

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CAMPUS DE BLUMENAU
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E EDUCAÇÃO
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA

Heloísa Comelli Grahl

**Interações do surfactante aniônico dodecil sulfato de sódio (SDS) com etil (hidroxietil)
celulose (EHEC): efeitos dos contra-íons e temperatura**

Blumenau

2024

Heloísa Comelli Grahl

Interações do surfactante aniônico dodecil sulfato de sódio (SDS) com etil (hidroxietil) celulose (EHEC): efeitos dos contra-íons e temperatura

Trabalho de Conclusão de Curso submetido de curso de Bacharelado em Química do Centro Tecnológico, de Ciências Exatas e Educação (Campus Blumenau) da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharela em Química.

Orientador: Prof. Dr. Ismael Casagrande Bellettini
Coorientador: Prof. Dr. Eduardo Zapp

Blumenau

2024

Grahl, Heloísa Comelli

Interações do surfactante aniônico dodecil sulfato de sódio (SDS) com etil (hidroxietil) celulose (EHEC) : efeitos dos contra-íons e temperatura / Heloísa Comelli Grahl ; orientador, Ismael Casagrande Bellettini, coorientador, Eduardo Zapp, 2024.

58 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) - Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Blumenau, Graduação em Química - Bacharelado, Blumenau, 2024.

Inclui referências.

1. Química - Bacharelado. 2. Parâmetros termodinâmicos. 3. Condutividade. 4. Espectroscopia por impedância eletroquímica. I. Bellettini, Ismael Casagrande. II. Zapp, Eduardo. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Graduação em Química - Bacharelado. IV. Título.

Heloísa Comelli Grahl

**Interações do surfactante aniônico dodecil sulfato de sódio (SDS) com etil (hidroxietil)
celulose: efeitos dos contra-íons e temperatura**

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do título de Bacharela em Química e aprovado em sua forma final pelo Curso de Bacharelado em Química.

Blumenau, 02 de julho de 2024.

Coordenação do Curso

Banca Examinadora

Prof. Ismael Casagrande Bellettini, Dr.

Orientador

Prof. Eduardo Zapp, Dr.

Coorientador

Prof. José Wilmo da Cruz Junior, Dr.

Instituição UFSC

Prof. Glaucio Régis Nagurniak, Dr.

Instituição UFSC

Blumenau, 2024.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer à minha família, por todo o apoio e desafios que enfrentamos juntos no decorrer destes cinco anos e meio de graduação. Em especial à minha mãe, por sempre me incentivar e dizer que a Química era o meu caminho, mesmo quando eu achava que era Farmácia. Por me pedirem para explicar o que eu estudava no laboratório, mesmo não entendendo muito da área, e me aguentarem explicar com empolgação.

Agradeço a todos os meus amigos da graduação, do ballet, do escoteiro e do CReATe. Principalmente à Camila e ao Luciano, que enfrentaram a maior parte da graduação comigo, onde juntos dividimos muito mais do que os trabalhos acadêmicos, e que apesar das loucuras de final de semestre sempre tinha algum neurônio compartilhado entre nós funcionando direito.

Agradeço também à Luiza, minha irmã científica, pelo apoio no meu primeiro evento científico, por ouvir meus momentos de ansiedade e por me auxiliar nesse processo de término da graduação e início do mestrado.

A todos os professores do CReATe, meu mais profundo agradecimento por todas as disciplinas ministradas por vocês, onde por mais que eu não nutrisse muita afinidade com o conteúdo, era impossível não gostar de vocês.

Em especial ao meu orientador prof. Ismael, por toda a paciência, incentivo, carinho e atenção para comigo. Por me ouvir reclamar nos finais de semestre e sempre me acalmar. Obrigada pelas aulas incríveis, e por ser um dos principais responsáveis pela minha escolha de seguir o meio acadêmico.

Ao meu coorientador prof. Zapp, por sempre se preocupar com os aspectos psicopedagógicos dos estudantes e nos proteger contra o bullying na universidade.

À prof. Keysy, por ter sido minha primeira orientadora de Iniciação Científica, no início da graduação, pelas conversas nos corredores, e por sempre me incentivar nas minhas escolhas, por mais que eu tenha abandonado a licenciatura.

E ao prof. Felipe, que foi muito mais do que o professor da disciplina de Cálculo II, se tornou amigo e um grande conselheiro da nossa turma em meio à pandemia.

RESUMO

Surfactantes são compostos anfífilos divididos em zwitteriônicos, não iônicos, catiônicos e aniônicos, suas interações com o meio apresentam efeitos distintos. São amplamente utilizados na indústria, por isso é essencial conhecer alguns parâmetros relacionados, como concentração micelar crítica (CMC) compreendida pela concentração na qual começam formar-se micelas em solução, e ponto Krafft, marcado pela temperatura na qual a solubilidade do surfactante aumenta de forma expressiva. O dodecil sulfato de sódio (SDS) é o surfactante aniônico da classe dos sulfatos com maior aplicação industrial, e foi o surfactante selecionado para a presente pesquisa. Produtos compostos por polímeros, surfactantes naturais e enzimas têm apresentado um melhor desempenho se comparados aos surfactantes isolados, além de serem menos tóxicos e biodegradáveis, colaborando com o meio ambiente. A etil (hidroxietil) celulose (EHEC) é um polímero modificado derivado da celulose, com tal modificação devido o interesse em aumentar a solubilidade desse composto em meio aquoso. Por meio das interações polímero-surfactante foi possível determinar os valores de concentração de agregação crítica (CAC) que marca o início da interação, e o valor de ponto de saturação do polímero (PSP) que ocorre quando todo o surfactante encontra-se saturado de micelas e passam a haver micelas livres em solução. Foi verificada uma diminuição da CAC em função do aumento da temperatura, e uma leve elevação do PSP para os sistemas com maior concentração de EHEC, corroborando com o comportamento observado em outros estudos. A consequência da adição de sais ao sistema provocou uma diminuição nos pontos de CMC, CAC e PSP em comparação com o sistema em água, sendo mais pronunciada na presença de NaCl devido menor raio de hidratação do íon. Com base nos valores de CMC, CAC e PSP foi possível calcular os parâmetros termodinâmicos do sistema, entalpia (ΔH), entropia (ΔS) e energia livre de Gibbs (ΔG). Independentemente do meio, todas as reações apresentaram espontaneidade, com energia livre negativa. Mas o sistema que apresentou maior energia livre na presença de EHEC, consistia em uma solução de cloreto de lítio com EHEC $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$ a 35°C , cuja energia livre nos pontos de CAC e PSP foram de $-3,38 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $-4,12 \text{ kJ mol}^{-1}$ respectivamente. Complementarmente, foi empregada a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) para um estudo preliminar acerca da evolução da interação polímero-surfactante nas condições estudadas. Com a espectroscopia dielétrica no domínio da frequência foi possível obter informações importantes sobre a evolução da interação e formação do complexo SDS-EHEC.

Palavras-chave: Dodecil sulfato de sódio. Etil (hidroxietil) celulose. Parâmetros termodinâmicos. Condutividade. Espectroscopia por impedância eletroquímica.

ABSTRACT

Surfactants are amphiphilic compounds apportion in Zwitterionics, nonionics, cationics and anionics, the interactions with the medium present distinctive effects. Are largest used in industry, therefore it is essential to understand some parameters associated, like critical micellar concentration (CMC) understood as the concentration where the micelles starting to form in solution; and Krafft point that represents the temperature at which surfactant solubility increases substantially. Sodium dodecyl sulfate (SDS) is an anionic surfactant of the sulfate class mostly applied in the industry, and it is the target surfactant of this research. Products made up of polymers, natural surfactants and enzymes have shown better performance compared to isolated surfactants, as well as being less toxic and biodegradable, helping the environment Ethyl hydroxyethyl cellulose (EHEC) is a modified polymer from cellulose, the modifications have the interest to increase the solubility of this molecule in aqueous medium. By the polymer-surfactant interactions was possible to ascertain the critical aggregation concentration (CAC) that indicate the beginning of the interaction, and the polymer saturation point (PSP) value, which occurs when all surfactant is micelle saturated and there are free micelles in solution. There was a decrease in CAC as a function of the increase in temperature, and a slight increase in PSP for systems with a higher concentration of EHEC, corroborating the behavior observed in other studies. The addition of salts to the system caused a decrease in the CMC, CAC and PSP points compared to the system in water, which was more pronounced in the presence of NaCl due to the ion's smaller hydration radius. With CMC, CAC and PSP values it was possible to calculate the thermodynamic parameters of the system, enthalpy (ΔH), entropy (ΔS) and Gibbs standard free energy (ΔG). Independently of the medium, all of the reactions showed spontaneity, with negative Gibbs free energy. But the system that presented higher spontaneity in presence of EHEC was a lithium chloride solution at 35°C with EHEC 1,0 mg mL⁻¹, whose free energy at the CAC and PSP points was -3,38 kJ mol⁻¹ and -4,12 kJ mol⁻¹ respectively. In addition, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was used for a preliminary study on the evolution of the polymer-surfactant interaction under the conditions studied. With frequency domain dielectric spectroscopy it was possible to obtain important information about the evolution of the interaction and complex formation of EHEC-SDS.

Keywords: Sodium dodecyl sulfate. Ethyl hydroxyethyl cellulose. Thermodynamic parameters. Conductivity. Electrochemical impedance spectroscopy.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	8
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	10
2.1. Surfactantes.....	10
2.1.1 Dodecil sulfato de sódio (SDS).....	13
2.2. Polímeros.....	15
2.2.2. Etil (hidroxietil) celulose (EHEC).....	18
2.3. Interação polímero-surfactante.....	19
2.3.1. Parâmetros termodinâmicos.....	21
2.4. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	23
2.4.1. Princípios da técnica.....	24
2.4.2. Representações Gráficas: Bode e Nyquist.....	25
2.4.3. Simulação de dados de EIS: Circuitos equivalentes.....	27
2.4.4. Espectroscopia Dielétrica.....	29
2.4.5. Principais aplicações da EIS.....	31
3. OBJETIVOS.....	32
3.1. OBJETIVO GERAL.....	32
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	32
4. METODOLOGIA.....	33
4.1. Reagentes.....	33
4.2. Purificação do SDS e da EHEC.....	33
4.3. Equipamentos e Métodos Utilizados.....	34
4.3.1. Método Viscosimétrico.....	34
4.3.2. Método Tensiométrico.....	35
4.3.3. Método Condutimétrico.....	36
4.3.4. Medidas impedimétricas.....	37
5. RESULTADOS.....	38

5.1. Tensão superficial.....	38
5.2. Viscosidade.....	39
5.3. Determinação da CMC do surfactante.....	41
5.4. Estudo da interação EHEC-SDS.....	44
5.4.1. Medidas condutimétricas.....	44
5.4.2. Medidas impedimétricas.....	48
5.5. Parâmetros termodinâmicos.....	49
CONCLUSÃO.....	52
PERSPECTIVAS.....	53
REFERÊNCIAS.....	53

1. INTRODUÇÃO

Os surfactantes, são moléculas anfifílicas, ou seja, que contém parte de sua cadeia apolar (hidrofóbica) possuindo entre 8-18 átomos de carbono, e outra parte polar (hidrofílica), podendo ser de cadeia simples ou ramificada. A produção e consumo de surfactantes vem crescendo a cada ano, com uma estimativa de 17,6 milhões de toneladas consumidas em 2021, e uma movimentação monetária em cerca de 40,8 bilhões de dólares. Estes valores só aumentam, com uma previsão de evolução do tamanho de mercado para 57,8 bilhões de dólares até 2028. Um aumento tão exacerbado dada a crescente demanda industrial por inovar em produtos de cuidados pessoais e limpeza (Tadros, 2005; S&P Global, 2021; Markets and Markets, 2023).

A porção apolar da molécula de um surfactante não interage fortemente com a água, já a extremidade polar/iônica estabelece uma forte interação devido às interações dipolo ou íon-dipolo. Esta diferença de polaridade na mesma molécula é responsável por conferir aos surfactantes propriedades como solubilização em água e formação de micelas por associação. A micelização tem como princípio diminuir a superfície de contato entre a parte apolar (hidrocarbonetos) e a água, com intuito de reduzir a energia livre do sistema. São amplamente utilizados na indústria química, na área de detergentes, tintas, cosméticos, corantes, fibras, plásticos, entre outros. Devido à sua alta gama de aplicação, é essencial compreender a físico-química por trás destes agentes de superfície bem como suas propriedades e comportamento de fase, de forma a ter a composição e controle ideal do sistema em questão (Tadros, 2005).

Como concorrente de surfactantes comuns, existem os produtos constituídos por polímeros, surfactantes naturais e enzimas, os quais demonstram um melhor desempenho em comparação aos surfactantes solo. Sendo também, produtos mais ecologicamente corretos, econômicos e de baixa toxicidade (Markets and Markets, 2023). O estudo e aprimoramento de surfactantes convencionais, corrobora com o 12º objetivo de desenvolvimento sustentável da ONU (Organização das Nações Unidas), referente a consumo e produção responsáveis. Mais especificamente, o item 12.a, que aborda o apoio entre países para fortalecimento do saber científico e tecnológico, adotando padrões de produção e consumo mais sustentáveis (Organização das Nações Unidas, 2015).

Descobrir mais informações acerca do padrão de comportamento dos sistemas em que ocorrem interações polímero-surfactante é essencial, visto sua ampla relevância econômica e tecnológica. A principal aplicação industrial da combinação entre polímeros e surfactantes consiste na formação de emulsões, nas mais diversas áreas, como cosméticos, alimentos, formulação de tintas, estabilização do látex, tratamento de petróleo, entre outras. As análises referentes a esses sistemas podem ser macroscópicas ou microscópicas, e diferentes técnicas são empregadas com intuito de detectar as interações presentes no meio (Myers, 1999; Dal-Bó; Laus; Minatti, 2011; Oliveira; Mei, 2009; Alves, 2021).

A utilização de materiais provenientes da modificação da celulose têm se expandido fortemente, no caso da EHEC (etil (hidroxietil) celulose) seus usos abrangem: adesivos, cola de papel, indústria farmacêutica, cosméticos, entre outros. É classificada como um polímero não iônico, anfifílico e solúvel em água (Dal-Bó, 2007; Karlström; Carlsson; Lindman, 1990).

O comportamento entre polímero e surfactante em meio aquoso está relacionado com as propriedades físico-químicas intrínsecas de cada um. Existem alguns indicativos destas interações que podem ser aferidos por diversos métodos, entre eles a condutimetria (Khan *et al.*, 2008; Mondal; Banik; Ghosh, 2023). Em virtude disso, o presente trabalho realizou o estudo sobre o sistema polímero-surfactante composto por dodecil sulfato de sódio (SDS) e etil(hidroxietil)celulose (EHEC) por técnica condutimétrica com intuito de determinar os parâmetros termodinâmicos de entalpia, entropia e energia livre de Gibbs em diferentes temperaturas e meio salino. E como estudo complementar inicial, realizar medidas de impedância para analisar o comportamento do sistema por meio desta técnica.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

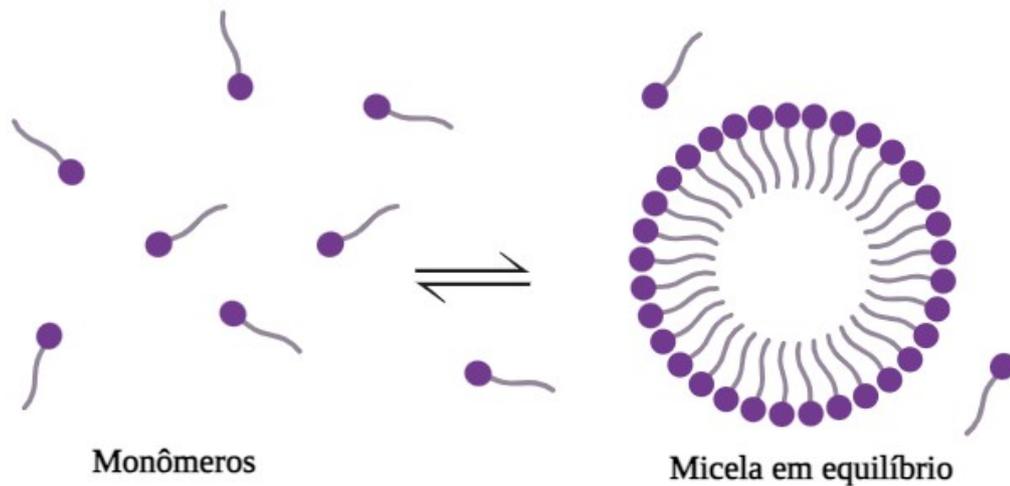
2.1. Surfactantes

Surfactantes, do inglês, *surface active agents*, são uma classe específica de compostos orgânicos muito interessantes, possuem natureza anfifílica, tendência de formar agregados e propriedades como diminuição da tensão interfacial entre duas fases. São os constituintes ativos de sabões e detergentes, empregados para desagregar substâncias de característica oleosa de outros meios. Com o passar do tempo, as áreas de aplicação destes agentes de superfície só têm crescido, compreendendo aplicações na indústria farmacêutica, cosmética, agentes limpantes, transformações oxidativas, catálise micelar, entre outros (Sar *et al.*, 2019).

Os surfactantes são divididos conforme características mais gerais, em quatro grupos. Zwitteriônicos, nos quais a molécula é capaz de possuir carga positiva ou negativa, para se opor ao contra-íon, que pode ser um metal (M^+) ou halogênio (X^-). Não-iônicos, com a porção hidrofílica não carregada, e solubilidade em água possível devido presença de grupos altamente polares. Aniônicos, reconhecidos pela carga negativa no grupo hidrofílico. E catiônicos, apresentando carga positiva, como por exemplo um haleto de amônio quaternário ($R_4N^+X^-$). Os dois últimos grupos mencionados também podem ser denominados surfactantes iônicos (Myers, 1999).

As moléculas de surfactante são formadas por duas partes, cauda hidrofóbica apolar e cabeça hidrofílica polar/iônica. Essa porção hidrofílica é responsável pela solubilização de óleo em água, pois as caudas hidrofóbicas são adsorvidas pela porção oleosa e a cabeça hidrofílica se mantém orientada para a água, de modo que o material oleoso pode ser disperso em água, formando micelas por associação (Sar *et al.*, 2019; Tadros, 2005).

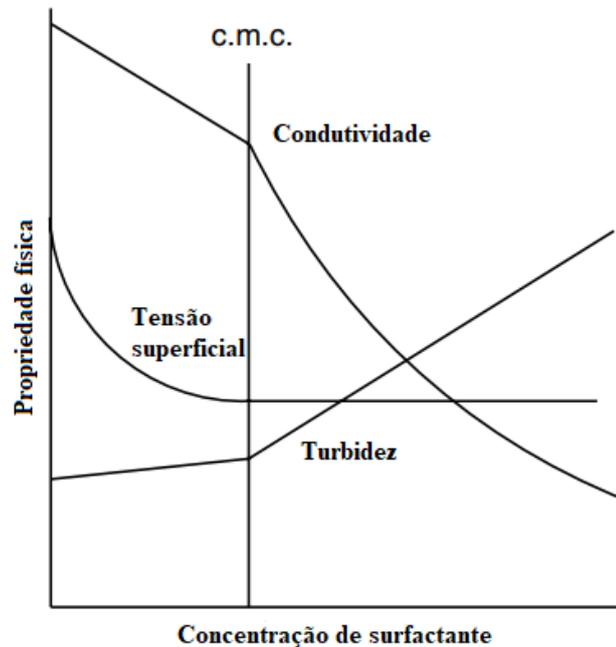
A micelização tem como princípio diminuir a superfície de contato entre a parte apolar (hidrocarbonetos) e a água, com intuito de reduzir a energia livre do sistema. Por esse princípio tem-se a ordenação da micela com os grupamentos hidrofóbicos orientados para o interior, e a parte polar em direção ao solvente (Figura 1). A mesma varia em magnitude em relação ao surfactante dependendo da estrutura molecular (Tadros, 2005). É importante ressaltar que micelas não são estruturas estáticas, e sim dinâmicas, com uma constante troca entre moléculas em solução e na forma de agregados. Dessa forma, as estruturas formadas também não são uniformemente ordenadas e lisas como uma bola (Myers, 1999).

Figura 1 – Organização de uma micela.

Fonte: autora, 2024.

Um parâmetro característico de cada surfactante e um dos mais importantes e relevantes na sua utilização prática é a concentração micelar crítica (CMC), compreendida como a concentração na qual inicia-se a formação das micelas em solução, geralmente de formato esférico, e é melhor definida quanto maior a cadeia alquílica do surfactante. A determinação desse valor pode ser mensurada por meio de várias técnicas, como tensão superficial e condutividade (Figura 2). A CMC não possui um valor determinado com exatidão, porém para surfactantes com longas cadeias anfífilicas, a reprodutibilidade desse valor é possível por meio de técnicas diversas (Holmberg *et al*, 2002).

Figura 2 – Técnicas diferentes para determinação da CMC.



Fonte: Myers, 1999 (adaptado).

A estrutura do surfactante afeta diretamente nos valores de CMC, e podem ser feitas algumas considerações: seu valor é expressivamente reduzido com o aumento da cadeia alquílica; em comparação, surfactantes não iônicos possuem CMC muito menor que os iônicos; aniônicos possuem a CMC menor que os catiônicos; o número de oxidação do contra-íon é importante, contra-íons inorgânicos monovalentes em pouco afetam a CMC, já os bivalentes provocam uma redução de um fator de 4 vezes; contra-íons orgânicos causam uma diminuição da CMC ao comparar com os inorgânicos, mas com impacto variável de acordo com o tamanho da parte apolar (Holmberg *et al*, 2002).

A CMC de surfactantes iônicos também é alterada com a adição de eletrólitos, os quais modificam propriedades como número de agregação, solubilidade e formato da micela. A redução da solubilidade com adição de sal ocorre devido ao efeito de blindagem iônica, aumentando a tendência de formação de micelas em concentrações mais baixas. Este efeito também acontece para surfactantes não iônicos, mas é mais pronunciado para os iônicos (Khimani; Vora, 2011).

Um dos fatores relacionados com a micelização do surfactante é a solubilização, compreendida como um processo espontâneo de interações com o solvente para formar uma solução isotrópica termodinamicamente mais estável em comparação com o material não solubilizado. O tamanho da micela está diretamente relacionado com a sua capacidade de armazenamento, de modo que quanto maior o diâmetro da micela, ou do seu número de agregação, maior será a quantidade de material solubilizado. No caso de solubilização de hidrocarbonetos em meio aquoso, isso pode ser facilitado com o uso de um surfactante contendo uma parte hidrofóbica maior (Rosen, 2004).

A temperatura também representa um importante papel no comportamento de surfactantes, visto que para surfactantes iônicos o aumento da mesma reflete em um aumento da solubilização independentemente da polaridade, possivelmente devido à agitação térmica, a qual repercute em um aumento do espaço acessível para solubilização no interior da micela (Rosen, 2004). Este fenômeno é denominado ponto Krafft ou temperatura Krafft, e marca a temperatura na qual a partir desta a solubilidade aumenta fortemente. O ponto Krafft também é muito sensível à alterações na cadeia alquílica do surfactante, mas podem ser feitas algumas observações: o ponto Krafft aumenta vigorosamente em função do aumento da porção alquílica; varia de acordo com o contra-íon e grupo principal, apesar de não haver um parâmetro claro acerca da dependência do contra-íon; a adição de sais geralmente eleva a temperatura Krafft enquanto alguns co-solutos podem diminuí-la (Holmberg *et al*, 2002).

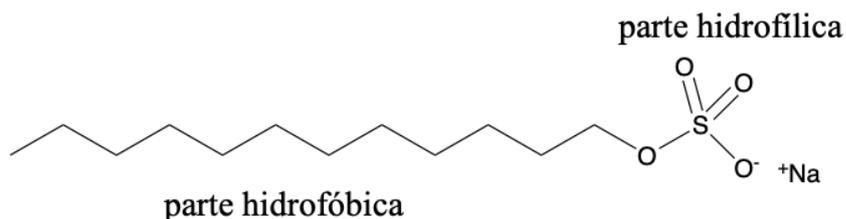
2.1.1 Dodecil sulfato de sódio (SDS)

Os surfactantes aniônicos são a classe de surfactantes com maior aplicação industrial estando presentes na composição da maioria dos detergentes, pois apresentam um baixo custo de manufatura. O comprimento da cadeia hidrofóbica varia entre 12 e 16 átomos de carbono, são cadeias alquílicas lineares conferindo ótima detergência e preferíveis em relação às cadeias ramificadas por serem melhor degradáveis. Existem quatro principais classificações de surfactantes: carboxilatos ($C_nH_{2n+1}COO^-X$), sulfatos ($C_nH_{2n+1}OSO_3^-X$), sulfonatos ($C_nH_{2n+1}SO_3^-X$) e fosfatos ($C_nH_{2n+1}OPO(OH)O^-X$), em que X representa o contra-íon, o qual normalmente é o sódio (Na^+) (Tadros, 2005).

Surfactantes com grupos sulfato são a mais importante classe de surfactantes sintéticos. São ésteres produzidos pela reação de um álcool com ácido sulfúrico ou algum derivado, como misturas cloro sulfônicas ou de dióxido de enxofre e ar. O ácido sulfúrico é menos utilizado atualmente devido à probabilidade de hidrólise do álcool em soluções ácidas, tendo em vista a maior estabilidade de sulfonatos (Tadros, 2005).

As propriedades de surfactantes sulfatados variam conforme o grupo sulfato e a parte alquila, onde sais de metais alcalinos apresentam boa solubilidade em meio aquoso, mas sofrem perturbações na presença de eletrólitos. Nesse contexto, o dodecil sulfato de sódio (SDS) (Figura 3), também conhecido como lauril sulfato de sódio é o surfactante mais amplamente utilizado dentro dessa classe de surfactantes e ostenta algumas peculiaridades: é bem solúvel em água e em temperatura ambiente (25 °C) suas soluções apresentam baixa viscosidade; em uma temperatura inferior à 25 °C pode se aglomerar na forma de uma pasta caso ultrapasse o limite do ponto Krafft; com o aumento da concentração de surfactante no meio, em baixas temperaturas, a viscosidade aumenta rapidamente produzindo o gel (Tadros, 2005).

Figura 3 –Estrutura química do SDS.



Fonte: autora, 2024.

Para o SDS, os valores de CMC em meio aquoso apresentam uma faixa de variação, mais comum de 8,0 mmol L⁻¹ até 8,7 mmol L⁻¹ dependendo da temperatura. Bem como uma diminuição da solubilidade conforme o acréscimo da temperatura. Há também uma faixa de variação para a temperatura Krafft do SDS, compreendida de 281 K a 289 K, ou seja, de 8 °C a 16 °C (Zhang; Lee; Lee, 2007).

2.2. Polímeros

Polímeros são macromoléculas, e estas constituídas pela repetição de pequenas moléculas (monômeros) conectadas por ligações covalentes. Cada macromolécula é denominada como uma unidade, não uma agregação como os colóides, isso deve-se ao fato de os colóides serem formados pelo balanço das forças atrativas e repulsivas, e sofrem grande interferência com a mudança do solvente, com possibilidade de colapso da agregação. Já para macromoléculas, o solvente pode alterar suas propriedades mas permanecem sendo macromoléculas a menos que ocorra clivagem das ligações covalentes (Sun, 2004).

As macromoléculas podem ser divididas em duas classes: polímeros biológicos e polímeros sintéticos. Polímeros naturais existem na natureza e podem ser sintetizados em laboratório, apresentam maior repetibilidade de unidades idênticas em relação aos sintéticos e são moléculas melhor ordenadas e rígidas. Polímeros sintéticos não são encontrados na natureza, com síntese total em laboratório e apresentam maior flexibilidade em sua estrutura (Sun, 2004).

Os polímeros sintéticos são classificados em dois grandes grupos segundo seu meio de síntese, condensação ou adição. Por condensação a reação ocorre com duas moléculas polifuncionais seguida da eliminação de uma molécula pequena, como água; já a adição é dada em monômeros que possuem duplas ligações em sua estrutura. Os polímeros também podem possuir estruturas lineares e ramificadas. Ao analisar o padrão de repetição dos polímeros, existem duas classificações possíveis, homopolímeros, nos quais apenas um monômero estabelece as unidades de repetição, e copolímeros, nos quais as unidades de repetição podem ser geradas por dois ou mais monômeros distintos (Sun, 2004).

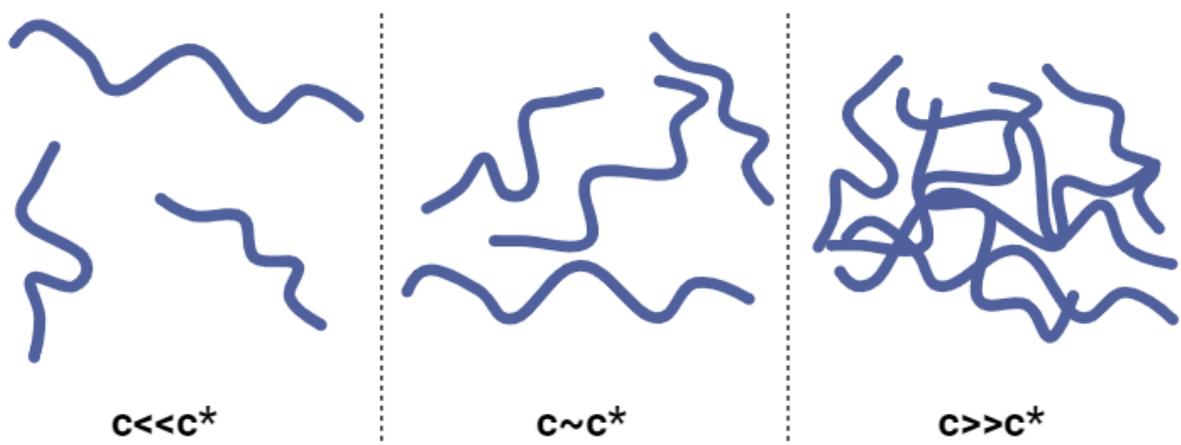
Outra categorização acerca dos polímeros sintéticos é a posição dos substituintes em uma cadeia heterogênea: polímeros atáticos, em que não há padrão para posicionamento dos substituintes; polímeros isotáticos em que há organização dos substituintes; e polímeros sindiotáticos, os quais apresentam organização estrutural entre posições *trans* e *gauche* de arranjo uniforme (Sun, 2004).

Soluções poliméricas apresentam algumas propriedades quando a concentração do polímero no meio é aumentada até certo ponto, o cruzamento e o enovelamento das cadeias poliméricas. Estas marcam o ponto no qual um regime antes em aleatoriedade passa a haver

alguma ordenação das cadeias. Dessa forma, soluções poliméricas podem ser divididas em três categorias: solução diluída (c'), solução semi-diluída (c^*) e solução concentrada (c'') (Sun, 2004).

A denominação como solução semi-diluída (c^*) marca uma mudança do comportamento do sistema. É o ponto no qual as cadeias poliméricas começam a se sobrepor, passando de um estado de aleatoriedade para a ordem. Em uma solução diluída, o comportamento da solução polimérica pode ser representado na forma de pequenas esferas robustas. Com o aumento da concentração, as esferas se desmancham e começam a se sobrepor, e passam a ocorrer interações entre as próprias cadeias poliméricas, esse ponto é chamado concentração de *overlap* (c^*) (Figura 4) (Sun, 2004). Outra vantagem de trabalhar abaixo da concentração de *overlap* para desenvolvimento de materiais é o custo (Barbosa *et al.*, 2022).

Figura 4 – Comportamento de uma solução polimérica em diferentes concentrações.



Fonte: autora, 2024.

Um dos pontos supracitados, a concentração de *overlap*, pode ser determinada por métodos viscosimétricos, no qual os viscosímetros mais amplamente utilizados são dos tipos Ostwald, Cannon-Fenske e Ubbelohde. Estes aparatos são baseados na medida do tempo na qual o líquido de interesse escoar por um tubo capilar, fornecendo assim a viscosidade relativa (η_{rel}) (Equação 1), dada pela razão entre a viscosidade da solução e a viscosidade do solvente, uma aproximação para soluções diluídas (Sun, 2004):

$$\eta_{rel} = \frac{\eta_{solução}}{\eta_{solvente}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{(\rho t)_{solução}}{(\rho t)_{solvente}} \simeq \frac{t_{solução}}{t_{solvente}} \quad (1)$$

Onde ρ é a densidade da solução e t o tempo de escoamento em segundos. Com a viscosidade relativa já calculada, pode-se calcular a viscosidade específica η_{esp} (Equação 2), diminuindo uma unidade do valor da viscosidade relativa (Sun,2004):

$$\eta_{esp} = \eta_{rel} - 1 \quad (2)$$

Por fim é calculada a viscosidade reduzida (η_{red}) (Equação 3) dada pela razão entre a viscosidade específica η_{esp} e a concentração do polímero em g mL^{-1} (Sun,2004):

$$\eta_{red} = \eta_{esp} / c \quad (3)$$

$[\eta]$ corresponde a viscosidade intrínseca do polímero e pode ser obtida pelas equações de Huggins (Equação 4) e de Kraemer (Equação 5)(Sun, 2004):

$$\eta_{red} = [\eta] + k_H [\eta]^2 c \quad (4)$$

$$\ln \eta_{rel}/c = [\eta] - (k_K) [\eta]^2 c \quad (5)$$

Onde k_H é a constante de Huggins e k_K é a constante de Kraemer tem relação com a interação polímero-solvente algebricamente $k_H + k_K = 0,5$ (Pamies *et al.*, 2008). A viscosidade intrínseca é utilizada para determinar a massa molar de um polímero aplicando a equação de Mark-Houwink (Equação 6) (Sun, 2004):

$$[\eta] = K M^\alpha \quad (6)$$

Sendo K e α constantes já tabeladas para cada polímero e solvente específicos. A viscosidade intrínseca também permite calcular a concentração de *overlap* do polímero, pois

se a intenção for trabalhar em um sistema diluído, o valor deve ser inferior à concentração de *overlap* (Equação 7):

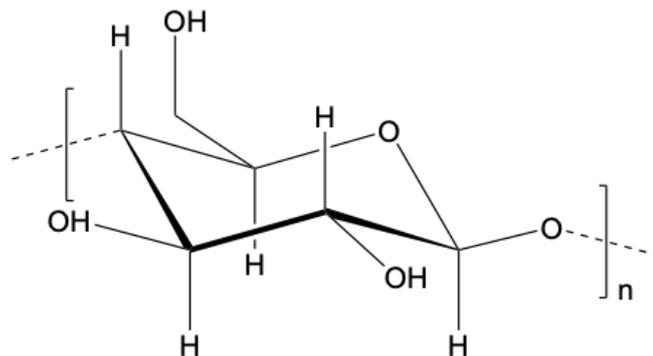
$$c^* = \frac{1}{[\eta]} \quad (7)$$

Por meio de medidas de viscosidade é possível determinar a concentração de *overlap*, compreendida pela concentração na qual as cadeias poliméricas começam a se sobrepor, é um marco entre sistema diluído e semi-diluído (Wang et. al., 2019).

2.2.2. Etil (hidroxietil) celulose (EHEC)

A celulose é um carboidrato estruturado por cadeias de D-glicose unidas por ligações β -1,4-glicosídicas (Figura 5) (Sun, 2004). É um polímero natural empregado em vários processos industriais, porém de aplicação limitada devido sua insolubilidade em água. A insolubilidade é consequência das regiões cristalinas estabelecidas pelas ligações de hidrogênio que ocorrem entre cadeias poliméricas distintas (Dal-Bó, 2007).

Figura 5: Estrutura química da celulose.



Fonte: autora, 2024.

Como alternativa para aplicação industrial, são realizadas modificações químicas na molécula, com inserção de substituintes etil e hidroxietil nas cadeias de celulose. O processo dá-se pelo tratamento da celulose com NaOH com intuito de formar grupos alcóxidos, causando a expansão das cadeias poliméricas e diminuindo as regiões cristalinas. Por fim é

irrelevante, exceto para polímeros de baixa massa molar, ou em condições nas quais esteja próximo da imiscibilidade. Como a cadeia polimérica é grande, o processo de adsorção é demasiadamente longo até se atingir o equilíbrio, e o mesmo pode ser interpretado como irreversível. Pois, apesar de que partes do polímero possam ser desorvidas de maneira reversível, a todo momento também haverá partes sendo adsorvidas, logo a probabilidade de toda a porção ser desorvida ao mesmo tempo é muito baixa (Myers, 1999).

As interações polímero-surfactante podem ocorrer de duas maneiras: moléculas individuais de surfactante com a cadeia polimérica, uma adsorção simples, ou na forma de agregados polímero-surfactante. Para a segunda possibilidade, as interações são mais complexas entre as cadeias do polímero e as micelas formadas. As forças que regem as interações polímero-surfactante são as forças de van der Waals ou forças de dispersão, ou seja, efeitos hidrofóbico, de dipolo, ácido-base e interações eletrostáticas. O impacto de cada uma das interações mencionadas varia conforme a natureza de cada polímero e surfactante (Myers, 1999).

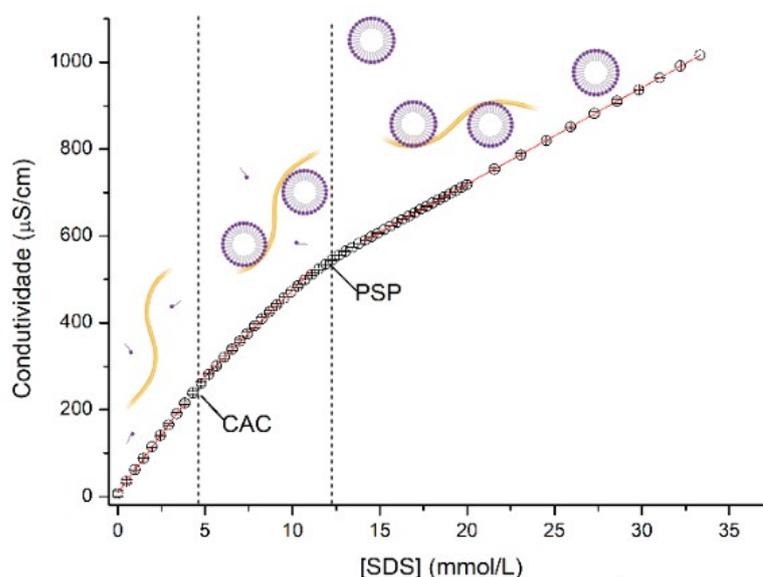
Os estudos acerca das interações entre polímeros e surfactantes abrangem duas formas principais de análise, divididos em características macroscópicas, acompanhados por técnicas como viscosidade e condutividade. E os testes capazes de detectar as mudanças no sistema de interação a nível molecular, como RMN e espalhamento de luz. Apesar de desempenharem um papel esclarecedor sobre o comportamento do sistema, os resultados obtidos são difíceis de comparar, devido à diferença de sensibilidade entre as técnicas, bem como caracterização e pureza dos componentes (Myers, 1999).

O complexo surfactante-polímero formado pode impactar de maneira significativa a energia total do sistema, de forma a alterar as propriedades macroscópicas e microscópicas, evidenciadas por variação na viscosidade, precipitação ou solubilização do polímero e até mesmo oscilação das propriedades ópticas e elétricas. A EHEC é classificada como um polímero não-iônico (Karlström *et al.*, 1990), esta classe de polímeros apresenta ótima interação com surfactantes aniônicos conforme há aumento da hidrofobicidade e são regidos principalmente pelas forças de van der Waals e efeito hidrofóbico (Myers, 1999).

A interação entre polímero não iônico e surfactante costuma acontecer de forma cooperativa, com a formação de agregados a partir de uma concentração específica, chamada de concentração de agregação crítica (CAC). Esta concentração é um pouco inferior à CMC

do surfactante de uma solução com surfactante puro e independente da concentração de polímero. A interação polímero-surfactante atinge um limite, denominado PSP (ponto de saturação do polímero), na qual a partir dessa concentração as novas micelas formadas contém apenas surfactante (Figura 7). Este valor é dependente da concentração de polímero (Dal-Bó; Laus; Minatti, 2011).

Figura 7 – Perfil de formação da micela via titulação condutimétrica.



Fonte: autora, 2024.

Outro fator capaz de alterar propriedades do sistema é a adição de sais, como cloretos de metais alcalinos, pois eles ajudam a enfraquecer as repulsões eletrostáticas entre a porção polar do surfactante (Lang *et al.*, 2024). Todas estas condições acima mencionadas interferem nos parâmetros termodinâmicos do sistema: entalpia, entropia e energia livre de Gibbs, os quais serão abordados a seguir.

2.3.1. Parâmetros termodinâmicos

Os parâmetros termodinâmicos são oriundos das interações entre polímero-surfactante. No estudo de um sistema no qual a concentração de polímero mantém-se fixa e a concentração de surfactante é variada, em uma análise condutimétrica por exemplo, o gráfico

de condutividade *versus* concentração de surfactante apresentará dois pontos críticos de concentração. O primeiro ponto, denominado CAC, sinaliza o início da interação entre polímero e surfactante. O segundo ponto indica a concentração na qual o polímero passa a estar saturado de surfactante, com micelas livres no meio, chamado também de PSP (Tadros, 2005; Seixas-Junior *et al.*, 2020).

Ao comparar com a CMC, o valor de CAC é menor, pois a agregação entre surfactante e polímero é um processo mais favorável do que uma micelização padrão. Além disso, os valores de CAC/CMC são fracamente dependentes da concentração de polímero; são boas aproximações, apesar de que em polímeros de baixo peso molecular essa interação ser atenuada; surfactantes aniônicos apresentam fortes interações com homopolímeros em comparação com os demais tipos de surfactantes (Tadros, 2005).

As interações polímero-surfactante são afetadas por diversos fatores: elevação da temperatura geralmente aumenta a CAC, tornando a reação menos favorável; a adição de eletrólitos ao meio causa um aumento das ligações, diminuindo a CAC; quanto maior a porção alquílica do surfactante, menor a CAC e o PSP aumenta linearmente com a concentração de polímero (Tadros, 2005). A partir dos conceitos de CAC, CMC e PSP e com a obtenção de seus resultados experimentais via titulação condutimétrica, a determinação dos parâmetros termodinâmicos pode ser realizada.

Para uma titulação com apenas surfactante, a curva de condutividade construída apresentará uma mudança na inclinação, esse ponto reflete a CMC. Já na presença de polímero a curva sofrerá alteração de inclinação duas vezes, o primeiro referente a CAC e o segundo ao PSP. O grau de ionização do surfactante (α) é determinado pela razão entre os coeficientes angulares da titulação (Equações 8 à 10) (Seixas-Junior *et al.*, 2020):

$$\alpha_{CMC} = \frac{S_2}{S_1} \quad (8)$$

$$\alpha_{CAC} = \frac{S_2}{S_1} \quad (9)$$

$$\alpha_{PSP} = \frac{S_3}{S_1} \quad (10)$$

S1, S2 E S3 são as primeiras, segundas e terceira inclinações das curvas condutimétricas, respectivamente. É importante ressaltar que o grau de ionização para os

pontos de CAC e PSP são retirados da mesma curva, em que no sistema há presença de polímero e surfactante. Já o α da CMC é retirado da curva na qual não há adição de polímero, apenas surfactante no meio aquoso escolhido, esta curva apresenta possui somente duas inclinações diferentes.

A variação da energia livre de Gibbs padrão é calculada pelas duas equações expostas abaixo (Equações 11 e 12):

$$\Delta G^{\circ} = (2 - \alpha) RT \ln(\chi) \quad (11)$$

$$\chi = \frac{CAC}{CMC} \quad (12)$$

em que α é o grau de ionização, R a constante dos gases ideais ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T a temperatura (K) e χ a fração molar. A entalpia padrão é obtida pela Equação 13:

$$\Delta H^{\circ} = -(2 - \alpha) RT^2 \left(\frac{\partial \ln \chi}{\partial T} \right) \quad (13)$$

na qual o único parâmetro diferente das equações anteriores é a porção $\frac{\partial \ln \chi}{\partial T}$ referente ao coeficiente angular obtido da construção de um gráfico $\ln(\chi)$ versus T. Por fim, a entropia padrão é determinada por (Equação 14):

$$\Delta S^{\circ} = \frac{\Delta H^{\circ} - \Delta G^{\circ}}{T} \quad (14)$$

Os dados de energia livre, entalpia e entropia podem ser calculados para cada ponto de micelização, agregação e saturação do polímero.

2.4. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A análise de espectroscopia por impedância eletroquímica (EIS) fornece informações acerca da cinética e mecanismos de variados sistemas eletroquímicos, sendo frequentemente

adotada em estudos sobre corrosão, sensores e biossensores químicos, diagnósticos não invasivos, semicondutores, entre outros. Está entre as técnicas eletroquímicas mais relevantes, em virtude da aferição da impedância de um circuito em ohms, e fundamenta-se na perturbação de um sistema eletroquímico em estado estacionário ou equilíbrio, por meio de um sinal senoidal em várias faixas de frequência, inferior a 1 MHz podendo ultrapassar 1 MHz. A resposta ao sinal senoidal aplicado é monitorada em detrimento da perturbação ocasionada. As medidas de EIS são executadas no potenciostato, um equipamento comercialmente disponível (Lazanas; Prodromidis, 2023; Magar; Hassan; Mulchandani, 2021).

A vantagem de utilização da EIS em comparação às demais técnicas eletroquímicas consiste na quantidade de informações que ela é capaz de fornecer acerca do sistema em questão. É possível explorar aspectos como difusão, transferências de carga e de massa, interface entre eletrólitos, carga/descarga da dupla camada elétrica, a correlação do comportamento capacitivo da dupla camada elétrica na morfologia da superfície do eletrodo e na composição do eletrólito, fenômenos de adsorção/dessorção acoplados com reações de transferência de carga (Lazanas; Prodromidis, 2023; Magar; Hassan; Mulchandani, 2021).

Com a impedância é possível estudar propriedades intrínsecas de materiais e efeitos que influenciam em medidas de condutância, resistência e capacitância. A diferença entre impedância e resistência fundamenta-se na questão de que a resistência em circuitos de corrente direta segue a Lei de Ohm diretamente (Magar; Hassan; Mulchandani, 2021).

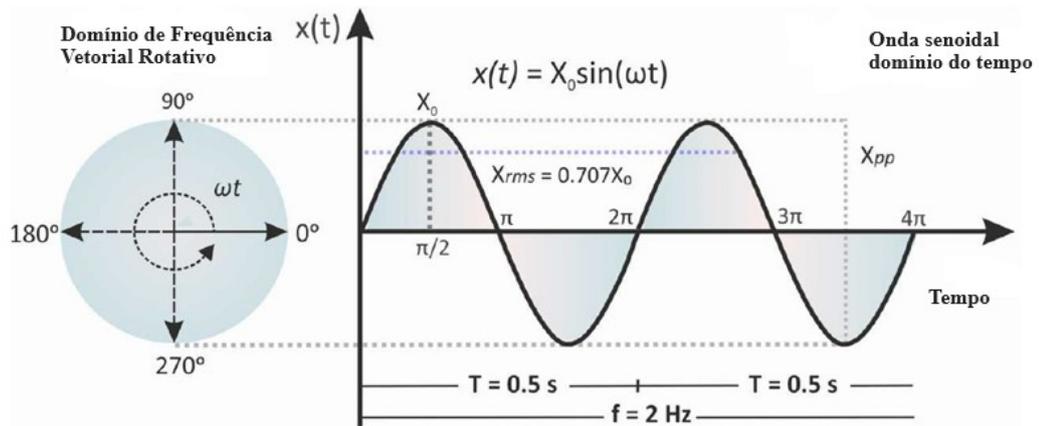
2.4.1. Princípios da técnica

Por meio do sinal senoidal, é possível obter espectros em diversas frequências, como descrito acima. O valor do sinal senoidal, representado por $x(t)$, é obtido a partir da projeção de um vetor giratório de comprimento X_0 , em rotação no sentido anti-horário e frequência angular constante ω , no cosseno de um círculo trigonométrico (Figura 8). Com início em $t = 0$, um giro de 360° (logo, $\omega t = 2\pi$) resultará em uma onda senoidal de 0 a 360° , ou 2π . Em 90° e 270° , quando ωt é igual a $\pi/2$ e $3\pi/2$ respectivamente, o cosseno corresponde aos valores máximos de $+X_0$ e $-X_0$. Desse modo, o valor do sinal senoidal é obtido pela Equação 15:

$$x(t) = X_o \text{sen}(\omega t) \quad (15)$$

onde ω é a frequência angular (rad/s) e X_o a amplitude do sinal (Lazanas; Prodromidis, 2023).

Figura 8 – Representação do sinal senoidal em uma frequência angular constante.



Fonte: adaptado de Lazanas; Prodromidis, 2023.

As particularidades do tempo do sinal senoidal podem ser explanadas pela frequência f , compreendida pela quantidade de ciclos por segundo em Hz, e o período T , o qual significa o tempo necessário para completar um ciclo, em segundos, relacionados entre si e de frequência angular dada pela Equação 16 (Lazanas; Prodromidis, 2023).

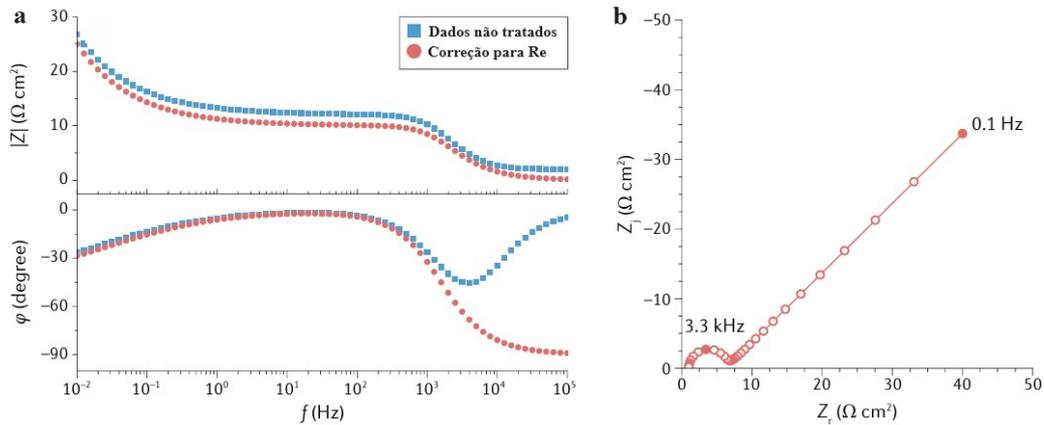
$$\omega = 2\pi f = 2\pi/T \quad (16)$$

2.4.2. Representações Gráficas: Bode e Nyquist

As medidas de EIS são frequentemente representadas via os gráficos de Bode e Nyquist, que são caracterizações prévias dos resultados experimentais, possibilitando a identificação de processos centrais envolvidos no mecanismo (Figura 9). Para o gráfico de Bode (Figura 9-a), o eixo X corresponde a frequência f (Hz), o eixo Y positivo o módulo ($|Z|$) (Ωcm^2) e o eixo Y negativo o ângulo de fase ϕ , por esse gráfico é possível determinar a capacitância de sistemas eletroquímicos. Já o diagrama de Nyquist (Figura 9-b) possui no eixo

X a parte real (Z_r) e no eixo Y a parte imaginária (Z_i), geralmente empregados no estudo de processos resistivos (Wang *et al.*, 2021; Magar; Hassan; Mulchandani, 2021).

Figura 9 – Gráficos de Bode e Nyquist.



Fonte: Wang *et al.*, 2021 (adaptado).

No gráfico de Bode, o módulo e ângulo de fase estão em função da frequência, o mesmo é uma boa representação relativa acerca da variação da impedância com a frequência, e tanto módulo quanto ângulo de fase são calculados a partir das medidas reais e imaginárias. Em condições de alta frequência, o ângulo de fase geralmente tende a 0° em virtude da resistência ôhmica do eletrólito (pontos azuis no gráfico). Em altas frequências, para eletrodos idealmente polarizáveis, o ângulo de fase ajustado pela resistência ôhmica possui um valor assintótico de -90° . Se ocorrer o comportamento de elementos de fase constante (CPE), este valor assintótico pode ser inferior a 90° , desse modo, o ajuste do ângulo de fase pela resistência ôhmica contribui para a interpretação acerca do desempenho do CPE bem como comportamento de dispersão (Wang *et al.*, 2021).

O CPE é uma estratégia para mimetizar o comportamento de capacitância não ideal, a necessidade do seu uso deve-se ao fato de não existir um capacitor perfeito experimentalmente, por isso a inserção do CPE. Este comportamento pode ter origem em diversos aspectos, como rugosidade da superfície, heterogeneidade ou porosidade dos materiais de interesse (Magar; Hassan; Mulchandani, 2021).

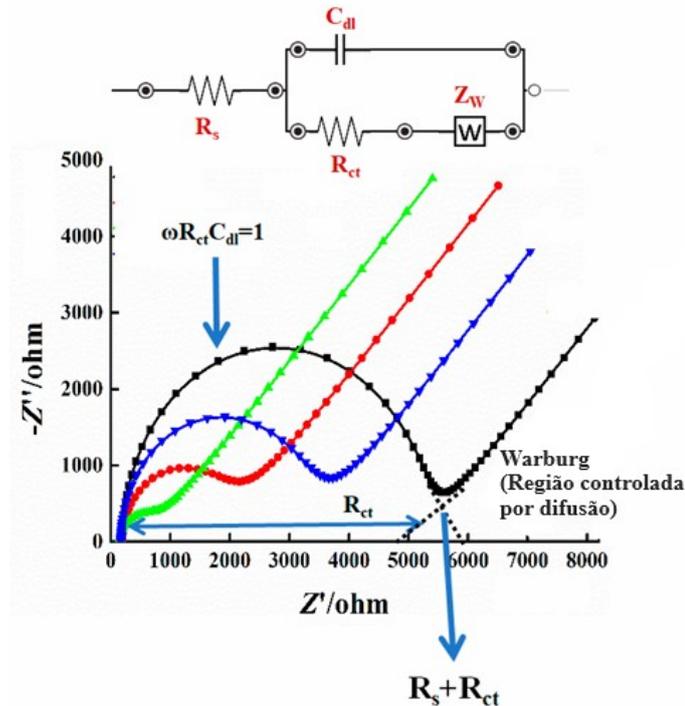
O gráfico de Nyquist consiste na representação da parte imaginária *versus* a parte real dos dados de impedância. Evidencia os maiores valores de impedância referentes à influência da cinética da reação e transferência de massa. Cada ponto vazio são dados aferidos em uma frequência determinada e os pontos cheios (inteiramente em vermelho, na Figura 9) são indicados por frequências específicas. Por exemplo, na figura acima, o ponto preenchido em vermelho corresponde a frequência característica de transferência de carga na reação eletroquímica, com esse dado pode-se obter a constante de tempo característica (τ). Já a reta de baixa frequência no gráfico corresponde a impedância de Warburg, e simboliza um processo de transferência de massa (Wang *et al.*, 2021).

A impedância de Warburg origina-se da difusão das moléculas ou de espécies redox, como uma resistência adicional. É dependente da frequência, de modo que para altas frequências, a impedância de Warburg é pequena, devido à pequena difusão dos reagentes. Para baixas frequências, as moléculas redox possuem maior capacidade de difusão, causando um aumento na resistência de Warburg. No gráfico de Bode, esse efeito é representado pela alteração de fase em um ângulo de 45° (Magar; Hassan; Mulchandani, 2021).

2.4.3. Simulação de dados de EIS: Circuitos equivalentes

Os processos eletroquímicos concatenados a eletrólitos, interfaces e reações redox podem ser simulados por circuitos equivalentes, na forma de um circuito elétrico composto por resistores, capacitores e indutores. O intuito da comparação é poder avaliar isoladamente os componentes de um sistema de EIS, por exemplo o circuito de Randles (Figura 10) representa os parâmetros de resistência da solução (R_s), capacitância da dupla camada na superfície do eletrodo (C_{dl}), a resistência de transferência de carga (R_{ct}) e a resistência de Warburg (Z_w) (Magar; Hassan; Mulchandani, 2021).

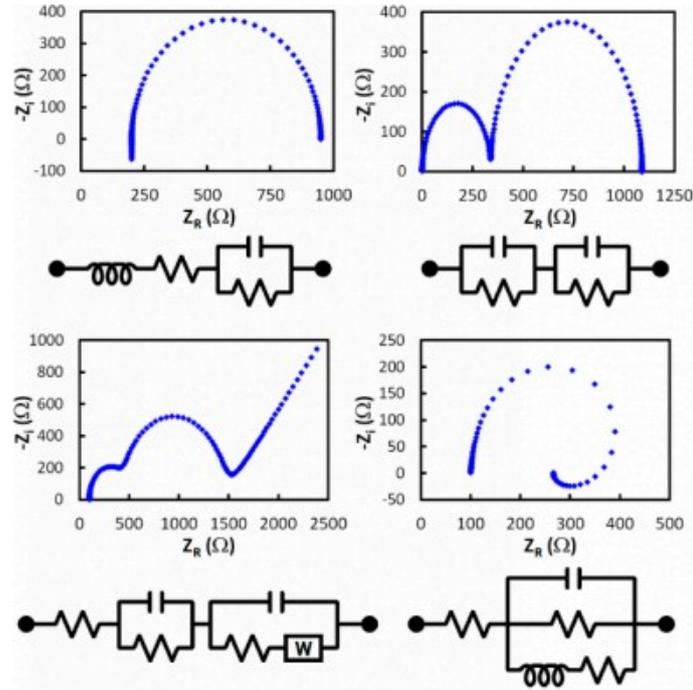
Figura 10 – Exemplo genérico de um circuito equivalente.



Fonte: adaptado de Magar; Hassan; Mulchandani, 2021.

Previamente à utilização de um circuito equivalente é necessário a obtenção de dados práticos, pois o circuito equivalente é construído de acordo com o gráfico de Nyquist. O primeiro dado experimental essencial é a curva de EIS, com isso as características da superfície são ponderadas a partir da adaptação da simulação do circuito equivalente. O padrão oferecido por um gráfico de Nyquist é dependente da composição do eletrodo de trabalho, das respostas eletroquímicas geradas nessa superfície, ou da solução. Estas particularidades impactam no gráfico de Nyquist gerado, conforme representado na Figura 11 (Magar; Hassan; Mulchandani, 2021).

Figura 11 – Gráficos de Nyquist e seus respectivos circuitos equivalentes.

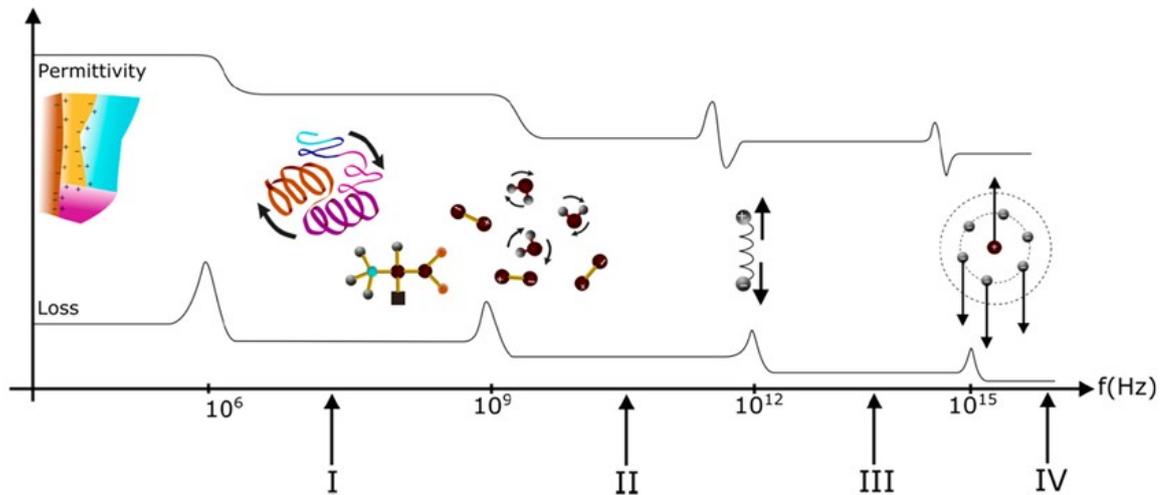


Fonte: Magar; Hassan; Mulchandani, 2021.

2.4.4. Espectroscopia Dielétrica

As propriedades dielétricas de um material estão essencialmente relacionadas com a flutuação dos momentos dipolares e com os movimentos das cargas, cuja caracterização é, portanto, capaz de fornecer informações importantes, sobre a distribuição e deslocamento de carga, dinâmica e estrutura do dipolo (Radko *et al.*, 2021; Bibi *et al.*, 2016). Na Figura 12 são apresentados quatro tipos de polarização, como observado em baixa frequência, há uma forte contribuição para valores elevados das constantes dielétricas. Quando a frequência aumenta, as contribuições trazidas por cada tipo de fenômenos de polarização desaparecem, seguidos por uma diminuição nas constantes dielétricas. Em baixas frequências ($<10^6$ Hz), frequentemente são observados os efeitos da polarização interfacial, chamado efeito Maxwell-Wagner (Bibi *et al.*, 2016).

Figura 12 – Influência dos diferentes tipos de polarização nos parâmetros dielétricos: I) faixa de radiofrequência; II) faixa de frequência de micro-ondas; III) faixa de frequência infravermelho-visível; e IV) faixa de frequência ultravioleta.



Fonte: Bibi *et al.*, (2016).

A espectroscopia dielétrica no domínio da frequência é um método útil para caracterizar as propriedades dielétricas. Nessa técnica a resposta de um material a um campo elétrico aplicado é descrita pela sua condutividade e permissividade. As propriedades dependentes da frequência de um material podem ser descritas através da permissividade complexa (ϵ^*) ou constante dielétrica (k^*), impedância complexa (Z^*), admitância complexa (Y^*), módulo elétrico complexo (M^*) e perda dielétrica ou fator de dissipação ($\tan \delta$). A permissividade complexa (ϵ^*) é composta pela permissividade dielétrica (parte real) e pela perda dielétrica (parte imaginária). A permissividade dielétrica (ϵ') pode ser definida como a capacidade do material de armazenar energia, e o fator de perda dielétrica (ϵ'') é sua capacidade de dissipar energia. Tanto a perda dielétrica quanto a permissividade constituem o caráter dielétrico do material (Bibi *et al.*, 2016). A Tabela 1 apresenta as fórmulas que descrevem a permissividade, impedância, condutividade, módulo e o fator de dissipação, assim como a relação matemática entre elas.

Tabela 1 – Fórmulas que descrevem a permissividade, impedância, admitância, condutividade, módulo e fator de dissipação.

	Fórmulas
Permissividade	$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$ $k^* = \frac{\varepsilon^0}{\varepsilon_0}$
Impedância	$Z^* = Z' - jZ'' = \frac{1}{j\omega C_0 \varepsilon^*}$ $Z^* = Z' + iZ''$ $Z'(f) = \frac{1}{2\pi f C_0} \frac{\varepsilon'(f)}{\{\varepsilon'(f)\}^2 + \{\varepsilon''(f)\}^2}$ $Z''(f) = -\frac{1}{2\pi f C_0} \frac{\varepsilon''(f)}{\{\varepsilon'(f)\}^2 + \{\varepsilon''(f)\}^2}$
Admitância	$Y^* = Y' + jY'' = j\omega C_0 \varepsilon^*$
Condutividade	$\sigma^* = \sigma' + i\sigma''$ $\sigma'(f) = 2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon''(f) = \varepsilon_{DC} + \varepsilon_{AC}(f)$ $\sigma''(f) = 2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon'(f)$
Módulo	$M^* = M' + jM'' = \frac{1}{\varepsilon^*}$
Fator de dissipação	$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{M''}{M'} = \frac{Z'}{Z''} = \frac{Y'}{Y''}$

i – unidade imaginária, f – frequência, C_0 – capacitância no vácuo da célula de medição sem amostra, ε_0 – permissividade dielétrica no vácuo, σ_{DC} , σ_{AC} – condutividade elétrica direta e alternada.

Fonte: adaptado de Radko *et al.*, (2021) e Gerhardt (1994)

2.4.5. Principais aplicações da EIS

Em tópicos anteriores tratou-se de assuntos como formação de micelas, temperatura Krafft, CMC, solubilização do surfactante, o tamanho da parte hidrofóbica em uma estrutura de surfactante, bem como os fatores que influenciam em cada processo. O ponto Krafft é um parâmetro que pode ser determinado via caracterização elétrica por análise em corrente direta. A utilização da EIS permite a quantificação de parâmetros envolvidos com transporte iônico e eletrônico para além dos processos de polarização, os quais especificam o tempo de relaxamento de soluções aquosas (Lima; Oliveira, 2010).

Em soluções em que há presença de sais, os contra-íons dispersos agem como cargas limitadas entre a superfície das micelas e a região da dupla camada, também como cargas

livres. O parâmetro de resistência da solução (R_s ou R_{Bulk}), o qual encontra-se acima do ponto Krafft, denota a resposta dos grupos micelares e contra-íons fora da região da dupla camada. O R_s também pode ser utilizado para realizar uma estimativa acerca da concentração de cargas livres em solução, visto que o R_s é obtido em regiões de alta frequência e nesta região as micelas apresentam mínima contribuição no transporte elétrico, assim sendo, os demais contra-íons permanecem dispersos na interface eletrodo/eletrólito e na superfície de micelas. A quantidade de contra-íons por micelas pode ser estimada via aferição da densidade de carga na região da dupla camada, por meio da adição de íons livres (Lima; Oliveira, 2010).

O processo de interação polímero-surfactante é geralmente acompanhado por alterações em diversas propriedades físico-químicas, que podem oferecer informações valiosas sobre o mecanismo de interação e a estrutura do complexo formado. Dentre essas propriedades, as propriedades dielétricas desempenham um papel importante na avaliação das funções de macromoléculas, tendo em vista que as interações eletrostáticas são importantes para a estabilidade global do sistema e podem ser consideradas a soma das contribuições das forças de van der Waals, ligações de hidrogênio, ligações covalentes e interações hidrofóbicas (Radko *et al.*, 2021).

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GERAL

Determinar os parâmetros físico-químicos decorrentes da interação entre o polímero EHEC e o surfactante SDS em diferentes temperaturas por meio de titulação condutimétrica e medidas impedimétricas.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar os parâmetros de interação entre o SDS e EHEC e avaliar o efeito salino no sistema utilizando diferentes sais (NaCl e LiCl).
- Avaliar os parâmetros termodinâmicos de interação do sistema nas temperaturas de 15 °C, 25 °C e 35 °C.

- Avaliar por medidas impedimétricas o comportamento da interação polímero-surfactante.

4. METODOLOGIA

4.1. Reagentes

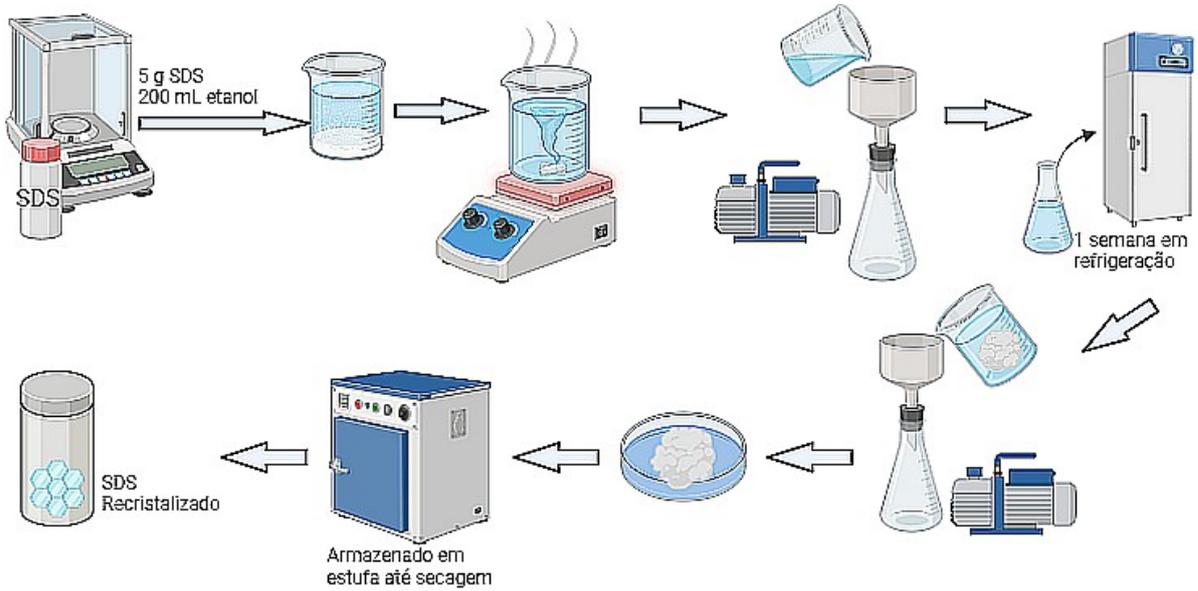
A etil hidroxietil celulose (EHEC, grau de substituição de grupos etil de 0,9 – 1,0 e de 1,9 – 2,2 de grupos óxido de etileno por unidade de anidroglicose) utilizada foi proveniente da Bermocoll E 230FQ, doada pela Akzo Nobel, Surface Chemistry AB, Suécia. O dodecil sulfato de sódio (SDS, 99%) foi adquirido da Sigma-Aldrich. Álcool etílico absoluto 99,5% (P.A.), cloreto de sódio (NaCl), cloreto de lítio (LiCl) foram adquiridos da marca Anidrol. Para todos os experimentos foi utilizada água deionizada (condutividade $0,5 \mu\text{S cm}^{-1}$).

4.2. Purificação do SDS e da EHEC

O SDS foi recristalizado para remoção de impurezas. O processo deu-se com a solubilização de aproximadamente 5 g do SDS em 200 mL de etanol sob aquecimento, após filtração a vácuo, o filtrado foi armazenado em geladeira para recristalização durante uma semana. Decorrida a semana, filtrou-se novamente, com o SDS purificado retido no papel filtro e levado para estufa até secar. O processo foi repetido até obter-se uma massa total de aproximadamente 30 g (Figura 13).

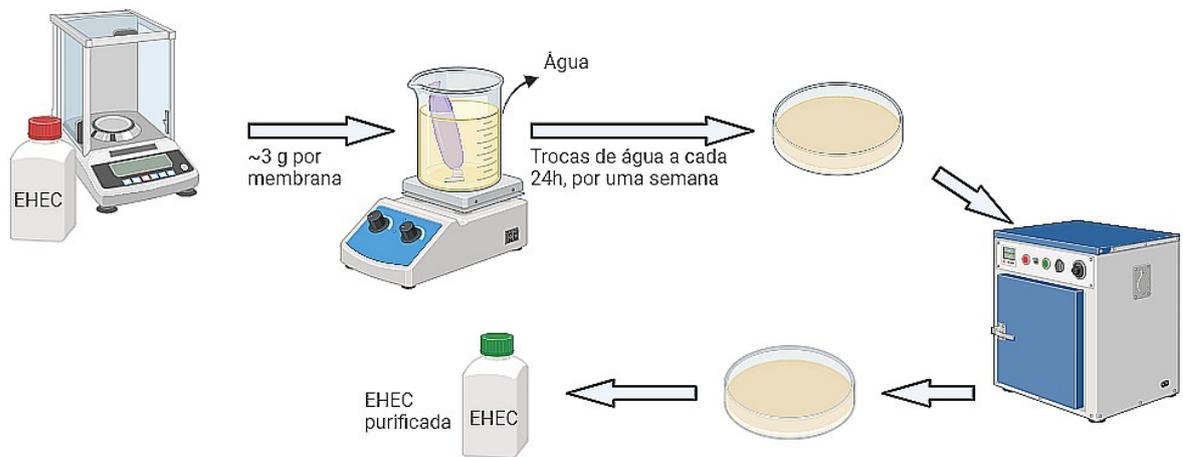
A EHEC foi purificada utilizando-se membrana de diálise (MWCO 14 kDa), durante uma semana, com trocas diárias da água do meio, para posterior secagem em estufa. O polímero era deixado em agitação lenta durante 24 horas para completa solubilização antes da sua utilização (Figura 14).

Figura 13 – Esquema representativo da purificação do SDS.



Fonte: autora, 2024.

Figura 14 – Esquema de purificação da EHEC.



Fonte: autora, 2024.

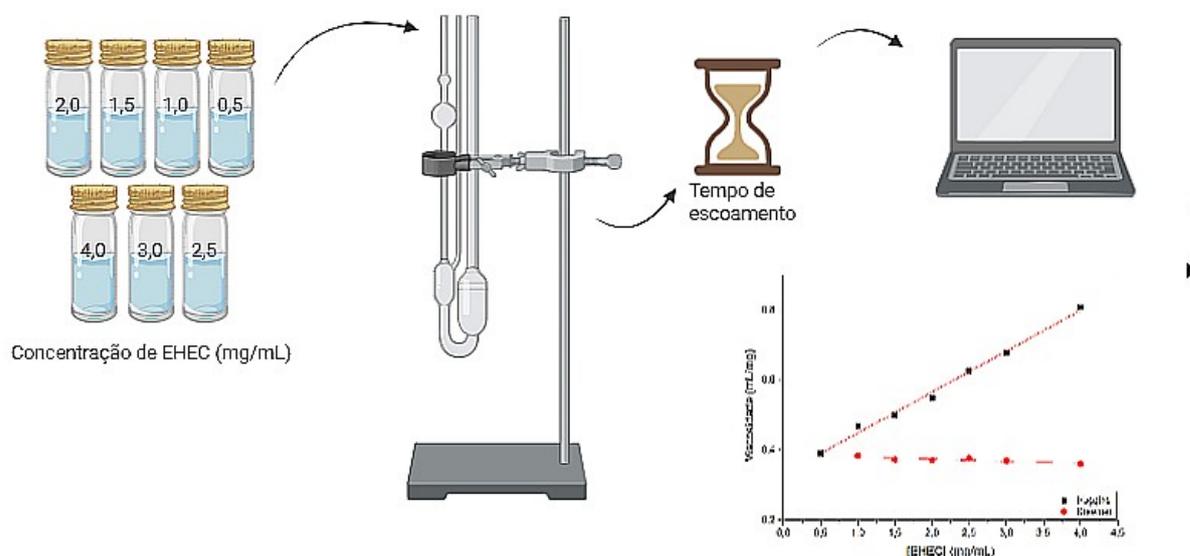
4.3. Equipamentos e Métodos Utilizados

4.3.1. Método Viscosimétrico

O experimento de viscosidade foi realizado para determinar a concentração de *overlap* da EHEC, com intuito de definir a concentração mais adequada para estudar suas interações

com o surfactante. A partir de uma solução estoque de $5,0 \text{ mg mL}^{-1}$ do polímero foram preparadas diluições nas seguintes concentrações: 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 e 4,0 mg mL^{-1} . Os tempos de escoamento das soluções foram aferidos, em duplicata, com o viscosímetro capilar do tipo Cannon-Fenske, iniciando da solução mais diluída até a mais concentrada (Figura 15).

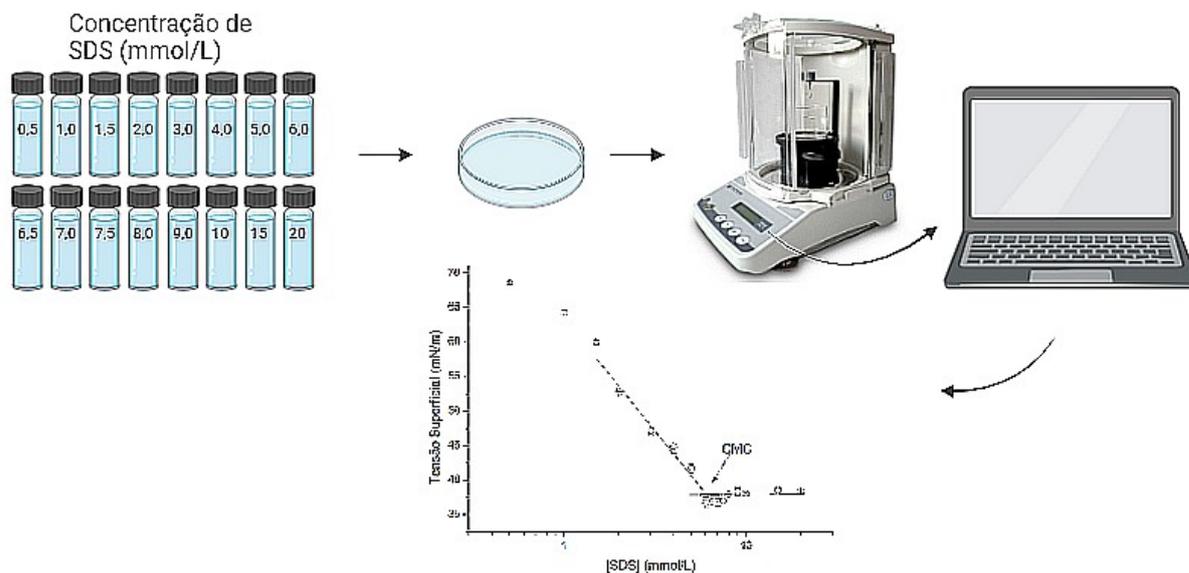
Figura 15 – Procedimento experimental para determinação da concentração de overlap.



Fonte: autora, 2024.

4.3.2. Método Tensiométrico

As medidas de tensão superficial foram realizadas utilizando um tensiômetro da Surface Electro Optics (SEO), modelo DST30, equipado com um anel de Pt-Ir-20. As medidas tensiométricas foram necessárias para verificar o sucesso do processo de recristalização, assim como a pureza do SDS. As soluções foram analisadas nas concentrações a seguir: 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 6,5; 7,0; 7,5; 8,0; 9,0; 10,0; 15,0 e 20,0 mg mL^{-1} (Figura 16).

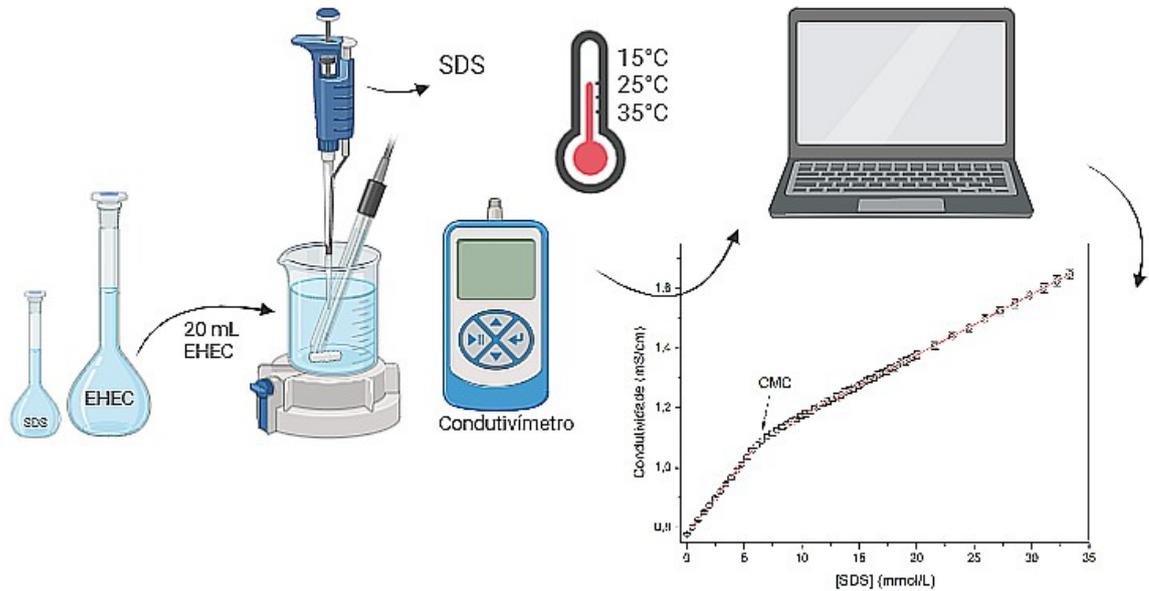
Figura 16 – Esquema do ensaio de tensão superficial.

Fonte: autora, 2024.

4.3.3. Método Condutimétrico

O condutivímetro utilizado é da Metrohm, modelo 912. Todas as medidas foram realizadas posteriormente à calibração em solução padrão de KCl. O titulado (meio aquoso sem SDS) foi adicionado em um volume fixo de 20,0 mL e o titulante (meio aquoso com SDS) até os primeiros 5,0 mL da titulação, foi adicionado com um intervalo de 0,1 mL. Após os 5,0 mL os intervalos foram de 0,5 mL até um volume final de 10,0 mL do titulante (Figura 17).

Figura 17 – Esquema dos ensaios condutimétricos.

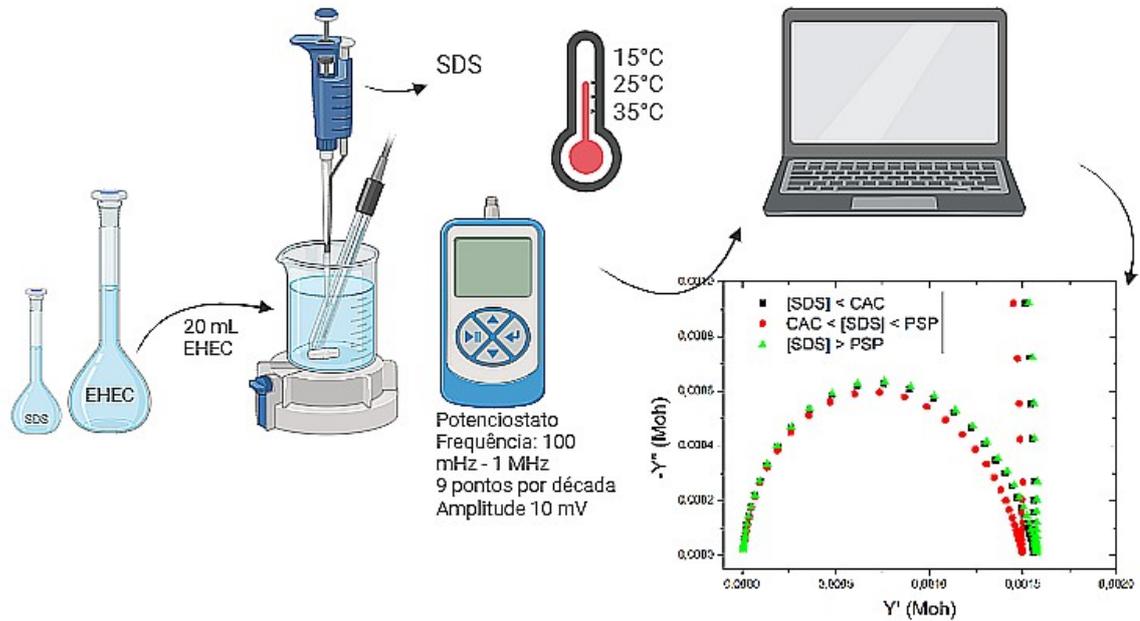


Fonte: autora, 2024.

4.3.4. Medidas impedimétricas

As medidas de EIS, bem como de potencial de circuito aberto (OCP) foram realizadas com o Potenciostato/Galvanostato Autolab modelo PGSTAT204 (Metrohm) equipado com módulo de impedância, utilizando o software NOVA 2.1.5 para aquisição e tratamento dos dados. Antes da obtenção dos espectros, o OCP será medido no intervalo de tempo de 300 s. As leituras de EIS foram realizadas na faixa de frequência de 100 mHz a 1 MHz, com 9 pontos por década, e amplitude de 10 mV aplicada a partir do OCP médio empregando um eletrodo de condutividade de platina platinizada (Constante da célula $1,0 \text{ cm}^{-1}$) (Figura 18). Todos os ensaios foram realizados em temperaturas controladas a 15 °C, 25 °C e 35 °C com auxílio de um banho termostatizado, para cada concentração e meio salino (NaCl).

Figura 18 – Esquema das análises impedimétricas.



Fonte: autora, 2024.

5. RESULTADOS

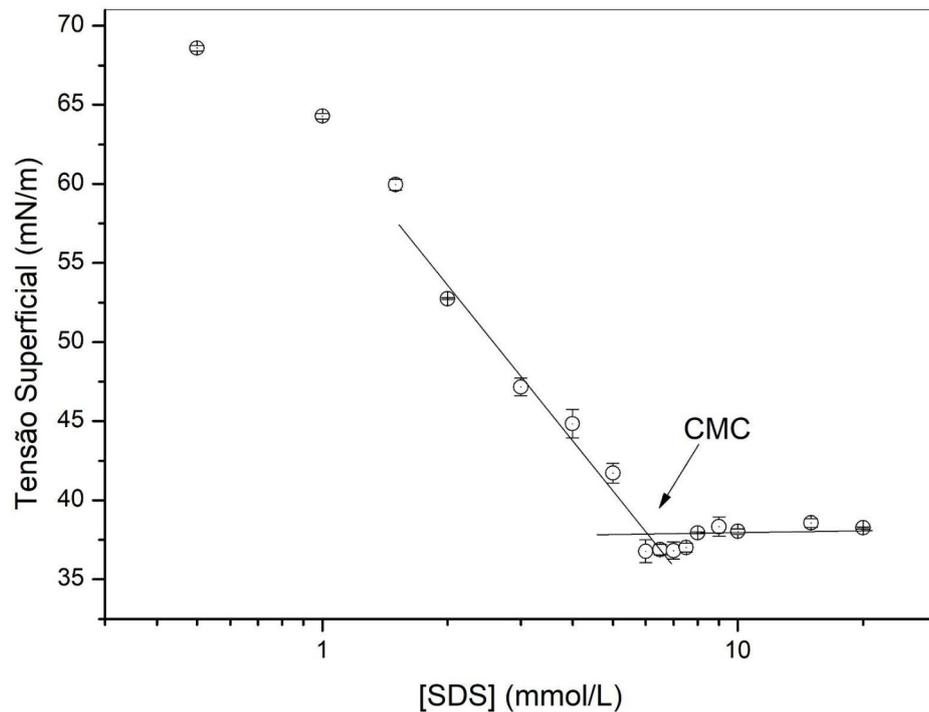
5.1. Tensão superficial

A medida de tensão superficial foi realizada para verificar se o processo de recristalização do SDS foi bem sucedido. Ao analisar a Figura 19, é possível observar a diminuição da tensão superficial, em virtude do aumento da concentração do surfactante, até atingir o valor da CMC ($6,10 \text{ mmol L}^{-1}$). Os valores encontrados na literatura para a CMC do SDS via tensão superficial são bem variáveis, de $3,47 \text{ mmol L}^{-1}$ (Khan *et al.*, 2008) até $8,20 \text{ mmol L}^{-1}$ (Modolon *et al.*, 2008). A partir do gráfico de tensão superficial é possível afirmar que a purificação do SDS foi bem sucedida, pois não foi observado um mínimo, uma vez que presença de um mínimo de tensão denota a presença de impurezas no surfactante (Elworthy; Mysels, 1966).

Este comportamento gráfico justifica-se pela formação de uma fase dispersa composta por micelas e moléculas individuais de surfactante. Quando abaixo da CMC, antes da formação de micelas, há uma distribuição das moléculas sobre a superfície e volume da solução, que vão aumentando até a CMC. Ao atingir a CMC, com o aumento da concentração,

são formadas mais micelas, de modo que a concentração de moléculas individuais mantém-se constante, e a superfície também é saturada. Como a tensão superficial é regida pelo aumento de concentração, saturando-se com a CMC e não com o volume de micelas em solução, tem-se que a tensão na CMC é igual à tensão limite do surfactante (Burlatsky *et al.*, 2013).

Figura 19 – Tensão superficial do SDS em água a 25 °C.



Fonte: autora, 2024.

5.2. Viscosidade

Medidas do tempo de escoamento das soluções diluídas de EHEC foram realizadas utilizando um viscosímetro capilar. A partir desses tempos foi possível construir o gráfico utilizando as equações de Huggins e de Kraemer que está apresentado na Figura 20. Na Tabela 2 são apresentados os dados de viscosidade intrínseca, concentração de *overlap* e coeficiente de Huggins calculados a partir do gráfico da Figura 14.

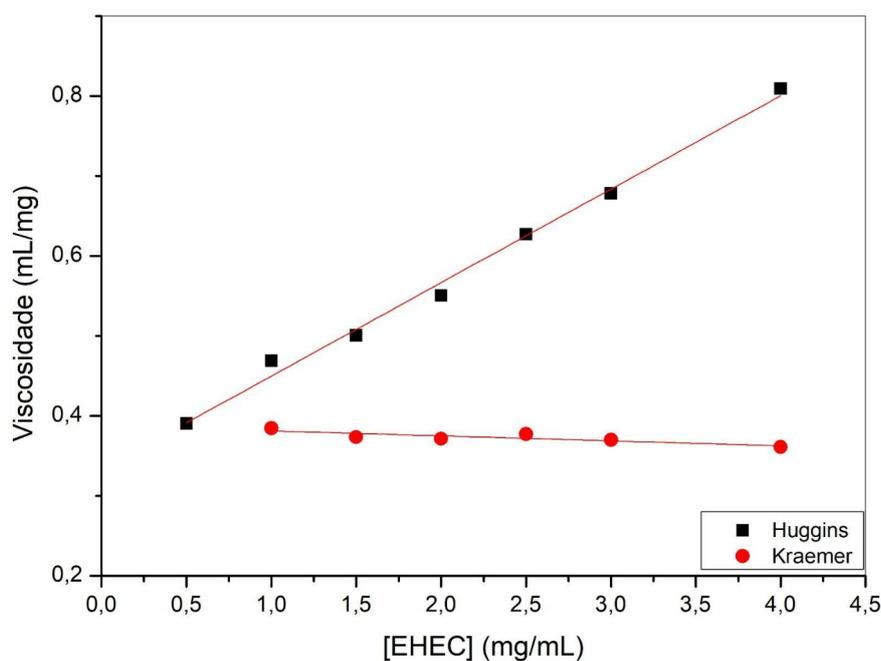
Tabela 2 – Parâmetros físico-químicos da EHEC obtidos pelas equações de Huggins e Kraemer, a 25°C.

Huggins			Kraemer		
Viscosidade intrínseca ($[\eta]$)	Concentração de overlap (c^*)	Coefficiente de Huggins (K_H)	Viscosidade intrínseca ($[\eta]$)	Concentração de overlap (c^*)	Coefficiente de Kraemer (K_K)
0,333 mL/mg	3,00 mg mL ⁻¹	1,06	0,387 mL/mg	2,58 mg mL ⁻¹	-0,0415

Fonte: autora, 2024.

O estudo da interação polímero-surfactante deve ser realizado em concentrações diluídas do polímero, o que é de extrema importância a determinação da concentração de *overlap* (c^*) para que as concentrações estejam inferiores a essa. Para a EHEC o valor determinado foi de 3,0 mg mL⁻¹ (0,3% m/m), desse modo, foram escolhidas as concentrações de 1,0, 1,5 e 2,0 mg mL⁻¹ de EHEC para os estudos de interação com o SDS. O valor de c^* obtido experimentalmente corrobora com o encontrado na literatura, que descreve uma faixa de 0,2-0,4 % em uma relação massa-massa, podendo variar com a temperatura e grau de substituição da molécula de celulose (Modolon *et al.*, 2014).

Figura 20 – Viscosidade da EHEC a partir das equações de Huggins e Kraemer, a 25 °C.



Fonte: autora, 2024.

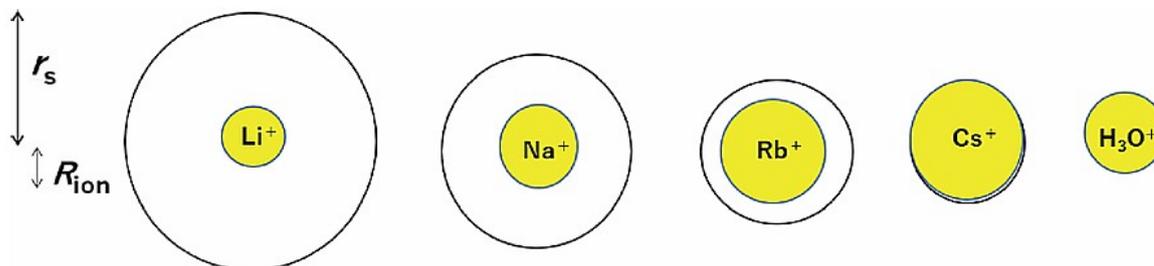
Com o valor da viscosidade intrínseca, a massa molar do polímero poderia ser calculada. Porém os coeficientes tabelados de Mark-Houwink (K e α) não são conhecidos para a EHEC. Outro dado obtido por meio deste gráfico é referente ao tipo do solvente, se para a EHEC o solvente é bom, é um Θ -solvente ou um mau solvente. Com o valor de k_H de 1,06 obtido, é possível determinar que para o sistema na temperatura de aproximadamente 25°C em que foi realizado o ensaio, a água atua como bom solvente (Sakai, 1968).

5.3. Determinação da CMC do surfactante

A condutividade foi utilizada para determinar os valores de CMC do SDS em água e na presença de NaCl e LiCl, que estão apresentados na Tabela 3. Na presença dos sais, os valores de CMC tiveram uma considerável diminuição em comparação com o sistema em água, mais pronunciado na presença do NaCl. O perfil gráfico dos três sistemas não tiveram mudanças e ficaram como o da Figura 22 na presença de LiCl.

Seixas-Junior e colaboradores (2020) estudaram o efeito de NaCl na micelização do SDS e observaram a diminuição do valor da CMC do surfactante. Justificaram a diminuição devido ao NaCl contribuir na redução da repulsão entre as cargas da cabeça do surfactante.

Para o LiCl, não foram encontrados estudos que abordassem a interação do surfactante na presença deste sal. O estudo de Hayamizu, Chiba e Haishi (2021) observou experimentalmente e determinou o raio dinâmico para os metais alcalinos em solução aquosa, e supuseram que estes valores de raio dependem da hidratação do íon e de como são difundidos pelas moléculas de água, propondo uma alta hidratação para o Li. O lítio possui raio iônico (71 pm) menor do que o sódio (97 pm), mas um maior raio dinâmico (também conhecido como raio de Stokes), 337 pm e 244 pm, respectivamente (Figura 21).

Figura 21 – Raio iônico (em amarelo) e raio de hidratação.

Fonte: Hayamizu; Chiba; Haishi, 2021.

Em vista do raio de hidratação, pode-se inferir que o lítio, por apresentar um raio maior em relação ao sódio, ocasionou uma diminuição mais sutil da CMC. Dada a saturação das regiões de interação devido ao maior volume do íon hidratado.

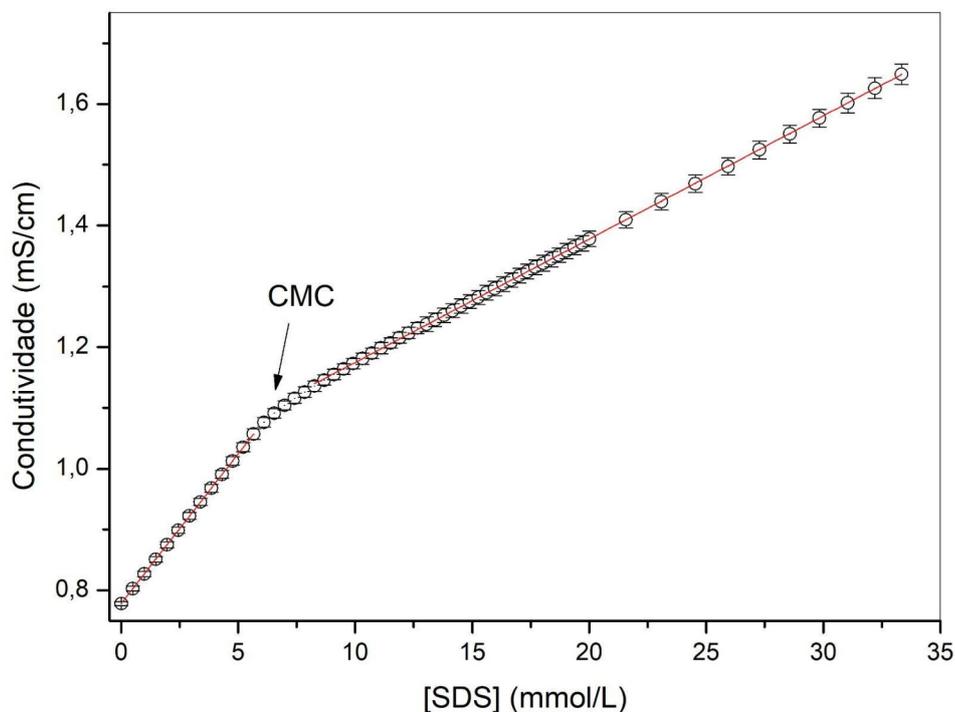
O grau de ionização (α) foi determinado a partir da Equação 8 e estão apresentados na Tabela 3. Os valores de α_{CMC} determinados em água estão em concordância com os determinados por Felipe e colaboradores (2007). Um efeito nos valores do α_{CMC} é o da temperatura como é observado nos valores determinados, um aumento da ionização com a temperatura. Ainda, na presença de LiCl, apresenta um grau de ionização maior, provavelmente devido ao tamanho do raio do lítio comparado ao do sódio.

Tabela 3– Valores de CMC e grau de ionização do SDS em água e na presença de NaCl e LiCl.

T (°C)	CMC (mmol L ⁻¹)			Grau de ionização (α_{CMC})		
	Água	NaCl (10 mmol L ⁻¹)	LiCl (10 mmol L ⁻¹)	Água	NaCl (10 mmol L ⁻¹)	LiCl (10 mmol L ⁻¹)
15	7,80	5,33	6,93	0,322	0,334	0,387
25	7,87	5,03	6,69	0,349	0,367	0,412
35	8,05	5,43	6,62	0,365	0,394	0,447

Fonte: autora, 2024.

Figura 22 – Titulação condutimétrica do SDS em LiCl 10 mmol L⁻¹ à 25 °C.



Fonte: autora, 2024.

No trabalho realizado por Niraula e colaboradores (2022) o valor da CMC foi de 9,51 mmol L⁻¹, e na presença de sulfato de manganês monohidratado (MnSO₄.H₂O) esse valor reduz para 6,78 mmol L⁻¹. Gupta, Shen e Lee (2017) e Griffiths e colaboradores (2004) determinaram respectivamente os valores da CMC do SDS a 25°C de 8,26 mmol L⁻¹ e 8,00 mmol L⁻¹ em água. Chatterjee e colaboradores (2001) estudaram os parâmetros termodinâmicos de diferentes surfactantes em diferentes temperaturas e determinaram valores de CMC para o SDS de 8,14, 7,75 e 7,40 mmol L⁻¹ para as temperaturas de 15, 25 e 35 °C, respectivamente. A CMC foi diminuindo com o aumento da temperatura, mas, em contrapartida, nos dados obtidos nesta pesquisa foi verificado o aumento deste valor, porém estes bem próximos do apresentado pelos autores.

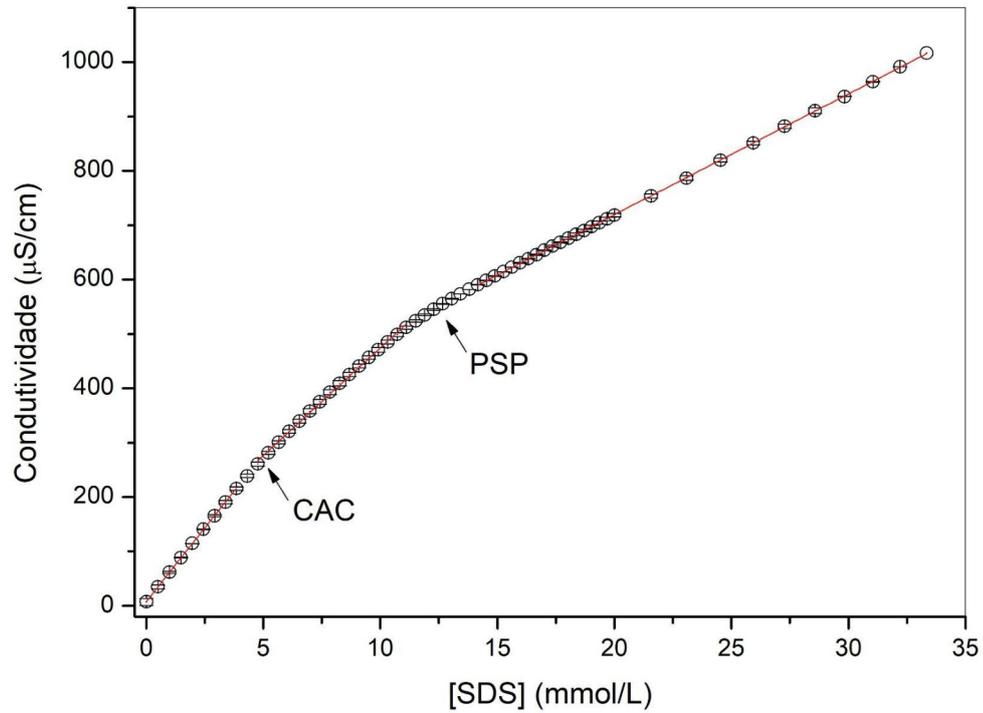
Chatterjee e colaboradores (2001) também analisaram a variação da CMC na presença de diferentes concentrações de NaCl a 30 °C por microcalorimetria. Na ausência do sal a CMC era 7,78 mmol L⁻¹, na presença de 20,0 mmol L⁻¹ de NaCl o valor foi para 3,68 mmol L⁻¹, e diminuindo cada vez mais com o aumento da concentração salina. Seixas-Junior e colaboradores (2020) realizaram adição de NaCl em outro sistema com um surfactante

diferente, e a mesma redução dos valores de CMC foi observada, com os resultados obtidos via titulação condutimétrica. Independente da magnitude da redução dos valores de CMC, sendo esta dependente da concentração da solução salina, é possível compreender que a diminuição ocorre devido ao NaCl contribuir para uma menor repulsão entre os grupos iônicos da porção polar do SDS (Seixas-Junior *et al.*, 2020).

5.4. Estudo da interação EHEC-SDS

5.4.1. Medidas condutimétricas

Os estudos de interação da EHEC com SDS foram acompanhados por medidas de condutividade e apresentaram o perfil gráfico semelhante da Figura 23, com pequenas alterações dos coeficientes angulares das retas. De modo geral foi verificada uma diminuição nos valores da CAC com o aumento da temperatura, exceto para o sistema em NaCl com EHEC a $2,0 \text{ mg mL}^{-1}$ (Tabela 4). Ao analisar o sistema em água de maneira individual, apenas se atendo ao aumento da concentração de EHEC, os valores da CAC em $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$ de EHEC são os mais elevados, em torno de 5 mmol L^{-1} , diminuindo com o aumento da temperatura. Nas outras concentrações de EHEC, a redução da CAC com elevação da temperatura é maior, variando de 0,4 até $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$. A redução da CAC em função da temperatura é justificada pelo aumento da hidrofobicidade da EHEC em temperaturas mais elevadas (Kjøniksen; Nyström; Lindman, 1998).

Figura 23 – Titulação condutimétrica de SDS com EHEC.

Fonte: autora, 2024.

Era esperado que independente da concentração de EHEC, a CAC se mantivesse constante ou com valores bem próximos, mas uma grande variação foi observada. Também era esperado o aumento do PSP em virtude do aumento da concentração de EHEC, pois há uma maior quantidade de polímero no meio, propiciando um maior número de interações EHEC-SDS. Para o sistema em água, não foi verificado possivelmente pela EHEC se tratar de um polímero neutro, não afetando tanto a condutividade da solução, de modo que o indicativo de interação é a mudança do perfil gráfico (Dal-Bó; Laus; Minatti, 2011).

Tabela 4 - Valores de CAC e PSP e grau de ionização dos diferentes sistemas.

		T (°C)	CAC (mmol L ⁻¹)	PSP (mmol L ⁻¹)	α_{CAC}	α_{PSP}
Água	EHEC 1,0 mg mL ⁻¹	15	5,35	11,57	0,675	0,357
		25	4,95	11,26	0,667	0,374
		35	4,86	11,32	0,732	0,410
	EHEC 1,5 mg mL ⁻¹	15	4,64	11,46	0,539	0,337
		25	3,97	10,62	0,646	0,390
		35	3,83	10,74	0,655	0,395
	EHEC 2,0 mg mL ⁻¹	15	5,25	11,65	0,671	0,379
		25	4,24	11,89	0,699	0,411
		35	3,87	11,45	0,719	0,440
NaCl - 10 mmol L⁻¹	EHEC 1,0 mg mL ⁻¹	15	3,41	9,33	0,576	0,312
		25	3,33	8,95	0,637	0,333
		35	2,88	8,66	0,674	0,354
	EHEC 1,5 mg mL ⁻¹	15	3,15	10,86	0,508	0,343
		25	2,89	9,64	0,582	0,382
		35	2,77	9,63	0,594	0,395
	EHEC 2,0 mg mL ⁻¹	15	2,94	10,97	0,635	0,395
		25	3,13	11,16	0,624	0,424
		35	3,07	9,86	0,672	0,457
LiCl - 10 mmol L⁻¹	EHEC 1,0 mg mL ⁻¹	15	3,58	10,19	0,602	0,314
		25	3,27	9,27	0,588	0,344
		35	2,36	9,14	0,633	0,357
	EHEC 1,5 mg mL ⁻¹	15	3,46	10,47	0,522	0,330
		25	3,32	10,49	0,519	0,374
		35	3,09	10,26	0,607	0,431
	EHEC 2,0 mg mL ⁻¹	15	3,13	11,67	0,577	0,345
		25	2,96	11,32	0,601	0,387
		35	2,93	11,39	0,627	0,410

Fonte: autora, 2024.

Os valores de CAC para os sistemas em água ficaram próximos do encontrado por Wang e Olofsson (1995), variando de 3,83 mmol L⁻¹ a 5,35 mmol L⁻¹. Wang e Olofsson (1995) também realizaram estudos para determinação do PSP, mas em uma única concentração de EHEC (2,5 mg mL⁻¹) onde o PSP encontrado foi de 20,5 mmol L⁻¹, não comportando a faixa do presente estudo (1,0 a 2,0 mg mL⁻¹).

Modolon e colaboradores (2008) estudaram a auto-associação do SDS com a EHEC e determinaram os parâmetros CAC e PSP por condutividade, na temperatura de 25 °C, com variação da concentração de EHEC. Em concentrações de 1,0 e 1,5 mg mL⁻¹ de EHEC os valores determinados para a CAC permaneceu a mesma, em 3,3 mmol L⁻¹, e a 2,0 mg mL⁻¹ de EHEC a mesma diminui para 3,2 mmol L⁻¹, estes valores relativamente distantes dos aferidos na presente pesquisa. Já os dados de PSP apresentaram maior consonância, 11,26 mmol L⁻¹, 12,2 mmol L⁻¹ e 13,0 mmol L⁻¹ para as concentrações de 1,0, 1,5 e 2,0 mg mL⁻¹ de EHEC (Modolon *et al.*, 2008). Para estas mesmas concentrações de EHEC, os valores obtidos no presente estudo foram de 11,60 mmol L⁻¹, 10,62 mmol L⁻¹ e 11,89 mmol L⁻¹ estando consideravelmente próximos dos obtidos por Modolon em colaboradores. (2008).

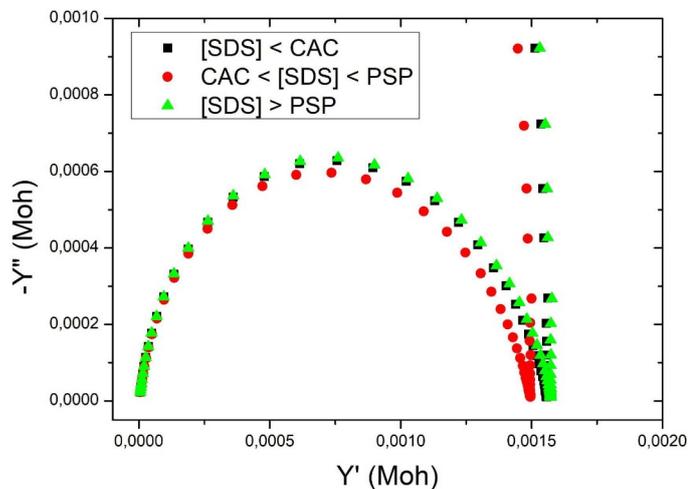
Ao comparar os valores de PSP dos três sistemas (água, NaCl e LiCl) é perceptível o mesmo comportamento que nos valores de CMC, com uma maior diminuição para o NaCl. Já para o sistema em LiCl os valores se mantêm mais próximos aos valores do sistema em água, novamente devido ao maior raio de hidratação do íon de lítio em comparação com o íon de sódio hidratado (Hayamizu; Chiba; Haichi, 2021). A diminuição nos valores de CMC, CAC e PSP na presença de sais deve-se à redução da repulsão entre a porção iônica da parte polar do surfactante (Seixas-Junior *et al.*, 2020).

Quanto aos graus de ionização, foi observado que apresentou um valor maior de α_{CAC} comparado ao α_{CMC} . As interações inter e intramolecular são afetadas na presença de EHEC, provavelmente devido a uma interação simultânea entre os grupos hidroxila do polímero e os grupos sulfatos do SDS, provocando um aumento no grau de ionização e, conseqüentemente, nos valores de α_{CAC} (Seixas-Junior *et al.*, 2020). Os valores α_{PSP} de estão próximos dos valores α_{CMC} , uma vez que acima da PSP, o polímero está saturado com micelas de SDS, e com a adição de mais surfactante, micelas livres são formadas. Após essa concentração, somente tem a contribuição das micelas para a condutividade, o que leva a uma igual contribuição fornecida pelos monômeros de SDS que a formam, nesse caso a micela não é considerada como um macroíon (Dal-Bó; Laus; Minatti, 2011).

5.4.2. Medidas impedimétricas

A espectroscopia dielétrica no domínio da frequência pode fornecer informações importantes sobre interações intermoleculares. Os comportamentos dielétricos da solução de SDS com EHEC em NaCl foram investigados de 0,1 Hz a 1 MHz nas temperaturas de 15, 25 e 35 °C, e os espectros de admitância obtidos nessas condições são apresentados na Figura 24. Todos os sistemas apresentaram fator de dissipação ($\tan\delta$) nas frequências estudadas, cujos mecanismos podem estar associados à polarização longitudinal da camada de difusão do contra-íon que envolve a molécula. Cada espectro foi escolhido em uma região de predominância da interação surfactante-polímero, conforme dados obtidos na Tabela 4, mostrando a evolução da interação EHEC-SDS, e formação do complexo.

Figura 24 – Espectro de admitância da interação EHEC-SDS em NaCl a 25 °C em diferentes concentrações.

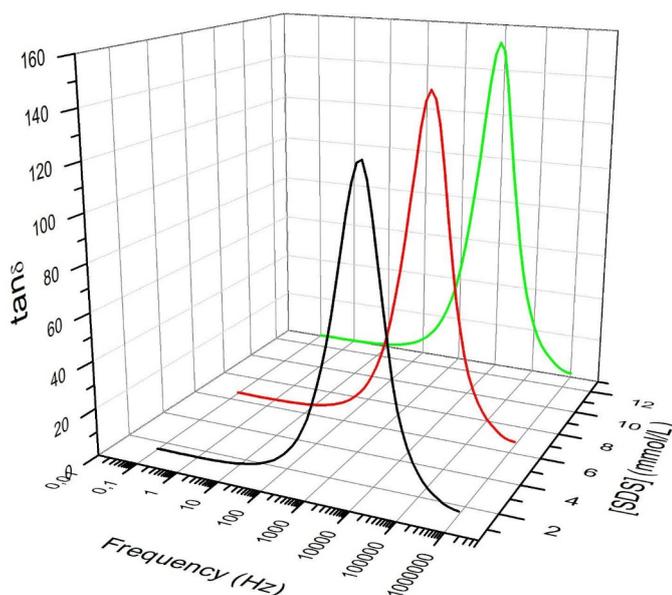


Fonte: autora, 2024.

Tem-se que, quanto menor a intensidade do pico, maior o comprimento e menor a polarização, então a intensidade do pico indica de modo direto a polarização (Chan; Kammer, 2020). É possível perceber na Figura 25 que com o aumento da concentração de SDS houve um aumento da polarização. A adição de SDS no meio contendo EHEC ocasionou um deslocamento de $\tan\delta$ para frequências mais altas. O mesmo comportamento pode ser

esperado com o aumento da temperatura, como demonstrado por Ramírez-González, Sinclair e West (2023).

Figura 25 – Espectro de $\tan\delta$ versus frequência em NaCl a 25 °C com EHEC e diferentes concentrações de SDS.



Fonte: autora, 2024.

5.5. Parâmetros termodinâmicos

Os parâmetros termodinâmicos de micelização estão dispostos na Tabela 5, e os parâmetros termodinâmicos para a interação entre a EHEC e o SDS obtidos para diferentes temperaturas (15, 25 e 35 °C), em água ou solução salina (LiCl (10 mmol L⁻¹) ou NaCl (10 mmol L⁻¹)), e diferentes concentrações de EHEC (1,0, 1,5 e 2,0 mmol L⁻¹), que são apresentados na Tabela 6.

Na presente pesquisa os valores dos parâmetros termodinâmicos encontrados foram cerca de 15 kJ mol⁻¹ menores se comparados aos valores de Chatterjee e colaboradores (2001), mas ainda apresentaram uma elevada espontaneidade, de -19,51, -19,83 e -20,20 kJ mol⁻¹ para 15, 25 e 35 °C, respectivamente. Chatterjee e colaboradores (2001) determinaram os parâmetros termodinâmicos em várias temperaturas para o SDS, e a energia livre de

micelização nas temperaturas de 15, 25 e 35 °C foi de -34,2, -35,0 e -35,0 kJ mol⁻¹, respectivamente. Em ambos os estudos a energia livre é praticamente constante, havendo apenas um leve aumento com aumento da temperatura.

A entalpia de micelização obtida por Chatterjee e colaboradores (2001) divergiu bastante dos dados atuais, e apresentou uma grande variação dos resultados entre si, de 5,2, -0,81 e -6,9 kJ mol⁻¹ em 15, 25 e 35 °C, respectivamente. Na temperatura mais baixa se mostrou uma reação endotérmica, e nas demais temperaturas uma reação exotérmica. Os resultados obtidos caracterizaram a reação como um processo exotérmico, com um pequeno aumento em função da temperatura, de -1,83, -1,93 e -2,04 kJ mol⁻¹ por ordem crescente de temperatura.

Já a entropia de micelização obtida experimentalmente, foi de aproximadamente metade do valor da referência, de 61,36, 60,03 e 58,93 J K⁻¹mol⁻¹ nas temperaturas de 15, 25 e 35 °C, respectivamente. Enquanto para Chatterjee e colaboradores (2001) os valores de entropia foram de 137, 115 e 92 J K⁻¹mol⁻¹. Apesar da grande diferença entre os valores, o comportamento observado é o mesmo, de uma diminuição da entropia em função do aumento da temperatura.

Para os parâmetros termodinâmicos calculados para o surfactante na presença de NaCl, Chatterjee e colaboradores(2001) também os determinaram, mas por microcalorimetria e apenas na temperatura de 30 °C, com a concentração de NaCl utilizado de 20 mmol L⁻¹. O valor obtido de energia livre foi de -24,2 kJ mol⁻¹, entalpia de -3,77 kJ mol⁻¹ e entropia de 68 J K⁻¹mol⁻¹. Valores extremamente próximos dos obtidos neste trabalho. Um aumento da energia livre e entalpia em função da temperatura, e uma diminuição da entropia foi observado novamente.

Tabela 5 - Parâmetros termodinâmicos de micelização.

Meio	T (°C)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
Água	15	-19,51	-1,83	61,36
	25	-19,83	-1,93	60,03
	35	-20,20	-2,04	58,93
NaCl - 10 mmol L ⁻¹	15	-20,89	-1,06	68,81
	25	-21,42	-1,12	68,11
	35	-21,46	-1,17	65,84
LiCl - 10	15	-19,21	2,45	75,18

mmol L ⁻¹	25	-19,71	2,58	74,77
	35	-19,96	2,70	73,54

Fonte: autora, 2024.

Tabela 6 – Parâmetros termodinâmicos dos sistemas em água, NaCl e LiCl.

		PARÂMETROS TERMODINÂMICOS						
[EHEC] mg mL ⁻¹	T (°C)	CAC			PSP			
		ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	
Água	1,0	15	-1,20	5,76	24,15	-1,48	7,14	29,95
		25	-1,53	6,21	25,96	-1,87	7,57	31,66
		35	-1,64	6,31	25,79	-2,06	7,91	32,33
	1,5	15	-1,77	10,91	44,02	-2,10	12,93	52,18
		25	-2,31	11,18	45,26	-2,83	13,68	54,01
		35	-2,52	11,62	45,90	-3,13	14,42	56,97
	2,0	15	-1,33	16,12	60,53	-1,60	19,44	73,00
		25	-2,16	17,43	65,62	-2,54	20,44	77,06
		35	-2,56	18,02	66,80	-3,08	21,66	80,29
NaCl - 10 mmol L ⁻¹	1,0	15	-1,56	9,48	38,32	-1,78	10,79	43,62
		25	-1,38	9,41	36,19	-1,65	11,18	43,04
		35	-2,19	9,98	39,49	-2,61	11,91	47,12
	1,5	15	-1,88	7,52	32,62	-2,09	8,35	36,22
		25	-1,95	7,65	32,19	-2,22	8,73	36,73
		35	-2,42	8,10	34,17	-2,77	9,25	39,00
	2,0	15	-2,10	-11,83	3,19	-2,38	-1,34	3,61
		25	-1,74	-12,70	1,59	-1,91	-1,39	1,74
		35	-2,04	-12,76	2,47	-2,29	-1,44	2,78
LiCl - 10 mmol L ⁻¹	1,0	15	-2,10	17,02	66,36	-2,56	20,42	79,77
		25	-2,30	17,84	67,56	-2,82	21,43	81,34
		35	-3,38	18,46	70,88	-4,12	22,48	86,32
	1,5	15	-2,27	3,18	18,90	-2,67	3,73	22,23
		25	-2,39	3,43	19,51	-2,74	3,92	22,34
		35	-2,59	3,53	19,88	-3,01	4,10	23,10
	2,0	15	-2,71	0,99	12,84	-3,15	1,15	14,93
		25	-2,83	1,04	13,00	-3,26	1,20	14,99
		35	-2,86	1,09	12,85	-3,32	1,27	14,88

Fonte: autora, 2024.

Seixas-Junior e colaboradores (2020) determinaram os parâmetros termodinâmicos para a interação entre o polímero goma guar (GG) e o surfactante lauril éter sulfato de sódio (SLES) nas temperaturas de 20, 25, 30 e 35 °C. Os resultados por eles obtidos apresentaram um comportamento parecido com a presente pesquisa, denotando pelos valores de energia livre de Gibbs, um processo espontâneo.

Para o sistema na presença de cloreto de lítio, não são encontrados valores de referência, mas é perceptível que com o aumento da temperatura, há um aumento da energia livre, entalpia e entropia. Ao comparar os sistemas com diferentes concentrações de polímero, a entalpia e entropia diminuem cada vez mais com o aumento da concentração de EHEC, ou seja, os menores valores foram observados para a concentração de 2,0 mg mL⁻¹. Apesar da entalpia diminuir significativamente com uma maior concentração de EHEC, as reações permanecem sendo endotérmicas, seja para a entalpia da CAC ou PSP.

CONCLUSÃO

Por meio das titulações condutimétricas foi possível calcular os parâmetros termodinâmicos ΔS , ΔH e ΔG de diversos sistemas. A importância de determinar estes parâmetros consiste em sua aplicabilidade industrial, principalmente na área de materiais compostos por dispersões coloidais. Os resultados obtidos confirmaram as interações EHEC-SDS como espontâneas, tanto em água, quanto na presença dos sais NaCl e LiCl. Os cálculos de energia livre atestaram a contribuição positiva da adição de sais ao sistema, visto que, principalmente para os sistemas em LiCl, todos apresentaram energia livre maior em comparação com os mesmos sistemas em água. Ambos os sais contribuíram para formação de micelas em concentrações inferiores se comparadas com o sistema em água. O aumento da temperatura também favoreceu as interações EHEC-SDS visto o crescimento da energia livre.

O efeito salino na redução dos valores de CMC, CAC e PSP foi mais pronunciado para os sistemas em NaCl, apesar de os sistemas contendo LiCl apresentarem maior espontaneidade pelos parâmetros termodinâmicos. Possivelmente dado o maior raio de hidratação do lítio, a superfície do polímero foi saturada mais rapidamente, de modo que os valores de CMC ficaram mais próximos ao do sistema em água (Hayamizu; Chiba; Haishi, 2021).

Complementarmente, foi empregada a espectroscopia dielétrica no domínio da frequência, que é uma técnica derivada da EIS, que forneceu informações importantes sobre a evolução da interação e formação do complexo SDS-EHEC na presença do meio salino em diferentes temperaturas.

Com a totalidade dos dados interpretados e discutidos, estes podem ser utilizados como referência na otimização de produtos comerciais. Como exemplo, na presença de polímero a formação de micelas acontece em uma concentração menor, se comparada ao surfactante sozinho. Indicando que a combinação entre polímero e surfactante torna possível a diminuição da quantidade de surfactante empregada, contribuindo para o aprimoramento de formulações (Dal-Bó; Laus; Minatti, 2011).

Por fim, o trabalho realizado contribui para o desenvolvimento de novas tecnologias sustentáveis, estando de acordo com o objetivo de desenvolvimento sustentável de número 12, o qual aborda consumo e produção responsáveis. Como já mencionado por Markets *and* Markets (2023), a combinação entre polímero e surfactante apresentou um melhor desempenho, em virtude da formação de agregados polímero-surfactante em concentrações inferiores, além de ser um produto mais ecológico, dada a biodegradabilidade da EHEC.

PERSPECTIVAS

Os estudos empregando a técnica de EIS estão em fase inicial. Para um maior entendimento do funcionamento do sistema por meio da combinação das técnicas impedimétricas e condutimétricas, é sugerido uma replicação das mesmas condições empregadas na titulação condutimétrica. Até o momento só foram realizados estudos na presença de NaCl a 25 °C, as demais temperaturas também devem ser analisadas e meios salinos diferentes.

REFERÊNCIAS

ALVES, Helton Gomes. Influência da Concentração Polimérica em Microemulsões com Álcali-Surfactante-Polímero (ASP) na Recuperação Avançada de Petróleo. 2021. 112 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2021.

BARBOSA, Kelvin C.O. *et al.* Polymer drag reduction below and above the overlap concentration. **Journal Of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 310, n. 1, p. 1-12, dez. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnnfm.2022.104942>.

BIBI, Fabien *et al.* A Review: origins of the dielectric properties of proteins and potential development as bio-sensors. **Sensors**, v. 16, n. 8, p. 1-21, 4 ago. 2016. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/s16081232>.

BURLATSKY, Sergei F. *et al.* Surface tension model for surfactant solutions at the critical micelle concentration. **Journal Of Colloid And Interface Science**, v. 393, p. 151-160, mar. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2012.10.020>.

CHAN, Chin Han; KAMMER, Hans-Werner. Low Frequency Dielectric Relaxation and Conductance of Solid Polymer Electrolytes with PEO and Blends of PEO and PMMA. **Polymers**, v. 12, n. 5, p. 1-19, 27 abr. 2020. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/polym12051009>.

CHATTERJEE, A. *et al.* Thermodynamics of Micelle Formation of Ionic Surfactants: a critical assessment for sodium dodecyl sulfate, cetyl pyridinium chloride and dioctyl sulfosuccinate (Na salt) by microcalorimetric, conductometric, and tensiometric measurements. **The Journal Of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 51, p. 12823-12831, 30 nov. 2001. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jp0123029>.

DAL-BÓ, Alexandre Gonçalves. **Associação de micelas mistas de surfactantes aniônicos com o polímero hidrofobicamente modificado etil (hidroxietil) celulose (EHEC)**. 2007. 85 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

DAL-BÓ, Alexandre G.; LAUS, Rogério; MINATTI, Edson. Autoassociação de misturas dos Surfactantes Dodecanoato de Sódio (SDoD) e Decanoato de Sódio (SDeC) com o Polímero Hidrofobicamente Modificado Etil(Hidroxietil)Celulose (EHEC). **Química Nova**, v. 34, n. 6, p. 1001-1006, mar. 2011. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422011000600017>.

ELWORTHY, Peter H.; MYSELS, Karol J.. The surface tension of sodium dodecylsulfate solutions and the phase separation model of micelle formation. **Journal Of Colloid And Interface Science**, v. 21, n. 3, p. 331-347, mar. 1966. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0095-8522\(66\)90017-1](http://dx.doi.org/10.1016/0095-8522(66)90017-1).

FELIPPE, Arlindo Cristiano; SCHWEITZER, Bianca; DAL-BÓ, Alexandre Gonçalves; EISING, Renato; MINATTI, Edson; ZANETTE, Dino. Self-association of sodium cholate with poly(ethylene oxide) cooperatively induced by sodium dodecyl sulfate. **Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 294, n. 1-3, p. 247-253, fev. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.08.019>.

GERHARDT, R.. Impedance and dielectric spectroscopy revisited: distinguishing localized relaxation from long-range conductivity. **Journal Of Physics And Chemistry Of Solids**, v. 55, n. 12, p. 1491-1506, dez. 1994. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697\(94\)90575-4](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697(94)90575-4).

GRIFFITHS, P. C. *et al.* Effect of Ethanol on the Interaction between Poly(vinylpyrrolidone) and Sodium Dodecyl Sulfate. **Langmuir**, v. 20, n. 16, p. 6904-6913, 19 jun. 2004. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/la049348o>.

GUPTA, Bhupender S.; SHEN, Chi-Ren; LEE, Ming-Jer. Effect of biological buffers on the colloidal behavior of sodium dodecyl sulfate (SDS). **Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 529, p. 64-72, set. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.05.066>.

HAYAMIZU, Kikuko; CHIBA, Yusuke; HAISHI, Tomoyuki. Dynamic ionic radius of alkali metal ions in aqueous solution: a pulsed-field gradient nmr study. **Rsc Advances**, v. 11, n. 33, p. 20252-20257, 2021. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/d1ra02301b>.

HOLMBERG, Krister *et al.* **Surfactants and polymers in aqueous solution**. 2. ed. Chichester: John Wiley & Sons, Inc., 2002.

KARLSTRÖM, Gunnar; CARLSSON, Anders; LINDMAN, Björn. **Phase Diagrams of Nonionic Polymer-Water Systems**: Experimental and theoretical studies of the effects of surfactants and other cosolutes. *J. Phys. Chem.* 94 (12). (1990) 5005-5015.

KHAN, Mohammad Yunus *et al.* Interaction between aqueous solutions of polymer and surfactant and its effect on physicochemical properties. **Asia-Pacific Journal Of Chemical Engineering**, v. 3, n. 5, p. 579-585, set. 2008. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/apj.212>.

KHIMANI, Mehul; VORA, Sambhav. Effect of Inorganic Additives on a Conventional Anionic–Nonionic Mixed Surfactants System in Aqueous Solution. **Journal Of Surfactants And Detergents**, v. 14, n. 4, p. 545-554, 4 jun. 2011. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1007/s11743-011-1275-2>.

KJØNIKSEN, Anna-Lena; NYSTRÖM, Bo; LINDMAN, Björn. Dynamic Viscoelasticity of Gelling and Nongelling Aqueous Mixtures of Ethyl(hydroxyethyl)cellulose and an Ionic Surfactant. **Macromolecules**, v. 31, n. 6, p. 1852-1858, 1 mar. 1998. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ma9714427>.

LAZANAS, Alexandros Ch., PRODRONIDIS, Mamas I. **Electrochemical Impedance Spectroscopy—A Tutorial**. ACS Meas. Sci. Au 2023.

LANG, Yu *et al.* Synergistic effects of nonionic surfactants ethoxylated alkylamines and sodium dodecyl sulfate in mixed systems. **Colloids And Surfaces A: Physicochemical and**

Engineering Aspects, v. 694, n. 1, p. 1-12, ago. 2024. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.134192>.

LIMA, S.V. de; OLIVEIRA, H. P. de. **Melting point of ionic ternary systems (surfactant/salt/water) probed by electrical impedance spectroscopy**. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 364 (2010) 132–137.

MAGAR, H.S.; HASSAN R.Y.A.; MULCHANDANI; A. **Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): Principles, Construction, and Biosensing Applications**. Sensors (Basel). 2021 Oct 1;21(19):6578. doi: 10.3390/s21196578.

MARKETS, Markets And. **Surfactants market by type (anionic, non-ionic, cationic & amphoteric), application (home care, personal care, industrial & institutional cleaning, textile, elastomers & plastics, agrochemicals, and food & beverage), and region: global forecast to 2028**. Global forecast to 2028. 2023. Disponível em:
https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/biosurfactants-market-493.html?gad_source=1&gclid=CjwKCAjw4ri0BhAvEiwA8oo6Fy-CGMFVqp8C8cm3N6jSaWzFLMCj7Oy18v3EnKfbHo4a5v1HZ5_MWRoCb1UQAvD_BwE

MODOLON, Samuel de M. *et al.* Self-association of sodium deoxycholate with EHEC cellulose cooperatively induced by sodium dodecanoate. **Carbohydrate Polymers**, v. 111, p. 425-432, out. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.04.023>.

MODOLON, Samuel de Medeiros *et al.* Auto-associação do dodecilsulfato de sódio (SDS) com o polímero hidrofobicamente modificado etil(hidroxietil) celulose (EHEC). **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2046-2050, set. 2009. FapUNIFESP (SciELO).
<http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422009000800012>.

MONDAL, Bipin Bihari; BANIK, Rajesh; GHOSH, Soumen. Detailed physicochemical study and thermodynamic aspects of the interaction between nonionic cellulose derivative hydroxyethyl cellulose and anionic surfactant sodium N-dodecanoyl sarcosinate in aqueous media. **Journal Of The Taiwan Institute Of Chemical Engineers**, v. 149, p. , ago. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2023.104982>.

MYERS, Drew. **Surfaces, interfaces, and colloids: principles and applications**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1999.

NIRAULA, Tulasi Prasad *et al.* Influence of solvent permittivity and divalent salt on micellization behavior of sodium dodecyl sulfate: conductivity measurements and simulation study. **Journal Of Molecular Liquids**, v. 349, p. 1-9, mar. 2022. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2021.118186>.

Organização das Nações Unidas. **Objetivo de desenvolvimento sustentável: 12 consumo e produção responsáveis**. 12 Consumo e produção responsáveis. 2015. Disponível em:
<https://brasil.un.org/pt-br/sdgs/12>.

PAMIES, Ramón *et al.* Determination of intrinsic viscosities of macromolecules and nanoparticles. Comparison of single-point and dilution procedures. **Colloid And Polymer Science**, v. 286, n. 11, p. 1223-1231, 6 jul. 2008. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s00396-008-1902-2>.

RADKO, Aleksandra *et al.* Physicochemical characterization of the DNA complexes with different surfactants. **Polymer**, v. 235, p. 1-9, nov. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2021.124277>.

RAMÍREZ-GONZÁLEZ, Julia; SINCLAIR, Derek C.; WEST, Anthony R.. Impedance and Dielectric Spectroscopy of Functional Materials: a critical evaluation of the two techniques. **Journal Of The Electrochemical Society**, v. 170, n. 11, p. 1-14, 1 nov. 2023. The Electrochemical Society. <http://dx.doi.org/10.1149/1945-7111/ad09fa>.

ROSEN, Milton J.. **Surfactants and Interfacial Phenomena**. 3. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2004.

SAKAI, Tsukasa. Huggins constant k' for flexible chain polymers. **Journal Of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics**, v. 6, n. 8, p. 1535-1549, ago. 1968. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/pol.1968.160060810>.

SAR, Pintu *et al.* Surfactant for better tomorrow: applied aspect of surfactant aggregates from laboratory to industry. **Research On Chemical Intermediates**, v. 45, n. 12, p. 6021-6041, 16 out. 2019. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11164-019-04017-6>.

SEIXAS-JUNIOR, Carlos H. de *et al.* Interaction of guar gum galactomannans with the anionic surfactant sodium lauryl ether sulphate. **International Journal Of Biological Macromolecules**, v. 165, p. 713-721, dez. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.09.216>.

S&P GLOBAL. **Surfactants**: specialty chemicals update program. Specialty chemicals update program. 2021. Disponível em: <https://www.spglobal.com/commodityinsights/en/ci/products/chemical-surfactants-scup.html>.

SUN, S. F.. **Physical Chemistry of Macromolecules**: basic principles and issues. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2004.

TADROS, Tharwat F.. **Applied Surfactants**: Principles and applications. Weinheim: Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.

WANG, Geng; OLOFSSON, Gerd. Ethyl hydroxyethyl cellulose and ionic surfactants in dilute solution. Calorimetric and viscosity study of the interaction with sodium dodecyl sulfate and some cationic surfactants. **The Journal Of Physical Chemistry**, v. 99, n. 15, p. 5588-5596, abr. 1995. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/j100015a049>.

WANG, S., ZHANG, J., GHARBI, O. et al. **Electrochemical impedance spectroscopy**. Nat Rev Methods Primers 1, 41 (2021). <https://doi.org/10.1038/s43586-021-00039-w>.

WANG, Yingxiong *et al.* Understanding the effect of chain entanglement state on melt crystallization of the polymer freeze-extracted from solution: the role of critical overlap concentration. **Polymer**, v. 178, set. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2019.121588>.

ZHANG, J.s.; LEE, S.; LEE, Jae W.. Does SDS micellize under methane hydrate-forming conditions below the normal Krafft point? **Journal Of Colloid And Interface Science**, v. 315, n. 1, p. 313-318, nov. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2007.06.049>.