

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

BIBLIOTECA
CFM



RELATÓRIO DE ESTÁGIO

CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES DE COMPLEXOS
FORMADOS ENTRE POLI(ÓXIDO)ETILENO (PEO) E MISTURAS DE
DODECILSULFATO DE SÓDIO (SDS) E DODECANOATO DE SÓDIO
(SDoD)

ORIENTADOR : PROF.^o DINO ZANETTE

ALUNA: HELIANE APARECIDA TURELLA



03738852

FLORIANÓPOLIS NOVEMBRO DE 1997.

Agradecimentos

-Ao Professor Dr. Dino Zanette pela oportunidade do trabalho, pela sua orientação segura, seu apoio constante e incentivo.

-A Vera Frescura em especial, por sua dedicada orientação no desenvolvimento deste trabalho, além de sua preciosa amizade.

-Aos colegas do laboratório 303 e 305 em especial ao Ângelo pelo apoio e amizade.

-À Elisângela pela sua amizade e companheirismo

- Aos meus pais.

À DEUS

ÍNDICE

	Resumo.....	4
I.	Introdução.....	5
	1.1 Porque do Interesse por Sistema de Misturas de Polímeros e Surfactantes.....	5
	1.2 Estruturas de Surfactantes.....	6
	1.3 Misturas de Surfactantes.....	8
	1.4 Complexos de Polímero-Surfactante.....	9
II.	Objetivos.....	12
III.	Parte Experimental.....	13
	3.1 Materiais.....	13
	3.2 Metodologia.....	13
IV.	Resultados e Discussão.....	15
	4.1 Sistema PEO-SDS.....	15
	4.2 Sistema PEO-SDoD.....	17
	4.3 Sistema SDS-SDoD.....	20
	4.4 Sistema PEO-SDS/SDoD.....	23
	4.5 Número de Agregação.....	26
V	Conclusão.....	30
VI	Bibliografia.....	31

RESUMO

Investigou-se pôr condutivimetria a interação entre o PEO e o sistema micelar misto formado pôr SDS e SDoD. Os gráficos de condutividade vérsus concentração de misturas dos surfactantes exibem um comportamento que é análogo ao clássico perfil de misturas de PEO e SDS.

Assim, dois pontos de descontinuidades são observados: O primeiro corresponde à concentração de agregação crítica (cac), onde marca o início da formação do complexo PEO com SDoD, e o segundo à saturação do polímero pêlos surfactantes.

Os valores de cac estimados para diferentes frações molares de SDoD em presença de 0,06 M de PEO, demonstraram um comportamento de mistura ideal, tanto na presença quanto na ausência de polímero.

A formação do complexo misto pode ser modelada através da equação 1 que descreve o comportamento de uma mistura de ideal de surfactantes .

$$cmc = \frac{cmc_a cmc_b}{(\chi_a cmc_b + \chi_b cmc_a)} \quad \text{Eq. 1}$$

Este comportamento é análogo ao já descrito para o sistema PEO e misturas de SDS e decilfosfato de sódio (NaDeP).

I-INTRODUÇÃO

1.1-Por quê do interesse por sistemas de misturas de polímero e surfactante

Nas últimas décadas, a atenção da comunidade científica tem sido voltada especialmente para sistemas de agregados coloidais formados em misturas de polímeros e surfactantes.[1-4] Quando o surfactante é iônico, os agregados resultantes tem características, referentes às propriedades físicas e químicas, semelhantes a outros agregados organizados formados por anfífilicos iônicos como micelas, monocamadas e vesículas. Estes agregados possuem interfaces anisotrópicas que separam uma região aquosa e hidrolítica de uma região hidrofóbica cujas características são pertinentes a 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.

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. 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 para recuperação terciária de petróleo. Problemas experimentais como solubilidade, seja de aditivos orgânicos insolúveis em água ou do polímero, são solucionados com a adição de um surfactante que, devido ao fenômeno de associação, altera o ponto de turvação do polímero e, em consequência, aumenta a solubilidade em faixas de temperatura comercialmente exigidas.

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

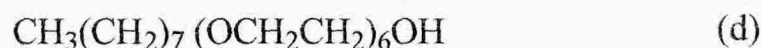
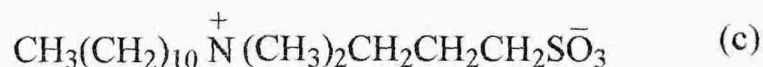
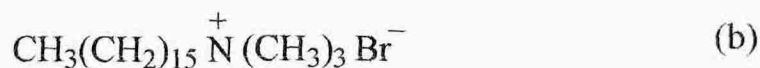
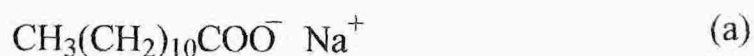
concentrações menores resultando, por conseguinte, em redução da quantidade mínima necessária de surfactante para sua operacionalidade. Como outro exemplo, em formulações com polímeros solúveis em água, corantes e/ou aditivos, no entanto insolúveis em água, podem ser usados quando em presença de surfactante porque o complexo formado por ambos tem propriedades semelhantes às micelas aquosas do surfactante, que são amplamente conhecidas que dissolvem substâncias insolúveis em água.

1.2-Estrutura e Propriedades

1.2.1-Micelas

Surfactantes são também chamados de agentes tensoativos ou detergentes, e possuem dualidade e assimetria de propriedades. Apresentam na estrutura molecular uma região hidrofóbica, que é constituída de uma longa cadeia de hidrocarbonetos, variando de 8 a 18 átomos de carbono, e uma região hidrofílica polar. As moléculas de surfatante são em geral de natureza anfifílica, isto é, interagem com a água e com substâncias apolares. Devido a esta dualidade estrutural, as micelas tem a capacidade de solubilizar substâncias insolúveis em água.

De acordo com a natureza química da região hidrofílica, os detergentes podem ser classificado como aniônico, catiônico, não iônico ou anfótero. Segue abaixo alguns exemplos de detergentes comumente utilizados: [6]



Esquema 1-Exemplos de surfactante conforme a classificação geral. (a) aniônico: dodecanoato de sódio (SDoD); (b) catiônico: brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTABr); (c) anfótero: 3-(N,N-dimetil-N-undecilamônio)-propano 1-sulfonato; (d) não-iônico: poli(óxido)etileno(6) octanol.

1.2.2 -Processo de formação e algumas propriedades

Em soluções aquosas diluídas, os surfactantes iônicos comportam-se como eletrólitos fortes. O aumento da concentração promove a formação de agregados chamados micelas. A micela é formada numa estreita faixa de concentração denominada de concentração micelar crítica, cmc, cuja propriedade é característica para cada surfactante. Soluções com surfactante ao atingir a cmc, muda bruscamente propriedades físicas tais como: índice de refração, condutividade específica, tensão superficial, condutividade elétrica. O valor da cmc depende de fatores como o comprimento da cadeia alquílica, da natureza do grupo hidrofílico, do contra-íon e de sua concentração de aditivos.

A agregação espontânea é um processo altamente cooperativo e este fenômeno deve-se, exclusivamente, à ação do efeito hidrofóbico, isto é, a alta coesão interna da água promove, espontaneamente à associação das caudas hidrofóbicas dos monômeros.

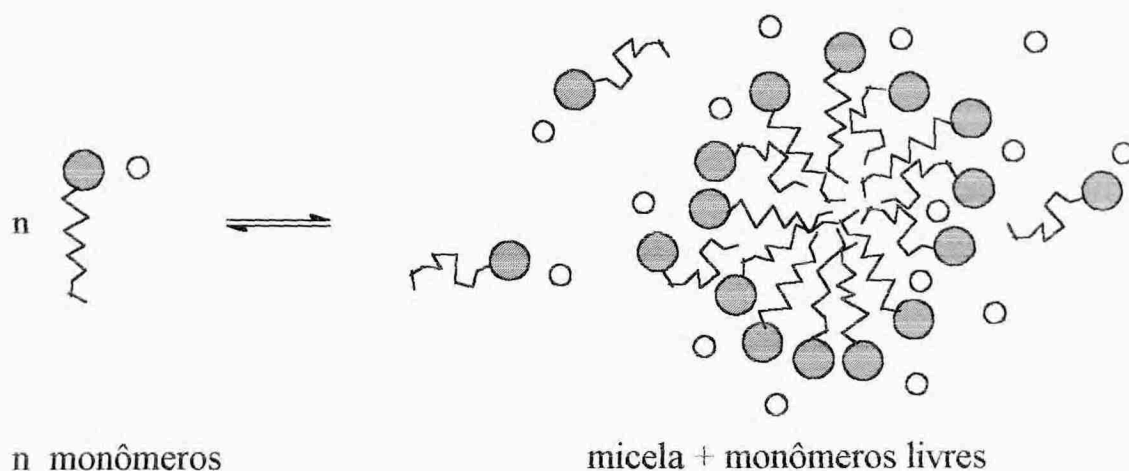


Figura 1-Representação esquemática do processo de formação da micela

O tamanho da micela está geometricamente restrito ao fato de que deve ocorrer crescimento do agregado até o momento em que, simultaneamente, a área de contato hidrofóbico e a área de superfície por grupo cabeça sejam máximos. Deste modo, um aumento da concentração do detergente conduz a um aumento do número de micelas, e não ao crescimento indefinido do agregado. O número de monômeros que constitui uma micela ou o número de agregação médio, \bar{N} , pode ser determinado por vários métodos, entre eles por luminescência (método proposto por Turro).[7]

1.3-Misturas de Surfactantes

Em soluções contendo misturas a tendência de formar agregados pode ser substancialmente diferente daquela de soluções contendo somente um surfactante. Exemplos de tais agregados podem ser micelas.

O comportamento de soluções contendo micelas mistas é comumente tratado pelo uso do modelo de pseudofase. O equilíbrio de monômeros e micelas é considerado ser análogo ao equilíbrio vapor-líquido em uma mistura de um

líquido ideal, ou seja, em ambos os casos uma fase diluída com pouca interação entre os componentes está em equilíbrio com uma fase concentrada na qual as interações podem ser significativas.

Uma mistura binária de surfactantes com estruturas e cargas semelhantes comporta-se idealmente, porque os ambientes para grupos hidrofóbicos e hidrofílicos nesta micela mista são semelhantes àqueles das micelas formadas por um único surfactante.

A formação de micelas mistas pode ser tratada assumindo-se que a termodinâmica destes sistemas mistos obedece à teoria de uma solução ideal. Considerando a mistura formada pelos surfactante A e B, quando monômeros e micelas estão em equilíbrio, podemos escrever a equação 1, onde a cmc refere-se à concentração micelar crítica da mistura; cmc_a e cmc_b correspondem aos valores dos componentes individuais; Y_a e Y_b são as frações molares de monômeros dos componentes A e B.

$$cmc = \frac{cmc_a cmc_b}{(\chi_a cmc_b + \chi_b cmc_a)} \quad \text{Eq. 1}$$

Entretanto, uma mistura de surfactante com diferentes grupos hidrofílicos mostram um comportamento não ideal, ou seja podem apresentar desvios negativos da idealidade. Por exemplo, a cmc de uma mistura de surfactantes aniônico e catiônico é consideravelmente menor do que aquela prevista pela equação 1.

Algumas misturas de surfactante podem apresentar desvios positivos de idealidade com a cmc maior que a prevista pela equação 1.[7]

1.4-Complexos Polímero-Surfactante

Há várias décadas, interações entre surfactantes iônicos e polímeros não iônicos hidrossolúveis, têm sido largamente estudado. Várias técnicas estão descritas na literatura para examinar os agregados formados por misturas. Viscosimetria, diálise, tensão superficial e condutimetria são as mais comuns.

O primeiro trabalho que definiu as propriedades de um sistema misto polímero-surfactante foi o de Jones em 1967.[1] Jones estudou o sistema poli(óxido)etileno (PEO) e dodecilsulfato de sódio (SDS) que, desde então, é o mais estudado. Nesta publicação formalizou-se os principais conceitos atribuídos a um sistema polímero-surfactante. Em titulações condutimétricas e tensiométricas de soluções de PEO com SDS os perfis exibem duas inflexões características. A primeira denominada de concentração crítica de agregação(cac), é atribuída ao início da ligação do surfactante ao polímero, cuja a concentração usualmente é menor do que a cmc quando na ausência de polímero (figura 2). Muitos pesquisadores demonstraram que a cac independe da concentração do polímero.[1-2] A saturação do polímero é observada por uma segunda inflexão que é denominada de ponto de saturação do polímero, psp, cujo valor dependente da concentração do polímero. Acima do psp são formadas micelas aquosas que estão em equilíbrio com os complexos polímero-surfactante.[2]

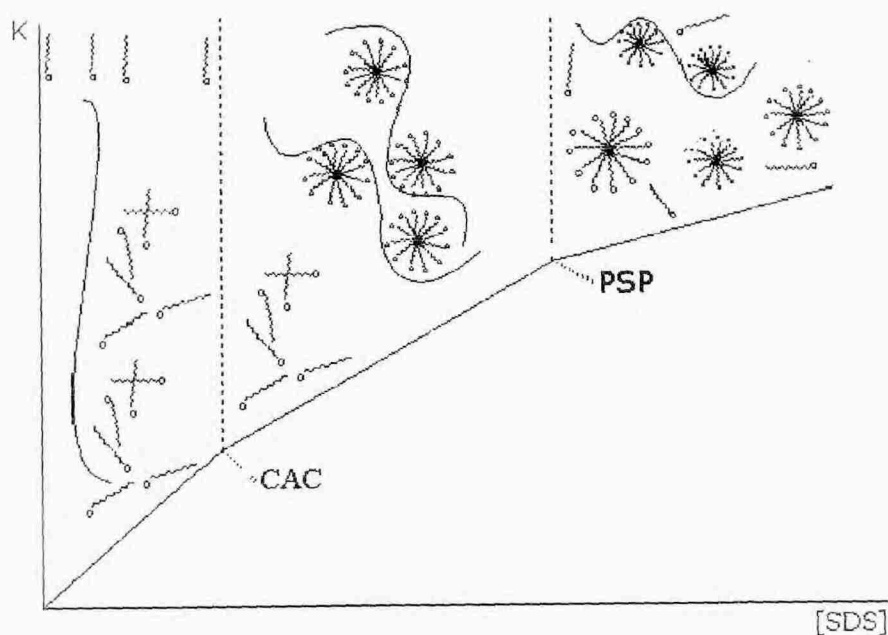


Figura 2- Perfil de condutividade versus [SDS] enfatizando os dois pontos de descontinuidade denominados de cac e psp e os componentes agregados em desenvolvimento em cada região do perfil.

Diferentes modelos foram sugeridos com o intuito de explicar o mecanismo de interação entre polímeros neutros hidrossolúveis e surfactantes.

Schwuger já em 1977[2] apresentou o primeiro modelo para explicar o mecanismo da interação entre PEO e SDS. Ele sugeriu que os átomos de oxigênio do polímero seriam protonados, criando um centro de carga parcialmente positiva, favorecendo desse modo, a adsorção do ânion sulfato do monômero de SDS, ocorrendo uma interação hidrofóbica entre os grupos metilênicos do polímero e os grupos alquilas do surfactante.

Cabane[3] realizou experimentos de ressonância magnética nuclear (RMN) de C^{13} e concluiu que havia uma interação com a interface da micela e os monômeros hidratados do polímero, mas sugeriu a não existência de penetração dos segmentos hidrofóbico do polímero no interior da micela. Contrariamente, Nagarajan e Ruckenstein[4] sugeriram que as interações ocorriam através de grupos cabeças do surfactante e que segmentos metilênicos de PEO podiam estar no interior da micela.

Dubin e colaboradores[5] propuseram que o contra-íon interagira simultaneamente com a micela através de forças eletrostáticas e com o polímero via coordenação de um complexo.

Embora exista um grande número de publicações na área, ainda não está claro e elucidado o mecanismo de interação entre surfactantes iônicos e polímeros hidrossolúveis.

II-OBJETIVO

Neste trabalho pretende-se estudar sistemas formados por misturas de surfactantes, dodecilsulfato de sódio (SDS) e dodecanoato de sódio (SDoD) na presença e ausência de póli(óxido)etileno através de condutividade elétrica.

III-PARTE EXPERIMENTAL

3.1-Material

Dodecilsulfato de sódio (SDS) 99% , ácido dodecanóico 99%, poli(óxido)etileno (PEO) procedentes da Sigma, foram utilizados sem qualquer tratamento prévio. Foram utilizados também 9- metilantraceno [MA] procedente da Aldrich e (2,2 - bipyridil) rutênio II da Alfa Products.

O dodecanoato de sódio (SDoD) foi preparado por neutralização do ácido dodecanóico com hidróxido de sódio (Sigma) com posterior liofilização e recristalização em etanol.

As soluções estoques de PEO foram preparadas em tampão borato 0,05 M e pH 9,50 deixando sob agitação durante uma noite.

O tampão borato foi preparado a partir de ácido bórico (Vetec) e titulando com uma solução de NaOH acompanhado com um pHmetro Beckman model ϕ 71 equipado com um eletrodo combinado de vidro.

3.2-Metodologia

3.2.1-Determinação da concentração micelar crítica (cmc), concentração de agregação crítica (cac) e ponto de saturação do polímero (psp)

Os valores de cmc, cac e psp para os surfactantes SDS e SDoD, e para as misturas de ambos, foram obtido através de medidas de condutividade específica, a 25,0 °C, efetuadas em um condutivímetro Analion C-701, acoplado a um computador através de uma interface A / D de 12 bits (Microquímica modelo MQ 12 / 8 PCC).

A técnica consistia na adição de solução de surfactante através de uma seringa controlada por uma bomba de fluxo sobre um volume conhecido de tampão borato 0,05 M e contido numa cela de diluição previamente termostalizada à 25,0 °C.

Os dados de condutividade eram armazenados no microcomputador e expostos na forma de gráfico de condutividade específica versus concentração de surfactantes. A cmc, o cac e o psp foram obtidos a partir das intersecções das retas obtidas acima e abaixo dos pontos de inflexão e foram determinados por intermédio de regressões lineares.

3.2.2-Determinação do número de agregação

Os valores dos números de agregação, \bar{N} , foram determinados a partir das intensidades de luminescência (I) da sonda $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ (5×10^{-6} M) com a variação da concentração do supressor 9-metilantraceno, em diferentes frações molares de SDoD de misturas de [SDoD + SDS] em presença e na ausência de 0,06 M de PEO.

As intensidades de fluorescência foram obtidas em 613 nm e com excitação em 454 nm, através de um fluorímetro SLM - AMINCO -SPF - 500C.

IV-RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1-Sistema PEO-SDS

A Figura 3 mostra os gráficos de condutividade versus [SDS] em diferentes concentrações de PEO, em 0,05 M de tampão borato, pH 9,50 a 25,0°C.

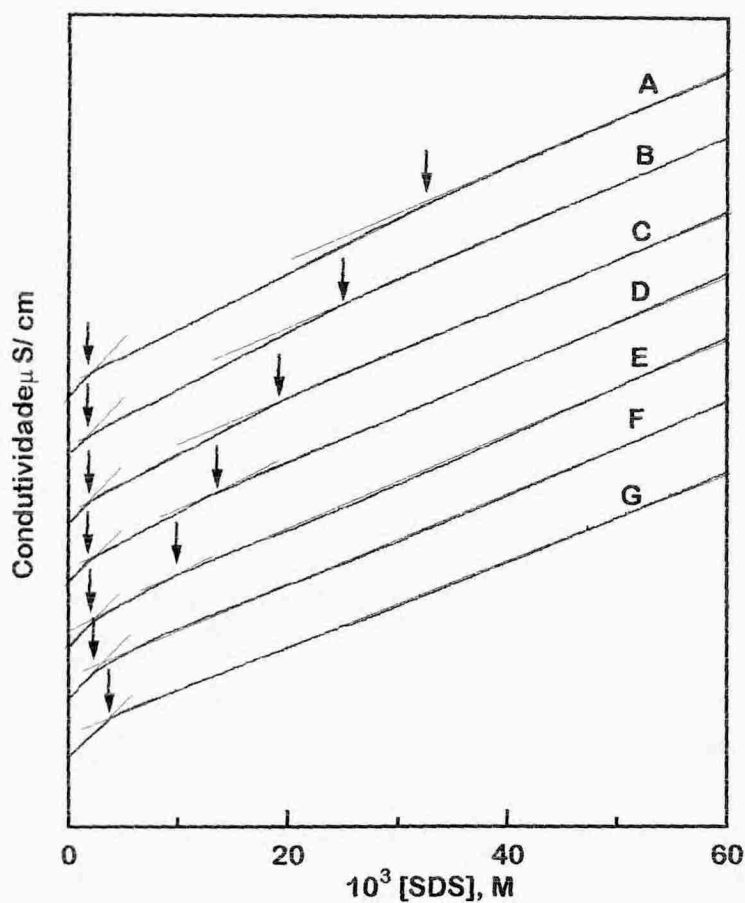


Figura 3 - Gráficos de condutividade (em escala relativa) vs. [SDS], em 0,05 M de tampão borato, pH=9,50, a 25,0°C, em presença das seguintes concentrações molares de PEO : (A) 0,1; (B) 0,080; (C) 0,060; (D) 0,040; (E) 0,020; (F) 0,010 e (G) na ausência.

Em todos os gráficos observa-se o clássico comportamento, isto é, dois pontos de descontinuidade. O primeiro é atribuído ao início da agregação do surfactante ao polímero cuja a concentração, é menor do que a concentração micelar crítica (Tabela I), quando na ausência de polímero e o segundo é o ponto de saturação do polímero.

É possível observar que o início da agregação independe da concentração do polímero, porém a medida que aumenta a concentração do polímero o psp aumenta pois este é diretamente dependente da concentração do polímero Figura 4. Acima do psp forma-se micelas aquosas em equilíbrio com os complexos polímero surfactante.

Tabela 1- Parâmetros obtidos a partir dos gráficos de condutividade versus [SDS] como uma função da concentração de PEO (Fig. 3), em 0,050 M de tampão borato, pH 9,50 e a 25,0°C

10^3 [PEO],M	10^3 cac, M	10^3 psp, M	α_1	α_2
0	4,08			0.43
40	2,01	14,30	0.52	0.40
60	2,,04	20,44	0.52	0.42
80	2,01	26,40	0.53	
100	2,01	31,75	0.50	0.40

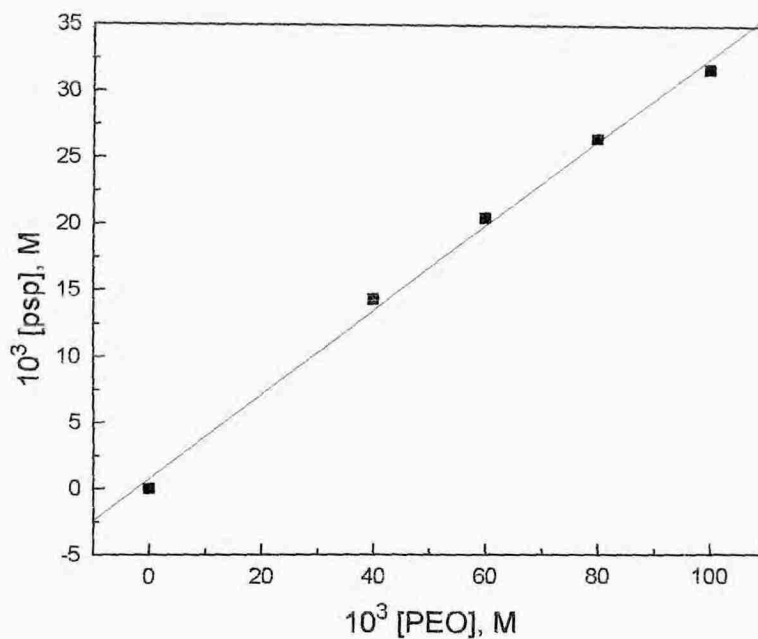


Figura 4- Variação do psp em função da concentração de PEO para o sistema PEO-SDS

4.2- Sistema PEO-SDoD

A Figura 5 apresenta os gráficos de condutividade versus [SDoD] em presença de diferentes concentrações de PEO em 0,05 M de tampão borato pH 9,50 a 25,0°C.

Comparando os dois sistemas PEO/SDS e PEO/SDoD é possível observar que o SDoD associa-se ao PEO e tem um comportamento análogo ao sistema PEO/SDS. O cac também independe da concentração de PEO e é ligeiramente menor que a cmc quando na ausência de polímero. A medida que aumenta a concentração de PEO, percebe-se um aumento no psp Figura 6. Os valores do cac e psp obtidos experimentalmente estão representados na tabela 2.

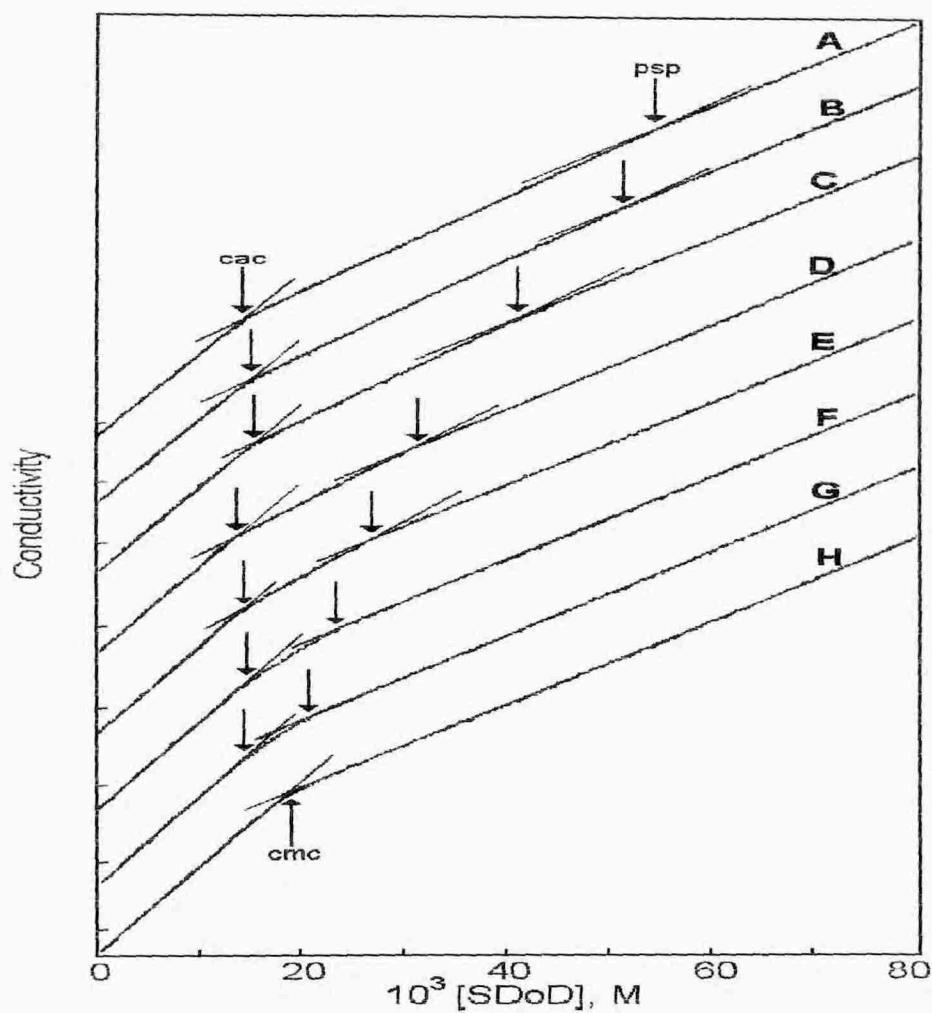


Figura 5- Gráficos de condutividade (em escala relativa) vs. [SDoD], em 0,05 M de tampão borato, $\text{pH}=9,50$, a 25°C , para as diferentes concentrações molares de PEO : (A) 0,10; (B) 0,080; (C) 0,060; (D) 0,040; (E) 0,020; (F) 0,010; (G) 0,005 e (H) na ausência de PEO.

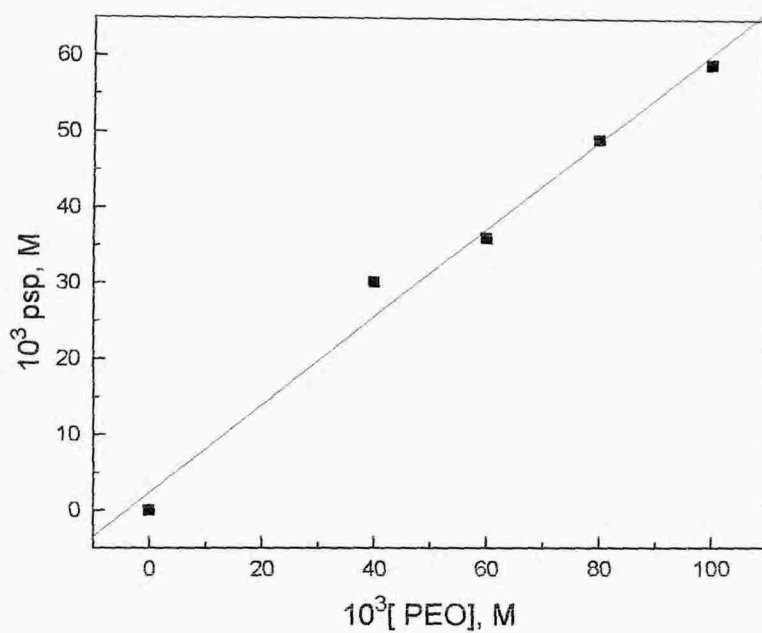


Figura 6- Variação do psp em função da concentração de PEO em um sistema PEO-SDoD

Tabela 2- Parâmetros obtidos a partir dos gráficos de condutividade versus [SDoD] como uma função da concentração de PEO (Fig. 5), em 0,050 M de tampão borato, pH 9,50 e a 25,0°C;

$10^3 [PEO], M$	$10^3 cac, M$	$10^3 psp, M$	α_1	α_2
0	17,8			0,48
40	15,02	30,08	0,61	0,50
60	14,47	36,00	0,57	0,50
80	14,28	49,00	0,56	0,50
100	14,00	59,00	0,57	

Os valores de grau de ionização dos complexos obtidos a partir da relação das inclinações dos gráficos de condutividade versus [SDoD] Tabela 2, através dos coeficientes angulares dos gráficos de condutividade, indicam que complexos PEO/SDoD Tabela 1 são muito semelhantes, muito embora micelas de SDS são mais estáveis do que as de SDoD.

O grau de ionização α_1 e α_2 foi determinado pelo método da inclinação ou seja as razões entre S_2/S_1 e S_3/S_1 estimados a partir das regiões lineares dos perfis condutivimétricos. Estas razões, obtidas a partir do mesmo perfil, têm sido atribuídas ao grau de ionização do complexo polímero-surfactante (α_1) e às micelas regulares (α_2). A aplicação deste método resulta em valores altos de α porque na contribuição micelar para o valor observado de condutância, considera-se o mesmo número equivalente ao de íons monoméricos.

4.3-Sistema SDS-SDoD

Os valores de cmc para as misturas SDoD e SDS na ausência de PEO foram obtidas condutometricamente através de mudanças nas curvas de condutividade em função da concentração molar de surfactante são vistos figura 3. As condições experimentais utilizadas para a determinação da cmc foram em 0,05 M de tampão borato pH 9,50.

Os valores de cmc obtidos experimentalmente estão listados na Tabela 3. Observa-se que os valores de cmc obtidos a partir da Figura 7 os teóricos utilizando a Equação 1, são muito semelhantes. Surfactantes com estruturas similares comportam-se idealmente por que os microambientes onde se localizam os grupos hidrofílicos e hidrofóbicos na micela mista são semelhantes àqueles dos componentes puros.

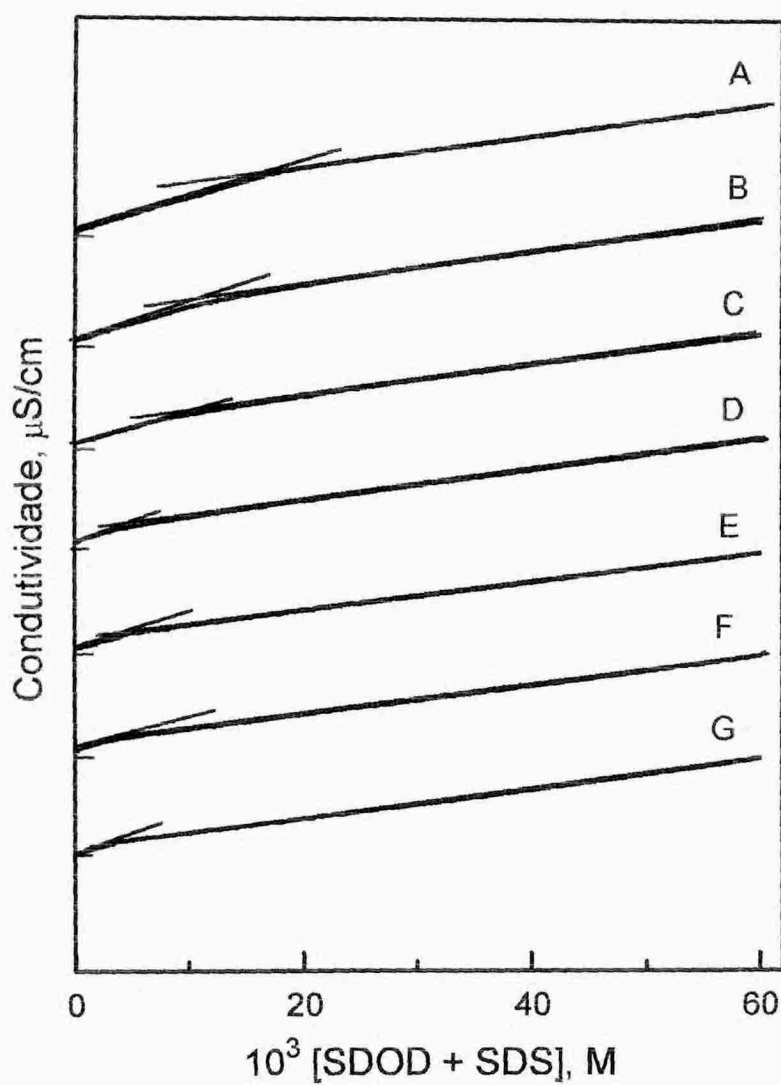


Figura - 7 - Gráficos de condutividade (em escala relativa) vs. $[\text{SDoD} + \text{SDS}]$, em 0,05 M de tampão borato, $\text{pH}=9,50$, em $25,0^\circ\text{C}$, para as seguintes frações molares de SDoD: (A) 1; (B) 0,8; (C) 0,6; (D) 0,4; (E) 0,2; (F) 0,1 e (G) 0.

Tabela 3- Parâmetros obtidos a partir dos gráficos de condutividade versus [SDS+SDoD] (Fig. 7), em 0,050 M de tampão borato, pH 9,50

χ_{SDoD}	$10^3 \text{ cmc}_{\text{exp}} \text{ M}$	$10^3 \text{ cmc}_{\text{teor,}} \text{ M}$
0,0	4,02	4,02
0,1	3,41	4,35
0,2	5,21	4,76
0,4	5,85	5,83
0,6	7,81	7,54
0,8	10,25	10,65
1,0	18,14	18,14

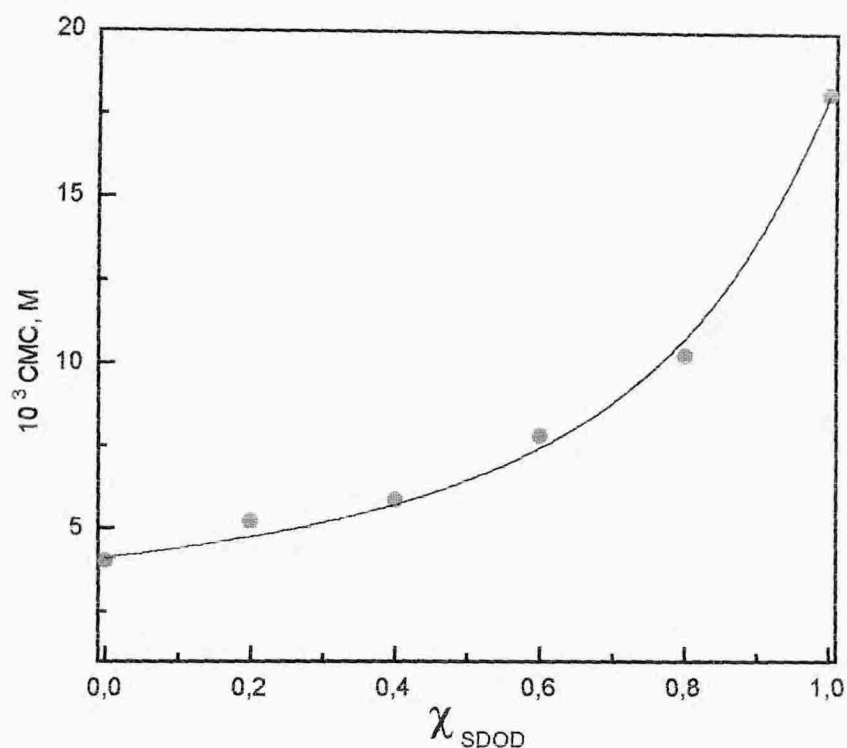


Figura 8- Valores de $\text{cmc}(\bullet)$ para a mistura de SDoD e SDS na ausência de PEO e $(-)$ previsto pela equação 1 em tampão borato 0,05 M pH 9,50 a 25,0 °C.

4.4-Sistema PEO-SDS/SDoD

A Figura 8 mostra os gráficos de condutividade em função da concentração [SDoD + SDS] em 0,06 M de PEO, 0,05 M de tampão borato pH 9,50 a 25,0°C. Observa-se que os valores de cac , obtidos experimentalmente na Tabela 4, para as misturas aumenta a medida que aumenta a fração molar de SDoD.

Para o sistema misto SDoD /SDS os valores de cac calculados pela equação 1 tem uma excelente concordância com os valores obtidos experimentalmente como pode ser observado na Figura 9, evidências de que este sistema também tem um comportamento de mistura ideal.

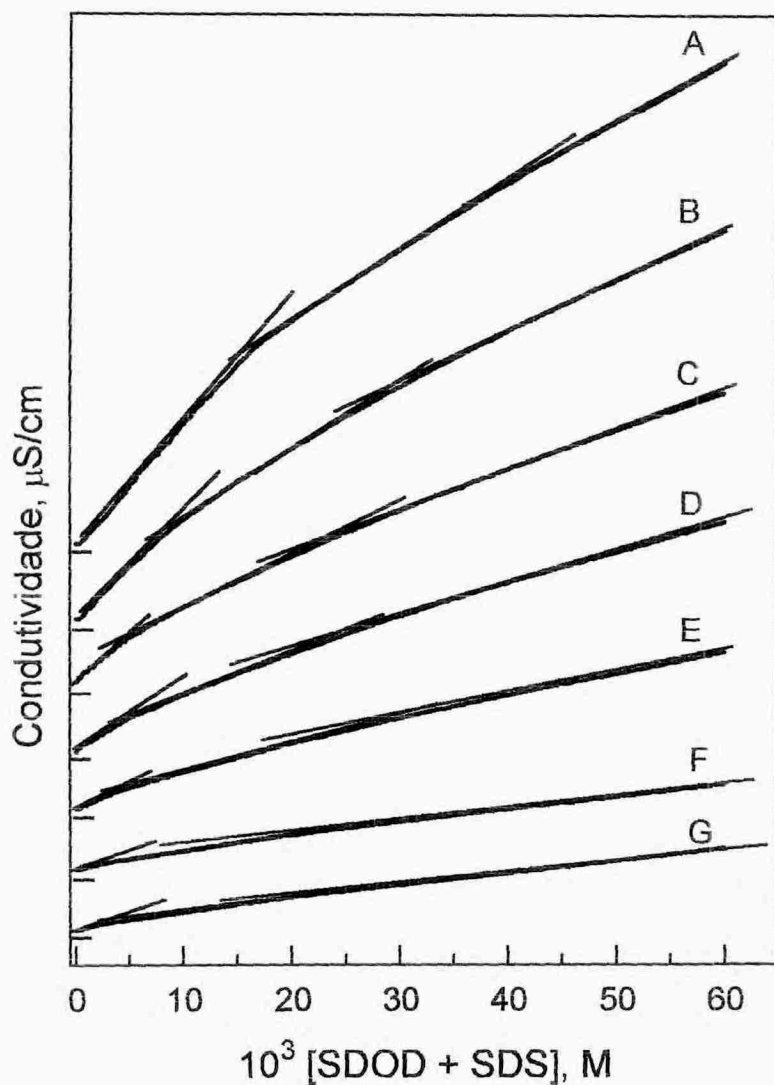


Figura 8- Gráficos de condutividade (em escala relativa) vs. $[\text{SDoD} + \text{SDS}]$, em 0,06 M de PEO, 0,05 M de tampão borato, $\text{pH}=9,50$, a 25°C , para as seguintes frações molares de SDOD: (A) 1; (B) 0,8; (C) 0,7; (D) 0,6; (E) 0,4; (F) 0,2 e (G) 0,0

Tabela 4-Parâmetros obtidos a partir dos gráficos de condutividade versus [SDS+SDoD] (Fig.8) em 0,06 M de PEO, 0,050 M de tampão borato, pH 9,50 e a 25,0°C;

χ_{SDoD}	$10^3 \text{ cmc}_{\text{exp}} \text{ M}$	$10^3 \text{ cmc}_{\text{teor.}} \text{ M}$	10^3 psp, M
0,0	2,23	2,23	24,06
0,2	3,05	2,68	24,16
0,4	3,50	3,37	27,06
0,6	3,65	4,52	32,42
0,8	7,20	6,89	28,18
1,0	14,47	14,47	40,21

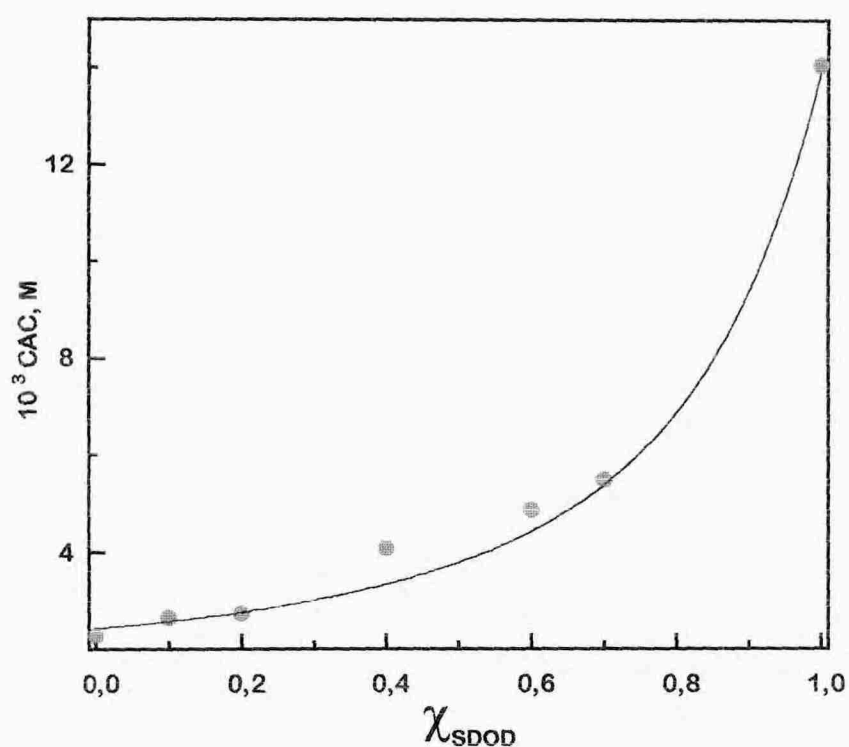


Figura 9 - Valores de cac (*) para a mistura de SDoD e SDS na presença de 0,060 M de PEO, (-) previsto pelo equação 1 em tampão borato 0,05 M, pH 9,50 a 25,0 °C.

4.5- Número de agregação, \bar{N}

O número de agregação é um importante parâmetro para caracterização do tamanho do complexo e para isto utilizou-se a técnica de supressão de fluorescência do íon $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ induzida pelo supressor 9 - metilantraceno para as micelas das misturas SDS + SDoD. A concentração molar das micelas associadas ao polímero ou na ausência do mesmo foi determinado a partir de gráficos do logaritmo das razões de intensidade de uma solução de uma solução 1×10^{-6} de $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$, $\ln(I/I_0)$, versus a concentração molar do supressor 9-metilantraceno [MA] Figura 10 n foi estimado a partir das inclinações, $n/C_t - \text{cac}$, onde C_t é a concentração total do surfactante.

$$\ln \frac{I}{I_0} = \frac{\bar{N}}{C_T - \text{cac}} [\text{MA}]$$

Observa-se na Tabela 5 os valores de \bar{N} para as micelas mistas de SDoD + SDS, em 0,05 M de tampão borato pH 9,50 eles dependem ligeiramente de C_t . A medida que aumenta C_t aumenta também o número de agregação.

Na tabela 6 podem ser observados os números de agregação para o complexo misto formado por PEO-SDS/SDoD, na presença de 0,06 M de PEO e 0,05 M de tampão borato, os valores de \bar{N} também dependem ligeiramente de C_t , no entanto na presença de PEO formam-se agregados menores.

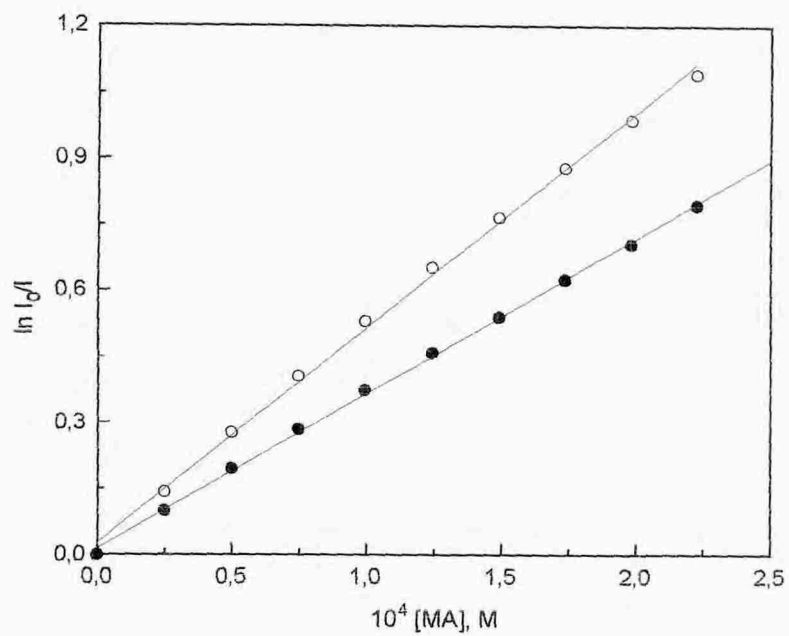


Figura 10- Gráficos de $\ln(I_0/I)$ versus $[MA]$ na fração molar de SDoD de 0,2, em tampão borato, pH 9,50, e em presença (o) e na ausência (●) de 0,06 M de PEO.

Tabela 5-Valores de número de agregação médio determinados para micelas mistas de SDoD + SDS, em 0,05 M de tampão borato, pH 9,5

χ_{SDoD}	\bar{N}	
	$10^3 C_t, \text{M}$	
	10	20
0.0	54.0 (6.0)*	71.0 (16.0)*
0.2	55.0 (4.8)*	74.5 (14.8)*
0.4	62.0 (4.2)*	83.0 (14.2)*
0.6	52.0 (2.2)*	83.0 (12.2)*
0.8	-	84.0 (9.8)*
1.0	-	38.0 (2.0)*

*Entre parênteses encontram-se os valores para as concentrações de surfactante micelizado $C_t = C_d + \text{cmc}$. Os valores de cmc utilizados foram os teóricos, mostrados na tabela 1.

Tabela 6-Valores de número de agregação médio, \bar{N} , determinados para o complexo misto formado por Peo-SDS/SDoD, na presença de 0.006 M PEO e 0.050 M tampão borato, pH 9.50.

χ_{SDoD}	\bar{N}	
	10^3 Ct, M	
	6.0	16.0
0.0	32.0 (3.8)*	43.0 (13.8)*
0.2	35.7 (3.3)*	47.7 (13.3)*
0.4	36.7 (2.6)*	51.0 (12.6)*
0.6	30.6 (1.5)*	49.7 (11.5)*
0.8	-	48.5 (9.1)*
1.0	-	16 (1.5)*

*Entre parênteses encontram-se os valores para as concentrações de surfactante micelizado $\text{Ct}=\text{Cd} + \text{cac}$. Os valores de cac utilizados foram os teóricos.

V-CONCLUSÃO

O sistemas PEO/SDoD tem comportamento análogo ao sistema PEO/SDS.

As misturas SDoD/SDS mostraram um comportamento de mistura ideal tanto na presença quanto na ausência de polímero. Conclusões semelhantes foram descritas num estudo de interação de micelas mistas de SDS e decilfosfato de sódio (NaDeP).[9]

Como para o sistema PEO/SDS e PEO/SDoD as misturas também apresentam o tamanho dos complexos menores na ausência de PEO.

VI-BIBLIOGRAFIA

- 1- Jones, M.N., J. Colloid Interface Sci 23, 36, 1967.
- 2-Schwuger, M. J., J. Colloid Interface Sci 43, 491, 1973.
- 3-Cabane, B., J.Phys. Chem. 81,1639,1979.
- 4-Nagarajan,R., Colloid Surfaces. 13, 1, 1985.
- 5- Dubin, P.L., Gruber, J. H., Xia, J., J. Colloid Interface Sci. 148, 35,1992.
- 6-TANFORD, C. The hidrofic effect: formation of micelles and biological membranes. 2º edição, John Eiley and Sons, New York, 1973.
- 7-TURRO, N. J. and Yekta, *A Luminescent probes for detergent solutions. A simple procedure for determination of the mean aggregation number micelles.* J. Am. Chem. Soc., 100, 5951, 1978.
- 8-Frescura, V.L.A ., *Estudo de Reação de Hidrólise de Esteres Arílicos e Anidrido Benzóico em presença de Dodecanoato de Sódio e Sulfobetainas.* Departamento de Química. Tese defendida em 1995. A
- 9.Zanette, D., Nome, F., Lima, C., J. Coll. Interf. Sc. 189, 174-176, 1997.