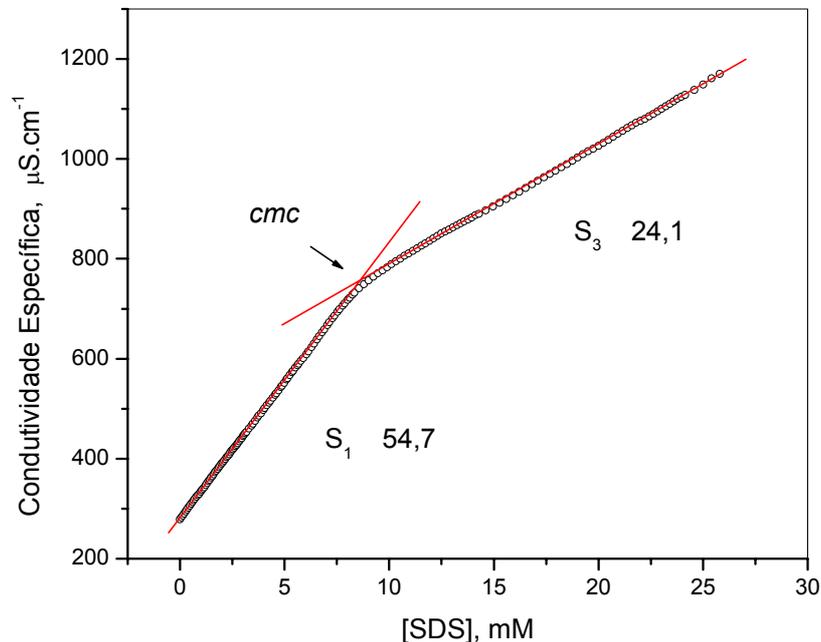


Figura 09: Gráfico de condutividade específica versus [SDS].

O grau de ionização micelar ( $\alpha$ ) pode ser estimado a partir das razões dos coeficientes angulares das regiões lineares dos gráficos de condutividade específica *versus* [SDS] (Eq. 1), onde  $S_1$  e  $S_3$  referem-se aos coeficientes angulares das regiões lineares abaixo e acima da *cmc*, respectivamente.

$$\alpha = S_3 / S_1 \quad (\text{Eq. 1})$$

A estimativa de  $\alpha$  é mais bem interpretada se for considerada sob o ponto de vista dos valores de condutância equivalente ( $\lambda$ ).  $S_1$  representa a contribuição de  $\lambda$  das espécies iônicas, neste caso dos íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{SD}^-$  (dodecilsulfato) presentes na solução, isto é,

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

As Figuras 10 e 11 mostram os perfis de condutividade específica *versus* [SDS] em presença de 20 e 100 mM de PEO, respectivamente. Em ambas, observam-se três diferentes regiões. A primeira ocorre em concentrações abaixo da *cmc* do surfactante quando puro geralmente denominado de *cac*. Este primeiro ponto de inflexão caracteriza o início da associação cooperativa entre SDS e o PEO. O coeficiente angular  $S_1$ , quando mantidas todas as condições experimentais constantes, é numericamente idêntico àquele quando na ausência do polímero.<sup>13</sup> Este fato indica que não deva ocorrer nenhum processo de ligação abaixo da concentração de agregação crítica.

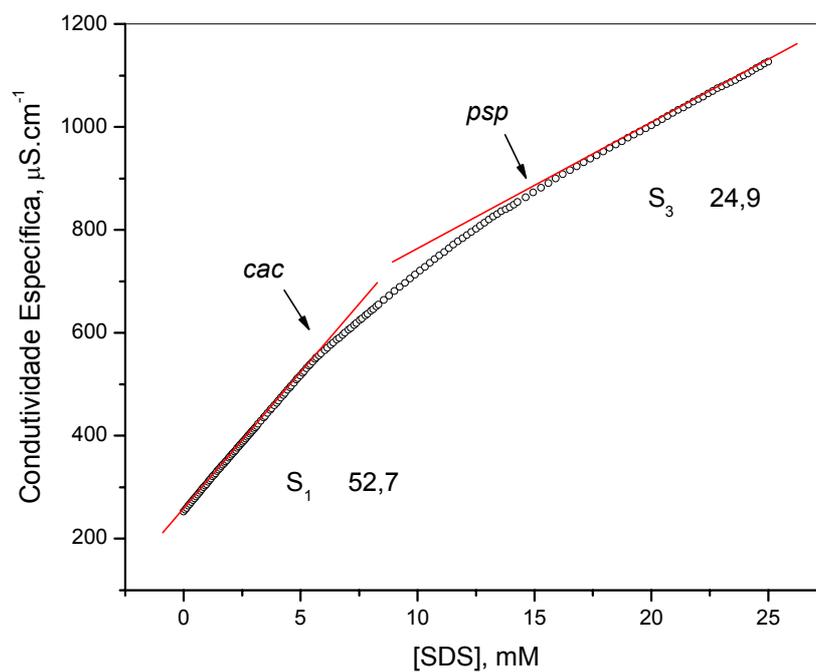


Figura 10: Gráfico de condutividade específica versus [SDS] em presença de 20 mM de PEO.

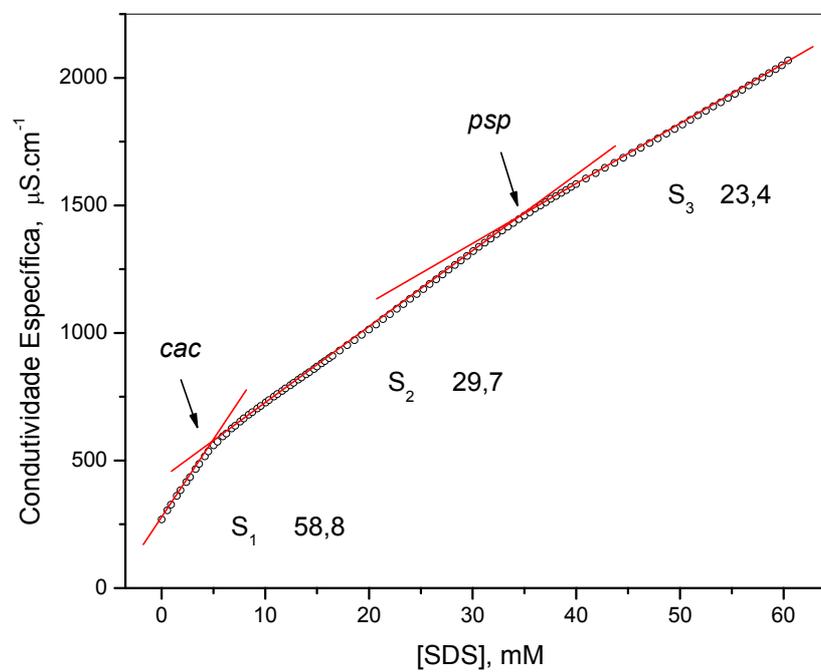


Figura 11: Gráfico de condutividade específica versus [SDS] em presença de 100 mM de PEO.

A segunda região, localizada entre os pontos de descontinuidades (Figuras 10 e 11), é definida como uma etapa de formação de agregados com diferentes características das micelas regulares de SDS. Note que em 20 mM de PEO (Fig. 10), o coeficiente angular varia paulatinamente. Duas possíveis interpretações são:

i) Neste intervalo pode estar ocorrendo desenvolvimento somente complexos PEO-SDS, mas, se assim ocorrer, é necessário que estes agregados mudem continuamente as propriedades interfaciais. Uma delas seria o grau de ionização.

ii) Desenvolvimento de mais de um tipo de agregado, complexo PEO-SDS e aqueles tipicamente micelares livres. Sabe-se que complexos PEO-SDS tem grau de ionização maior do que micelas de SDS.<sup>20</sup> Neste caso, como micelas de SDS têm menor grau de ionização ( $\alpha_{\text{SDS}} = 0,25$ )<sup>20</sup>, elas ionizam-se menos contribuindo, assim, com uma taxa menor para a condutividade da solução. Assim, a variação do coeficiente angular, basicamente dependeria da composição da mistura. Quando se tem 100 mM de polímero, o coeficiente angular desta região é bem definido (Fig. 11).

A terceira região acima do *psp* é geralmente linear e é bem caracterizada na literatura.<sup>21, 22</sup> Ela é interpretada como sendo uma região onde somente micelas de SDS são formadas em equilíbrio dinâmico com os 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. 09), ver Tabela 02.

*Tabela 02: Parâmetros obtidos por condutividade elétrica para o SDS em diferentes concentrações de PEO (Fig. 09, 10, 11).*

[PEO], mM	<i>cmc</i> , mM	<i>cac</i> , mM	<i>psp</i> , mM	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>
0	8,6	-	-	54,7	-	24,1
20	-	5,9	15,7	52,7	-	24,9
100	-	4,6	34,6	58,8	29,7	23,4

Diferentemente da expectativa, nos perfis de condutividade específica *versus* concentração de NaC (Fig. 12), tanto na ausência como em presença de 20 e de 100 mM de PEO, aparentemente eles não mostram nenhum ponto de descontinuidade. A primeira

interpretação leva a supor que as micelas de colato de sódio são agregados micelares 100 % ionizados.

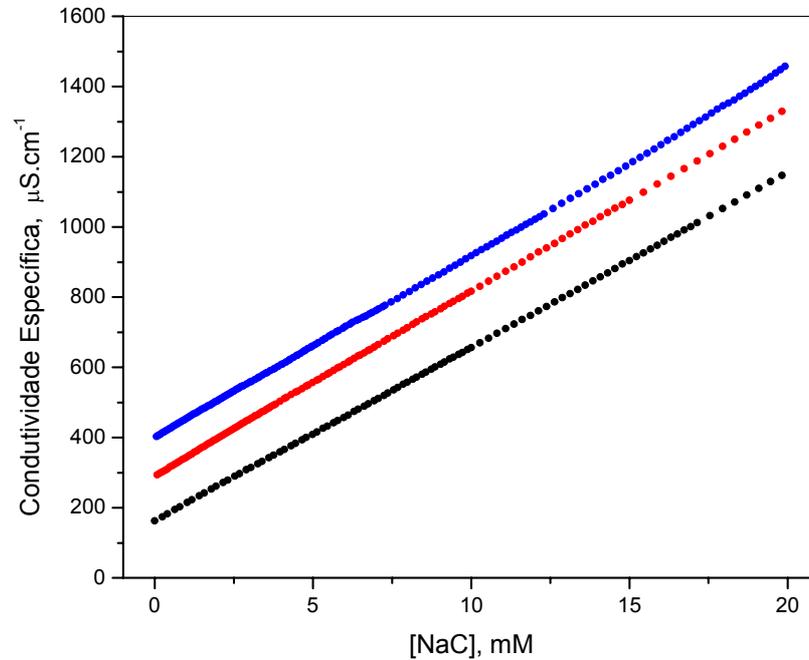


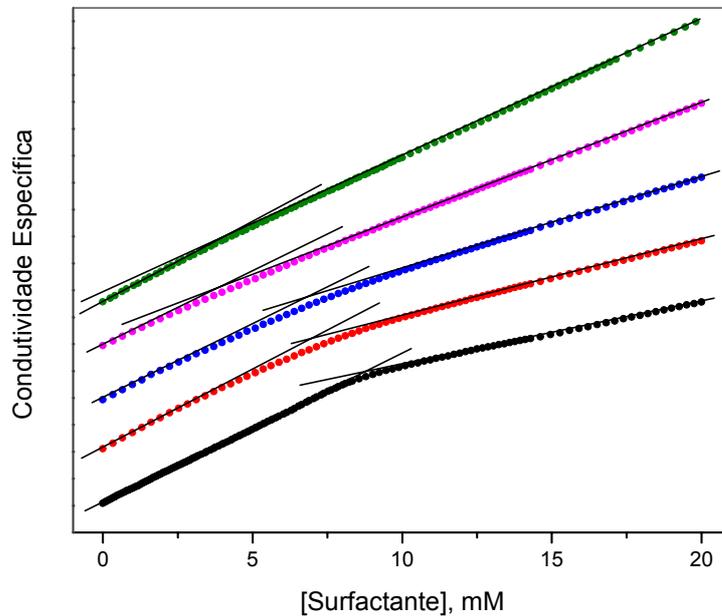
Figura 12: Perfil de condutividade específica versus  $[\text{NaCl}]$  na ausência ( $\bullet$ ), e em presença de 20 ( $\bullet$ ) e 100 mM ( $\bullet$ ) de PEO.

Observa-se, ainda, que os coeficientes angulares para os três perfis são praticamente iguais, independentemente da concentração de PEO, como pode ser visto na Tabela 03.

Tabela 03: Valores de coeficiente angular obtido por condutividade elétrica para o NaCl em diferentes concentrações de PEO.

[PEO], mM	$S_1$
0	52,3
20	52,6
100	50,0

No entanto, quando se adiciona SDS às soluções contendo NaC, os perfis recuperam o estilo original daquele do SDS (Fig. 10). Assim, a Figura 13 mostra diferentes gráficos para diferentes frações molares de NaC na ausência de PEO.



*Figura 13: Perfil de condutividade específica versus [surfactante] em misturas com frações 1,00 NaC (●); 0,75 NaC (●); 0,50 NaC (●); 0,25 NaC (●); 1,00 SDS (●); na ausência de PEO.*

Analisando-se os gráficos da Fig. 13, na fração molar mais alta de SDS, o perfil assemelha-se àquele quando na ausência de NaC (Fig. 09). Em frações menores de SDS, os perfis mostram os coeficientes angulares  $S_3$  tendendo àquele do NaC em solução, ou seja, tendem a uma reta sem qualquer descontinuidade (Fig. 12).

A Tabela 04 lista os valores de  $cmc$ , coeficientes angulares e grau de ionização obtidos a partir os gráficos da Figura 13. Observa-se que  $\alpha$  diminui com o aumento da fração molar de SDS indicando que o agregado misto do complexo SDS-NaC tende a adquirir as características do SDS puro.

Tabela 04: Valores de  $cmc$ , coeficientes angulares ( $S$ ) e grau de ionização ( $\alpha$ ) obtido por condutividade elétrica para misturas de SDS e NaC na ausência de polímero.

$\chi_{SDS}$	$cmc$ , mM	$S_1$	$S_3$	$\alpha = S_3 / S_1$
0,0	-	50,0	-	-
0,25	5,6	53,1	43,9	0,83
0,50	6,7	54,1	34,8	0,64
0,75	7,7	56,8	28,6	0,50
1,00	8,6	54,7	24,1	0,44

As Figuras 14 e 15 mostram os diferentes perfis de condutividade específica *versus* concentração de surfactantes em diferentes misturas de SDS e NaC em presença de 20 e 100 mM de PEO, respectivamente.

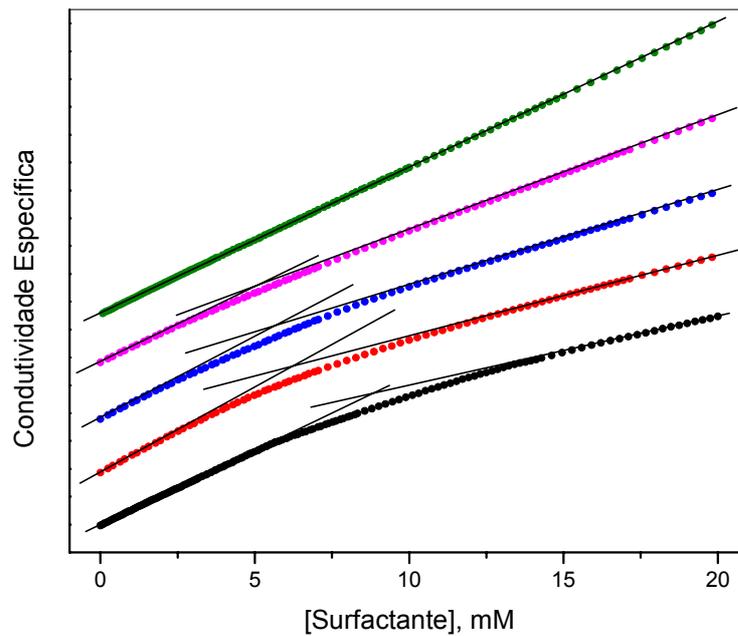


Figura 14: Perfil de condutividade específica *versus* [surfactante] em misturas com frações 1,00 NaC (●); 0,75 NaC (●); 0,50 NaC (●); 0,25 NaC (●); 1,00 SDS (●); em presença de 20 mM de PEO.

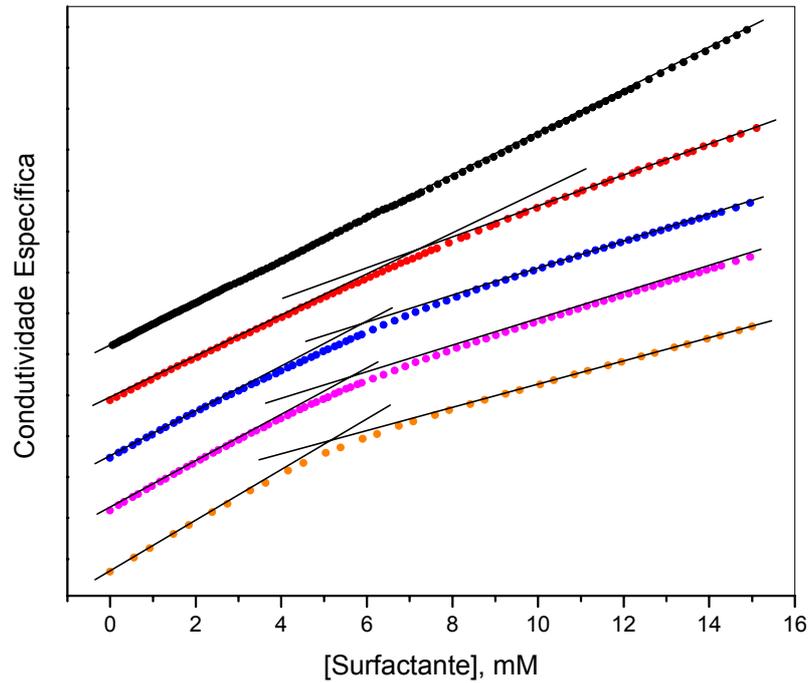


Figura 15: Perfil de condutividade específica versus [surfactante] em misturas com frações 1,00 NaC (●); 0,75 NaC (●); 0,40 NaC (●); 0,20 NaC (●); 1,00 SDS (●); em presença de 100 mM de PEO.

Através das Figuras 14 e 15 pode-se perceber que enquanto se aumenta a fração molar de SDS, o perfil da curva de condutividade específica *versus* concentração de surfactante tende àquele quando se tem apenas SDS e PEO na solução para ambas as concentrações de PEO.

A Tabela 05 apresenta os valores de *cac*, coeficientes angulares e grau de ionização obtido através da análise dos gráficos da Figura 14.

Tabela 05: Parâmetros obtidos por condutividade elétrica para misturas com diferentes frações molares de SDS e NaC em presença de 20 mM de PEO

$\chi_{\text{SDS}}$	<i>cac</i> , mM	$S_1$	$S_2$	$\alpha = S_2/ S_1$
0,0	-	52,6	-	-
0,25	4,4	52,8	41,3	0,78
0,50	4,0	55,1	34,4	0,62
0,75	4,2	59,0	29,6	0,50
1,00	6,4	52,7	24,9	0,47

A Tabela 06 apresenta os valores de *cac*, coeficientes angulares e grau de ionização obtido através da análise da Figura 15.

Tabela 06: Parâmetros obtidos por condutividade elétrica para misturas de SDS e NaC em presença de 100 mM de polímero.

$\chi_{\text{SDS}}$	<i>cac</i> , mM	$S_1$	$S_2$	$\alpha = S_2/ S_1$
0,0	-	52,3	-	-
0,25	6,8	50,3	38,0	0,76
0,60	4,9	54,2	32,0	0,59
0,80	4,8	57,8	31,0	0,54
1,00	4,6	58,8	29,7	0,50

Como pode ser visto nas Tabelas 05 e 06,  $\alpha$  diminui com o aumento da fração molar de SDS indicando que o agregado misto do complexo agora formado por PEO-SDS-NaC tende a adquirir as características do agregado PEO-SDS.

Uma característica adicional que pode ser observada em misturas de SDS e PEO (Fig. 16), mas ausente em misturas de NaC-PEO, consiste na variação linear do *psp* em função da concentração de polímero. Esta propriedade tem sido usada como um parâmetro para medir a quantidade de surfactante necessária para saturar o polímero em solução.

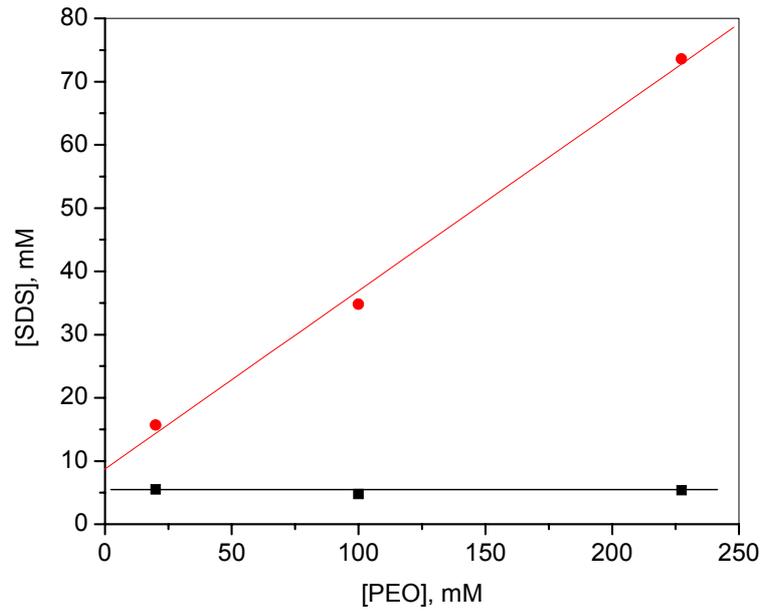


Figura 16: Variação da *cac* (●) e do *psp* (●) em função da [PEO] para o sistema SDS-PEO.

Como pode ser observada, a *cac* praticamente não varia com a concentração do polímero. Por outro lado, o *psp* varia linearmente descrito pela equação (3). Nota-se que a extrapolação para [PEO] zero aproxima-se muito do valor da *cmc* do SDS ( $\approx 8,7\text{mM}$ ). Este fato enfatiza esta metodologia como uma forma de medir quantidade de surfactante ligado por concentração de polímero.

$$[\text{SDS}] = 0,28 \cdot [\text{PEO}] + 8,76 \quad (\text{Eq. 3})$$

Uma técnica para provar que os complexos são mistos de SDS e NaC é a de refazer a experiência da Fig. 16 numa fração constante da mistura. Assim, a Figura 17 mostra a variação da *cac* e do *psp* em função da concentração do polímero determinados numa fração de 0,1 de NaC.

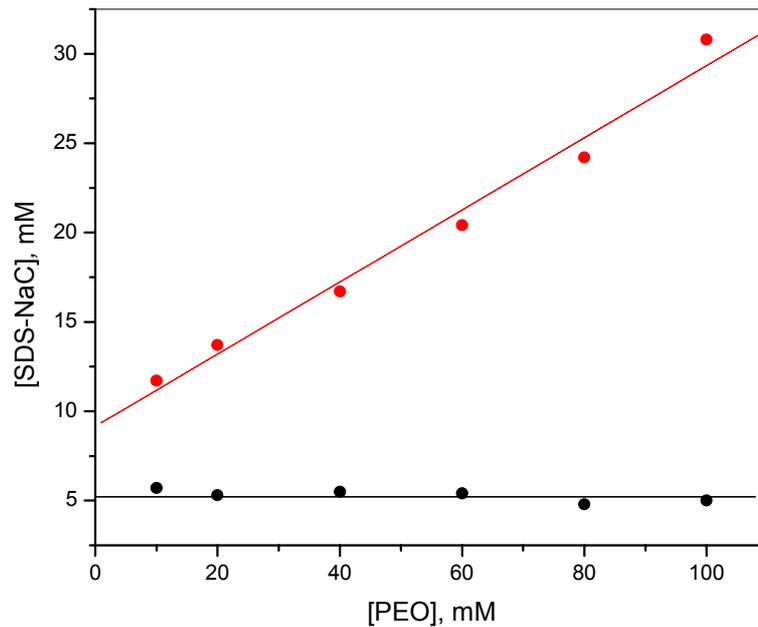


Figura 17: Variação da *cac* (●) e do *psp* (●) em função da [PEO] para uma mistura NaC-SDS-PEO numa fração constante de 0,1 de NaC.

Observa-se na equação 4 a diferença no coeficiente angular que indica que no primeiro caso, (Fig. 16), liga mais surfactante do que no segundo caso, (Fig. 17).

$$[\text{SDS-NaC}] = 0,20 \cdot [\text{PEO}] + 9,15 \quad (\text{Eq. 4})$$

No entanto, este comportamento é similar somente para algumas misturas onde a fração molar de SDS for alta. Foram feitos vários experimentos variando-se a fração molar da mistura SDS-NaC com 100 mM de PEO e observou-se que o *psp* aparece somente em frações molares acima de 0,75 de SDS. Este resultado é surpreendente e poderá ser abordado em um outro trabalho de conclusão de curso.

### 3.2. 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. Maiores detalhes sobre a técnica foram descritos na *Introdução* (item 1.5.3).

De volta aos objetivos deste trabalho, e às conclusões já apresentadas e fundamentadas nos resultados de condutividade elétrica, questionava-se acima a capacidade do colato de sódio em se associar ao PEO. Em varias conclusões, chegamos a contestar a possibilidade de ocorrer associação e, portanto, questionar a literatura.<sup>23</sup> Neste caso planejamos alguns experimentos que pudessem enfatizar as conclusões já acima apresentadas. Portanto, para tornar mais evidente a discussão, primeiramente determinamos os perfis de tensão superficial para o SDS puro e numa mistura de SDS e 20 mM de PEO, nas mesmas condições experimentais que os experimentos de condutividade elétrica foram feitos.

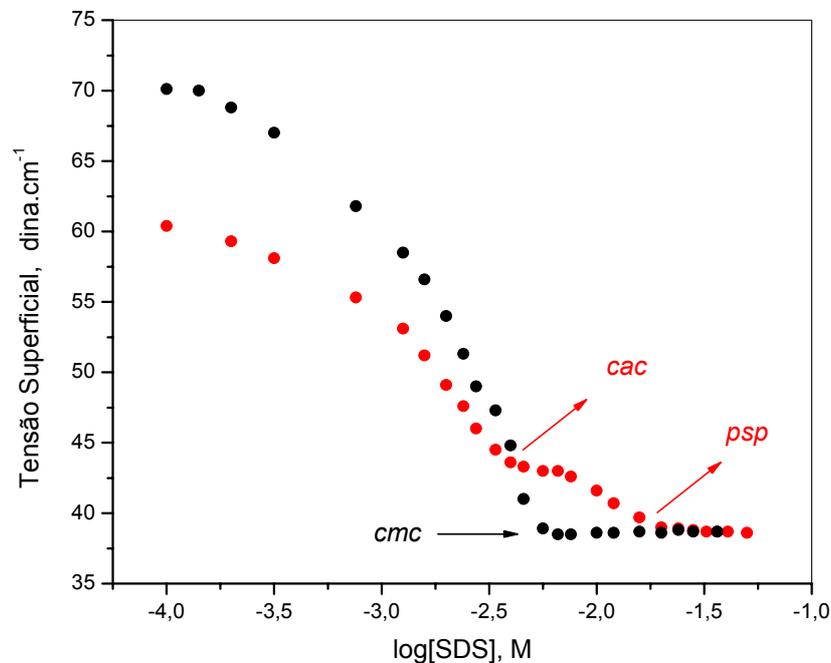


Figura 18: Perfis de tensão superficial do SDS na ausência (●) e em presença de 20 mM de PEO (●).

Assim, a Figura 18 mostra o perfil de tensão superficial do SDS para ambos casos. Observa-se que no perfil com SDS puro, o perfil indica uma *cmc* em 6,0 mM. Já para mistura SDS/PEO, o estilo do perfil exhibe dois pontos de descontinuidade representando a *cac* em 4,2 mM que representa a concentração onde SDS inicia um processo de associação ao polímero. O segundo ponto de transição (*psp*), em 20 mM de SDS, representa a concentração na qual

ocorre a saturação do polímero. Pode-se observar que o primeiro ponto de transição ocorre abaixo da *cmc* do SDS, uma vez que o PEO exerce um efeito de estabilização dos agregados micelares ligados. O abaixamento da *cmc* tem sido usado como critério de estabilização termodinâmica e critério e/ou evidência experimental da ocorrência de ligação entre o surfactante e o polímero.<sup>11</sup>

Fundamentado nos critérios acima, a Figura 19 apresenta perfis de tensão superficial do colato de sódio em duas diferentes concentrações de PEO e na ausência dele. Na ausência, o perfil indica uma nítida *cmc* em 10,0 mM de NaC cujo valor é idêntico aos já publicados.<sup>23, 24, 25</sup> No entanto, com adição de polímero, valores de  $\log [\text{NaC}] > -3,0$ , os valores em tensão superficial são idênticos com idênticas *cmc*. E ainda, em presença de polímero, os perfis mostram apenas um ponto de descontinuidade, diferentemente com o estilo do perfil em mistura de SDS e PEO (compare com Fig. 18). Acrescenta-se que, acima dos pontos de descontinuidade, os valores de tensão superficial são idênticos, indicando que a composição da interface ar/água não é alterada com a adição de polímero. As diferenças de tensão superficial entre os perfis com polímero e sem polímero estão vinculadas ao processo de adsorção preferencial do PEO na interface, conforme já descrito.<sup>26</sup>

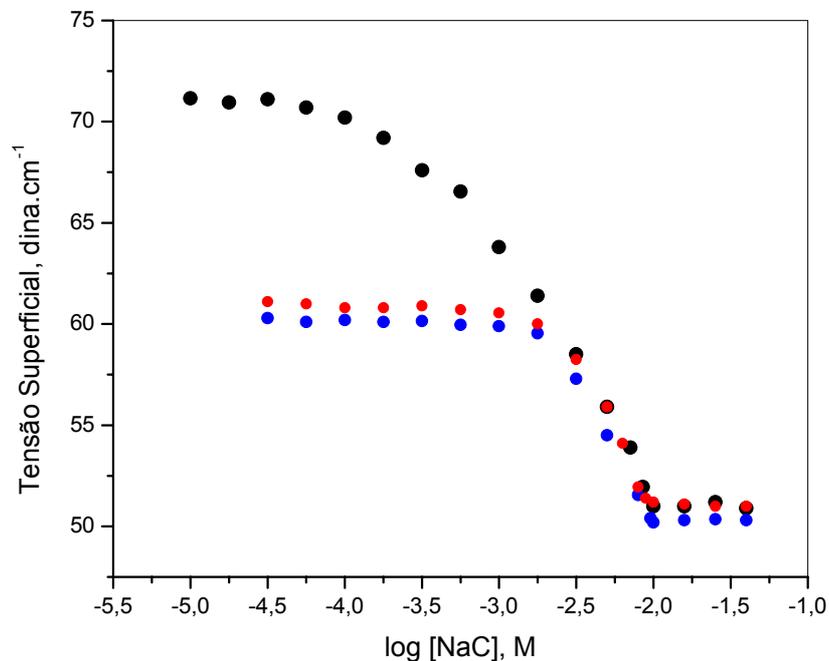


Figura 19: Perfis de tensão superficial do NaC na ausência (●), e em presença de 20 (●) e 100 mM de PEO (●).

## CAPÍTULO IV

### CONCLUSÕES

Tanto por condutividade elétrica como por tensão superficial, conclui-se que o NaC não apresenta reatividade com PEO. A adição de SDS, no entanto, regenera o processo associativo formando complexos PEO-SDS-NaC cujas características dos agregados são fortemente dependentes da fração molar de cada surfactante.

Em todos os casos, os resultados indicam que a extensão da formação do complexo PEO-SDS-NaC é monitorada pela quantidade de SDS presente. Assim, em frações altas de SDS, o estilo do perfil de condutividade específica *versus* concentração total de surfactante é semelhante ao já conhecido perfil para misturas de PEO-SDS, enquanto que em altas frações de NaC, o perfil aproxima-se daquele quando na ausência de SDS.

Finalmente, nossos resultados discordam daqueles já publicados que apresentam interação PEO-NaC.<sup>23</sup> Sob o ponto de vista dos processos biológicos, onde sais biliares participam e têm funções importantes, no nosso entendimento, o conhecimento do comportamento e propriedades de agregados formados em associação com polímeros, encara-se como de suma importância porque este fato está relacionado com a capacidade de emulsificação em processos biológicos. Portanto, os testes desenvolvidos aqui com um polímero neutro, leva a acreditar que o objeto deste trabalho o de interação entre polímeros neutros e surfactantes aniônicos é ainda pouco entendido e de que, *in vivo*, existem muito mais pontos a serem considerados e perguntas a serem respondidas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SANTOS, S. F. Estudos de Viscosidade do Complexo Ácido Poliacrílico-Brometo de Dodeciltrimetilamônio. Relatório de Iniciação Científica, Universidade da Região de Joinville, Joinville, 1996.
2. SHAW, D. J. Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies; tradução: Maar, J. H. São Paulo: Edgard Blücher, 1975.
3. FENDLER, J. H. Membrane Mimetic Chemistry; Wiley-Interscience: New York, 1982.
4. FENDLER, J. H. Pure and Applied Chemistry 1982, 54, 1809-1817.
5. LIMA, F. C. Investigação de complexos mistos Polímeros-surfactantes
6. SANTOS, S. F. Interação entre o hialuronato e Surfactante Catiônico: Propriedades Catalíticas e Físico-Químicas. Dissertação de Mestrado em Química, UFSC, Florianópolis, 1993.
7. 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.
8. RABOCAI, T. Físico-Química de Superfície. Washington: Organização dos Estados Americanos, 1979.
9. CABANE, B. J. Phys. Chem. 1977, 81, 1639-1645.
10. S. GOUIN, X. X. ZHU, Langmuir 1998, 14, 4025 – 4029.

11. GODDARD, E. D.; ANANTHAPADMANABHAN, K. P. In Interactions of Surfactants with Polymers and Proteins; Eds; CRC Press: Boca Raton, 1993; Vol. 1; pp 319-365.
12. KARLSTROM, G.; LINDMAN, B. In Organized Solutions: Surfactants in Science and Technology; Friberg, S. E., Lindman, B., Eds.; Marcel Dekker: New York, 1992; Vol. 44; pp 49-66.
13. ZANETTE, D., FRESCURA, V., Ideal Mixing of Polymer-Surfactant Complexes of Polyethylene Oxide and Sodium Dodecyl Sulfate Plus Sodium Dodecanoate. *Colloids and Surfaces* 213(1999) 379 – 385.
14. LOMAX, ERIC. The practical importance of surfactant monomer
15. Y.I. ARAKI, S. LEE, G. SUGIHARA, M. FURUICHI, S. YAMASHITA, F. Ohseto, *Colloids surf. B: Biointerfaces* 8 (1996) 81.
16. Y. YUNOMIYA, T. KUNITAKE, T. TANAKA, G. SUGIHARA, T. NAKASHIMA, *J. Colloid Interface Sci.* 208 (1998) 1.
17. M. UENO, H. ASANO, N. GOTOH, E. UCHIDA, H. SASAMOTO, *Colloids and Surfaces* 67 (1992) 257.
18. LINDMAN, B., THALBERG, K., in: E.D. GODDARD, K.P. ANANTHAPADMANABHAN, (Eds.), *Interactions of Surfactants with Polymers and Proteins*, Vol., CRC Press, Boca Raton, 1993, p. 203.
19. EVANS, D. F., WENNERSTROM, H. *The Colloidal Domain: Where Physics, Chemistry, Biology and Technology Meet*, p. 515. VCH Publishers, New York, 1994.
20. ZANETTE, D. et al. Salt effects on the interaction of poly(oxietileno) and sodium dodecyl sulfate measured by conductivity. *Colloids and Surfaces* 113 (1996) 237-246.

21. JONES, M. N. J. *Colloid Interface Sci.* 23 (1967) 36M.J.
22. CHRISTOFF, M., DA SILVEIRA, N. D. , SAMIOS, D. Fluorescence and light scattering studies on the aggregation of sodium cholate in the presence of low molecular weight poly(ethylene oxide) , *Langmuir* 2001,17, 2885-2888].
23. CHRISTOFF, M., SILVEIRA, N. P., SAMIOS, D. Fluorescence and Light Scattering Studies on the Aggregation of Sodium Cholate in the Presence of Low Molecular Weight Poly(ethylene oxide), *Langmuir* 2001, 17, 2885-2888.
24. Y.C. CHIU, K.M. YU, *J. Dispersion Sci. Technol.* 13 (1992) 587.
25. P. GARIDEL, A. HILDEBRAND, R. NEUBERT, A. BLUME, *Langmuir* 16 (2000) 5267.
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).