

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICO-QUÍMICA

FORMAÇÃO DE MICELAS DE LAURIL SULFATO DE SÓDIO EM
SOLUÇÕES AQUOSAS DE DIMETILSULFÓXIDO; N,N-DIMETIL
FORMAMIDA E N,N-DIMETILACETAMIDA

Tese submetida à Universidade Federal de Santa Catarina
para obtenção do grau de MESTRE EM CIÊNCIAS.

LUIZ HENRIQUE WESTPHAL VERANI

FLORIANÓPOLIS
SANTA CATARINA - BRASIL
JUNHO - 1982

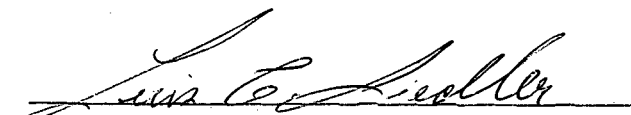
FORMAÇÃO DE MICELAS DE LAURIL SULFATO DE SÓDIO EM
SOLUÇÕES AQUOSAS DE DIMETILSULFÓXIDO; N,N-DIMETIL
FORMAMIDA E N,N- DIMETILACETAMIDA

LUIZ HENRIQUE WESTPHAL VERANI

Esta dissertação foi julgada e aprovada em sua forma final pelo Orientador e membros da Banca Examinadora.

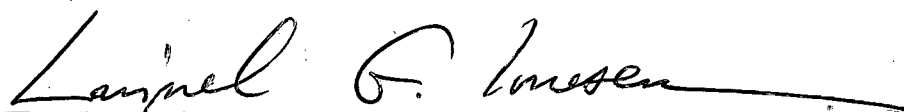


PROF. LAVINEL G. IONESCU, Ph.D.
ORIENTADOR

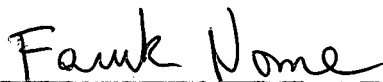


PROF. LUIS T. S. SIEDLER, Ph.D.
COORDENADOR

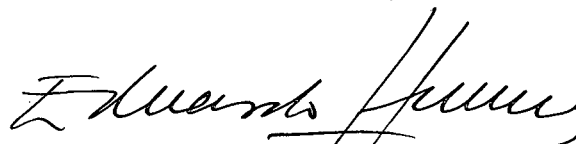
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Lavinel G. Ionescu, Ph.D.



Prof. Faruk J. Nome Aguilera, Ph.D.



Prof. Juan J. Eduardo Humeres, Ph.D.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Lavinel G. Ionescu, pela orientação segura e crença, as quais foram decisivas para a realização deste trabalho;

Aos colegas do Departamento de Química e de Engenharia Química, pelas sugestões e críticas;

Ao Curso de Pós-Graduação em Físico-Química e seus professores pelos subsídios que me forneceram;

Ao CNPq, FINEP e à Universidade Federal de Santa Catarina pelo auxílio financeiro.

À Bernadete e ao Plínio

B I O G R A F I A

1. Dados Pessoais

Nome: Luiz Henrique Westphal Verani

Filiação: Plínio Verani e Ivette W. Verani

Data de Nascimento: 25 de fevereiro de 1953

Local de Nascimento: Orleans - Santa Catarina

2. Formação Acadêmica

Primário : Grupo Escolar Francisco Tolentino
São José - Santa Catarina

Ginásio : Colégio Catarinense
Florianópolis - Santa Catarina

Científico : Colégio Catarinense
Florianópolis - Santa Catarina

Superior : Fundação Universidade Regional de Blumenau
Blumenau - Santa Catarina - 1975

3. Atividades Profissionais

- Ex-Professor da Escola Básica Prof. João Wiedmann
Blumenau - Santa Catarina

- Ex-Professor do Colégio Estadual D. Pedro II
Blumenau - Santa Catarina

- Ex-Professor do Colégio Catarinense
Florianópolis - Santa Catarina

- Ex-Professor do Instituto Estadual de Educação
Florianópolis - Santa Catarina

- Professor Assistente da Universidade Federal de Santa
Catarina - 1977
Florianópolis - Santa Catarina

R E S U M O

A formação de micelas de lauril sulfato de sódio (NaLS) em soluções aquosas de dimetilsulfóxido (DMSO); N,N-dimetilformamida (DMF) e N,N-dimetilacetamida (DMA) foi estudada a 25°C e a 40°C por métodos de tensiometria superficial.

Foram determinados parâmetros termodinâmicos, tais como a concentração micelar crítica (CMC), energia livre de micelização (ΔG_m^0), entalpia (ΔH_m^0) e entropia de micelização (ΔS_m^0). As determinações foram efetuadas para o surfactante em água pura e soluções aquosas dos cossolventes a várias frações molares.

A 25°C, a CMC do NaLS em água pura é $8,10 \times 10^{-3}$ M. Para o sistema NaLS-H₂O-DMSO, a mesma temperatura, a CMC variou desde $8,60 \times 10^{-3}$ M ($X_{\text{DMSO}} = 0,0276$) até $30,0 \times 10^{-3}$ M ($X_{\text{DMSO}} = 0,275$). Para o sistema ternário NaLS-H₂O-DMF, alguns valores representativos da CMC são $9,50 \times 10^{-3}$ M ($X_{\text{DMF}} = 0,0250$) e $31,0 \times 10^{-3}$ M ($X_{\text{DMF}} = 0,133$). Para o sistema NaLS-H₂O-DMA a variação da CMC foi de $10,2 \times 10^{-3}$ M ($X_{\text{DMA}} = 0,0220$) até $81,5 \times 10^{-3}$ M ($X_{\text{DMA}} = 0,163$).

A energia livre de micelização (ΔG_m^0) do NaLS em água pura a 25°C é de -2,85 kcal/mol. Os valores correspondentes de ΔG_m^0 para as frações molares acima citadas são -2,82 kcal/mol e -2,08 kcal/mol para o sistema NaLS-H₂O-DMSO; -2,76 kcal/mol e -2,06 kcal/mol para NaLS-H₂O-DMF e -2,72 kcal/mol e -1,49 kcal/mol para o sistema NaLS-H₂O-DMA.

A entalpia de micelização variou de -1,03 kcal em água pura até -2,92 kcal/mol para NaLS-H₂O-DMSO; -2,28 kcal/mol para NaLS-H₂O-DMF e -3,15 kcal/mol para NaLS-H₂O-DMA.

A entropia de micelização, ΔS_m^0 , a 25°C variou de +6,16 u.e. em água pura até -2,84 u.e. para NaLS-H₂O-DMSO; -2,67 u.e. para NaLS-H₂O-DMF e -3,67 u.e. para NaLS-H₂O-DMA.

Os resultados experimentais indicam que os três cos solventes exercem um efeito inibitório sobre o processo de mi celização do NaLS e que este efeito torna-se maior com o aumento da fração molar do cossolvente. As frações molares $X_{DMSO} > 0,275$; $X_{DMF} > 0,133$ e $X_{DMA} > 0,163$ o efeito inibitório sobre o processo de micelização é total e pode ser explicado em termos de formação de hidratos estequiométricos do tipo Cossolvente . 2H₂O. A formação de pontes de hidrogênio entre a água e o cossolvente nos sistemas ternários leva a uma estruturação no meio e uma diminuição do efeito hidrofóbico.

A B S T R A C T

The formation of micelles of sodium lauryl sulfate (NaLS) in aqueous solutions of dimethyl sulfoxide (DMSO); N, N-dimethylformamide (DMF) and N,N-dimethylacetamide (DMA) was studied at 25°C and 40°C by means of surface tensiometry.

Thermodynamic parameters such as the critical micellar concentration (CMC), free energy of micellization (ΔG_m^0), enthalpy (ΔH_m^0) and entropy of micellization (ΔS_m^0) were determined. The measurements were performed with the surfactant in pure water and in aqueous solutions of the cosolvents at different mole fractions.

At 25°C, the CMC of NaLS in pure water is $8,10 \times 10^{-3}$ M. For the NaLS-H₂O-DMSO system at the same temperature the CMC varied from $8,00 \times 10^{-3}$ M ($X_{\text{DMSO}} = 0,0276$) to $30,0 \times 10^{-3}$ M ($X_{\text{DMSO}} = 0,275$). For the ternary system NaLS-H₂O-DMF, some representative values for the CMC are $9,50 \times 10^{-3}$ M ($X_{\text{DMF}} = 0,0250$) and $31,0 \times 10^{-3}$ M ($X_{\text{DMF}} = 0,133$). For the NaLS-H₂O-DMA system the CMC varied from $10,2 \times 10^{-3}$ M ($X_{\text{DMA}} = 0,0220$) to $81,5 \times 10^{-3}$ M ($X_{\text{DMA}} = 0,163$).

The free energy of micellization (ΔG_m^0) of NaLS in pure water at 25°C is -2,85 kcal/mol. The corresponding values of ΔG_m^0 for the mole fractions mentioned above are -2,82 kcal/mol and -2,08 kcal/mol for the NaLS-H₂O-DMSO system ; -2,76 kcal/mol and -2,06 kcal/mol for NaLS-H₂O-DMF and -2,72 kcal/mol and -1,49 kcal/mol for the NaLS-H₂O-DMA system.

The enthalpy of micellization varied from -1,03 kcal/mol in pure water to -2,92 kcal/mol for NaLS-H₂O-DMSO; -2,28 kcal/mol for NaLS-H₂O-DMF and -3,15 kcal/mol for NaLS-H₂O-DMA.

The entropy of micellization, ΔS_m° , at 25°C ranged from +6,13 e.u. in pure water to -2,84 e.u. for NaLS-H₂O-DMSO; -2,67 e.u. for NaLS-H₂O-DMF and -3,67 e.u. for NaLS-H₂O-DMA.

The experimental results indicate that the three cosolvents have an inhibitory effect on the process of micellization of NaLS and that this effect increases with the mole fraction of cosolvent. At cosolvent mole fractions above $X_{\text{DMSO}} > 0,276$; $X_{\text{DMF}} > 0,133$ and $X_{\text{DMA}} > 0,163$ the inhibitory effect on the process of micellization is total and can be explained in terms of the formation of stoichiometric hydrates of the type $\text{Cosolvent} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. The formation of hydrogen bonds between water and the cosolvent in the ternary systems leads to a structuring of the medium and a decrease of the hydrofobic effect.

ÍNDICE GERAL
=====

	<u>PÁG.</u>
<u>CAPÍTULO I</u> - OBJETIVOS DO TRABALHO	1
<u>CAPÍTULO II</u> - INTRODUÇÃO	2
2.1 - Solventes Próticos e Apróticos	2
2.2 - Propriedades e Usos do Dimetilsulfóxido (DMSO)	6
2.3 - Propriedades e Usos da N,N-Dimetilformamida (DMF)	10
2.4 - Propriedades e Usos da N,N-Dimetilacetamida (DMA)	14
2.5 - Propriedades e Usos do Lauril Sulfato de Sô- dio (NaLS)	16
2.6 - Formação de Micelas de Lauril Sulfato de Sô- dio em Água	19
2.7 - Surfactantes Estudados em Soluções Aquosas de DMSO, DMF e DMA	23
<u>CAPÍTULO III</u> - PARTE EXPERIMENTAL	26
3.1 - Material	26
3.2 - Preparo das Soluções	26
3.3 - Medidas de Tensão Superficial	27
3.4 - Determinação da Concentração Micelar Crítica (CMC) e dos Parâmetros Termodinâmicos	28

<u>CAPÍTULO IV</u> - RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
4.1 - Tensão Superficial de Soluções Aquosas de DMSO, DMF e DMA	29
4.2 - Parâmetros Termodinâmicos Determinados para os Sistemas Ternários Sódio Lauril Sulfato - <u>Á</u> gua - Cossolvente	33
4.2.1 - Sistema Ternário NaLS-H ₂ O-DMSO	33
4.2.2 - Sistema Ternário NaLS-H ₂ O-DMF	53
4.2.3 - Sistema Ternário NaLS-H ₂ O-DMA	72
4.3 - Concentração Micelar Crítica do Lauril Sulfa- to de Sódio em Soluções Aquosas de DMSO, DMF e DMA	89
4.4 - Energia Livre de Micelização (ΔG_m^0)	91
4.5 - Entalpia (ΔH_m^0) e Entropia (ΔS_m^0) de Miceliza- ção	100
<u>CAPÍTULO V</u> - CONCLUSÕES	104
<u>CAPÍTULO VI</u> - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	106

ÍNDICE DE FIGURAS

	<u>PÁG.</u>
FIG. 1 - Estrutura de alguns solventes apróticos dipolares	4
FIG. 2 - Dependência da energia livre de micelização (ΔG_m^0) para soluções aquosas de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em soluções aquosas de solventes apróticos dipolares a 25°C	25
FIG. 3 - Gráfico de tensão superficial versus a fração molar (X) de cossolvente a 25°C	32
FIG. 4 - Gráfico de tensão superficial versus a concentração molar de lauril sulfato de sódio (NaLS) em soluções aquosas de dimetilsulfóxido (DMSO) a 25°C	43
FIG. 5 - Gráfico de tensão superficial versus a concentração molar de lauril sulfato de sódio (NaLS) em soluções aquosas de dimetilsulfóxido (DMSO) a 40°C	44
FIG. 6 - Gráfico de tensão superficial versus a concentração molar de lauril sulfato de sódio (NaLS) em soluções aquosas de dimetilsulfóxido (DMSO) a 25°C	45

- FIG. 7 - Gráfico de tensão superficial versus a concentração molar de lauril sulfato de sódio (NaLS) em soluções aquosas de dimetilsulfóxido (DMSO) a 40°C 46
- FIG. 8 - Dependência da concentração micelar crítica (CMC) do lauril sulfato de sódio (NaLS) em soluções aquosas como função da fração molar de dimetilsulfóxido (DMSO) a 25°C e 40°C 48
- FIG. 9 - Dependência da concentração micelar crítica 9cmc_0 do lauril sulfato de sódio (NaLS) em soluções aquosas como função da porcentagem de dimetilsulfóxido (DMSO) a 25°C e 40°C 49
- FIG. 10 - Dependência da concentração micelar crítica (CMC) do lauril sulfato de sódio (NaLS) em soluções aquosas de dimetilsulfóxido (DMSO) como função da temperatura 50
- FIG. 11 - Gráfico de energia livre de micelização versus a fração molar de dimetilsulfóxio (DMSO) a 25°C para soluções aquosas de lauril sulfato de sódio (NaLS) 52
- FIG. 12 - Gráfico de tensão superficial versus a concentração molar de lauril sulfato de sódio (NaLS) em soluções aquosas de N,N-dimetilformamida (DMF) a 25°C 61

- FIG. 13 - Gráfico de tensão superficial versus a concentração molar de lauril sulfato de sódio (NaLS) em soluções aquosas de N,N-dimetilformamida (DMF) a 40°C 62
- FIG. 14 - Gráfico de tensão superficial versus a concentração molar de lauril sulfato de sódio (NaLS) em soluções aquosas de N,N-dimetilformamida (DMF) a 25°C 63
- FIG. 15 - Gráfico de tensão superficial versus a concentração molar de lauril sulfato de sódio (NaLS) em soluções aquosas de N,N-dimetilformamida (DMF) a 40°C 64
- FIG. 16 - Gráfico de tensão superficial versus a concentração molar de lauril sulfato de sódio (NaLS) em soluções aquosas de N,N-dimetilformamida (DMF) a 25°C e 40°C 65
- FIG. 17 - Dependência da concentração micelar crítica (CMC) do lauril sulfato de sódio (NaLS) em soluções aquosas como função da fração molar de N,N-dimetilformamida (DMF) a 25°C e 40°C..... 67
- FIG. 18 - Dependência da concentração micelar crítica (CMC) do lauril sulfato de sódio (NaLS) em soluções aquosas como função da porcentagem em volume de N,N-dimetilformamida (DMF) a 25°C e 40°C 68

- FIG. 19 - Dependência da concentração micelar crítica (CMC) do lauril sulfato de sódio (NaLS) em soluções aquosas de N,N-dimetilformamida (DMF) como função da temperatura 69
- FIG. 20 - Gráfico de energia livre de micelização versus a fração molar de N,N-dimetilformamida (DMF) a 25°C para soluções aquosas de lauril sulfato de sódio (NaLS) 71
- FIG. 21 - Gráfico de tensão superficial versus a concentração molar de lauril sulfato de sódio (NaLS) em soluções aquosas de N,N-dimetilacetamida (DMA) a 25°C 79
- FIG. 22 - Gráfico de tensão superficial versus a concentração molar de lauril sulfato de sódio (NaLS) em soluções aquosas de N,N-dimetilacetamida (DMA) a 40°C 80
- FIG. 23 - Gráfico de tensão superficial versus a concentração molar de lauril sulfato de sódio (NaLS) em soluções aquosas de N,N-dimetilacetamida (DMA) a 25°C 81
- FIG. 24 - Gráfico de tensão superficial versus a concentração molar de lauril sulfato de sódio (NaLS) em soluções aquosas de N,N-dimetilacetamida (DMA) a 40°C 82

- FIG. 25 - Dependência da concentração micelar crítica (CMC) do lauril sulfato de sódio (NaLS) em soluções aquosas como função da fração molar de N,N-dimetilacetamida (DMA) a 25°C e 40°C..... 84
- FIG. 26 - Dependência da concentração micelar crítica (CMC) do lauril sulfato de sódio (NaLS) em soluções aquosas como função da porcentagem em volume de N,N-dimetilacetamida (DMA) a 25°C e 40°C 85
- FIG. 27 - Dependência da concentração micelar crítica (CMC) do lauril sulfato de sódio (NaLS) em soluções aquosas de N,N dimetilacetamida (DMA) como função da temperatura 86
- FIG. 28 - Gráfico de energia livre de micelização versus a fração molar de N,N-dimetilacetamida (DMA) a 25°C para soluções aquosas de lauril sulfato de sódio (NaLS) 88
- FIG. 29 - Dependência da concentração micelar crítica (CMC) do lauril sulfato de sódio (NaLS) como função da fração molar de cossolvente (X_{COSS}) a 25°C 90
- FIG. 30 - Gráfico de energia livre de micelização versus a fração molar de cossolvente a 25°C, para soluções aquosas de lauril sulfato de sódio (NaLS) 93

- FIG. 31 - Gráfico de energia livre de micelização versus a fração molar de cossolvente (X_{COSS}) a 25°C , para soluções aquosas de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) 94
- FIG. 32 - Gráfico de energia livre de micelização versus a fração molar de cossolvente (X_{COSS}) a 25°C , para soluções aquosas de cloreto de cetilpiridínio (CPCl) 95
- FIG. 33 - Gráfico de energia livre de micelização como função da fração molar de dimetilsulfóxido (X_{DMSO}) a 25°C , para soluções aquosas de cloreto de cetilpiridínio (CPCl), brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e lauril sulfato de sódio (NaLS) 96
- FIG. 34 - Gráfico de energia livre de micelização como função da fração molar de N,N- dimetilformamida (X_{DMF}) a 25°C , para soluções de cloreto de cetilpiridínio (CPCl), brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e lauril sulfato de sódio (NaLS) 97
- FIG. 35 - Gráfico de energia livre de micelização como função da fração molar de N,N- dimetilacetamida (X_{DMA}) a 25°C , para soluções aquosas de cloreto de cetilpiridínio (CPCl), brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e lauril sulfato de sódio (NaLS) 98

FIG. 36 - Dependência da energia livre de micelização do NaLS e CTAB em soluções aquosas como função da fração molar de diversos cossolventes a 40°C	99
FIG. 37 - Gráfico dos parâmetros termodinâmicos para o sistema NaLS-H ₂ O-DMSO	101
FIG. 38 - Gráfico dos parâmetros termodinâmicos para o sistema NaLS-H ₂ O-DMF	102
FIG. 39 - Gráfico dos parâmetros termodinâmicos para o sistema NaLS-H ₂ O-DMA	103

ÍNDICE DE TABELAS

		<u>PÁG.</u>
TAB. I	- Propriedades dos solventes	3
TAB. II	- Tendência da polaridades de alguns solven tes comuns próticos e apróticos	5
TAB. III	- Tensão superficial de várias soluções aquo sas de dimetilsulfóxido (DMSO) a 25°C ...	30
TAB. IV	- Tensão superficial de várias soluções aquo sas de N,N-dimetilformamida (DMF) a 25°C.....	30
TAB. V	- Tensão superficial de várias soluções aquo sas de N,N-dimetilacetamida (DMA) a 25°C.....	31
TAB. VI	- Tensão superficial de soluções de lauril sulfato de sódio (NaLS) em água a 25°C ...	35
TAB. VII	- Tensão superficial de soluções de lauril sulfato de sódio (NaLS) em água a 40°C ...	35
TAB. VIII	- Tensão superficial de soluções de lauril sulfato de sódio (NaLS) em água e dimetil sulfóxido (DMSO) a 25°C - X = 0,0276.....	36
TAB. IX	- Tensão superficial de soluções de lauril sulfato de sódio (NaLS) em água e dimetil sulfóxido (DMSO) a 40°C - X = 0,0276.....	36

TAB. X	- Tensão superficial de soluções de lauril sulfato de sódio (NaLS) em água e dimetil sulfóxido (DMSO) a 25°C - X = 0,0600	37
TAB. XI	- Tensão superficial de soluções de lauril sulfato de sódio (NaLS) em água e dimetil sulfóxido (DMSO) a 40°C - X = 0,0600	37
TAB. XII	- Tensão superficial de soluções de lauril sulfato de sódio (NaLS) em água e dimetil sulfóxido (DMSO) a 25°C - X = 0,0985	38
TAB. XIII	- Tensão superficial de soluções de lauril sulfato de sódio (NaLS) em água e dimetil sulfóxido (DMSO) a 40°C - X = 0,0985	38
TAB. XIV	- Tensão superficial de soluções de lauril sulfato de sódio (NaLS) em água e dimetil sulfóxido (DMSO) a 25°C - X = 0,144	39
TAB. XV	- Tensão superficial de soluções de lauril sulfato de sódio (NaLS) em água e dimetil sulfóxido (DMSO) a 40°C - X = 0,144	39
TAB. XVI	- Tensão superficial de soluções de lauril sulfato de sódio (NaLS) em água e dimetil sulfóxido (DMSO) a 25°C - X = 0,201	40
TAB. XVII	- Tensão superficial de soluções de lauril sulfato de sódio (NaLS) em água e dimetil sulfóxido (DMSO) a 40°C - X = 0,201	40

TAB. XVIII	- Tensão superficial de soluções de lauril sulfato de sódio (NaLS) em água e dimetil sulfóxido (DMSO) a 25°C - X = 0,275	41
TAB. XIX	- Tensão superficial de soluções de lauril sulfato de sódio (NaLS) em água e dimetil sulfóxido (DMSO) a 40°C - X = 0,275	41
TAB. XX	- Tensão superficial de soluções de lauril sulfato de sódio (NaLS) em água e dimetil sulfóxido (DMSO) a 25°C - X = 0,366	42
TAB. XXI	- Tensão superficial de soluções de lauril sulfato de sódio (NaLS) em água e dimetil sulfóxido (DMSO) a 40°C - X = 0,366	42
TAB. XXII	- Concentração micelar crítica de lauril sulfato de sódio (NaLS) em soluções de água e dimetilsulfóxido (DMSO)	47
TAB. XXIII	- Algumas propriedades termodinâmicas para a formação de micelas de lauril sulfato de sódio (NaLS) em soluções de água e dimetilsulfóxido (DMSO) a 25°C	51
TAB. XXIV	- Algumas propriedades termodinâmicas para a formação de micelas de lauril sulfato de sódio (NaLS) em soluções de água e dimetilsulfóxido (DMSO) a 40°C	51

TAB. XXV	- Tensão superficial de soluções de lauril sulfato de sódio (NaLS) em água e N,N-dimetilformamida (DMF) a 25°C - X=0,0250....	54
TAB. XXVI	- Tensão superficial de soluções de lauril sulfato de sódio (NaLS) em água e N,N-dimetilformamida (DMF) a 40°C - X=0,0250...	54
TAB. XXVII	- Tensão superficial de soluções de lauril sulfato de sódio (NaLS) em água e N,N-dimetilformamida (DMF) a 25°C - X=0,0550...	55
TAB. XXVIII	- Tensão superficial de soluções de lauril sulfato de sódio (NaLS) em água e N,N-dimetilformamida (DMF) a 40°C - X=0,0550...	55
TAB. XXIX	- Tensão superficial de soluções de lauril sulfato de sódio (NaLS) em água e N,N-dimetilformamida (DMF) a 25°C - X=0,0720...	56
TAB. XXX	- Tensão superficial de soluções de lauril sulfato de sódio (NaLS) em água e N,N-dimetilformamida (DMF) a 40°C - X=0,0720...	56
TAB. XXXI	- Tensão superficial de soluções de lauril sulfato de sódio (NaLS) em água e N,N-dimetilformamida (DMF) a 25°C - X= 0,0920..	57
TAB. XXXII	- Tensão superficial de soluções de lauril sulfato de sódio (NaLS) em água e N,N-dimetilformamida (DMF) a 40°C - X=0,0920...	57

TAB. XXXIII	- Tensão superficial de soluções de lauril sulfato de sódio (NaLS) em água e N,N-dimetilformamida (DMF) a 25 ^o C - X= 0,112...	58
TAB. XXXIV	- Tensão superficial de soluções de lauril sulfato de sódio (NaLS) em água e N,N-dimetilformamida (DMF) a 40 ^o C - X= 0,112...	58
TAB. XXXV	- Tensão superficial de soluções de lauril sulfato de sódio (NaLS) em água e N,N-dimetilformamida (DMF) a 25 ^o C - X= 0,133...	59
TAB. XXXVI	- Tensão superficial de soluções de lauril sulfato de sódio (NaLS) em água e N,N-dimetilformamida (DMF) a 40 ^o C - X= 0,133...	59
TAB. XXXVII	- Tensão superficial de soluções de lauril sulfato de sódio (NaLS) em água e N,N-dimetilformamida (DMF) a 25 ^o C - X= 0,188...	60
TAB. XXXVIII	- Tensão superficial de soluções de lauril sulfato de sódio (NaLS) em água e N,N-dimetilformamida (DMF) a 40 ^o C - X=0,188....	60
TAB. XXXIX	- Concentração micelar crítica de lauril sulfato de sódio (NaLS) em solução de água e N,N-dimetilformamida (DMF).....	66
TAB. XL	- Algumas propriedades termodinâmicas para a formação de micelas de lauril sulfato de sódio (NaLS) em soluções de água e N,N-dimetilformamida (DMF) a 25 ^o C	70

TAB. XLI	- Algumas propriedades termodinâmicas para a formação de micelas de lauril sulfato de sódio (NaLS) em soluções de água e N,N-dimetilformamida (DMF) a 40°C	70
TAB. XLII	- Tensão superficial de soluções de lauril sulfato de sódio (NaLS) em água e N,N-dimetilacetamida (DMA) a 25°C - X = 0,0220....	73
TAB. XLIII	- Tensão superficial de soluções de lauril sulfato de sódio (NaLS) em água e N,N-dimetilacetamida (DMA) a 40°C - X = 0,0220....	73
TAB. XLIV	- Tensão superficial de soluções de lauril sulfato de sódio (NaLS) em água e N,N-dimetilacetamida (DMA) a 25°C - X = 0,0468....	74
TAB. XLV	- Tensão superficial de soluções de lauril sulfato de sódio (NaLS) em água e N,N-dimetilacetamida (DMA) a 40°C - X = 0,04680...	74
TAB. XLVI	- Tensão superficial de soluções de lauril sulfato de sódio (NaLS) em água e N,N-dimetilacetamida (DMA) a 25°C - X = 0,0776....	75
TAB. XLVII	- Tensão superficial de soluções de lauril sulfato de sódio (NaLS) em água e N,N-dimetilacetamida (DMA) a 40°C - X = 0,0776	75
TAB. XLVIII	- Tensão superficial de soluções de lauril sulfato de sódio (NaLS) em água e N,N-dimetilacetamida (DMA) a 25°C - X = 0,116.....	76

TAB. XLIX	- Tensão superficial de soluções de lauril sulfato de sódio (NaLS) em água e N,N-dimetilacetamida (DMA) a 40°C - X = 0,116..	76
TAB. L	- Tensão superficial de soluções de lauril sulfato de sódio (NaLS) em água e N,N-dimetilacetamida (DMA) a 25°C - X = 0,163..	77
TAB. LI	- Tensão superficial de soluções de lauril sulfato de sódio (NaLS) em água e N,N-dimetilacetamida (DMA) a 40°C - X = 0,163..	77
TAB. LII	- Tensão superficial de soluções de lauril sulfato de sódio (NaLS) em água e N,N-dimetilacetamida (DMA) a 25°C - X = 0,226..	78
TAB. LIII	- Tensão superficial de soluções de lauril sulfato de sódio (NaLS) em água e N,N-dimetilacetamida (DMA) a 40°C - X = 0,226..	78
TAB. LIV	- Concentração micelar crítica de lauril sulfato de sódio (NaLS) em solução de água e N,N-dimetilacetamida (DMA).....	83
TAB. LV	- Algumas propriedades termodinâmicas para a formação de micelas de lauril sulfato de sódio (NaLS) em soluções de N,N-dimetilacetamida (DMA) a 25°C.....	87

TAB. LVI	- Algumas propriedades termodinâmicas para a formação de micelas de lauril sulfato de sódio (NaLS) em soluções de água e N,N-dimetilacetamida (DMA) a 40°C.....	87
----------	---	----

C A P Í T U L O I

OBJETIVOS DO TRABALHO

O objetivo do presente trabalho é o estudo do processo de micelização do surfactante lauril sulfato de sódio, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{OSO}_3^- \text{Na}^+$, NaLS, em soluções aquosas de solventes apróticos dipolares como dimetilsulfóxido [DMSO, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$]; N,N-dimetilformamida [DMF, $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$] e N,N-dimetilacetamida [DMA, $(\text{CH}_3)_2\text{NCOCH}_3$].

Os valores da concentração micelar crítica (CMC) serão medidos para cada sistema ternário a temperaturas de 25°C e a 40°C por métodos de tensiometria superficial. Também serão determinados parâmetros termodinâmicos, tais como, a energia livre de micelização ($\Delta G_{\text{mic}}^{\circ}$), a entalpia de micelização ($\Delta H_{\text{mic}}^{\circ}$), a entropia de micelização ($\Delta S_{\text{mic}}^{\circ}$).

Os dados experimentais serão analisados e interpretados em termos de interações intermoleculares nos três sistemas ternários estudados.

C A P Í T U L O I I

INTRODUÇÃO

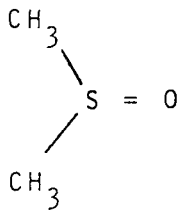
2.1 - Solventes Próticos e Apróticos

Os solventes em geral são classificados como próticos e apróticos, tendo por base sua habilidade em solvatar ânions por pontes de hidrogênio. Próticos são os solventes doadores de hidrogênio, que apresentam átomos eletronegativos como o oxigênio e o nitrogênio, e formam fortes pontes de hidrogênio com aceptores apropriados. A água, etanol, metanol, álcool butílico terciário, formamida, ácido acético e amônia constituem exemplos desses compostos (1,2).

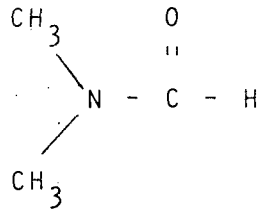
Os solventes apróticos são os que possuem hidrogênio ligado ao átomo de carbono, são fracos doadores de hidrogênio e atuam como bases fortes. Os solventes apróticos mais comuns são: dimetilsulfóxido (DMSO); N,N'-dimetilformamida - (DMF); N,N'-dimetilacetamida (DMA); acetona; tetrahidrofurano; dioxano; acetonitrilo e dióxido de enxofre. Tais compostos são utilizados comumente como solventes e reagentes em muitas reações orgânicas e algumas das suas propriedades são bastante conhecidas (3,4). As estruturas de alguns solventes dipolares apróticos são mostradas na Figura 1 e as propriedades físicas de alguns solventes próticos e apróticos relacionadas por Parker, são mostradas na Tabela 1 (5).

TABELA I - PROPRIEDADES DOS SOLVENTES (5).

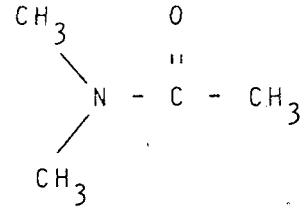
PROPRIEDADES	HOH	DMF	DMA	DMSO
		HCO- N(CH ₃) ₂	H ₃ CCO- N(CH ₃) ₂	(H ₃ C) ₂ SO
P.E., °C	100	152,5	165,5	189
Pelo molecular (M)	18	73,1	87,1	78
Densidade, g/cm ³	0,9982	0,9445	0,9366	1,1014
Constante dielétrica (25°C)	78,5	36,7	37,8	48,9
Polarização molar, cm ³	17,3	71,3	85,2	66,7
Índice de refração, n ²⁰ _D	1,333	1,4269	1,4351	1,4783
Polarização molecu- lar, cm ³	1,477	7,91	9,65	7,97
Momento dipolar, D	1,84	3,82	3,79	4,3
Viscosidade (25°C)	1,00	0,796	0,919	2,000
Tensão superficial (20°C), din/cm	72,5	41,7	37,0	46,8
Estrutura: Trouton	26,0	23,3	22,2	29,6
Basicidade	...	0,78	...	1,05
Polaridade:				
Z, kcal mole ⁻¹	94,6	68,5	...	71,1
E, kcal mole ⁻¹	63,1	43,8	...	45,0
Log k _{ion}	-1,180	-4,298	...	-3,738



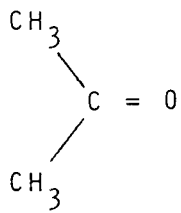
Dimetilsulfóxido
(DMSO)



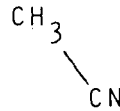
N,N-Dimetilfor-
mamida (DMF)



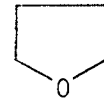
N,N-Dimetilace-
tamida (DMA)



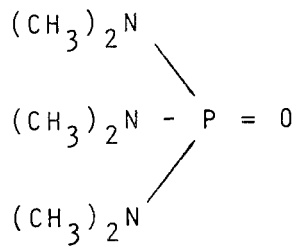
Acetona



Acetonitrilo



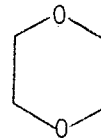
Tetrahidrofurano (THF)



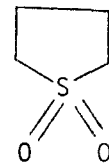
Hexametilfosfo-
ramida (HMPT)



Nitrobenzeno



1,4-Dioxano



Sulfolano

FIG. 1 - ESTRUTURA DE ALGUNS SOLVENTES APRÔTICOS
DIPOLARES.

A tendência da polaridade de alguns solventes próti-
cos e apróticos mais comuns é mostrada na Tabela II, baseada
na classificação de Agami (3). Note-se que o DMSO é o mais
polar dos solventes apróticos, enquanto que a água representa
o mesmo caso para os solventes próticos.

TABELA II - TENDÊNCIA DA POLARIDADE DE ALGUNS SOLVENTES
COMUNS PRÓTICOS E APRÓTICOS (3).

Solventes Próticos

Água
Ácido Fórmico
Etanol
Metanol
t-Butanol
Ácido Acético

↓
Decrêscimo da Polaridade

Solventes Apróticos

Dioxano
Tetrahydrofurano
Acetona
Dimetilacetamida
Dimetilformamida
Dimetilsulfóxido

↑
Decrêscimo da Polaridade

2.2 - Propriedades e Usos do Dimetilsulfóxido (DMSO)

O dimetilsulfóxido (DMSO) é um composto dipolar aprotico com extraordinária propriedade de solvente, largamente empregado em sínteses orgânicas, de interesse em aplicações clínicas e em laboratórios (6-9).

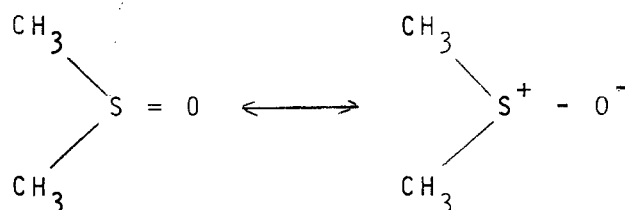
O DMSO ocupa um lugar privilegiado entre os solventes apróticos por ser entre eles o mais polar. Ao contrário dos solventes orgânicos de cadeia saturada é utilizável tanto para a solubilização de produtos orgânicos como de sais minerais. É um líquido incolor, mais transparente do que a água, altamente higroscópico, bastante solúvel em água, etanol, acetona, éter, benzeno, clorofórmio. A mistura de DMSO com água é um processo exotérmico (9).

As muitas aplicações tecnológicas do DMSO estão baseadas na sua extraordinária propriedade de solvente para materiais polares como corantes, amido, celulose e seus derivados, lignina, proteínas, polímeros vinílicos e copolímeros como poliácridonitrila, álcool polivinílico, poliuretanos, epóxidos e resinas fenol-formaldeído (6-9).

Em virtude do seu grande poder de alterar a permeabilidade de membranas, o DMSO é de grande interesse farmacológico (10). O uso de soluções aquosas com 90% de DMSO é bastante conhecido no tratamento de inflamações agudas, nas articulações de cavalos de corrida, bem como em artrites e reumatismo. A formação de pontes de hidrogênio entre a água e o DMSO explica a sua fácil penetração através de membranas (7,8,10).

Dentre os sulfóxidos orgânicos o DMSO é o que possui

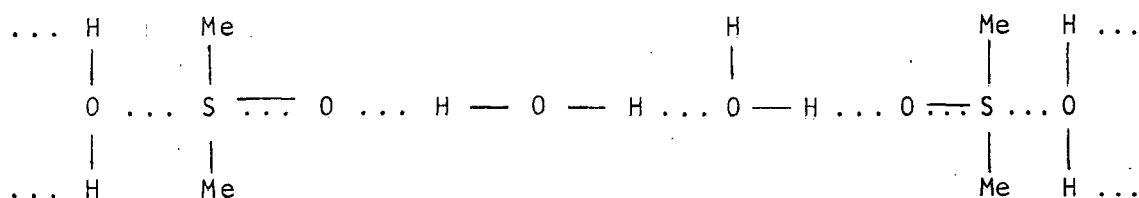
a estrutura mais simples que pode ser visualizada em termos de um tetraedro, com o seu centro ocupado por um átomo de enxofre, dois grupos metila, um átomo de oxigênio e um par de elétrons não ligantes localizado no mesmo átomo, o que lhe dá as seguintes estruturas ressonantes:



Tal estrutura piramidal é inversa a da acetona, que é plana. Os dois solventes são diferenciados apenas nos grupos $\text{S} = \text{O}$ e $\text{C} = \text{O}$, sendo que a ligação $\text{S} = \text{O}$ é bastante polarizada. A natureza de certas ligações de pontes de hidrogênio que o DMSO forma, por exemplo, com o clorofórmio ou o metanol (3), foi estudada por espectrometria infravermelha e por estudos de relaxação.

A habilidade de sulfóxidos e cetonas cíclicas em formarem ligações por pontes de hidrogênio foi ilustrada por M. Tamres e S. Searles através de medidas calorimétricas e métodos espectroscópicos. Neste estudo valores negativos de calor de solução em tetracloreto de carbono foram obtidos para DMSO, mostrando sua habilidade em doar elétrons (11).

Quando a água é misturada com fortes aceptores de hidrogênio, como o DMSO, muito calor é liberado e sob certas condições a mistura torna-se viscosa por um determinado tempo. Isto pode resultar da quebra da estrutura da água e formação de uma estrutura ligada por pontes de hidrogênio e ilustrada a seguir que inclui H_2O e DMSO (11-14).



Em tal estrutura a água pode ser visualizada como um forte doador de ligações de hidrogênio interagindo com uma base poderosa e forte acceptora de hidrogênio, ocorrendo a formação de um complexo de associação 2 : 1, onde a interação entre as moléculas de água com as de DMSO é 1,3 vezes maior do que a interação entre as próprias moléculas de água ⁽¹¹⁾.

As propriedades estruturais de tal complexo foram estudadas utilizando-se várias técnicas. W. Drinkard e D. Kivelsen ⁽¹³⁾, através de estudos de ressonância magnética nuclear e propriedades térmicas, concluíram que o DMSO forma um hidrato com a água. Por outro lado, J. Lindberg ⁽¹⁴⁾ chegou a conclusão que as interações entre a água e o dimetilsulfóxido são de natureza não específica dipolo-dipolo.

Robert Philippe e Claude Jambon ⁽¹⁵⁾ mediram a variação de parâmetros termodinâmicos de excesso com a temperatura para o sistema H₂O-DMSO, e concluíram que existe uma associação entre os dois solventes formando hidratos.

Da mesma forma, D. Jannakoudakis, P.G. Mavridis e G. Papanastasiou ⁽¹⁶⁾, através de medidas de coeficiente de fluidez, viscosidade e densidade, índice de refração e da constante dielétrica, de misturas contendo de 10 a 90% em volume de DMSO, a temperaturas de 25, 30, 35 e 40°C, em água, concluíram que o complexo formado é do tipo (CH₃)₂SO.2H₂O em todas as temperaturas. Esta associação atinge um máximo quando a

fração molar de DMSO se torna igual a 0,33, onde toda água existente é utilizada para a formação do complexo.

A mesma conclusão chegaram Bonner e Choi (17), quando realizaram um estudo de ligações de pontes de hidrogênio entre água e solventes apróticos, visando determinar a mudança de estrutura com a composição do solvente.

Ivan Bulla et al (18), estudando a estrutura de misturas H_2O -DMSO, por meio de sondas de spin, também concluem sobre a formação do complexo $(CH_3)_2SO \cdot 2H_2O$ a uma fração molar de DMSO de 0,33.

Tokuhiro, Menafra e Szmant, usando técnicas de ressonância magnética nuclear, constataram que a estruturação máxima no sistema H_2O -DMSO acontece a $X_{DMSO} = 0,35$ (19,20).

As propriedades eletrofílicas de sistemas água-DMSO foram estudadas por U. Mayer, W. Gerger e V. Guttmann (21) utilizando espectroscopia de ressonância magnética nuclear. Neste estudo o DMSO aparece com uma característica bastante acentuada de doador de elétrons e por consequência uma nucleofilicidade correspondente à formação de pontes de hidrogênio.

Em geral pode-se concluir que as interações entre a água e o dimetilsulfóxido levam à formação de um hidrato estequiométrico $DMSO \cdot 2H_2O$ e a presença de pontes de hidrogênio no sistema (22-27).

2.3 - Propriedades e Usos da N,N-Dimetilformamida (DMF)

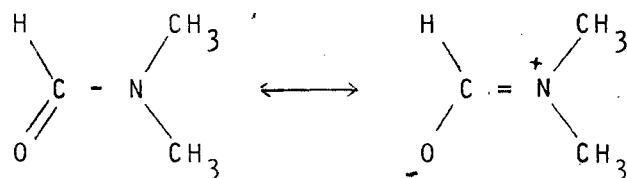
Na Tabela de Agami (3), encontramos a DMF classificada entre os solventes dipolares apróticos e pode-se observar que sua polaridade é menor que a do DMSO. Da mesma forma que o DMSO, é largamente empregada como solvente em sínteses orgânicas e também em preparações farmacológicas.

A fabricação de Orlon, um polímero produzido a partir da acrilonitrila e íon cianeto, emprega DMF como meio solvente, pois este torna os ânions envolvidos na propagação da reação fortemente nucleófilos, e age como controlador da reação. Ésteres de celulose de excelente qualidade são produzidos em DMF, pois este reduz as ligações de hidrogênio entre as cadeias de celulose permitindo uma difusão mais rápida dos reagentes aos sítios da reação. Por serem os gases polares solúveis em DMF, este é empregado para separá-los de gases menos polares e menos solúveis como etano, metano, nitrogênio, hidrogênio e oxigênio. Vamos também encontrar aplicações do DMF como desativante de prótons em reações de dehidrohalogenação (1-5).

O DMF é um líquido transparente na região ultravioleta próxima, é altamente associado, se associa facilmente com líquidos. A sua alta constante de Trouton (33,4) é explicada em termos de uma estrutura altamente ordenada. Não é bom condutor de eletricidade. Forma um complexo com trióxido de enxofre. O DMSO é matéria prima conveniente e bastante utilizada para obter trióxidos para uma variedade de propositos. Dissolve disulfetos nitro-aromáticos, álcoois, aldeídos, éster-

res, compostos aromáticos e heterocíclicos. O DMF acelera em milhões de vezes as reações SN_2 provocadas por ânions. Atua como base de Lewis formando complexos com SO_2 , solvata cations melhor que a acetonitrila, porém sendo menos efetivo do que a água (1,2,4).

As propriedadesceptoras de DMF pode variar consideravelmente com a basicidade do soluto, devendo-se a isto a diferentes contribuições das ligações de hidrogênio para a energia total das interações. Estas são feitas entre as moléculas de água e o grupo carbonil das moléculas de DMF, e são mais fortes do que as ligações entre as moléculas de água. Este efeito ainda é aumentado pelo nitrogênio devido a formas ressonantes como:



As propriedades eletrofílicas de sistemas incluindo água e solventes não aquosos, foram determinadas por U. Mayer, W. Gerger e V. Gutmann (21). Entre os sistemas binários água-solventes apróticos, estava o da mistura DMF- H_2O . O DMF aparece com uma característica de doador de elétrons bastante accentuada (número doador = 26,6) se comparada com a da água (N.D. = 18), o que lhe dá nucleofilicidade suficiente para formar complexos através de ligações por pontes de hidrogênio, tão bem como o DMSO (N.D. = 29,8) e DMA (N.D. = 27,8). As propriedadesceptoras da água nestas misturas refletem a influên

cia de sua estrutura específica, com a presença de enxames em uma apreciável faixa na composição do solvente.

A entropia de solvatação eletrostática de íons gasosos em água e solventes altamente estruturados foi calculada por M. Abraham e J. Liszi (27), usando um modelo no qual o íon está cercado por uma camada local de solvente, imerso na solução.

Para solventes não ligados por pontes de hidrogênio, como a DMF e DMSO, bons resultados foram observados e calculados, levando a crer que para estes solventes o modelo de uma única camada é suficiente para se conseguir a entropia de solvatação iônica.

A variação da constante dielétrica na solução com a temperatura $-\partial\epsilon_0/\partial T$, para a DMF é de 0,178. A entropia de solvatação de íons como o Na^+ em DMF é de $-57 \text{ cal/grau.mola } 298^\circ\text{K}$ (27).

A mistura de DMF com água é bastante exotérmica com um valor máximo à fração molar de 0,66 para a água, enquanto que os coeficientes de atividade para a água e DMF são relativamente próximos da unidade, e sob certas condições a mistura torna-se viscosa por um curto espaço de tempo. A formação de complexos monohidratados ($\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$) e dihidratados ($\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) foi comprovada por Bougard e Jadot (28). Esta associação provavelmente é feita por ligações de hidrogênio, como se pode observar pelo valor da entalpia de excesso, que passa por um máximo de -560 cal/mol , quando a fração molar do DMF é de 0,34.

Da mesma forma em um trabalho publicado por C. de Visser e G. Somsen (29-33) em 1976, encontramos máximos nas entalpias de excesso de vários solventes hidrofóbicos e hidrofílicos em soluções de água e N,N-dimetilformamida, quando a fração molar do cossolvente atinge valores próximos de 0,33.

Estes resultados mostram como a hidratação hidrofóbica diminui quando o cossolvente é adicionado à água e como contribui com a mesma neste processo.

Em 1977, Cees de Visser et al publicaram novos (32) resultados a respeito de volumes e capacidades caloríficas molares de misturas H₂O-DMF. Os valores de volume molar em excesso e capacidade calorífica em excesso em regiões onde $X_{DMF} = 0,33$, sugerem fortemente a formação de um complexo altamente associado. O aumento da capacidade calorífica parcial molar pode ser o resultado de ligações hidrogênicas entre as moléculas de água e o grupo carbonila das moléculas de DMF.

Por outro lado, a DMF em soluções de DMSO, acetonitrila (AN), e N-metilformamida (NMF) tem comportamento quase ideal.

A densidade e capacidade calorífica molar foram medidas para misturas de DMF com DMSO, acetonitrila e NMF a 25°C. Estas quantidades, como uma função da fração molar, desviaram muito pouco de seus valores molares, indicando que as misturas podem ser consideradas quase ideais: O maior desvio observado foi no sistema acetonitrilo-N,N-dimetilformamida (33).

2.4 - Propriedades e Usos da N,N-Dimetilacetamida (DMA)

Como os solventes anteriores, a DMA é um solvente dipolar aprótico, de interesse físico-químico e propriedades farmacológicas; entretanto parece ser menos utilizado do que o DMSO e DMF, porém algumas particularidades podem ser destacadas.

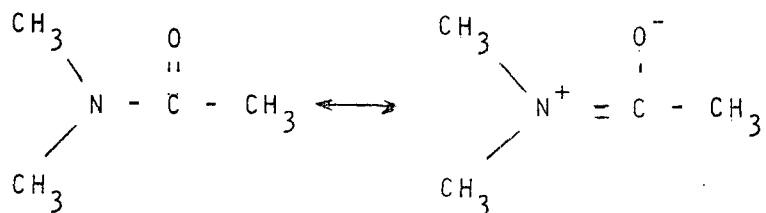
Dissolve bastante bem moléculas polares gasosas, como cloreto de hidrogênio, as quais podem ser separadas de outras moléculas menos polares, como metano. Misturada com DMF aumenta o rendimento de reações de polimerização e mesmo propiciando o uso de temperaturas mais baixas para o meio de reação.

Por apresentar uma carga negativa parcial localizada no átomo de oxigênio, solvata fortemente cátions monovalentes e pode ser utilizada com vantagem em reações eletrofílicas de cátions. Por exemplo, cátions amônio parcialmente substituídos são aparentemente solvatados por ligações de hidrogênio com o oxigênio da amida (1,2,4,5).

Uma interessante observação experimental é que as soluções de surfactantes, em altas frações molares de DMA, parecem ser mais viscosas e menos fluidas do que soluções correspondentes contendo DMSO e DMF (7).

As propriedadesceptoras de DMA devem-se a diferentes contribuições das ligações de hidrogênio, que são feitas pelo grupo carbonila das moléculas de DMA. A presença do gru

po metila, interfere em maior grau na eletrofilicidade da molécula, devido ao nitrogênio.



A hidrofobicidade da DMA é maior que a da DMF, pois DMF possui um grupo CH_3 a menos (1-9).

Tais propriedades acceptoras, dão enfoque ao comportamento especial de pontes de hidrogênio entre solventes, podendo variar com a basicidade do soluto, proporcionando diferentes contribuições das ligações de hidrogênio ao total das energias de interação (34).

C. de Visser, W.J. Heuveland, L.A. Dunn e G. Sommen (35) publicaram em 1977 um trabalho em que as densidades e capacidades caloríficas molares foram medidas para sistemas binários e entre eles o de água e N,N-dimetilacetamida. Chegaram a conclusão de que, quando solventes como DMA, DMSO e DMF são adicionados à água, as interações água-água são aumentadas pelo aumento das ligações de hidrogênio as quais levam a um processo exotérmico.

C.A. Swenson e D.B. Henson (36), em medidas calorimétricas determinaram o calor de diluição de N,N-dimetilacetamida. Sugerem neste caso, que o calor negativo de diluição para este composto é o resultado de interações hidrofóbicas entre as moléculas de soluto, com a conseqüente formação de dímeros.

Agarwal e Singh, calcularam a energia de interação dipolo-dipolo da ⁽²⁵⁾ DMA, bem como de outros solventes apróticos. A molécula de DMA possui uma energia de interação dipolo-dipolo menor que o DMSO.

Estudos sobre a hidratação de brometo de tetra-al-quil amônio desenvolvidos por C. de Visser e colaboradores ⁽³⁷⁾ em soluções binárias de DMA-H₂O, e de L.G. Ionescu e B.J. Czerniawski ⁽³⁶⁾ do efeito da DMA sobre a formação de micelas de CTAB, levam a concluir a respeito da formação de hidrato quando a fração molar do cossolvente atinge valores de 0,33.

A análise de valores de tensão superficial em excesso feitos por Valmor E. de Souza ⁽³⁹⁾, para sistemas H₂O-DMA; H₂O-DMSO e H₂O-DMF, confirma a formação de hidratos com fórmula estequiométrica Cossolvente . 2H₂O ⁽³⁹⁾.

2.5 - Propriedades e Usos do Lauril Sulfato de Sódio (NaLS)

Lauril sulfato de sódio, NaLS, é um surfactante do grupo dos alquil sulfatos e suas propriedades são objeto de estudo para inúmeros pesquisadores. Possui uma cadeia linear composta de 12 carbonos e um grupo de cabeça de natureza hidrofílica, constituída por um ânion sulfato e o contraíon sódio.

Este surfactante tem muitas aplicações práticas em processos ⁽⁴⁰⁻⁵²⁾ de catálise micelar, solubilização, separação, flotação de minérios e particularmente na extração de proteínas ⁽⁵³⁻⁵⁷⁾.

NaLS forma facilmente complexos com resíduos de aminoácidos e com cadeias polares e não polares de polipeptídios de vários tamanhos e formas, sem ruptura das ligações covalentes. O forte grupo polar aniônico terminal das moléculas de NaLS interage também com regiões não polares hidrofóbicas, formando complexos relativamente estáveis.

O surfactante aniônico mais popular é o lauril sulfato de sódio, sendo empregado em muitos processos de separação e extração de proteínas (53). As interações de NaLS com membranas e proteínas do plasma são usadas para explicar o mecanismo de atuações de muitos agentes terapêuticos, que apresentam propriedades anfifílicas.

Componentes polipeptídicos de membranas de eritrócitos humanos são totalmente extraídos por uma mistura de NaLS-poliacrilamina e em seguida separados em coluna cromatográfica. Podem-se obter informações essenciais sobre a organização molecular de células vermelhas (55).

TMV - "Tobacco Mosaic Virus" - pode ser separado de proteínas e ácidos nucleicos por baixas concentrações de NaLS. Também pode-se conseguir a separação e determinação de pesos moleculares de proteínas de extratos membrana-NaLS (55,56).

NaLS interage com 3 ou 4 sítios sobre a superfície de cada um dos componentes polipeptídicos do soro humano, com alta densidade de proteínas. A constante de associação para ligantes anfifílicos é de aproximadamente 2×10^4 l/mol (57).

O uso de detergentes para a desnaturação de proteínas, bem como o entendimento das variações físico-químicas que ocorrem em hemoproteínas e em sistemas similares (58,59), tem importantes implicações a respeito de sistemas proteínas-membranas. Resultados obtidos para interações entre NaLS e proteínas, tornaram-se regra geral para sistemas detergentes-proteínas. O ΔH de ligação entre NaLS e soro albumina é de 18 kcal/mol (60).

Micelas de NaLS interagem com ferrimioglobina em meio aquoso. Uma solução de ferrimioglobina-surfactante contendo micelas apresenta um deslocamento máximo da banda de Soret de 410 a 420 nm devido a fraca atração eletrostática entre o grupo hemo e a superfície negativa das micelas (61).

Porfirinas e ftalocianinas também interagem com micelas de lauril sulfato de sódio. A interação parece ser um resultado direto de forças eletrostáticas entre a superfície carregada das micelas e os sistemas de elétrons dos anéis aromáticos (62, 63).

Outro campo de aplicação para o lauril sulfato de sódio está na extração de cations, íons polinucleados, sols, gels, onde o surfactante é utilizado como coletor nos processos de flotação (51-53). Nestes casos, NaLS recebe o nome comercial de UTINAL HC, com aplicação na separação de minerais não metálicos como fluorspar, sulfato de bário, fosfato de bário, etc. É efetivo para Goethite a valores de pH abaixo de 6,7 desde que o mineral seja carregado positivamente.

Estudos realizados por Shakir e S. Samy (64), mostram que a velocidade de remoção de tório IV com espuma de

NaLS, indicam que somente o óxido de tório hidratado é removido por mecanismo de flotação e todas as espécies de tório são removidas por mecanismos de partição e suas velocidades de remoção são descritas por uma equação reversível de primeira ordem.

NaLS foi também usado na separação de óxido e nitrato de tório entre uma fase aquosa e outra orgânica de n-butanol e octanol (65-67).

2.6 - Formação de Micelas de Lauril Sulfato de Sódio em Água.

O processo de micelização do NaLS em água foi estudado por um grande número de investigadores na última década, através de uma série de métodos experimentais (68).

A seguir apresentamos alguns resumos de alguns estudos representativos das propriedades de micelas de NaLS.

Benedek, Mazer e Carey (69-71) estudaram as propriedades de micelas de NaLS usando métodos de espalhamento quase-elástico de luz e determinaram que o diâmetro de tais micelas é de 25 Å para soluções aquosas contendo 0,15 M de NaCl, à 25°C. Eles também notaram que a adição de sais induz a formação de estruturas lamelares e cristais líquidos.

Kamenka et al (72), estudaram o movimento translacional de ânions surfactantes e moléculas de água em soluções aquosas de NaLS e encontraram que a adição do surfactante reduz o movimento translacional da água mais efetivamente a concentrações submicelares. Tal resultado foi conseguido por me

didadas de coeficientes de difusão de ânions, os quais seguem um modelo simples para a formação de micelas.

A cinética de formação de micelas de NaLS foi estudada por U. Hermann e M. Kahlweit (73), que utilizando técnicas de relaxação, mostraram que os processos de relaxação tornam-se mais detectáveis à concentrações bem abaixo da CMC e que $1/\tau$ torna-se independente de c_0 , quando $c_0 > 1,5 \text{ CMC}$. Outro aspecto evidenciado foi a influência da estrutura da água sobre a cinética de formação de micelas, pelo aumento da CMC na presença de quebradores de estrutura de água, como a uréia e piridol, que aceleram o processo de relaxação, enquanto que a solubilização do etanol dificulta o processo.

R. Folgert, H. Hoffmann e W. Ulbricht (74,75), da mesma forma, mediram a cinética de formação de micelas de NaLS usando técnicas de relaxação e mediram dois tempos de relaxação em soluções puras. O tempo mais rápido era dependente da concentração da solução, característico para a saída de um monômero da micela, enquanto que o segundo mais lento, independente da concentração total c_0 , é característico para o tempo de vida da micela. A constante de velocidade para o processo $A_{n+1} \rightleftharpoons A_n + A$ e $A_n \rightleftharpoons nA$ é respectivamente a 20°C , $1,9 \times 10^4$ e 900 s^{-1} .

Uma série de artigos foi publicado por S. Visayan, C. Ramachandran e D.R. Woods (76), tratando de propriedades físicas interfaciais e de volumes de soluções aquosas de lauril sulfato de sódio (NaLS) contendo aditivos e impurezas. O comportamento destas soluções, as características

de misturas de NaLS e álcool laurico (LOH), foram estudadas, bem como seus efeitos sobre o pH e a condutância elétrica de soluções pré-micelares e micelas. Quatro descontinuidades principais no tempo de correlação reorientacional foram encontradas no sistema de NaLS - H₂O e foram confirmados por dados de pH e por resultados de tensão superficial. Duas revelam a existência de associação pré-micelar e processos de dissociação, enquanto que as outras duas representam a formação de micelas.

Uma teoria foi desenvolvida por P. Joos e H. Deels-tra (77) para predizer os efeitos de aditivos sobre a variação da tensão superficial de soluções micelares de surfactantes. Tal teoria foi testada em soluções aquosas de lauril sulfato de sódio contendo álcoois de longas cadeias como hexadecanol, octanol, decanol, dodecanol e tetradecanol. Os resultados se mostraram bons para todos os álcoois estudados, com exceção do octanol e hexanol.

M. Manabe e M. Koda (78) verificaram que a presença de aditivos como éter polioxietileno, alcanodiol e alcanóis, inibe a formação de micelas de NaLS, com a CMC aumentando linearmente com o aumento da concentração de tais aditivos. Tal aumento é atribuído a fatores termodinâmicos.

Da mesma forma os álcoois de cadeia curtas, a baixas concentrações favorecem o processo de micelização de NaLS em soluções aquosas, porém à medida que se aumenta sua concentração o efeito inibitório torna-se mais predominante. A análise

se de valores experimentais de ΔG_m^0 mostra que o poder inibitório dos álcoois é uma função linear do comprimento da cadeia carbônica ou seja, quanto maior a cadeia carbônica, menos espontâneo é o processo de micelização.

A troca de contraíon monovalente sódio, por contraíons divalentes como os de cobre, zinco, chumbo e magnésio, ocasiona o aparecimento de micelas de pesos moleculares mais elevados, um aumento na turbidez e um decréscimo na CMC de soluções aquosas de NaLS. Tais efeitos, segundo M.U. Oko e R. L. Venable (82), são atribuídos à diminuição das repulsões elétricas entre os íons surfactantes na presença de íons divalentes, e diferenças na hidratação de tais cátions (83,84). Um tratamento matemático sobre a ação de contraíons divalentes nas propriedades de uma dupla camada difusa foi proposto por S. Dieckmann e J. Frahm em 1979 (85).

M.A. Hamdiyyah e L.A. Mansour (86) testaram o efeito da n-butil uréia (BU) sobre a CMC de NaLS a várias temperaturas. Em todas as temperaturas verificaram um decréscimo da CMC de NaLS passando por um mínimo e voltando a aumentar quando a concentração de BU atingia valores superiores a 0,3 M. Este comportamento foi explicado como sendo devido ao aumento da solubilização da BU na micela, passando por um máximo e então decrescendo quando a concentração de BU era aumentada.

2.7 - Surfactantes Estudados em Soluções Aquosas de DMSO, DMF e DMA.

Apesar do grande número de estudos de formação de micelas em água, existem poucos exemplos na literatura que tratam do processo de micelização em soluções aquosas contendo os três cossolventes acima citados.

Fendler e colaboradores (87) sugeriram que o propionato de hexilamônio forma micelas normais em água e em soluções aquosas de DMSO e que as mesmas mudam de estrutura para micelas inversas na presença de altas concentrações de benzeno.

O trabalho de H.N. Singh, S.M. Saleem, R.P. Singh e K.S. Birdi (88), relatam a formação de micelas de lauril sulfato de sódio e brometo de cetiltrimetilamônio em DMSO e DMF puros. Eles chegaram a estas conclusões através de medidas experimentais de condutância (93).

L.G. Ionescu e colaboradores (89-95) estudaram a formação de micelas de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em soluções aquosas de DMSO, DMF e DMA, usando métodos experimentais de tensiometria e tempo de relaxamento do arranjo molecular do spin de ressonância magnética geral. Em geral, eles chegaram a conclusão que os cossolventes tem um efeito inibitório sobre a formação de micelas e que a frações molares de cossolvente de aproximadamente 0,33 o efeito inibitório é total. Isto foi explicado em termos de formação de pontes de hidrogênio entre a água e os cossolventes, levando a formação de hidratos estequiométricos

do tipo cossolvente . 2H₂O.

A Figura 2 resume dados de energia livre de micelização (ΔG_m^0) a 25°C para CPCl e CTAB em soluções aquosas dos três cossolventes. O efeito inibitório observado na ordem de DMA > DMF > DMSO, pode ser explicado por ter a DMA um maior efeito na destruição da estrutura da água, através da formação de pontes de hidrogênio. Isto por sua vez leva a uma diminuição das forças hidrofóbicas no sistema ternário.

O comportamento dos dois surfactantes nos sistemas ternários é muito parecido, como era de se esperar, pois o CTAB e o CPCl tem estrutura semelhante, os dois contendo cadeias hidrofóbicas de 16 átomos de carbono e grupos polares muito semelhantes.

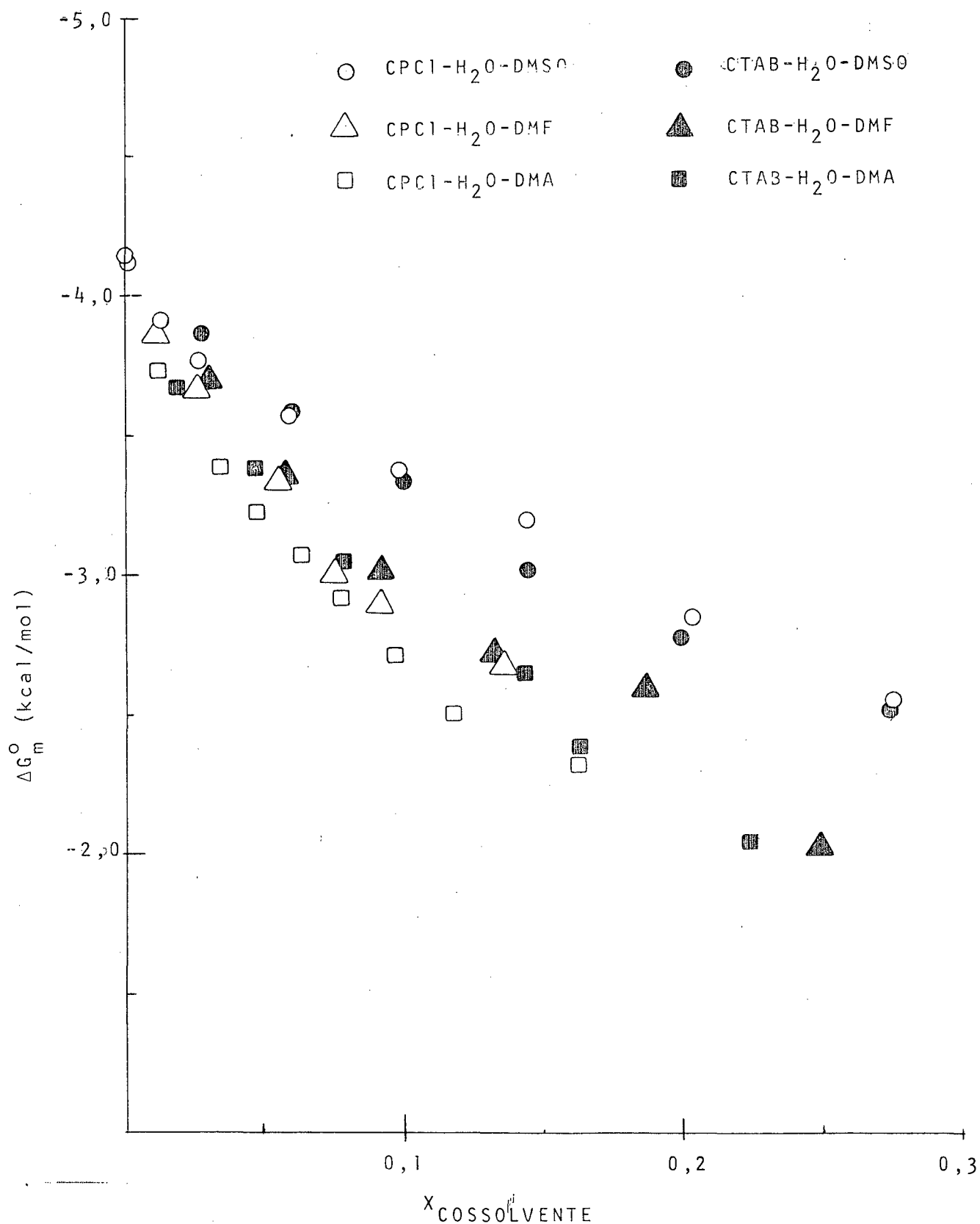


FIGURA 2 - DEPENDÊNCIA DA ENERGIA LIVRE DE MICELIZAÇÃO (ΔG_m^0) PARA SOLUÇÕES AQUOSAS DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) E CLORETO DE CETILPIRIDÍNIO (CPCl) EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE SOLVENTES APRÓTICOS DIPOLARES A 25°C.

C A P Í T U L O I I I

=====

PARTE EXPERIMENTAL

3.1 - Material

O lauril sulfato de sódio (NaLS) utilizado foi fornecido pela Merck, Darmstadt, Alemanha. Foi purificado por três recristalizações em etanol absoluto, e secado a vácuo em um Habderhalden, com banho de água e na presença de pentacloreto de fósforo.

A água utilizada foi primeiramente destilada em aparelhagem elétrica comum em larga escala, e a seguir bidestilada em uma aparelhagem de vidro com coluna Vigreux.

O DMSO, DMF e DMA, de grau analítico, foram também fornecidos pela Merck, Darmstadt, Alemanha, e foram utilizados sem tratamento prévio.

3.2 - Preparo das Soluções

Foram preparadas duas soluções estoque de concentração $1,00 \times 10^{-1}$ M e $1,00 \times 10^{-2}$ M de NaLS. A partir destas soluções preparou-se cada sistema ternário NaLS-água-cos-solvente, a uma dada fração molar de cos-solvente, em balões volumétricos aferidos de 10 ml.

A faixa de concentração de NaLS usada se situou en

tre $1,00 \times 10^{-3}$ M e $3,00 \times 10^{-1}$ M, às seguintes frações molares de cossolvente:

$$X_{\text{DMSO}} = 0,0276; 0,0600; 0,0985; 0,144; 0,201; \\ 0,275 \text{ e } 0,366.$$

$$X_{\text{DMF}} = 0,0250; 0,0550; 0,0720; 0,112; 0,133 \text{ e} \\ 0,188.$$

$$X_{\text{DMA}} = 0,0220; 0,0468; 0,0776; 0,116; 0,163 \text{ e} \\ 0,226.$$

3.3 - Medidas de Tensão Superficial

Os valores de tensão superficial foram medidos com um tensiômetro semi-automático Fisher, modelo 21, a duas temperaturas: 25°C e 40°C . As soluções eram colocadas em uma placa de Petri (diâmetro de 6 cm) e termostatizadas por um termostato HAAKE F.J.

Cada série de medidas era iniciada com a leitura da tensão superficial da água, seguida da leitura da tensão superficial da mistura água-cossolvente na fração molar correspondente e subsequentemente as soluções contendo surfactante.

Os valores de tensão superficial registrados representam, cada um, a média aritmética de três medidas, sendo esta considerada como o valor mais provável.

3.4 - Determinação da Concentração Micelar Crítica (CMC) e dos Parâmetros Termodinâmicos.

A concentração micelar crítica (CMC) foi obtida a partir do ponto de inflexão de gráficos dos valores de tensão superficial versus a concentração de surfactante.

A energia livre de micelização, ΔG_m^0 , para os diversos sistemas ternários foi calculada a partir dos valores experimentais da CMC, utilizando-se a equação (I):

$$\Delta G_m^0 = RT \ln CMC \quad (I)$$

A entalpia de micelização, ΔH_m^0 , foi obtida a partir dos valores de CMC a 25°C e a 40°C, segundo a equação (II):

$$\Delta H_m^0 = RT^2 \frac{d}{dT} \ln CMC \quad (II)$$

A relação de Gibbs-Helmholtz foi utilizada para determinar a entropia de micelização, ΔS_m^0 , conforme a equação (III):

$$\Delta S_m^0 = \frac{\Delta H_m^0 - \Delta G_m^0}{T} \quad (III)$$

Os valores experimentais de CMC contêm um erro médio de $\pm 1,0 \times 10^{-3} M$, o que leva a um erro de aproximadamente $\pm 0,1 \text{ kcal/mol}$ nos valores de ΔG_m^0 . O erro nos valores obtidos de ΔS_m^0 se aproximam de $\pm 0,30 \text{ u.e.}$. Tal margem de erro deve ser considerada na análise dos resultados apresentados.

C A P Í T U L O I V
=====

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Tensão Superficial de Soluções Aquosas de DMSO, DMF e DMA.

Os dados experimentais das medidas de tensões superficiais das soluções aquosas de dimetilsulfóxido, N,N-dimetilformamida e N,N-dimetilacetamida, à temperatura de 25°C, compõem as Tabelas III, IV e V, respectivamente. Estes dados foram utilizados para a confecção do gráfico de tensão superficial versus a fração molar do cossolvente representado na Figura 3.

Como pode ser visto, os três sistemas ternários, ou seja, H₂O-DMSO, H₂O-DMF e H₂O-DMA mostram um desvio negativo da idealidade. Através de vários estudos físico-químicos e a análise de parâmetros de excesso, foi demonstrado que existe uma interação máxima entre os dois componentes quando $X_{\text{cosso}} \approx 0,33$ (39). Isto corresponde à formação dos hidratos estequiométricos DMSO.2H₂O, DMF.2H₂O e DMA.2H₂O, os quais contêm pontes de hidrogênio (7,28,90).

TABELA III - TENSÃO SUPERFICIAL DE VÁRIAS SOLUÇÕES AQUOSAS DE DIMETILSULFÓXIDO (DMSO) A 25°C.

Percentagem de DMSO (% Vol.)	Fração Molar de DMSO	Tensão Superficial γ (dina/cm)
0,00	0,0000	72,5
10,0	0,0276	67,5
20,0	0,0600	67,1
30,0	0,0985	65,0
40,0	0,144	63,0
50,0	0,201	61,0
60,0	0,275	58,5
70,0	0,366	55,9
80,0	0,480	52,7
90,0	0,696	49,6
100,0	1,00	46,8

TABELA IV - TENSÃO SUPERFICIAL DE VÁRIAS SOLUÇÕES AQUOSAS DE N,N-DIMETILFORMAMIDA (DMF) A 25°C.

Percentagem de DMF (% Vol.)	Fração Molar De DMF	Tensão Superficial γ (dina/cm)
0,00	0,0000	72,5
10,0	0,0250	63,3
20,0	0,0550	61,2
30,0	0,0920	58,6
40,0	0,112	56,5
50,0	0,189	53,3
60,0	0,260	52,5
70,0	0,353	50,0
80,0	0,483	46,2
90,0	0,677	44,5
100,0	1,00	41,7

TABELA V - TENSÃO SUPERFICIAL DE VÁRIAS SOLUÇÕES AQUOSAS DE N,N-DIMETILACETAMIDA (DMA) A 25°C.

Porcentagem de DMA (% Vol.)	Fração Molar de DMA	Tensão Superficial γ (dina/cm)
0,00	0,0000	72,5
10,0	0,0220	60,8
20,0	0,0468	57,5
30,0	0,0776	55,2
40,0	0,115	52,5
50,0	0,162	51,0
60,0	0,218	48,5
70,0	0,309	47,0
80,0	0,418	43,1
90,0	0,636	40,3
100,0	1,00	37,0

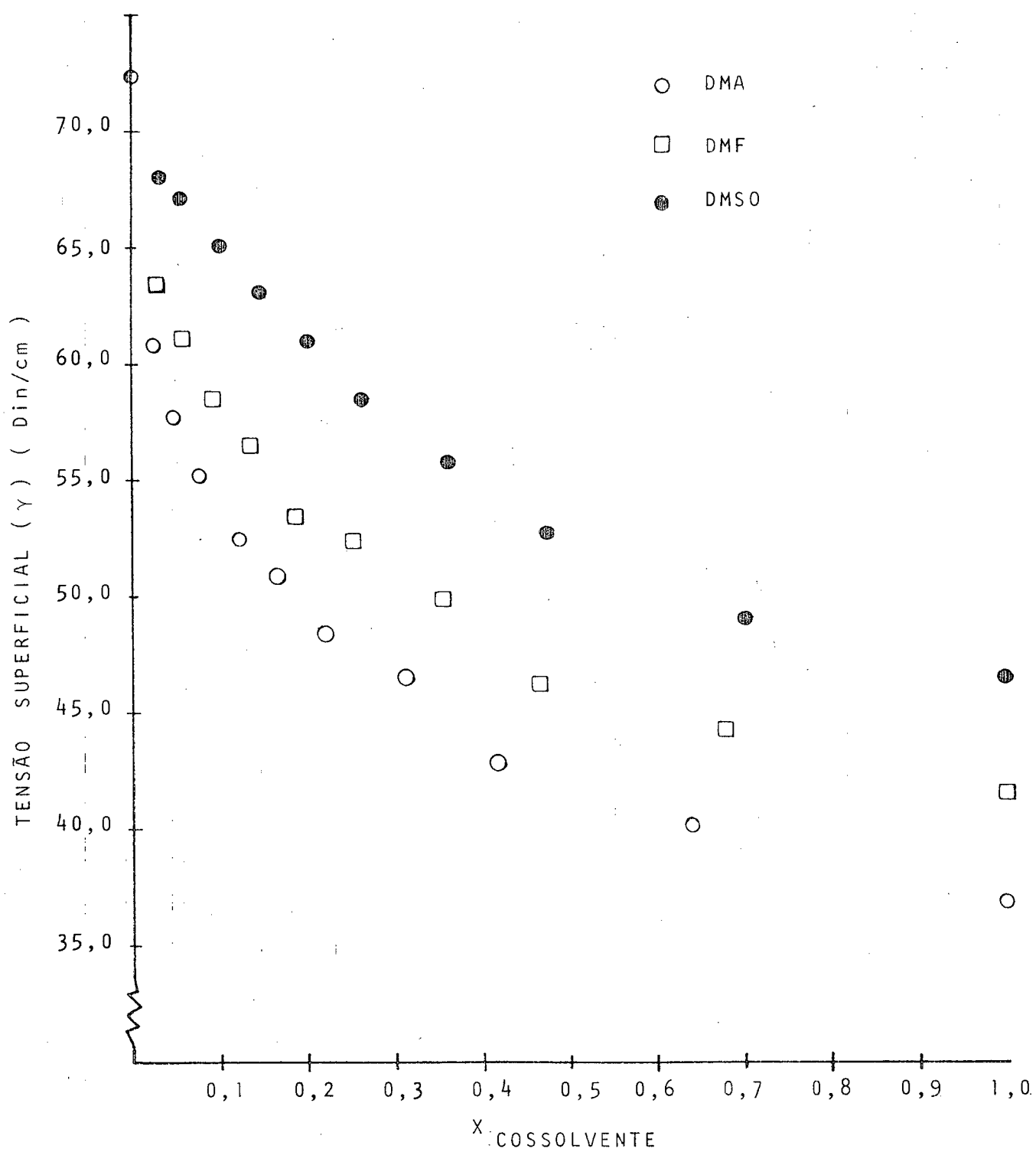


FIGURA 3 - GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS A FRAÇÃO MOLAR (X) DE COSSOLVENTE

4.2 - Parâmetros Termodinâmicos Determinados para os Sistemas Ternários Sódio Lauril Sulfato - Água - Cossolvente.

4.2.1 - Sistema ternário NaLS-H₂O-DMSO

Os valores medidos para a tensão superficial de soluções de sódio lauril sulfato em água pura a 25°C e 40°C estão mostradas nas Tabelas VI e VII. Valores correspondentes para soluções NaLS-H₂O-DMSO a várias frações molares de DMSO, nas mesmas temperaturas, estão resumidos nas Tabelas VIII-XXI.

Os valores da CMC foram obtidos a partir dos pontos de inflexão dos gráficos mostrados pelas Figuras 4-7, e estão apresentados na Tabela XXII. Como pode ser observado nas Figuras 6 e 7, para $X_{\text{DMSO}} = 0,366$ os gráficos de tensão superficial versus a concentração de NaLS, exibem um comportamento linear tanto a 25°C como em 40°C. Este comportamento linear é tomado como a ausência da formação de micelas (90-92). É importante salientar que a essa fração molar de dimetil sulfoxido as soluções ternárias também param de formar uma espuma permanente. A dependência da CMC com a fração molar e a porcentagem por volume de DMSO é ilustrada nas Figuras 8 e 9. A Figura 10 mostra a dependência da CMC como função da temperatura.

As Tabelas XXIII e XXIV resumem os valores de energia livre de micelização (ΔG_m^0), entalpia (ΔH_m^0) e entropia de micelização (ΔS_m^0). Estes valores foram calculados a partir de dados experimentais de CMC, usando as equações I, II e III.

A Figura 11 representa a variação da energia livre de micelização (ΔG_m^0) a 25°C em função da fração molar do dimetil sulfóxido.

TABELA VI - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS) EM ÁGUA A 25°C.

Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)	Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)
0,00	72,0	8,80	38,3
1,00	54,5	9,00	38,3
3,00	41,6	9,50	38,2
5,00	40,0	10,0	38,2
7,00	38,8	11,0	38,3
7,50	38,5	12,0	38,3
8,00	38,4	13,0	38,3
8,10	38,3	14,0	38,2
8,20	38,2	15,0	38,3
8,30	38,0	18,0	38,4
8,50	38,2		

TABELA VII - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS) EM ÁGUA A 40°C.

Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)	Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)
0,00	70,0	8,70	38,0
1,00	50,0	8,80	38,0
3,00	41,0	9,00	38,0
5,00	39,4	9,20	37,9
7,00	38,6	9,50	37,8
7,50	38,4	10,0	38,0
8,00	38,3	11,0	38,1
8,10	38,2	12,0	38,1
8,20	38,2	13,0	38,2
8,30	38,0	14,0	38,2
8,50	37,8	15,0	38,0
8,60	37,8	18,0	38,0

TABELA VIII - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS) EM ÁGUA E DIMETILSULFÓXIDO (DMSO) A 25°C. - %Vol.DMSO = 10% X = 0,0276

Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)	Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)
0,00	67,0	9,50	36,0
1,00	44,2	10,0	36,2
3,00	40,3	10,5	36,3
5,00	38,0	11,0	36,3
7,00	37,0	12,0	36,3
8,00	36,5	13,0	36,3
8,50	36,3	14,0	36,3
8,70	36,2	15,0	36,2
9,00	36,0	17,0	36,1
9,20	36,2	20,0	36,0

TABELA IX - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS) EM ÁGUA E DIMETILSULFÓXIDO (DMSO) A 40°C. - %Vol.DMSO = 10% X = 0,0276

Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)	Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)
0,00	66,0	10,0	35,2
1,00	40,5	10,5	35,2
3,00	38,3	11,0	35,3
5,00	37,2	12,0	35,2
7,00	36,5	13,0	35,1
8,00	35,8	14,0	35,2
8,50	35,6	15,0	35,3
9,00	35,4	17,0	35,2
9,20	35,3	20,0	35,2
9,50	35,0		

TABELA X - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS) EM ÁGUA E DIMETILSULFÓXIDO (DMSO) A 25°C. - %Vol.DMSO = 20% X = 0,0600

Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)	Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)
0,00	67,0	9,0	41,0
1,00	62,8	9,5	40,7
2,00	55,0	10,0	40,5
4,00	49,0	11,0	40,5
5,00	46,2	12,0	40,5
6,00	44,0	14,0	40,5
7,00	43,0	18,0	40,5
8,00	42,0		

TABELA XI - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS) EM ÁGUA E DIMETILSULFÓXIDO (DMSO) A 40°C. - % Vol.DMSO = 20% X = 0,0600

Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)	Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)
0,00	65,0	10,0	38,8
1,00	59,8	10,5	38,5
2,00	54,0	10,7	38,2
4,00	46,0	11,0	38,0
5,00	44,5	11,5	38,0
6,00	42,5	12,0	38,0
7,00	41,2	14,0	38,0
8,00	40,0	16,0	38,0
9,00	39,5	18,0	38,0
9,50	39,0	20,0	38,0

TABELA XII - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS) EM ÁGUA E DIMETILSULFÓXIDO (DMSO) A 25°C. - % Vol. DMSO = 30% X = 0,0985

Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)	Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)
0,00	65,0	13,0	37,2
4,00	46,0	14,0	37,2
6,00	43,0	15,0	37,2
8,00	40,0	16,0	37,2
9,00	38,6	17,0	37,1
10,0	37,8	18,0	37,2
11,0	37,4	19,0	37,2
12,0	37,3	20,0	37,2

TABELA XIII - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS) EM ÁGUA E DIMETILSULFÓXIDO (DMSO) A 40°C. - % Vol. DMSO = 30% X = 0,0985

Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)	Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)
0,00	63,0	14,0	37,1
4,00	42,0	14,5	37,0
6,00	41,3	15,0	37,0
8,00	40,3	16,0	37,0
10,0	39,5	17,0	37,0
11,0	39,0	18,0	37,0
12,0	38,0	20,0	37,0
13,0	37,8	25,0	37,0
13,5	37,5		

TABELA XIV - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS) EM ÁGUA E DIMETILSULFÓXIDO (DMSO) A 25°C. - % Vol. DMSO = 40% X = 0,144

Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)	Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)
0,00	63,0	15,5	37,6
3,00	45,0	16,0	37,5
6,00	44,0	16,5	37,5
9,00	43,0	17,0	37,5
12,00	41,4	18,0	37,5
14,0	40,0	19,0	37,5
14,5	39,0	20,0	37,5
15,0	38,0	22,0	37,5

TABELA XV - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS) EM ÁGUA E DIMETILSULFÓXIDO (DMSO) A 40°C. - % Vol. DMSO = 40% X = 0,144

Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)	Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)
0,00	62,0	20,0	37,3
5,00	46,0	21,0	37,3
10,0	43,0	22,0	37,3
15,0	41,0	23,0	37,3
16,0	39,0	24,0	37,3
17,0	38,5	25,0	37,3
18,0	38,0	27,0	37,3
18,5	37,8		
19,0	37,5		
19,5	37,3		

TABELA XVI - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS) EM ÁGUA E DIMETILSULFÓXIDO (DMSO) A 25°C: - % Vol. DMSO = 50% X = 0,201

Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)	Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)
0,00	61,0	21,5	43,0
3,00	56,0	22,0	42,7
6,00	52,5	23,0	42,5
10,0	49,0	24,0	42,5
15,0	46,5	25,0	42,5
18,0	45,0	27,5	42,5
20,0	44,0	30,0	42,5
21,0	43,0	35,0	42,5

TABELA XVII - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS) EM ÁGUA E DIMETILSULFÓXIDO (DMSO) A 40°C. - % Vol. DMSO = 50% X = 0,201

Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)	Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)
0,00	51,0	27,5	42,5
4,00	46,0	28,0	42,4
10,0	45,0	29,0	42,3
15,0	45,0	30,0	42,4
20,0	45,0	32,5	42,2
23,0	44,5	35,0	42,3
25,0	44,0	37,5	42,3
26,0	43,5	40,0	42,2
27,0	42,6		

TABELA XVIII-- TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS) EM ÁGUA E DIMETILSULFÓXIDO (DMSO) A 25°C. - % Vol. DMSO = 60% X = 0,275

Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)	Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)
0,00	58,5	29,5	45,3
2,00	53,0	30,0	45,0
6,00	50,0	30,5	45,0
13,0	48,2	31,5	45,0
20,0	48,0	32,5	45,0
25,0	46,9	35,0	45,0
27,0	47,0	37,0	45,0
28,0	46,5	40,0	45,0
29,0	46,0		

TABELA XIX - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS) EM ÁGUA E DIMETILSULFÓXIDO (DMSO) A 40°C. - % Vol. DMSO = 60% X = 0,275

Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)	Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)
0,00	52,0	34,0	45,2
5,00	48,7	35,0	45,2
10,0	47,5	37,0	45,0
15,0	46,7	38,0	44,5
20,0	46,5	39,0	44,4
25,0	46,5	40,0	44,4
27,0	46,0	42,5	44,3
30,0	45,5	50,0	44,4
32,0	45,5		

TABELA XX - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS) EM ÁGUA E DIMETILSULFÓXIDO (DMSO) A 25°C. - % Vol. DMSO = 70% X = 0,366

Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)	Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)
0,00	55,0	25,0	50,0
5,00	54,0	27,5	49,7
7,5	53,5	30,0	49,0
10,0	53,0	32,5	48,7
12,5	52,5	35,0	48,0
15,0	52,0	37,5	48,0
17,5	51,5	40,0	47,5
20,0	51,0	42,5	47,3
22,5	50,5	45,0	47,0

TABELA XXI - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS) EM ÁGUA E DIMETILSULFÓXIDO (DMSO) A 40°C. - % Vol. DMSO = 70% X = 0,366

Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)	Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)
0,00	54,0	25,0	50,0
5,00	53,0	27,5	49,5
7,50	52,5	30,0	49,0
10,0	52,0	32,5	48,0
12,5	51,5	35,0	47,0
15,0	51,5	37,5	47,0
17,5	50,5	40,0	47,0
20,0	50,5	42,5	46,5
22,5	50,0	45,0	46,0

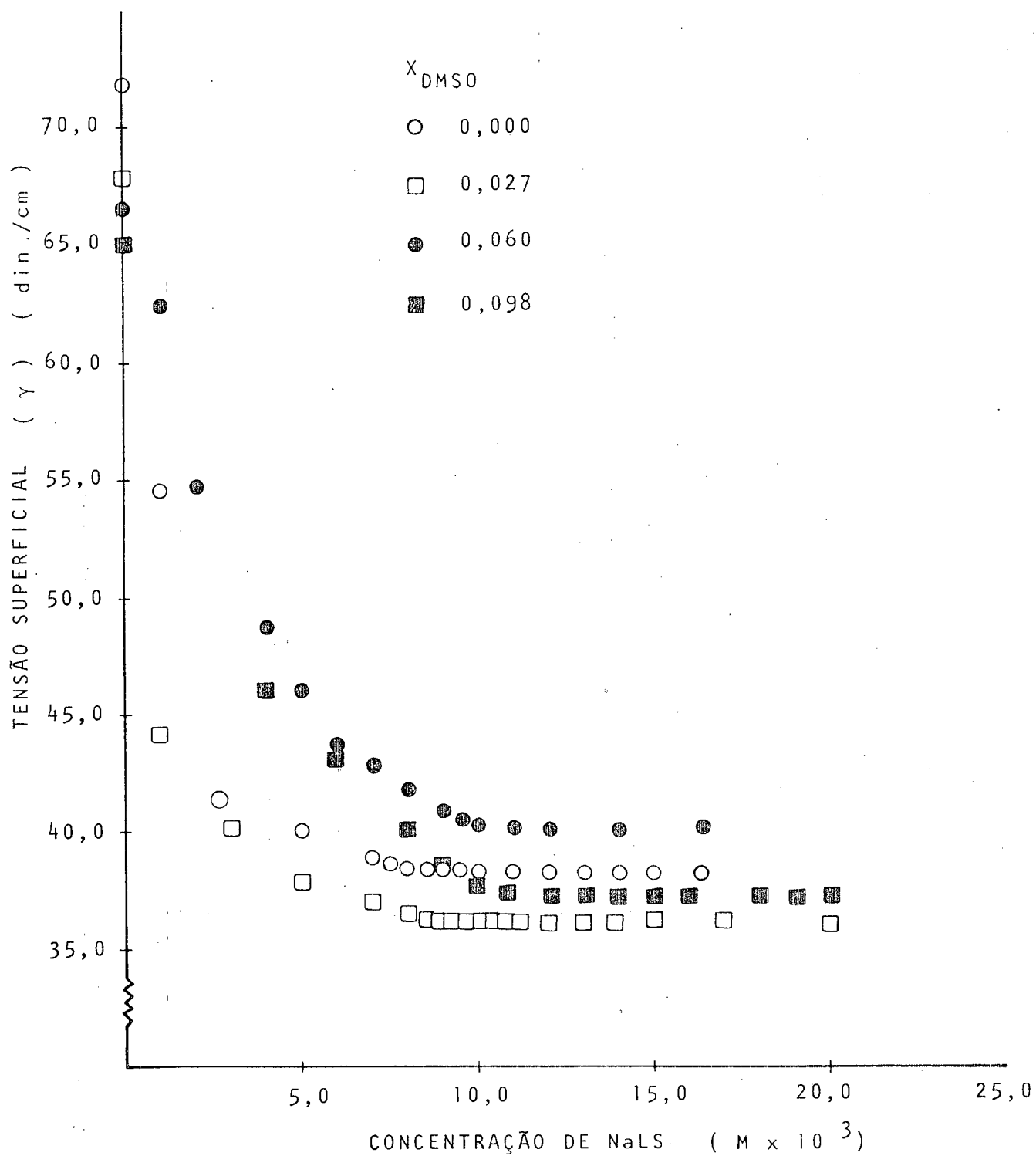


FIGURA 4 - GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS A CONCENTRAÇÃO MOLAR DE LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS) EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE DIMETILSULFÓXIDO (DMSO) A 25°C .

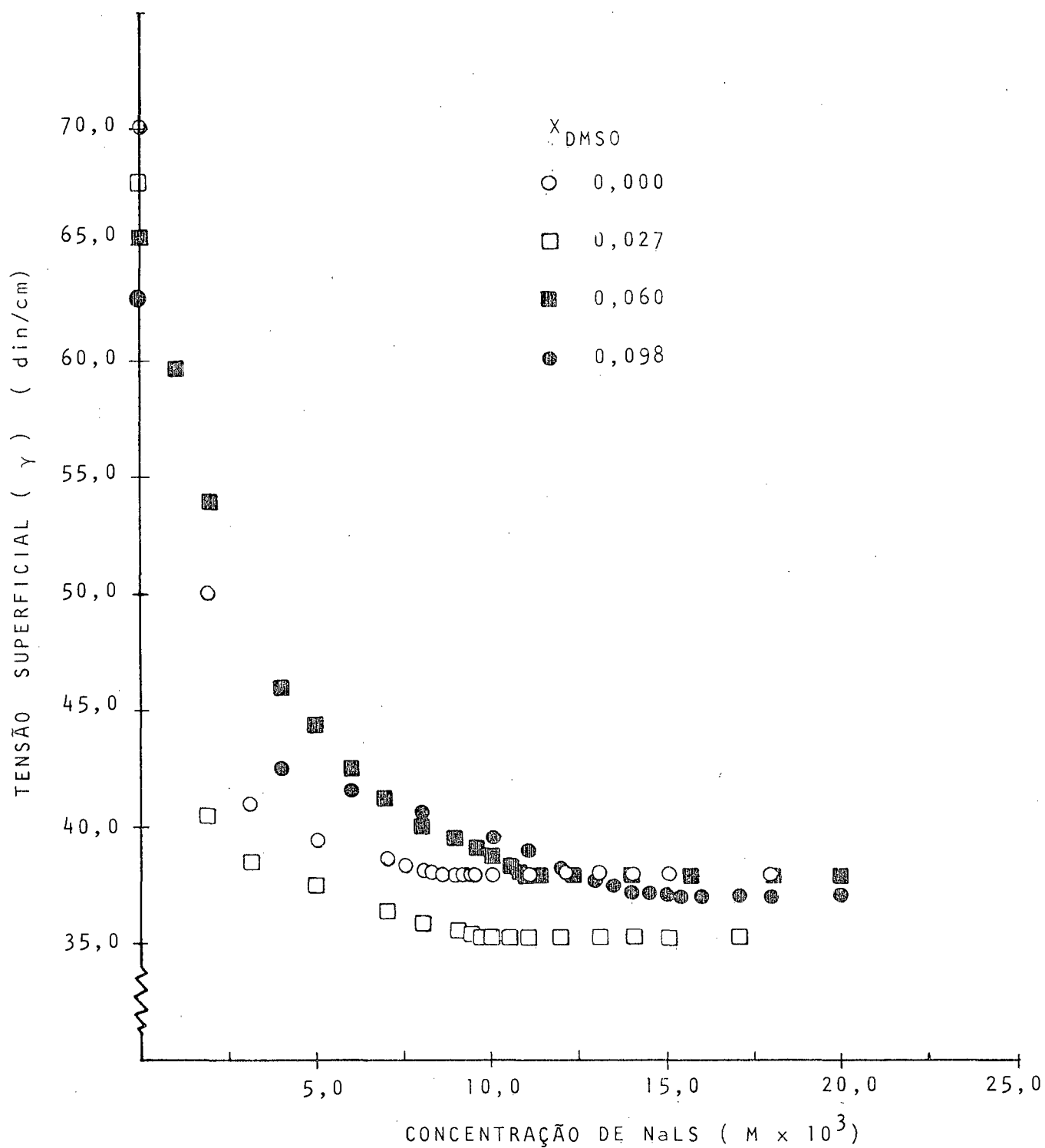


FIGURA 5 - GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS A CONCENTRAÇÃO MOLAR DE LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS) EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE DIMETILSULFÓXIDO (DMSO) A 40°C .

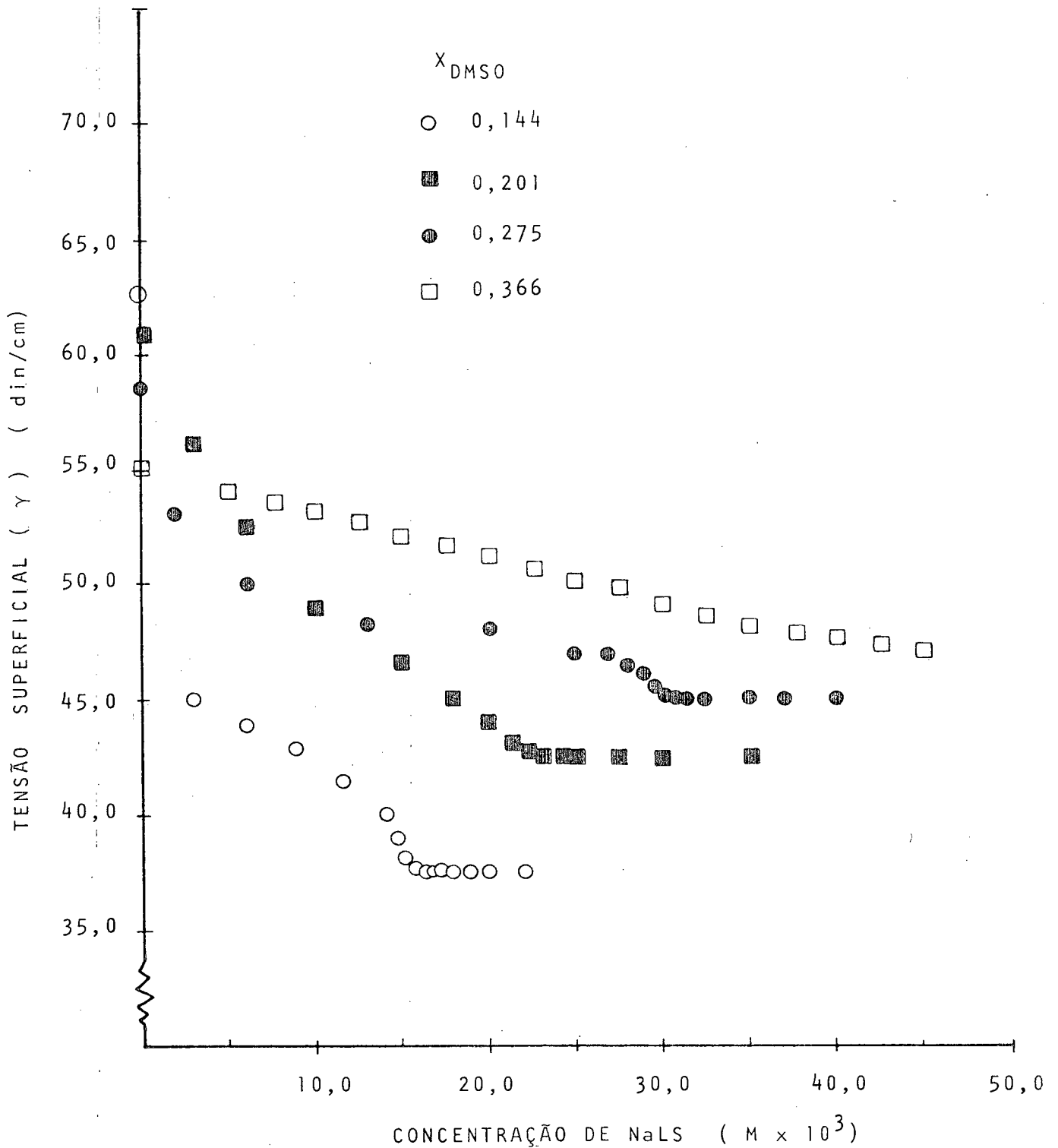


FIGURA 6 - GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS A CONCENTRAÇÃO MOLAR DE LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS) EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE DIMETILSULFÓXIDO (DMSO) A 25°C.

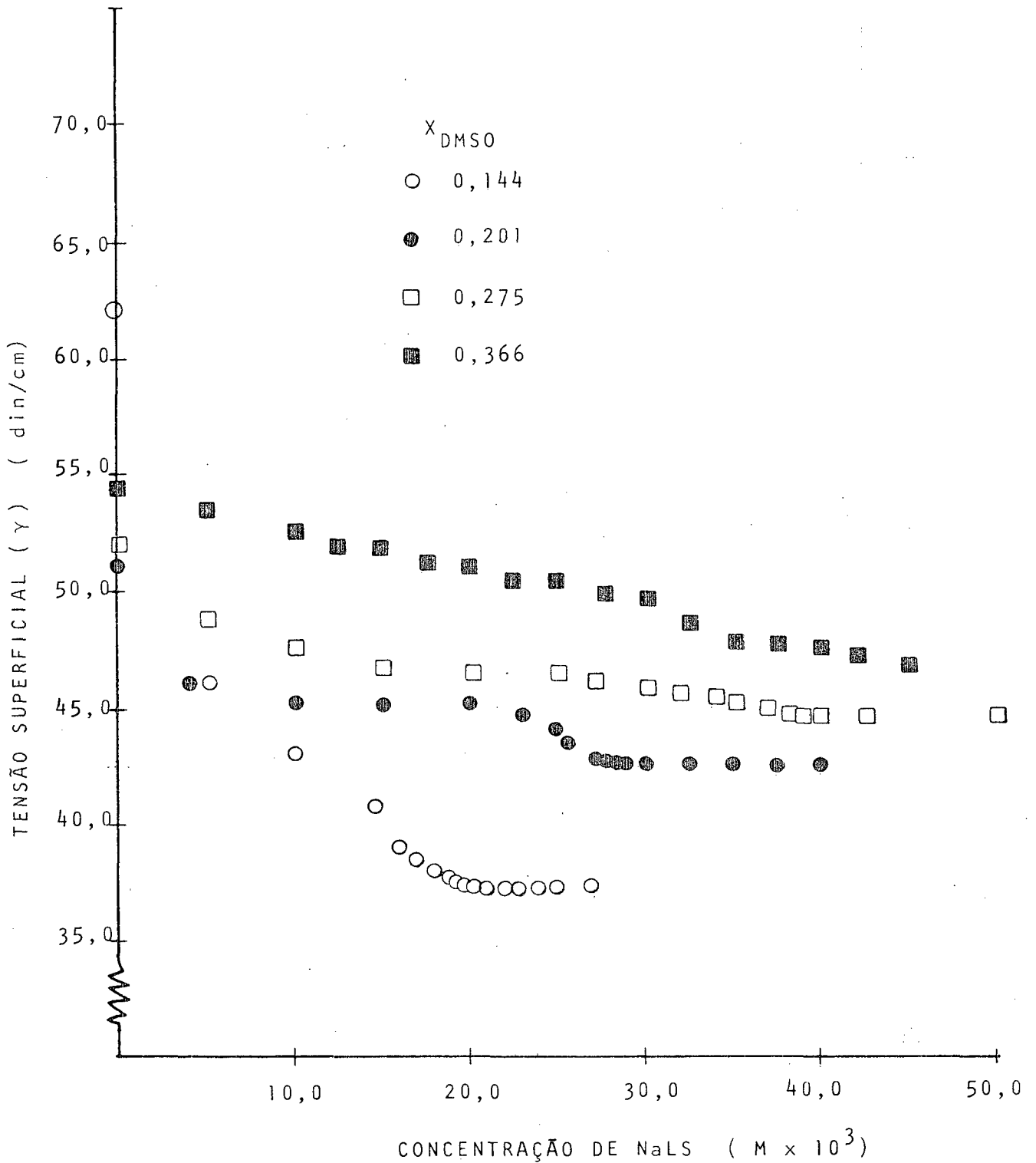


FIGURA 7 - GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS A CONCENTRAÇÃO MOLAR DE LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS) EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE DIMETILSULFÓXIDO (DMSO) A 40°C.

TABELA XXII - CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA DE LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS) EM SOLUÇÕES DE ÁGUA E DIMETIL SULFÓXIDO (DMSO).

Porcentagem de DMSO por volume (% Vol.)	Fração Molar de DMSO (X_{DMSO})	Concentração micelar crítica 25°C ($M \times 10^3$)	Concentração micelar crítica 40°C ($M \times 10^3$)
0,0	0,0000	8,10	8,80
10,0	0,0276	8,60	9,50
20,0	0,0600	9,50	10,7
30,0	0,0985	12,0	14,0
40,0	0,144	15,5	19,0
50,0	0,201	22,0	27,5
60,0	0,275	30,0	38,0
70,0	0,366	-	-

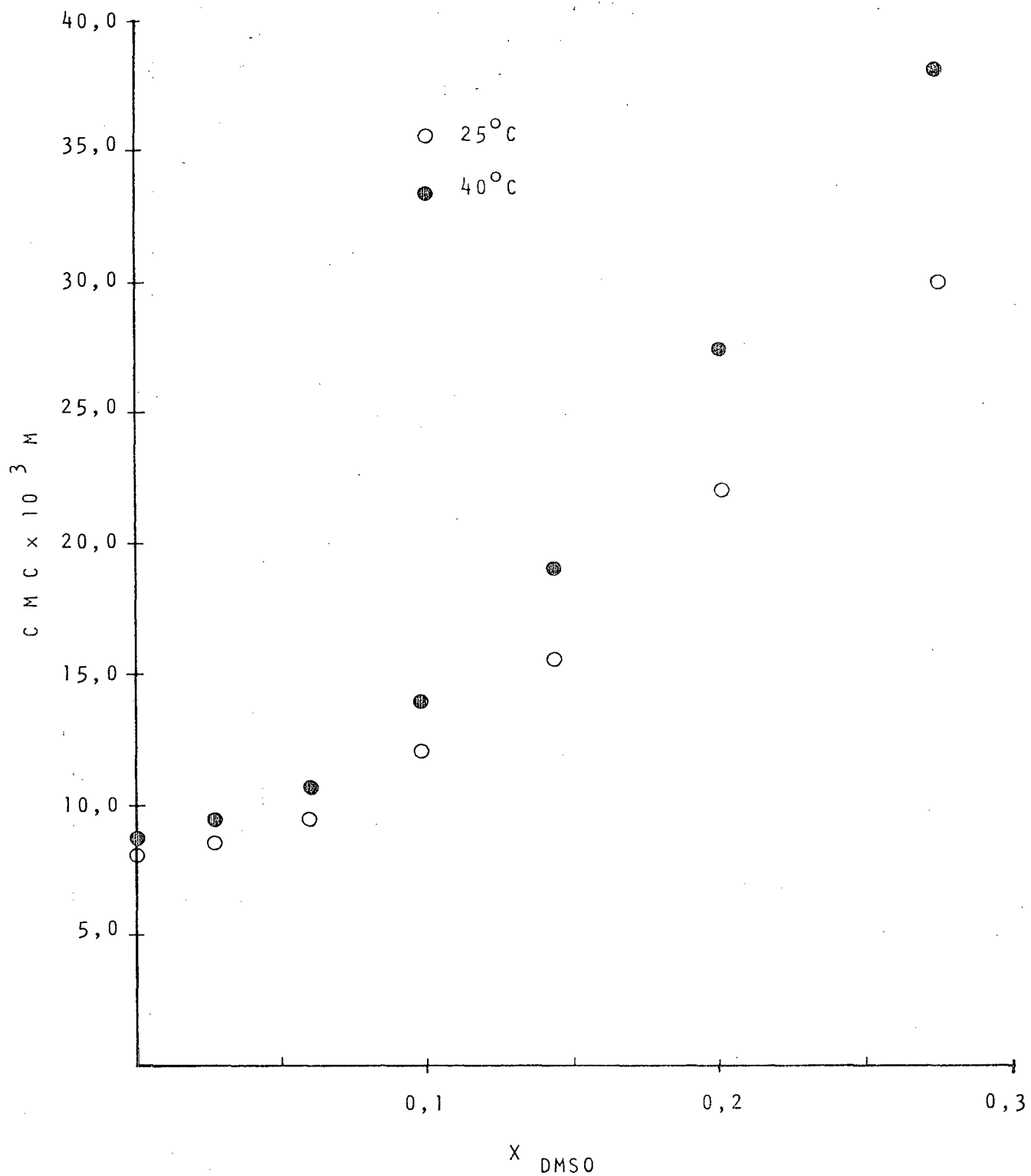


FIGURA 8 - DEPENDÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA (CMC) DO LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS) EM SOLUÇÕES AQUOSAS COMO FUNÇÃO DA FRAÇÃO MOLAR DE DIMETILSULFÓXIDO (DMSO) A 25°C E 40°C.

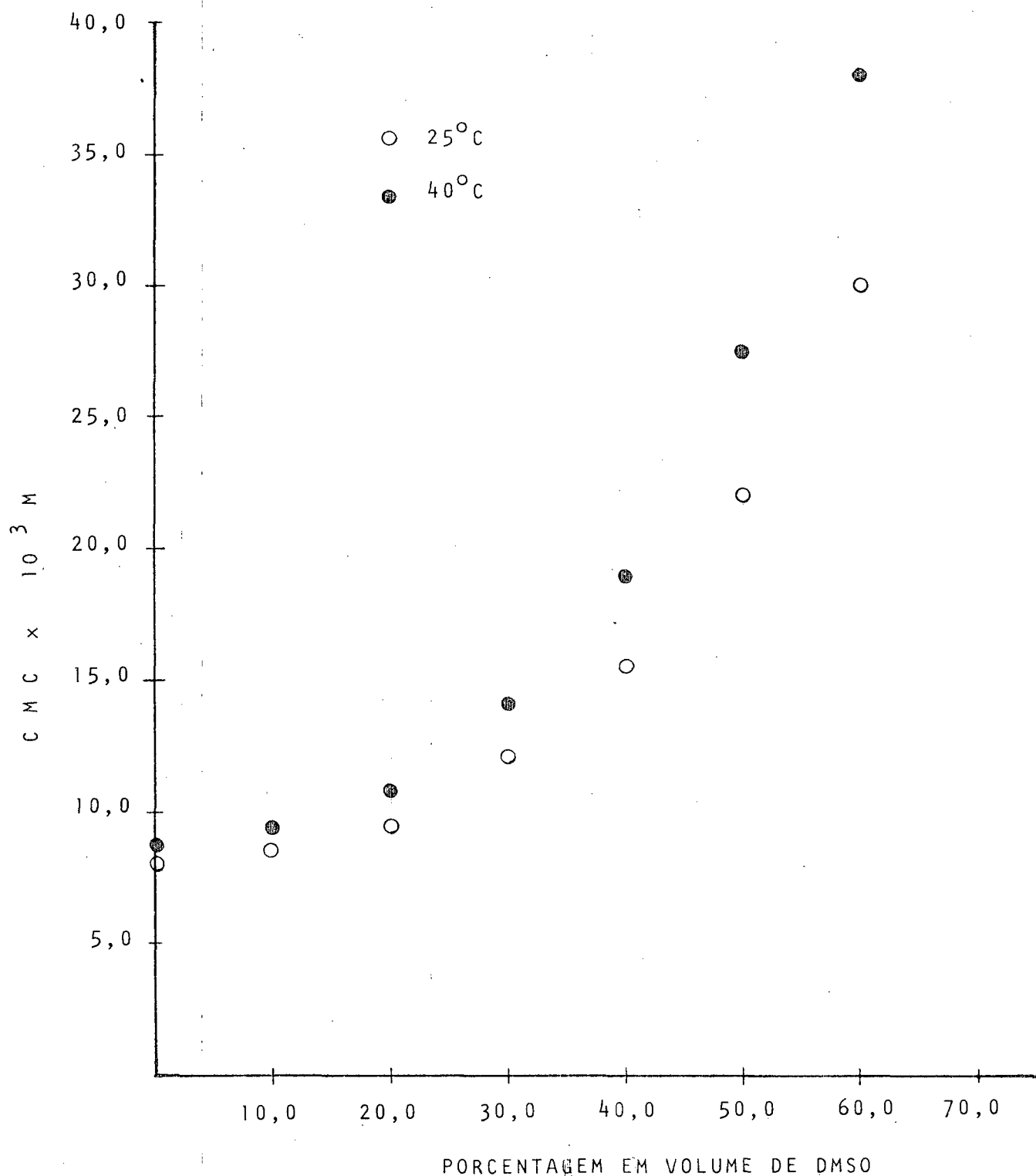


FIGURA 9 - DEPENDÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA (CMC) DO LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS) EM SOLUÇÕES AQUOSAS COMO FUNÇÃO DA PORCENTAGEM EM VOLUME DE DIMETILSULFÓXIDO (DMSO) A 25°C E 40°C.

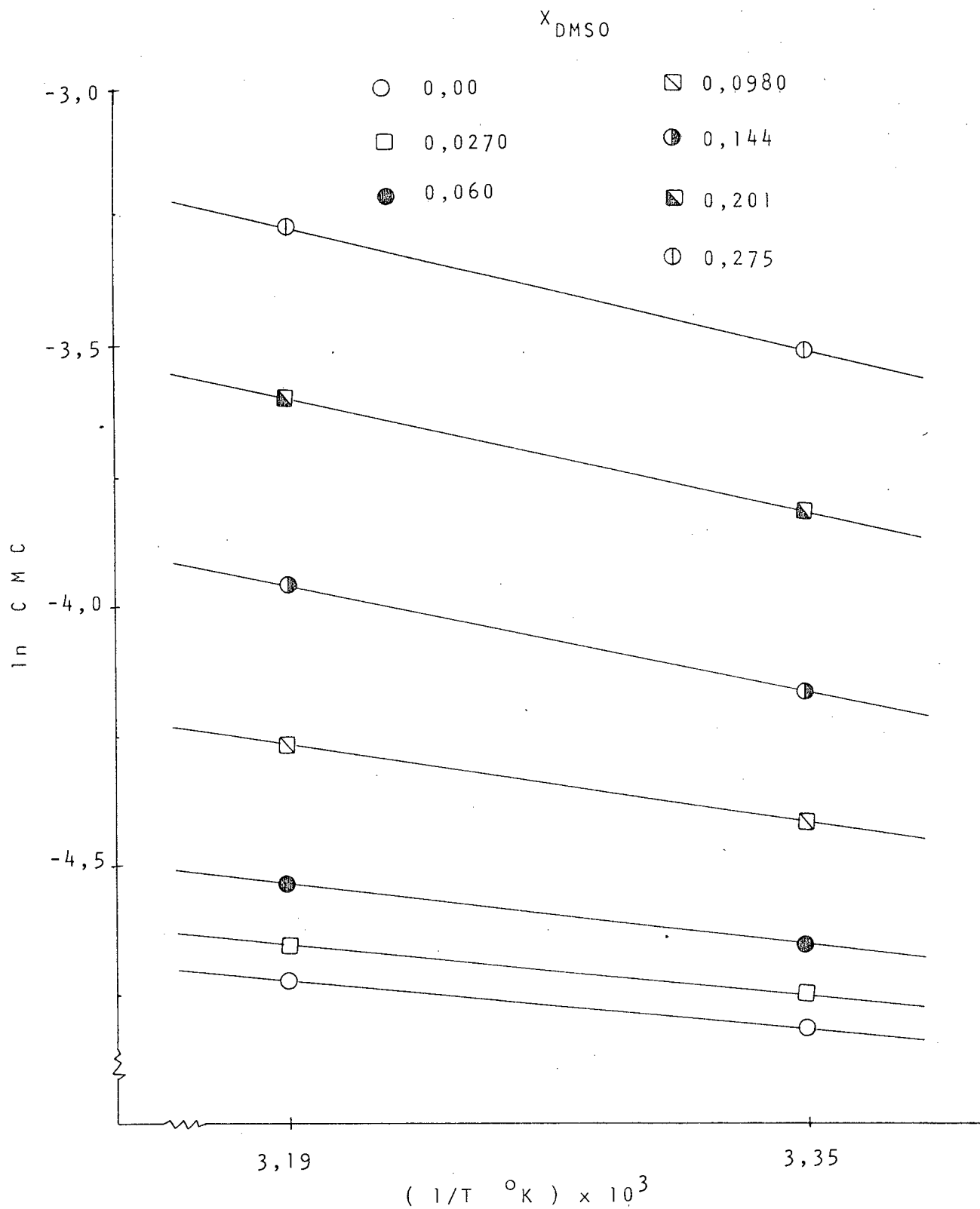


FIGURA 10 - DEPENDÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA (C M C) DO LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS) EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE DIMETILSULFÓXIDO(DMSO) COMO FUNÇÃO DA TEMPERATURA .

TABELA XXIII - ALGUMAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS PARA A FORMAÇÃO DE MICELAS DE LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS) EM SOLUÇÕES DE ÁGUA E DIMETILSULFÓXIDO (DMSO) A 25°C.

Fração Molar de DMSO X_{DMSO}	Energia Livre de Micelização ΔG_m° (kcal/mol)	Entalpia de Micelização ΔH_m° (kcal/mol)	Entropia de Micelização ΔS_m° (u.e.)
0,0000	-2,85	-1,03	+6,13
0,0276	-2,82	-1,23	+5,32
0,0600	-2,76	-1,47	+4,32
0,0985	-2,62	-1,91	+2,39
0,144	-2,47	-2,52	-0,17
0,201	-2,26	-2,75	-1,64
0,275	-2,08	-2,92	-2,84
0,366	-	-	-

TABELA XXIV - ALGUMAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS PARA A FORMAÇÃO DE MICELAS DE LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS) EM SOLUÇÕES DE ÁGUA E DIMETILSULFÓXIDO (DMSO) A 40°C.

Fração Molar de DMSO X_{DMSO}	Energia Livre de Micelização ΔG_m° (kcal/mol)	Entalpia de Micelização ΔH_m° (kcal/mol)	Entropia de Micelização ΔS_m° (u.e.)
0,0000	-2,95	-1,03	+6,13
0,0276	-2,90	-1,23	+5,32
0,0600	-2,82	-1,47	+4,32
0,0985	-2,66	-1,91	+2,39
0,144	-2,47	-2,52	-0,17
0,201	-2,24	-2,75	-1,64
0,275	-2,04	-2,92	-2,84
0,366	-	-	-

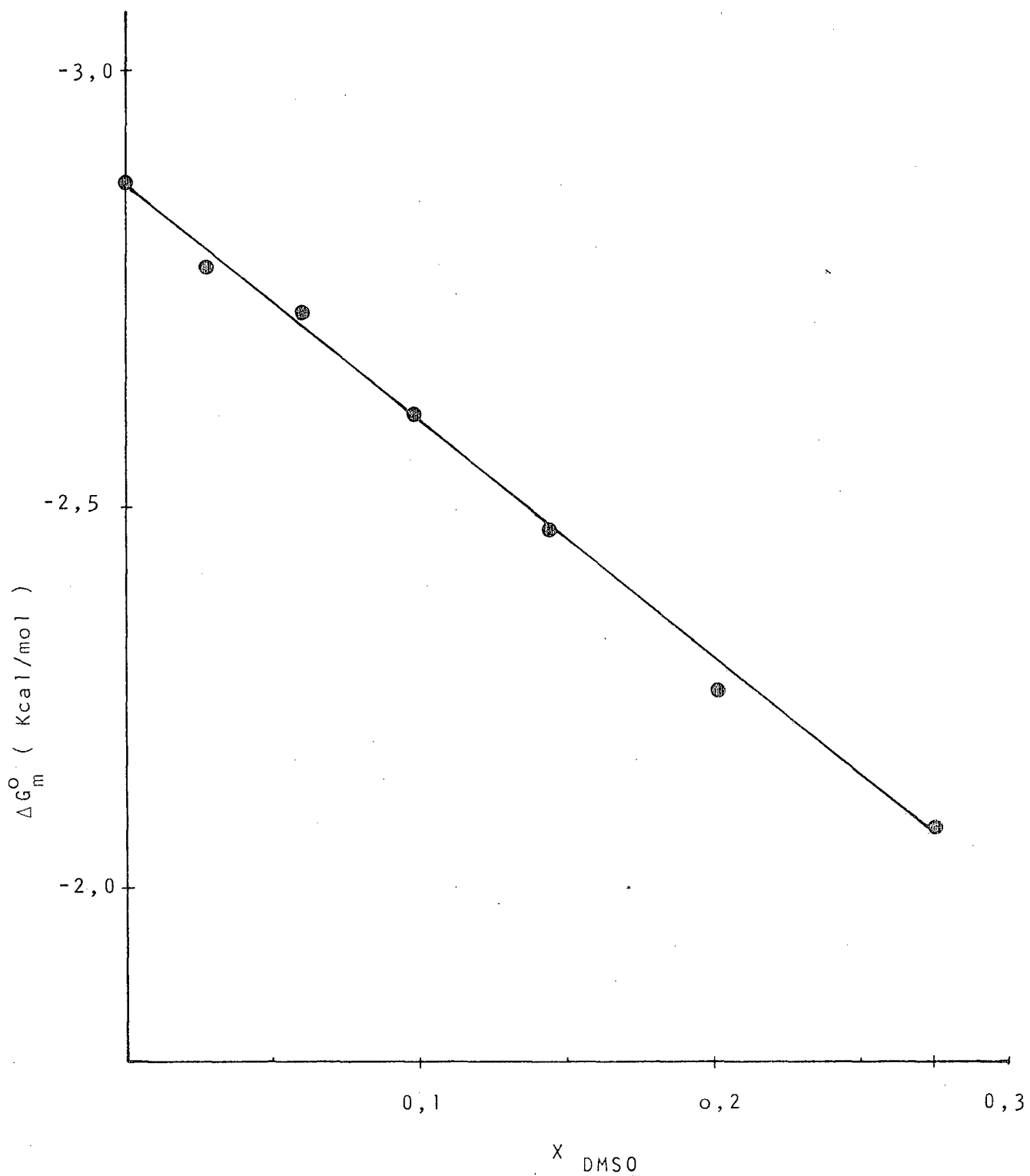


FIGURA 11 - GRÁFICO DE ENERGIA LIVRE DE MICELIZAÇÃO VERSUS A FRAÇÃO MOLAR DE DIMETILSULFÓXIDO (DMSO) A 25°C PARA SOLUÇÕES AQUOSAS DE LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS).

4.2.2 - Sistema Ternário NaLS - H₂O - DMF

Os resultados obtidos para a tensão superficial de soluções aquosas de NaLS a várias concentrações de DMF a 25°C e a 40°C estão resumidos nas Tabelas XXV-XXXVIII.

Os gráficos usados para determinar a CMC estão representados nas Figuras 12-16, e os valores correspondentes da CMC estão resumidos na Tabela XXXIX. A variação da CMC do NaLS em função da fração molar e porcentagem por volume é dada nas Figuras 17 e 18. A Figura 19 mostra a dependência da CMC do NaLS em função da temperatura.

Os parâmetros termodinâmicos, ΔG_m^0 , ΔH_m^0 e ΔS_m^0 , determinados para o sistema ternário, estão apresentados nas Tabelas XL e XLI. A Figura 20 é um gráfico de energia livre de micelização versus a fração molar de DMF a 25°C.

TABELA XXV - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS) EM ÁGUA E N,N-DIMETILFORMAMIDA (DMF) A 25⁰C. - % Vol. DMF = 10% $X_{DMF} = 0,0250$

Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)	Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)
0,00	62,4	10,0	44,0
2,00	52,1	10,5	44,0
5,00	46,5	11,0	44,0
7,00	44,8	12,0	44,0
8,00	44,3	13,0	44,0
8,50	44,2	14,0	44,0
9,00	44,2	15,0	44,0
9,5	44,1	20,0	44,0

TABELA XXVI - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS) EM ÁGUA E N,N-DIMETILFORMAMIDA (DMF) A 40⁰C. - % Vol. DMF = 10% $X_{DMF} = 0,0250$

Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)	Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)
0,00	61,1	10,5	43,2
2,00	51,0	11,0	43,2
5,00	45,5	11,5	43,2
7,00	44,4	12,0	43,2
8,00	44,1	12,5	43,2
8,50	44,0	13,0	43,2
9,00	43,8	14,0	43,2
9,50	43,6	15,0	43,2
10,0	43,4	20,0	43,1

TABELA XXVII - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS) EM ÁGUA E N,N-DIMETILFORMAMIDA (DMF) A 25°C. - % Vol. DMF = 20% $X_{DMF} = 0,0550$

Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)	Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)
0,00	59,0	13,5	43,9
3,00	52,2	14,0	43,9
6,00	48,3	15,0	43,9
9,00	45,4	16,0	43,9
11,0	44,5	18,0	43,9
12,0	44,3	20,0	43,8
12,5	44,0	25,0	43,9
13,0	43,9		

TABELA XXVIII - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS) EM ÁGUA E N,N-DIMETILFORMAMIDA (DMF) A 40°C. - % Vol. DMF = 20% $X_{DMF} = 0,0550$

Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)	Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)
0,00	57,9	14,0	43,3
3,00	57,7	14,5	43,2
6,00	49,3	15,0	43,1
9,00	46,5	15,5	43,0
11,0	45,0	16,0	43,0
12,0	44,3	17,0	43,0
12,5	44,1	18,0	43,0
13,0	43,9	20,0	43,0
13,5	43,5	25,0	43,0

TABELA XXIX - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS) EM ÁGUA E N,N-DIMETILFORMAMIDA (DMF) A 25°C. - % Vol. DMF = 25% $X_{DMF} = 0,0720$

Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)	Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)
0,00	57,2	16,5	43,7
5,00	51,5	17,0	43,7
10,0	47,0	18,0	43,7
12,0	45,7	19,0	43,7
14,0	44,3	20,0	43,7
15,0	43,9	21,0	43,7
15,5	43,8	22,0	43,7
16,0	43,7	25,0	43,7

TABELA XXX - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS) EM ÁGUA E N,N-DIMETILFORMAMIDA (DMF) A 40°C. - % Vol. DMF = 25% $X_{DMF} = 0,0720$

Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)	Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)
0,00	56,3	17,0	42,9
5,00	50,0	18,0	42,8
10,0	46,0	18,5	42,8
12,0	44,5	19,0	42,7
14,0	43,6	19,5	42,7
15,0	43,4	20,0	42,7
15,5	43,2	21,0	42,7
16,0	43,1	22,0	42,7
16,5	43,0	25,0	42,7

TABELA XXXI - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS) EM ÁGUA E N,N-DIMETILFORMAMIDA (DMF) A 25°C. - % Vol. DMF = 30% $X_{DMF} = 0,0920$

Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)	Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)
0,00	56,5	19,5	43,2
5,00	51,3	20,0	43,2
10,0	47,0	21,0	43,2
15,0	44,8	22,0	43,2
16,0	44,3	23,0	43,2
17,0	44,0	24,0	43,2
18,0	43,5	25,0	43,2
18,5	43,4	30,0	43,2
19,0	43,4		

TABELA XXXII - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS) EM ÁGUA E N,N-DIMETILFORMAMIDA (DMF) A 40°C. - % Vol. DMF = 30% $X_{DMF} = 0,0920$

Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)	Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)
0,00	55,4	22,0	42,7
5,00	49,0	23,0	42,6
10,0	46,0	24,0	42,5
15,0	44,0	25,0	42,5
16,0	43,8	26,0	42,5
17,0	43,3	27,0	42,5
18,0	43,3	28,0	42,5
19,0	43,0	30,0	42,5
20,0	43,0	35,0	42,5
21,0	42,8	40,0	42,5

TABELA XXXIII- TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS) EM ÁGUA E N,N-DIMETILFORMAMIDA (DMF) A 25°C. - % Vol, DMF = 35% $X_{DMF} = 0,112$

Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)	Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)
0,00	53,3	24,0	43,0
5,00	51,3	25,0	43,0
10,0	48,7	26,0	43,0
15,0	46,0	27,0	43,0
20,0	43,9	30,0	43,0
21,0	43,6	35,0	43,0
22,0	43,4	40,0	43,0
23,0	43,2		

TABELA XXXIV- TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS) EM ÁGUA E N,N-DIMETILFORMAMIDA (DMF) A 40°C. - % Vol. DMF = 35% $X_{DMF} = 0,112$

Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)	Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)
0,00	54,1	29,0	41,3
5,00	50,0	30,0	41,2
10,0	47,0	31,0	41,2
15,0	44,3	32,0	41,2
20,0	42,7	33,0	41,2
25,0	41,9	34,0	41,2
26,0	41,7	35,0	41,2
27,0	41,5	40,0	41,2
28,0	41,3	50,0	41,2

TABELA XXXV - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS) EM ÁGUA E N,N-DIMETILFORMAMIDA (DMF) A 25°C. - % Vol. DMF = 40% $X_{DMF} = 0,133$

Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)	Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)
0,00	54,1	30,0	42,7
5,00	51,0	31,0	42,5
10,0	48,3	32,0	42,5
15,0	46,0	33,0	42,5
20,0	44,5	34,0	42,5
25,0	43,5	35,0	42,5
27,0	43,3	40,0	42,5
28,0	43,0	50,0	42,5
29,0	42,8		

TABELA XXXVI - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS) EM ÁGUA E N,N-DIMETILFORMAMIDA (DMF) A 40°C. - % Vol. DMF = 40% $X_{DMF} = 0,133$

Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)	Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)
0,00	52,9	38,0	41,0
5,00	49,5	39,0	40,8
10,0	47,0	40,0	40,7
15,0	45,5	41,0	40,7
20,0	44,0	42,0	40,7
25,0	43,0	43,0	40,7
30,0	42,3	44,0	40,7
35,0	41,5	45,0	40,7
37,0	41,3	50,0	40,7

TABELA XXXVII- TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS) EM ÁGUA E N,N-DIMETILFORMAMIDA (DMF) A 25°C. - % Vol. DMF = 50% $X_{DMF} = 0,188$

Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)	Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)
0,00	52,4	175	41,0
25,0	44,0	200	40,5
50,0	43,7	225	40,3
75,0	42,6	250	40,0
100	42,3	275	39,5
125	41,8	300	39,2
150	41,5		

TABELA XXXVIII- TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS) EM ÁGUA E N,N-DIMETILFORMAMIDA (DMF) A 40°C. - % Vol. DMF = 50% $X_{DMF} = 0,188$

Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)	Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)
0,00	51,3	175	40,5
25,0	42,6	200	40,3
50,0	42,0	225	40,0
75,0	41,8	250	40,0
100	41,5	275	39,8
125	41,0	300	39,5
150	40,8		

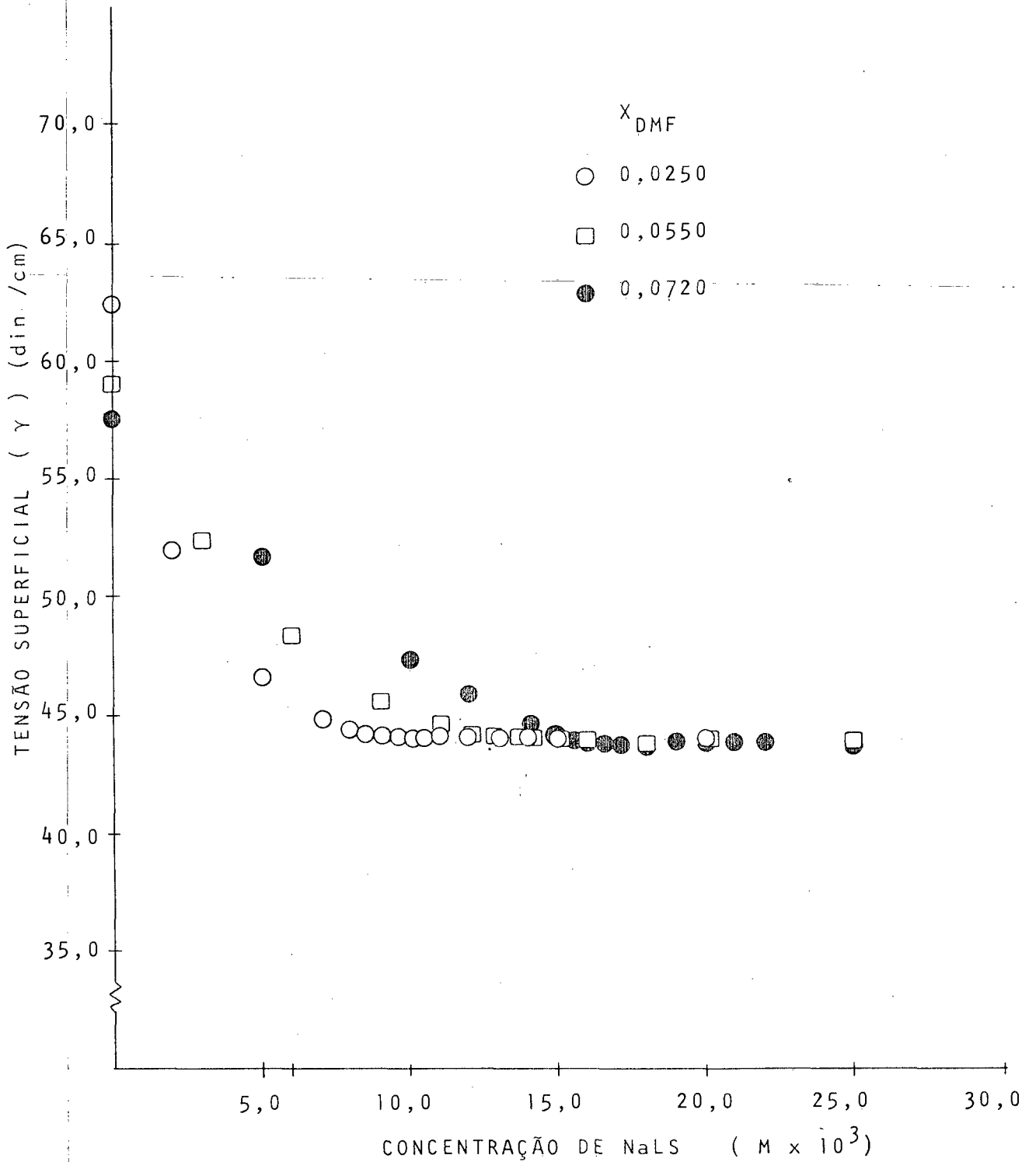


FIGURA 12 - GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS A CONCENTRAÇÃO MOLAR DE LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS) EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE N,N-DIMETILFORMAMIDA (DMF) A 25°C.

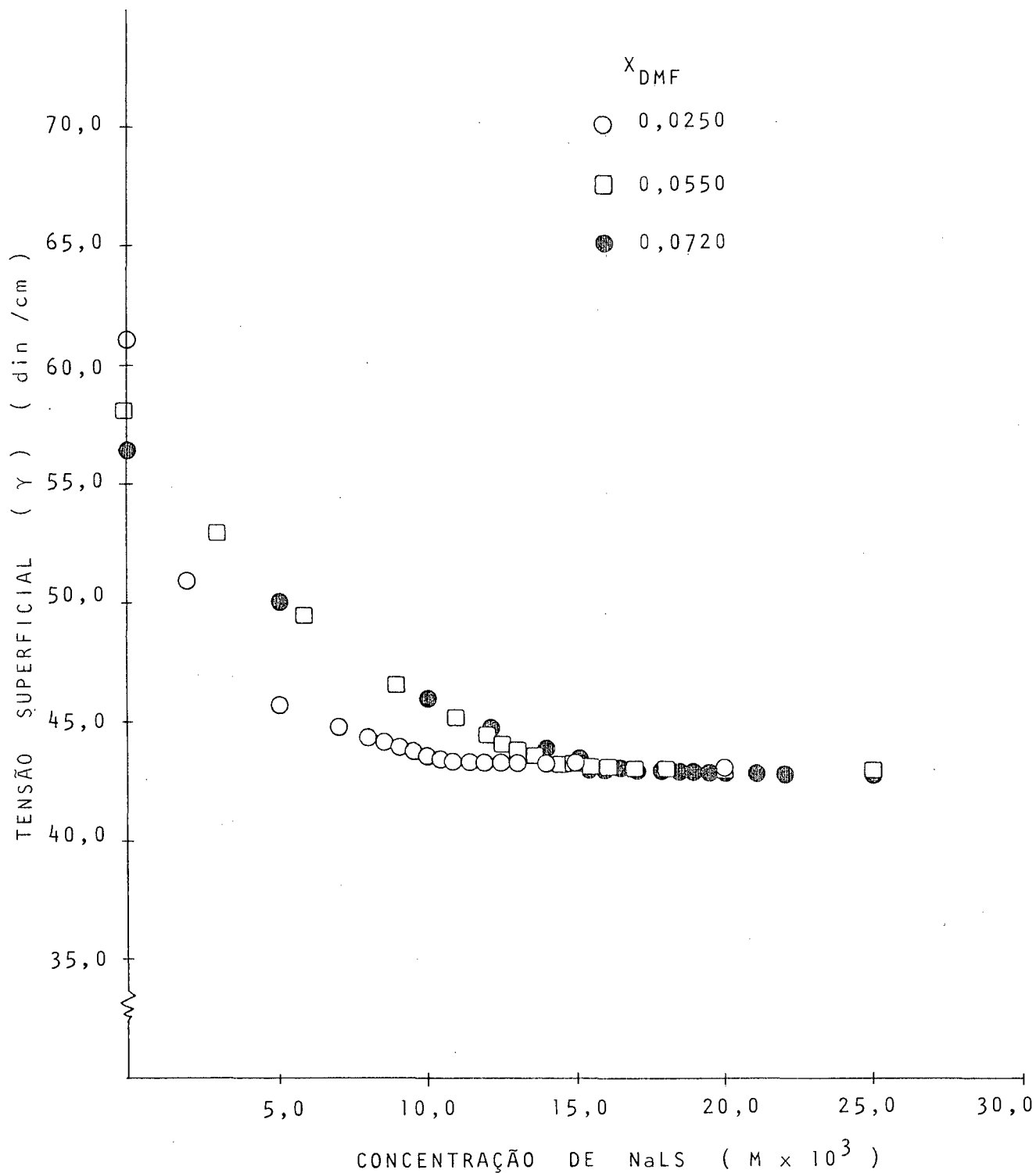


FIGURA 13 - GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS A CONCENTRAÇÃO MOLAR DE LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS) EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE N,N-DIMETILFORMAMIDA (DMF) A 40°C.

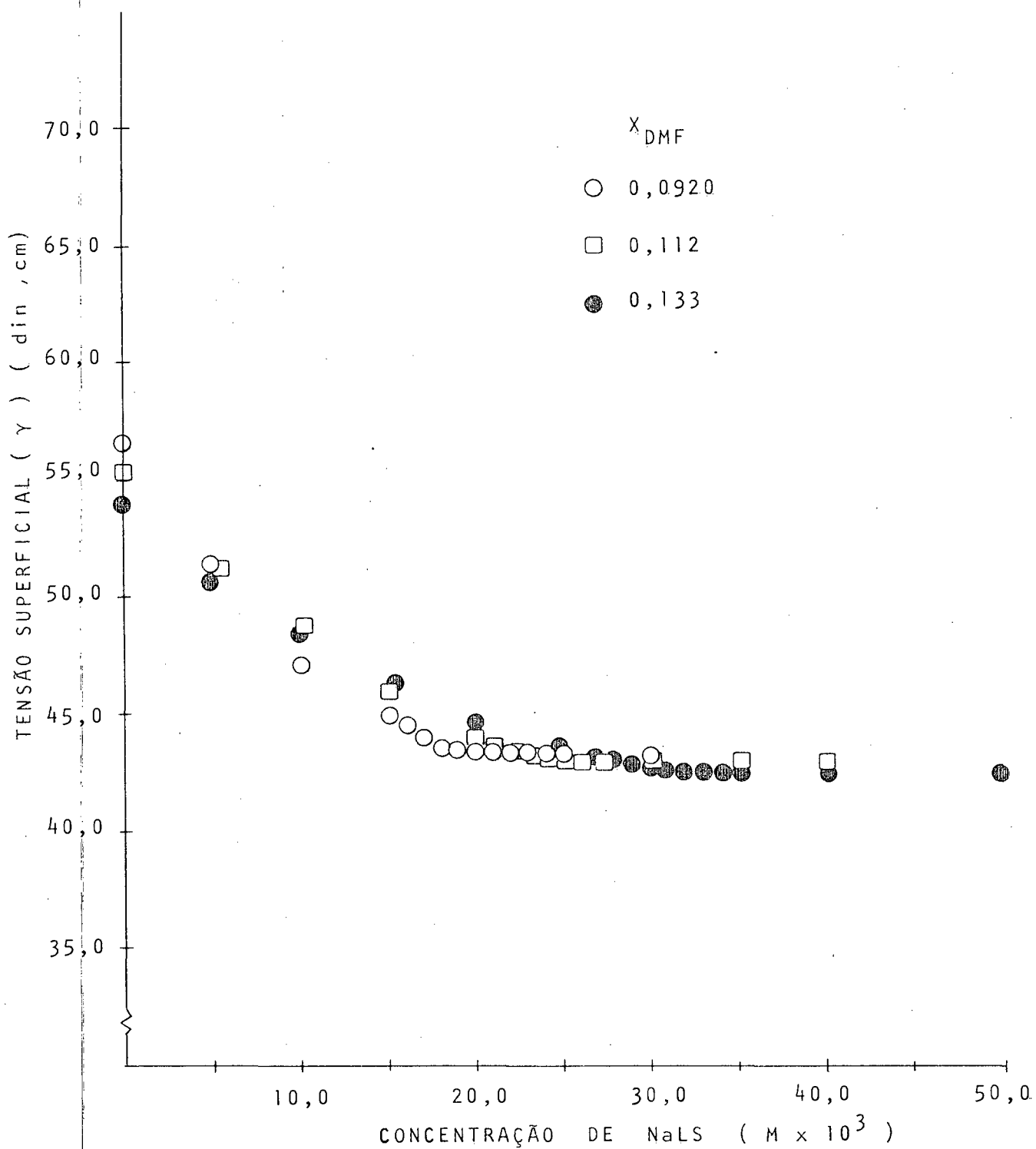


FIGURA 14 - GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS A CONCENTRAÇÃO MOLAR DE LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS) EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE N,N-DIMETILFORMAMIDA (DMF) A 25°C.

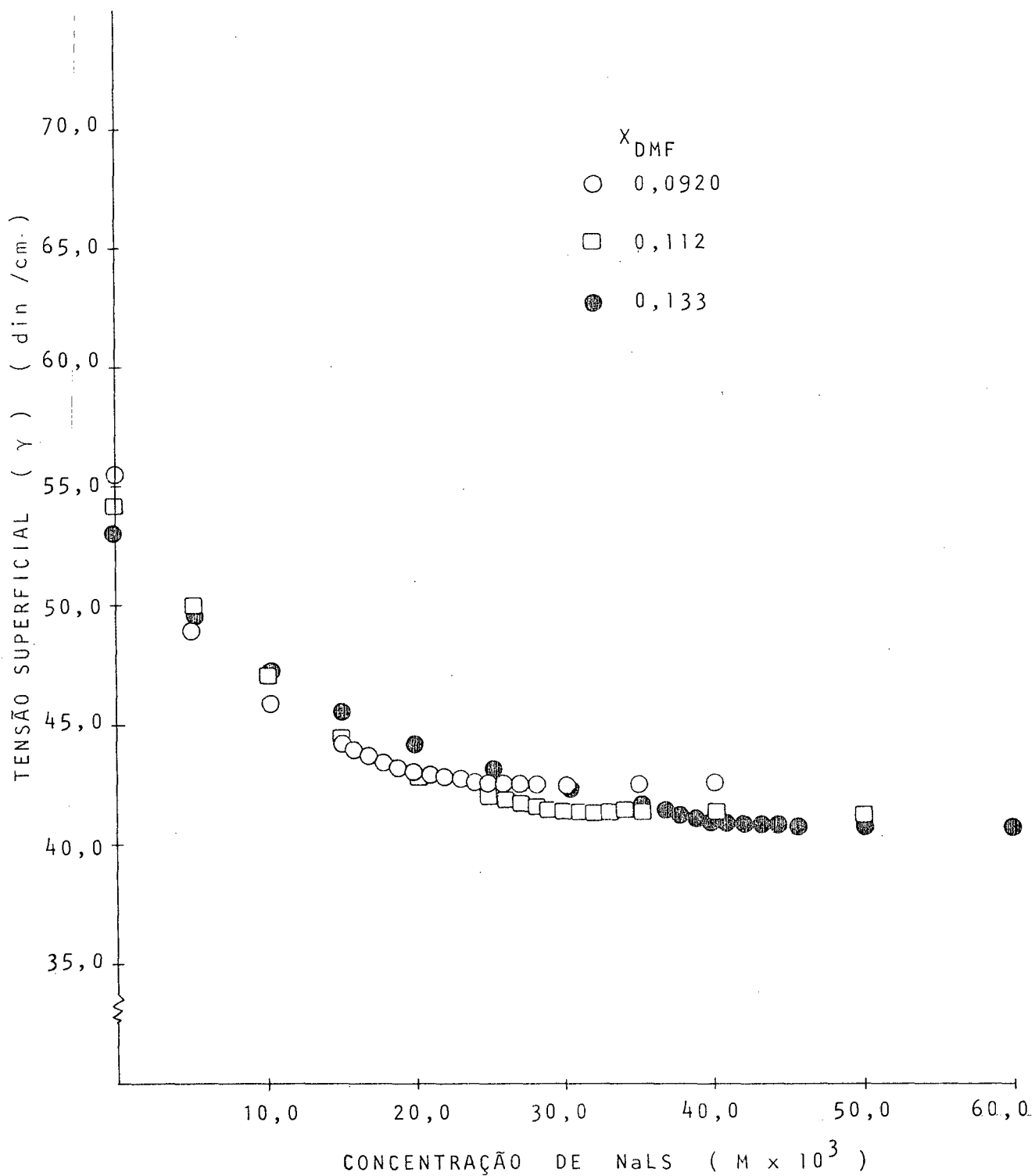


FIGURA 15 - GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS A CONCENTRAÇÃO MOLAR DE LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS) EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE N,N-DIMETILFORMAMIDA (DMF) A $40^{\circ}C$.

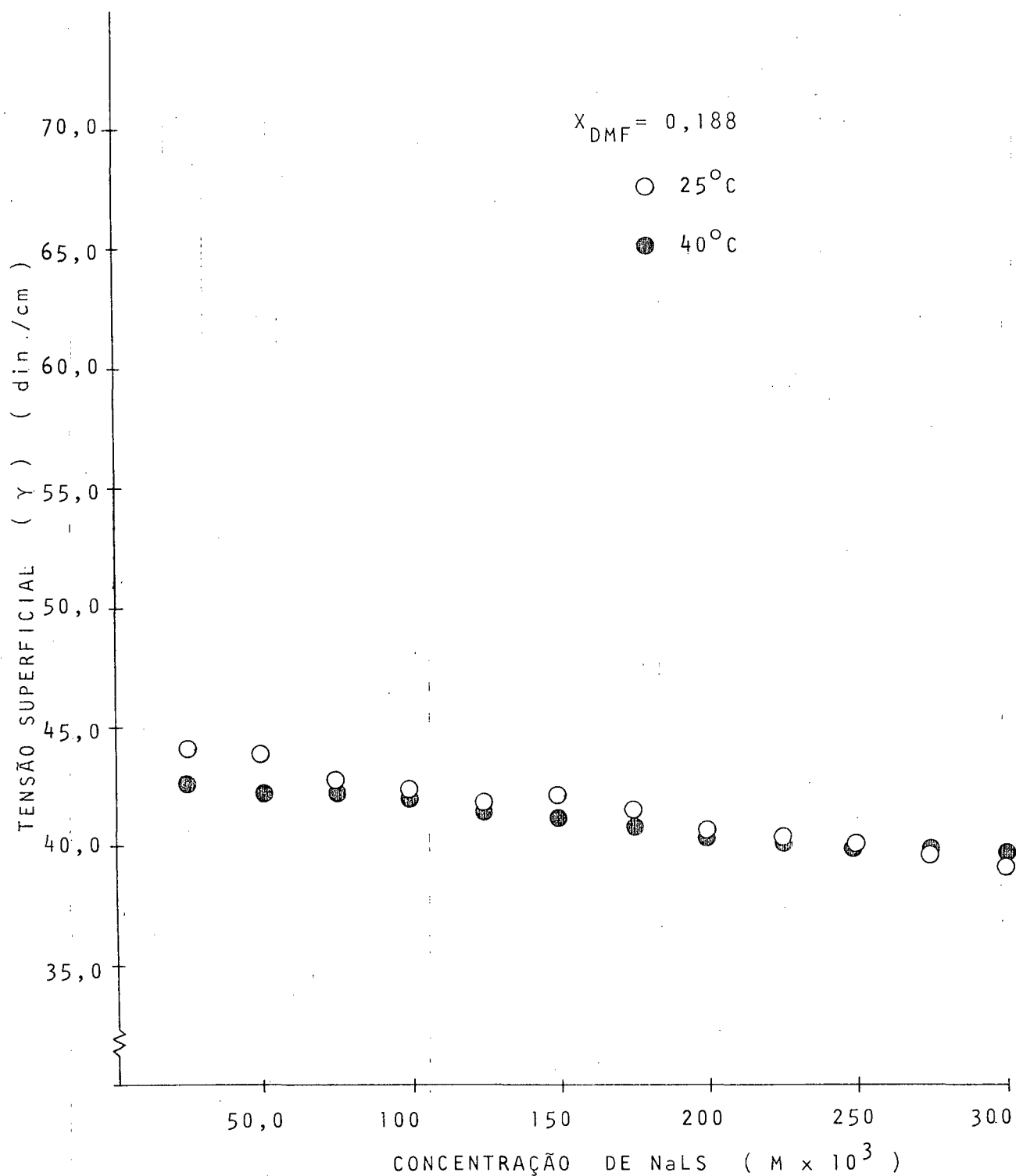


FIGURA 16 - GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS A CONCENTRAÇÃO MOLAR DE LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS) EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE N,N-DIMETILFORMAMIDA (DMF) A 25°C E 40°C.

TABELA XXXIX- CONCENTRAÇÃO MICEAR CRÍTICA DE LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS) EM SOLUÇÃO DE ÁGUA E N,N-DIMETILFORMAMIDA (DMF).

Porcentagem de DMF por volume (% Vol.)	Fração Molar de DMF (X_{DMF})	Concentração Micear Crítica 25°C ($M \times 10^3$)	Concentração Micear Crítica 40°C ($M \times 10^3$)
0,00	0,00	8,10	8,80
10,0	0,0250	9,50	10,5
20,0	0,0550	13,0	15,0
25,0	0,0720	15,5	18,5
30,0	0,0920	19,5	24,0
35,0	0,112	24,0	30,0
40,0	0,133	31,0	40,0
50,0	0,188	-	-

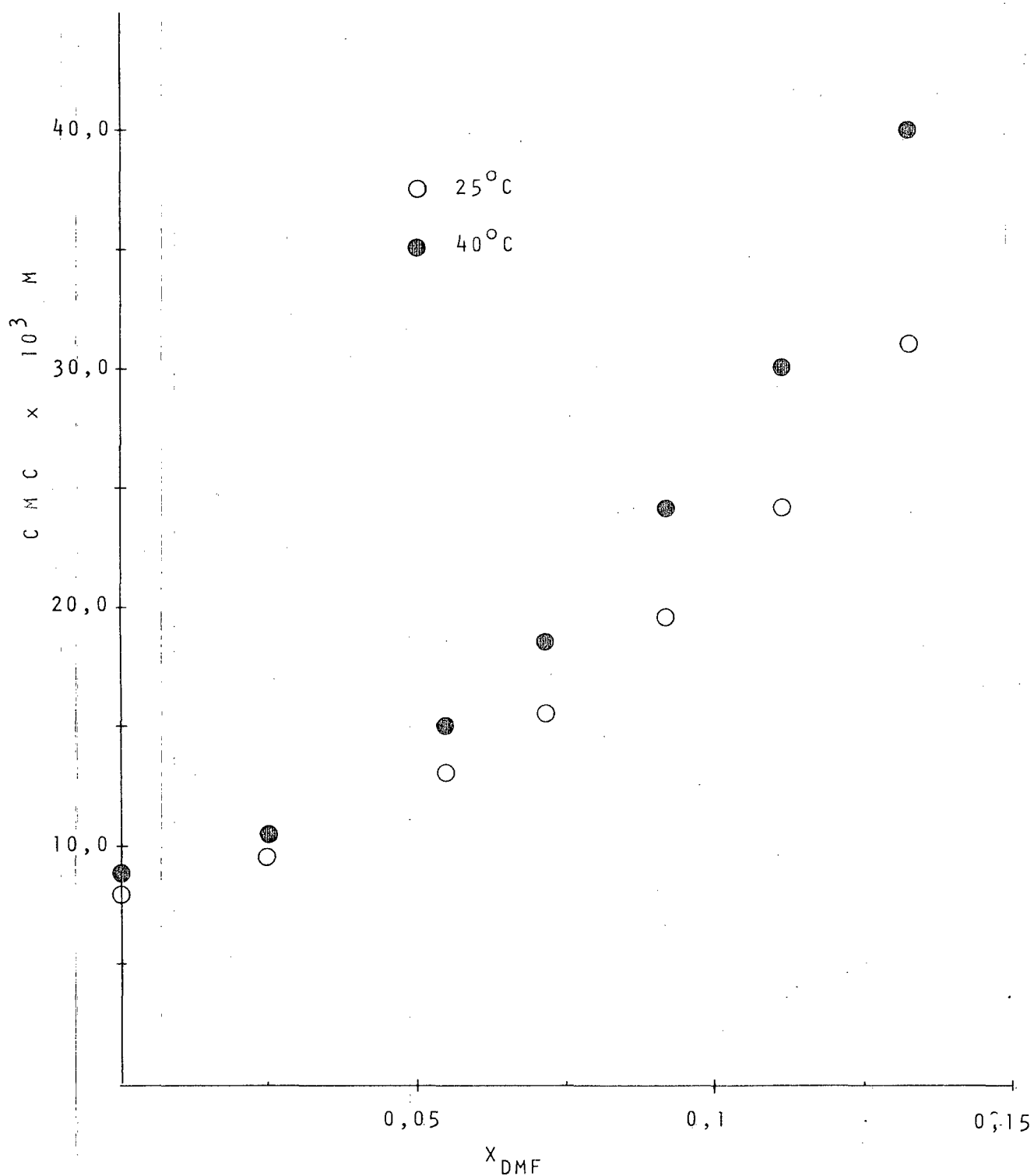


FIGURA 17 - DEPENDÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA (CMC) DO LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS) EM SOLUÇÕES AQUOSAS COMO FUNÇÃO DA FRAÇÃO MOLAR DE N,N-DIMETILFORMAMIDA (DMF) A 25°C E 40°C.

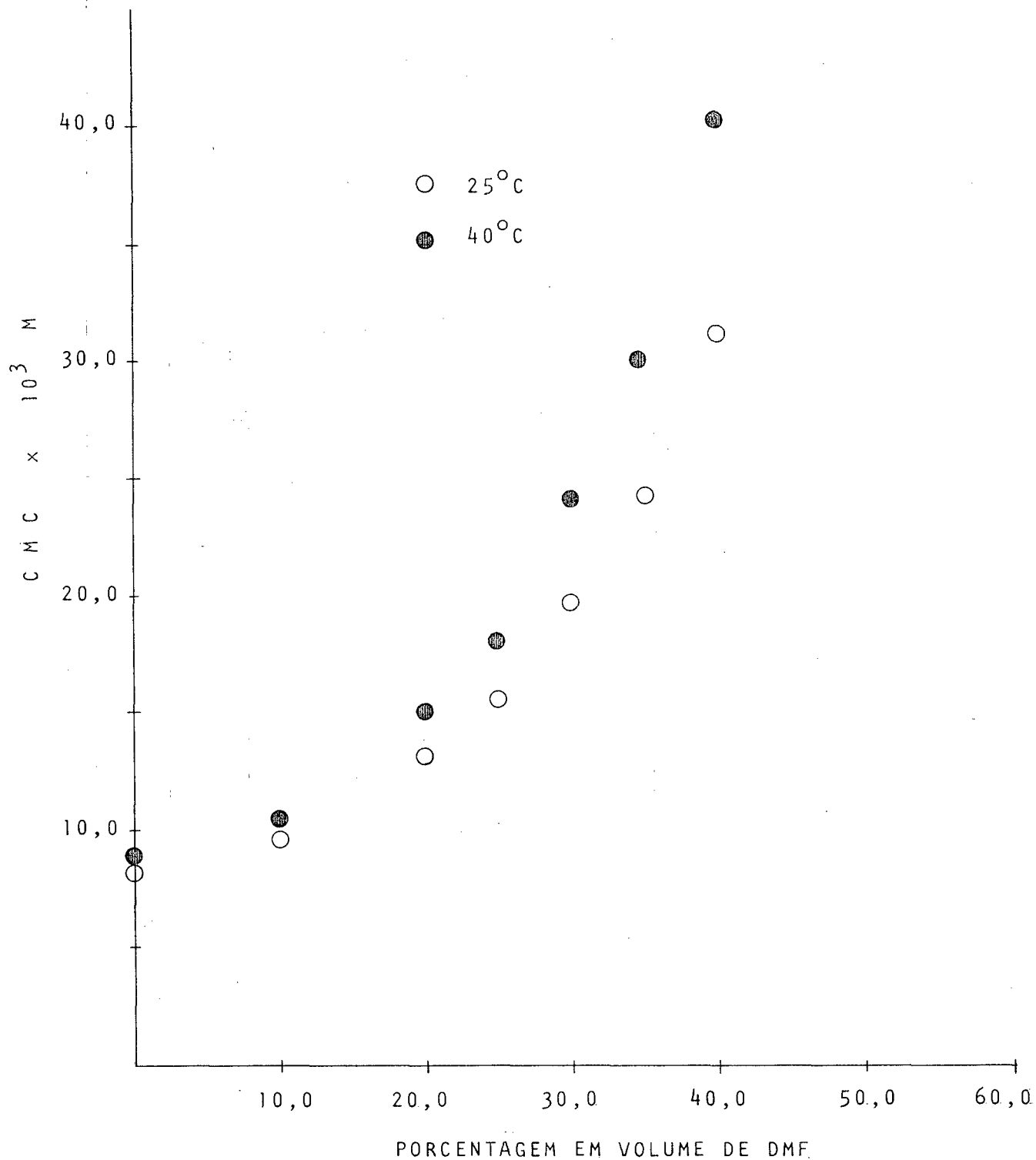


FIGURA 18 - DEPENDÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA (CMC) DO LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS) EM SOLUÇÕES AQUOSAS COMO FUNÇÃO DA PORCENTAGEM EM VOLUME DE N,N-DIMETILFORMAMIDA (DMF) A 25°C E 40°C.

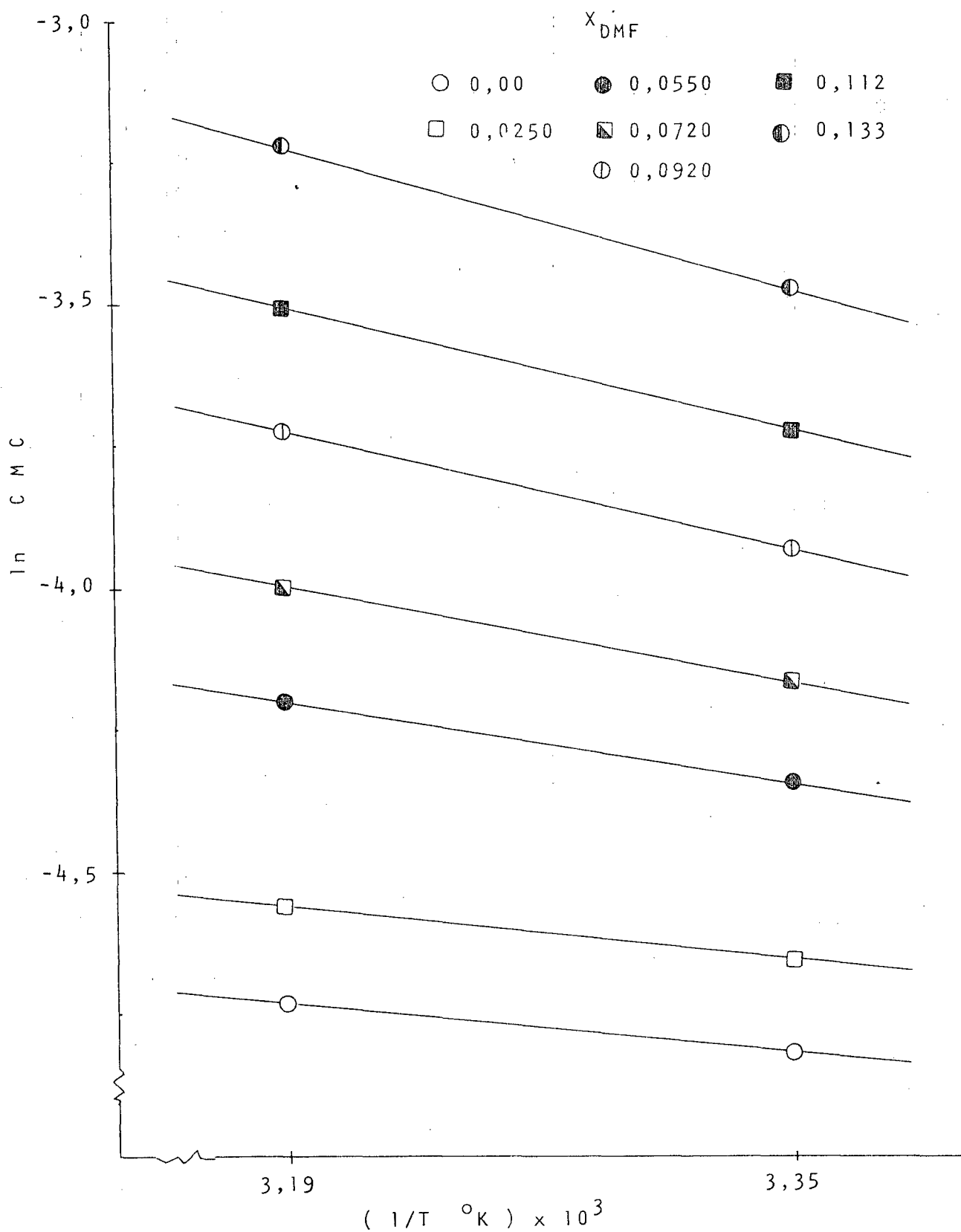


FIGURA 19 - DEPENDÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA (CMC) DO LAURIL SÚLFATO DE SÓDIO (NaLS) EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE N,N-DIMETILFORMAMIDA (DMF) COMO FUNÇÃO DA TEMPERATURA.

TABELA XL - ALGUMAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS PARA A FORMAÇÃO DE MICELAS DE LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS) EM SOLUÇÕES DE ÁGUA E N,N-DIMETILFORMAMIDA (DMF) A 25°C.

Fração Molar de DMF X_{DMF}	Energia Livre de Micelização ΔG_m° (kcal/mol)	Entalpia de Micelização ΔH_m° (kcal/mol)	Entropia de Micelização ΔS_m° (u.e.)
0,00	-2,85	-1,03	+6,13
0,0250	-2,76	-1,24	+5,10
0,0550	-2,57	-1,77	+2,68
0,0720	-2,47	-2,19	+0,94
0,0920	-2,33	-2,57	-0,80
0,112	-2,21	-2,76	-1,85
0,133	-2,06	-3,15	-3,66
0,188	-	-	-

TABELA XLI - ALGUMAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS PARA A FORMAÇÃO DE MICELAS DE LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS) EM SOLUÇÕES DE ÁGUA E N,N-DIMETILFORMAMIDA (DMF) A 40°C.

Fração Molar de DMF X_{DMF}	Energia Livre de Micelização ΔG_m° (kcal/mol)	Entalpia de Micelização ΔH_m° (kcal/mol)	Entropia de Micelização ΔS_m° (u.e.)
0,00	-2,95	-1,03	+6,13
0,0250	-2,84	-1,24	+5,11
0,0550	-2,61	-1,77	+2,68
0,0720	-2,48	-2,19	+0,93
0,0920	-2,32	-2,57	-0,80
0,112	-2,18	-2,76	-1,85
0,133	-2,00	-3,15	-3,67
0,188	-	-	-

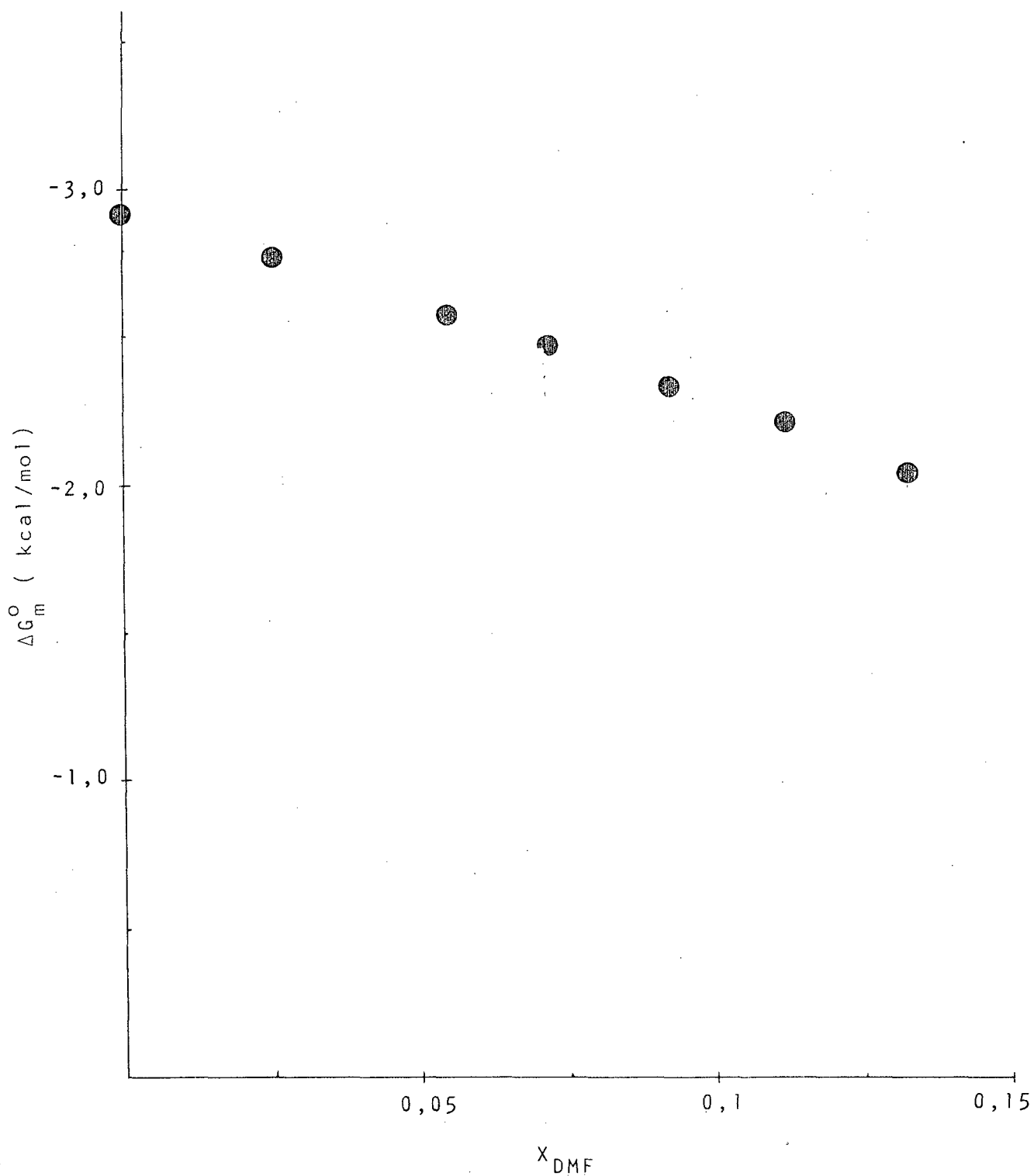


FIGURA 20 - GRÁFICO DE ENERGIA LIVRE DE MICELIZAÇÃO (ΔG_m^0) VERSUS A FRAÇÃO MOLAR DE N,N-DIMETILFORMAMIDA (DMF) A 25°C PARA SOLUÇÕES AQUOSAS DE LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS).

4.2.3 - Sistema Ternário NaLS - H₂O - DMA

Os valores para a tensão superficial de soluções aquosas de sódio lauril sulfato a várias concentrações de DMA a 25°C e a 40°C estão apresentados nas Tabelas XLII-LIII.

Os gráficos que serviram para determinar a CMC estão representados nas Figuras 21-24 e na Tabela LIV encontramos um resumo destes valores. A variação da CMC do NaLS em função da fração molar e porcentagem por volume é mostrado pelas Figuras 25 e 26. A Figura 27 mostra a dependência da CMC do NaLS em função da temperatura.

Os parâmetros termodinâmicos ΔG_m^0 , ΔH_m^0 e ΔS_m^0 , determinados para este sistema ternário, estão apresentados nas Tabelas LV e LVI. A Figura 28 é um gráfico de energia livre de micelização versus a fração molar de DMA a 25°C.

TABELA XLII - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS) EM ÁGUA E N,N-DIMETILACETAMIDA (DMA) A 25°C. - % Vol. DMA = 10% $X_{DMA} = 0,0220$

Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)	Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)
0,00	60,0	10,5	43,5
2,00	51,0	11,0	43,5
4,00	47,5	11,5	43,5
6,00	45,7	12,0	43,5
7,00	45,0	13,0	43,5
8,00	44,5	14,0	43,5
8,50	44,3	16,0	43,5
9,00	44,0	20,0	43,5
9,50	43,8	25,0	43,5
10,0	43,6		

TABELA XLIII - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS) EM ÁGUA E N,N-DIMETILACETAMIDA (DMA) A 40°C. - % Vol. DMA = 10% $X_{DMA} = 0,0220$

Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)	Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)
0,00	58,0	10,5	43,3
2,00	50,0	11,0	43,1
4,00	48,0	11,5	43,0
6,00	45,8	12,0	43,0
7,00	44,9	13,0	43,0
8,00	44,0	14,0	43,0
8,50	43,9	16,0	43,0
9,00	43,7	20,0	43,0
9,50	43,5	25,0	43,0
10,0	43,5		

TABELA XLIV - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS) EM ÁGUA E N,N-DIMETILACETAMIDA (DMA) A 25°C. - % Vol. DMA = 20% $X_{DMA} = 0,0468$

Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)	Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)
0,00	58,5	13,5	43,7
2,00	54,0	14,0	43,5
5,00	51,0	14,5	43,5
8,00	47,3	15,0	43,5
10,0	45,9	16,0	43,5
11,0	45,0	18,0	43,5
12,0	44,4	20,0	43,5
12,5	44,0	25,0	43,5
13,0	43,9	30,0	43,5

TABELA XLV - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS) EM ÁGUA E N,N-DIMETILACETAMIDA (DMA) A 40°C. - % Vol. DMA = 20% $X_{DMA} = 0,0468$

Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)	Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)
0,00	55,0	14,5	42,3
2,00	52,0	15,0	42,1
5,00	49,5	15,5	42,0
8,00	46,5	16,0	42,0
10,0	45,0	16,5	42,0
11,0	44,0	17,0	42,0
12,0	43,5	18,0	42,0
12,5	43,1	20,0	42,0
13,0	42,7	25,0	42,0
13,5	42,6	30,0	42,0
14,0	42,5		

TABELA XLVI - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS) EM ÁGUA E N,N-DIMETILACETAMIDA (DMA) A 25°C. - % Vol. DMA = 30% $X_{DMA} = 0,0776$

Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)	Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)
0,00	55,2	20,0	42,8
5,00	51,5	20,5	42,7
8,00	49,4	21,0	42,5
10,0	47,5	21,5	42,5
13,0	46,4	22,0	42,5
15,0	45,3	22,5	42,5
16,0	45,0	23,0	42,5
17,0	44,6	24,0	42,5
18,0	43,7	25,0	42,5
19,0	43,5	28,0	42,5
19,5	43,1		

TABELA XLVII- TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS) EM ÁGUA E N,N-DIMETILACETAMIDA (DMA) A 40°C. - % Vol. DMA = 30% $X_{DMA} = 0,0776$

Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)	Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)
0,00	54,0	23,0	42,3
5,00	49,5	23,5	42,3
10,0	46,2	24,0	42,2
15,0	43,8	24,5	42,1
16,0	43,7	25,0	42,1
17,0	43,4	26,0	42,0
18,0	43,0	27,0	42,0
19,0	42,7	28,0	42,0
20,0	42,6	30,0	42,0
21,0	42,5	35,0	42,0
22,0	42,4		

TABELA XLVIII - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS) EM ÁGUA E N,N-DIMETILACETAMIDA (DMA) A 25°C. - % Vol. DMA = 40% $X_{DMA} = 0,116$

Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)	Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)
0,00	53,0	36,0	42,1
5,00	49,7	37,0	42,0
10,0	47,0	38,0	42,0
15,0	45,2	39,0	41,9
20,0	44,4	40,0	41,9
25,0	43,2	42,0	42,0
30,0	43,0	45,0	41,9
32,0	42,7	50,0	41,9
34,0	42,5	60,0	41,9
35,0	42,2	70,0	41,9

TABELA XLIX - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS) EM ÁGUA E N,N-DIMETILACETAMIDA (DMA) A 40°C. - % Vol. DMA = 40% $X_{DMA} = 0,116$

Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)	Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)
0,00	50,0	42,0	40,5
5,00	47,6	42,5	40,4
10,0	45,7	43,0	40,4
15,0	44,2	44,0	40,4
20,0	43,5	45,0	40,4
25,0	42,5	47,0	40,4
30,0	41,4	50,0	40,5
35,0	40,9	55,0	40,3
40,0	40,7	60,0	40,4
41,0	40,6	75,0	40,4

TABELA L - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS) EM ÁGUA E N,N-DIMETILACETAMIDA (DMA) A 25°C. - % Vol. DMA = 50% $X_{DMA} = 0,163$

Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)	Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)
0,00	51,6	75,0	40,7
10,0	48,8	80,0	40,5
20,0	46,4	85,0	40,4
30,0	44,6	90,0	40,5
40,0	43,2	95,0	40,4
50,0	42,1	100	40,2
60,0	41,6	110	40,1
65,0	41,3	120	40,1
70,0	41,0	130	40,1

TABELA LI - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS) EM ÁGUA E N,N-DIMETILACETAMIDA (DMA) A 40°C. % Vol. DMA = 50% $X_{DMA} = 0,163$

Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)	Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)
0,00	50,2	80,0	40,5
10,0	47,8	85,0	40,4
20,0	46,2	90,0	40,2
30,0	44,8	95,0	40,1
40,0	43,2	100	40,1
50,0	41,9	105	40,1
60,0	41,5	110	40,1
65,0	41,0	115	40,1
70,0	40,6	120	40,1
75,0	40,6	130	40,1

TABELA LII - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS) EM ÁGUA E N,N-DIMETILACETAMIDA (DMA) A 25°C. - % Vol. DMA = 60% $X_{DMA} = 0,226$

Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)	Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)
0,00	48,0	75,0	43,0
15,0	47,0	85,0	42,4
25,0	46,1	100	42,0
35,0	45,5	110	40,7
50,0	44,8	125	40,0
60,0	44,0	140	39,0

TABELA LIII - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS) EM ÁGUA E N,N-DIMETILACETAMIDA (DMA) A 40°C. - % Vol. DMA = 60% $X_{DMA} = 0,226$

Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)	Concentração de NaLS (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)
0,00	46,0	90,0	40,6
15,0	45,0	105	40,1
30,0	44,2	120	39,5
45,0	43,3	135	38,8
60,0	42,4	150	38,5
75,0	41,5		

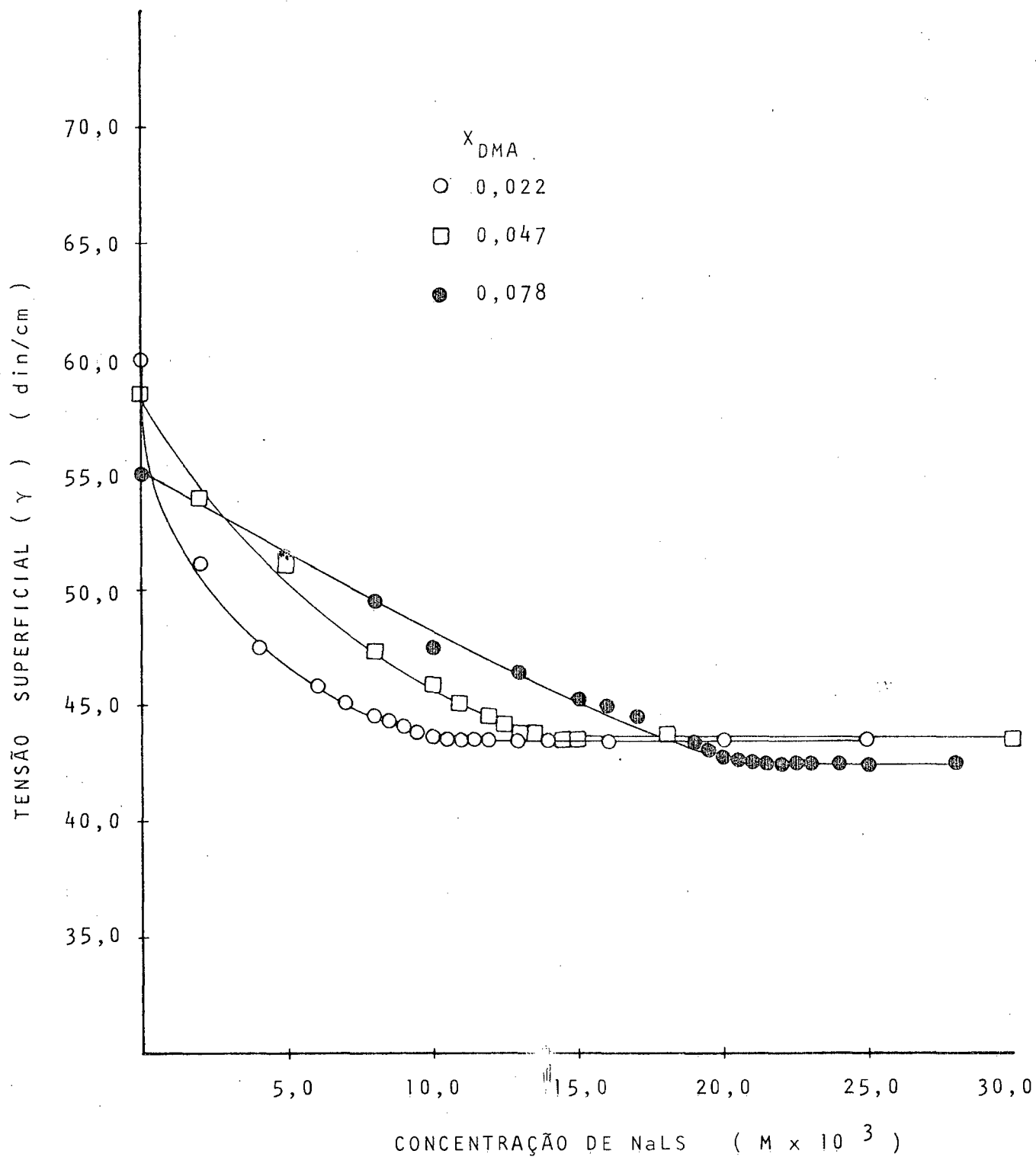


FIGURA 21 - GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS A CONCENTRAÇÃO MOLAR DE LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS) EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE N,N-DIMETILACETAMIDA (DMA) A 25°C.

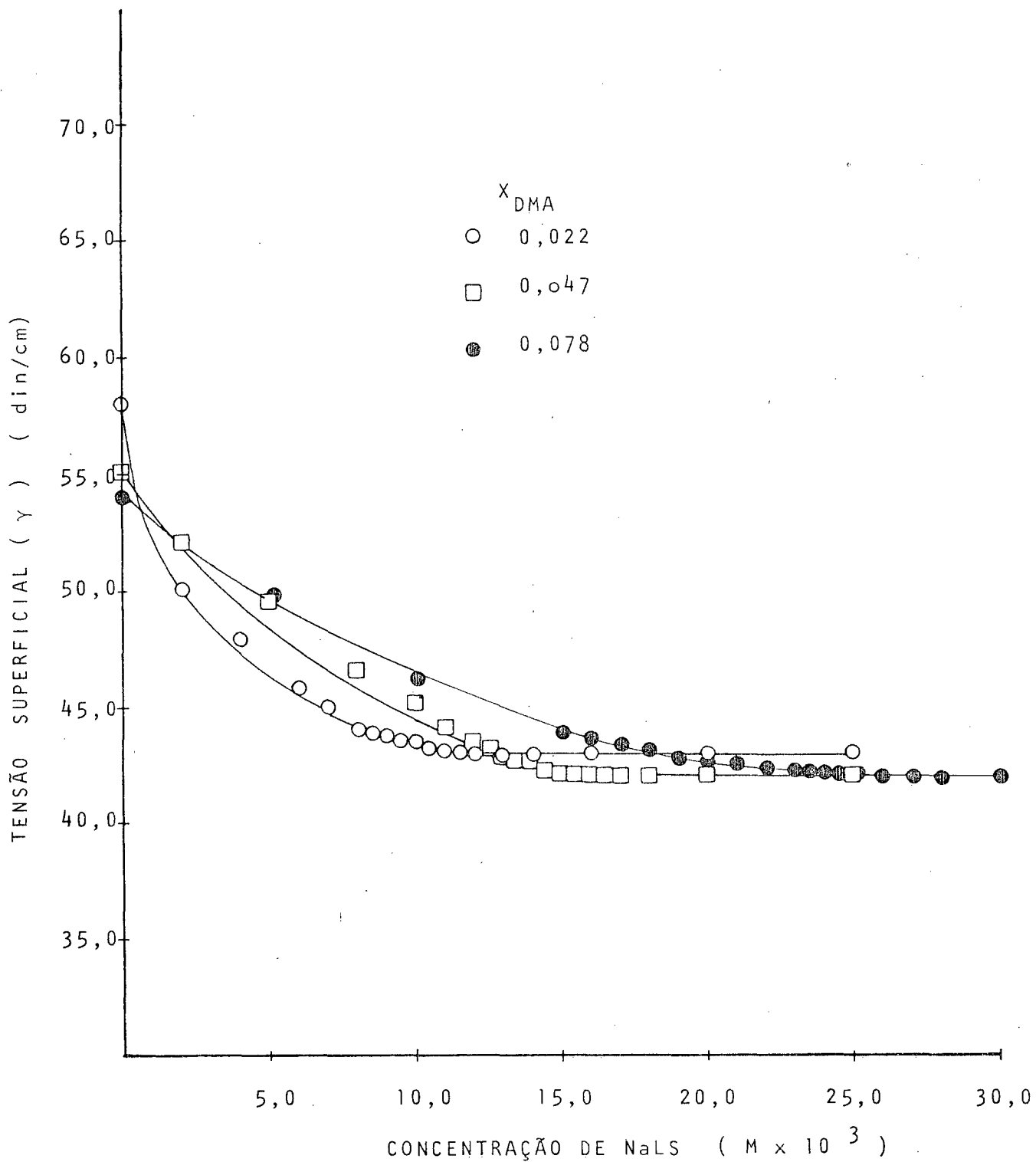


FIGURA 22 - GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS A CONCENTRAÇÃO MOLAR DE LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS) EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE N,N-DIMETILACETAMIDA (DMA) A 40°C.

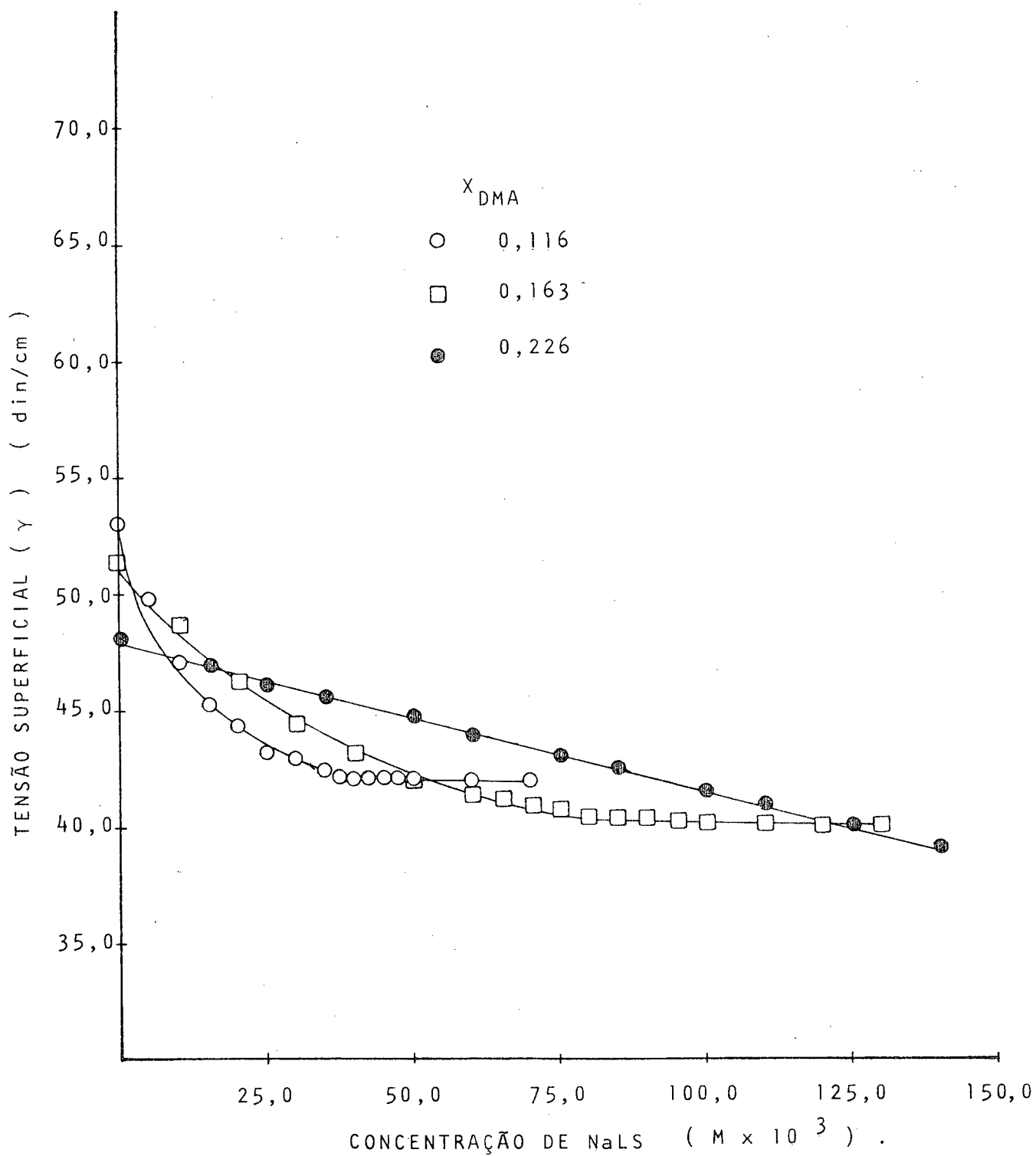


FIGURA 23 - GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS A CONCENTRAÇÃO MOLAR DE LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS) EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE N,N-DIMETILACETAMIDA (DMA) A 25°C.

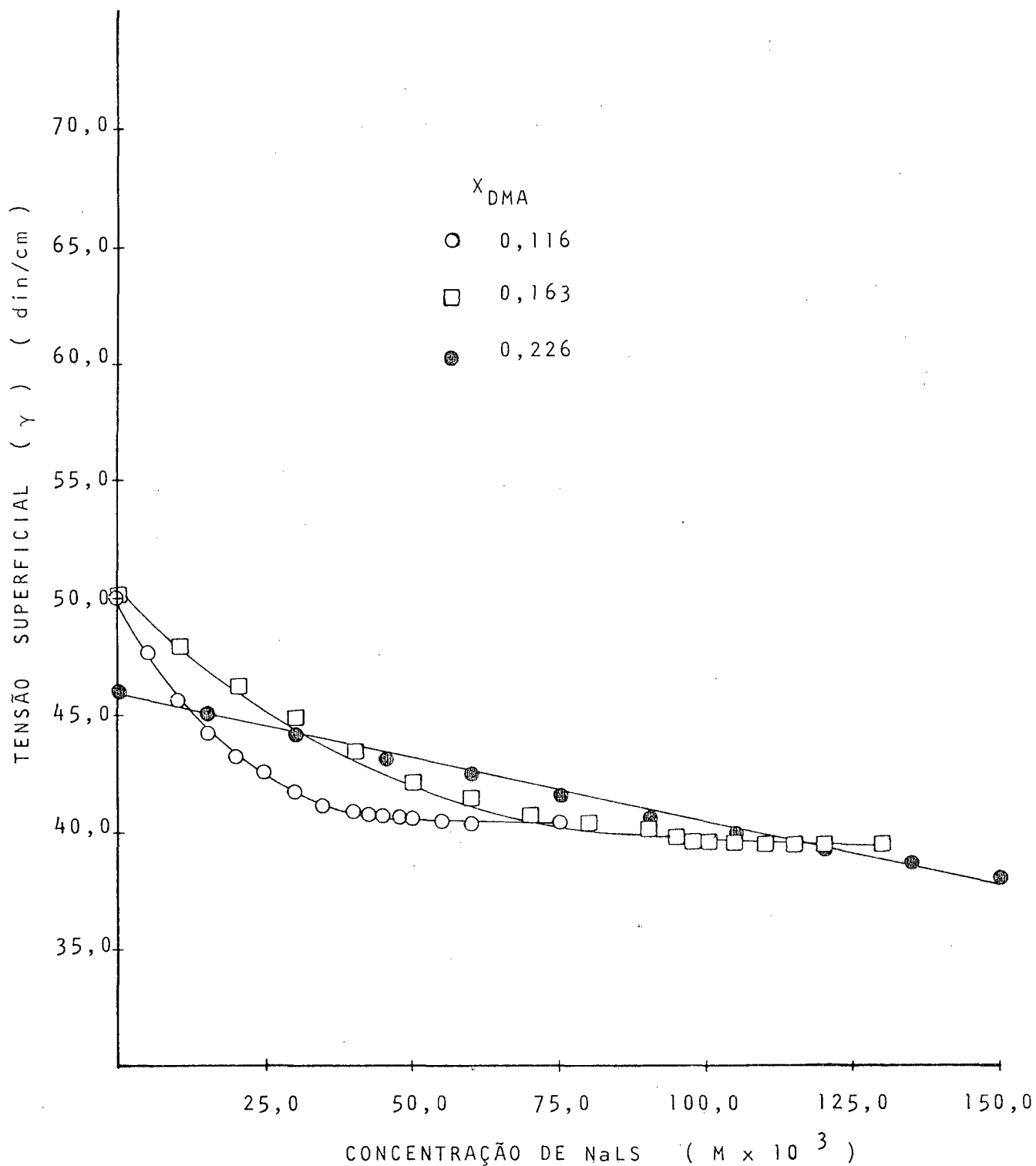


FIGURA 24 - GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS A CONCENTRAÇÃO MOLAR DE LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS) EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE N,N-DIMETILACETAMIDA (DMA) A 40°C.

TABELA LIV - CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA DE LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS) EM SOLUÇÃO DE ÁGUA E M,N-DIMETIL ACETAMIDA (DMA).

Porcentagem de DMA por volume (% Vol.)	Fração Molar de DMA (X_{DMA})	Concentração Micelar Crítica 25°C ($M \times 10^3$)	Concentração Micelar Crítica 40°C ($M \times 10^3$)
0,00	0,0000	8,1	8,8
10,0	0,0220	10,2	11,2
20,0	0,0468	14,0	15,7
30,0	0,0776	21,0	24,5
40,0	0,116	36,0	42,5
50,0	0,163	81,5	98,0
60,0	0,226	-	-

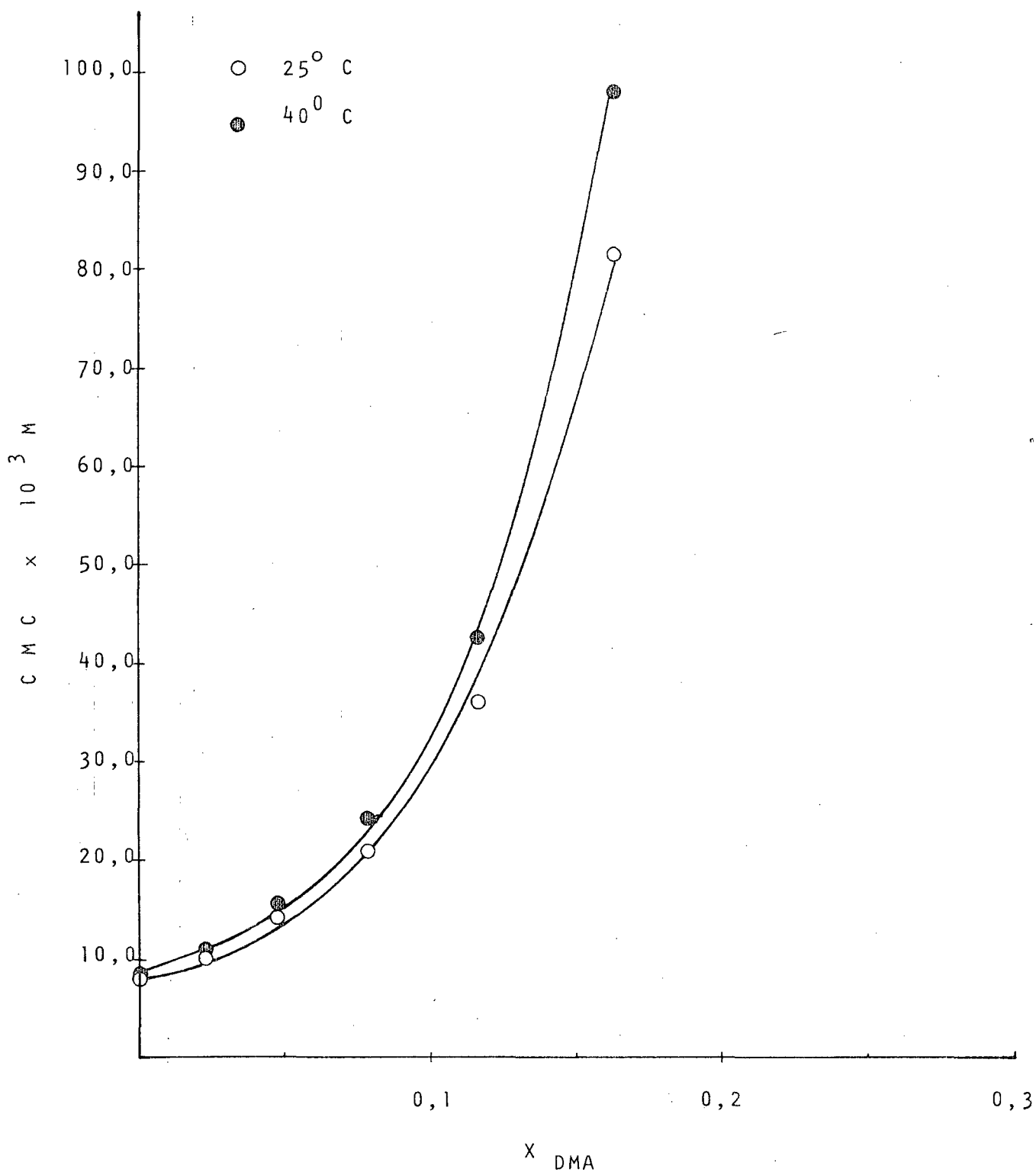


FIGURA 25 - DEPENDÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA (CMC) DO LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS) EM SOLUÇÕES AQUOSAS COMO FUNÇÃO DA FRAÇÃO MOLAR DE N,N-DIMETILACETAMIDA (DMA) A 25°C E 40°C.

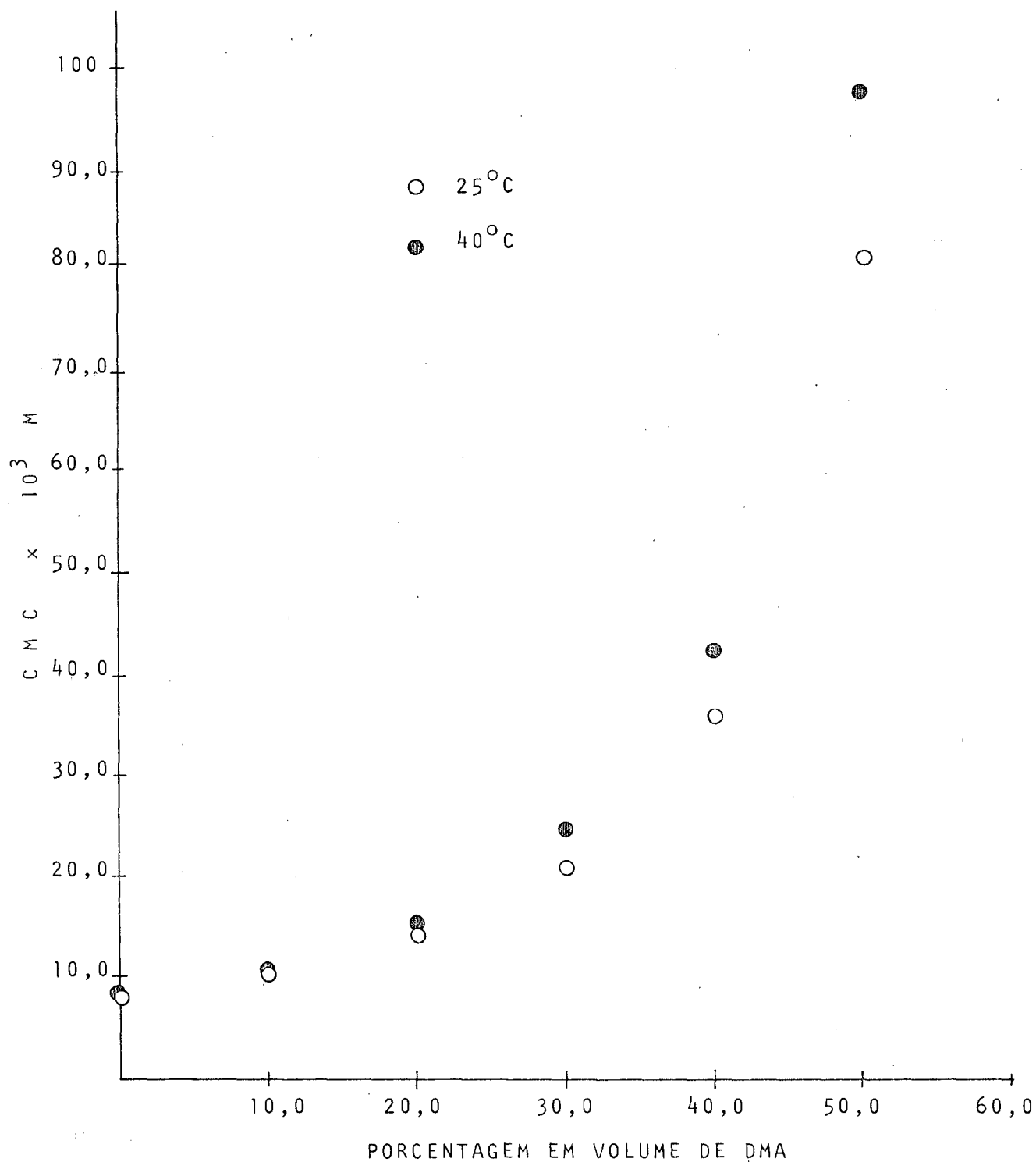


FIGURA 26 - DEPENDÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA (CMC) DO LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS) EM SOLUÇÕES AQUOSAS COMO FUNÇÃO DA PORCENTAGEM EM VOLUME DE N,N-DIMETILACETAMIDA (DMA) A 25°C e 40°C.

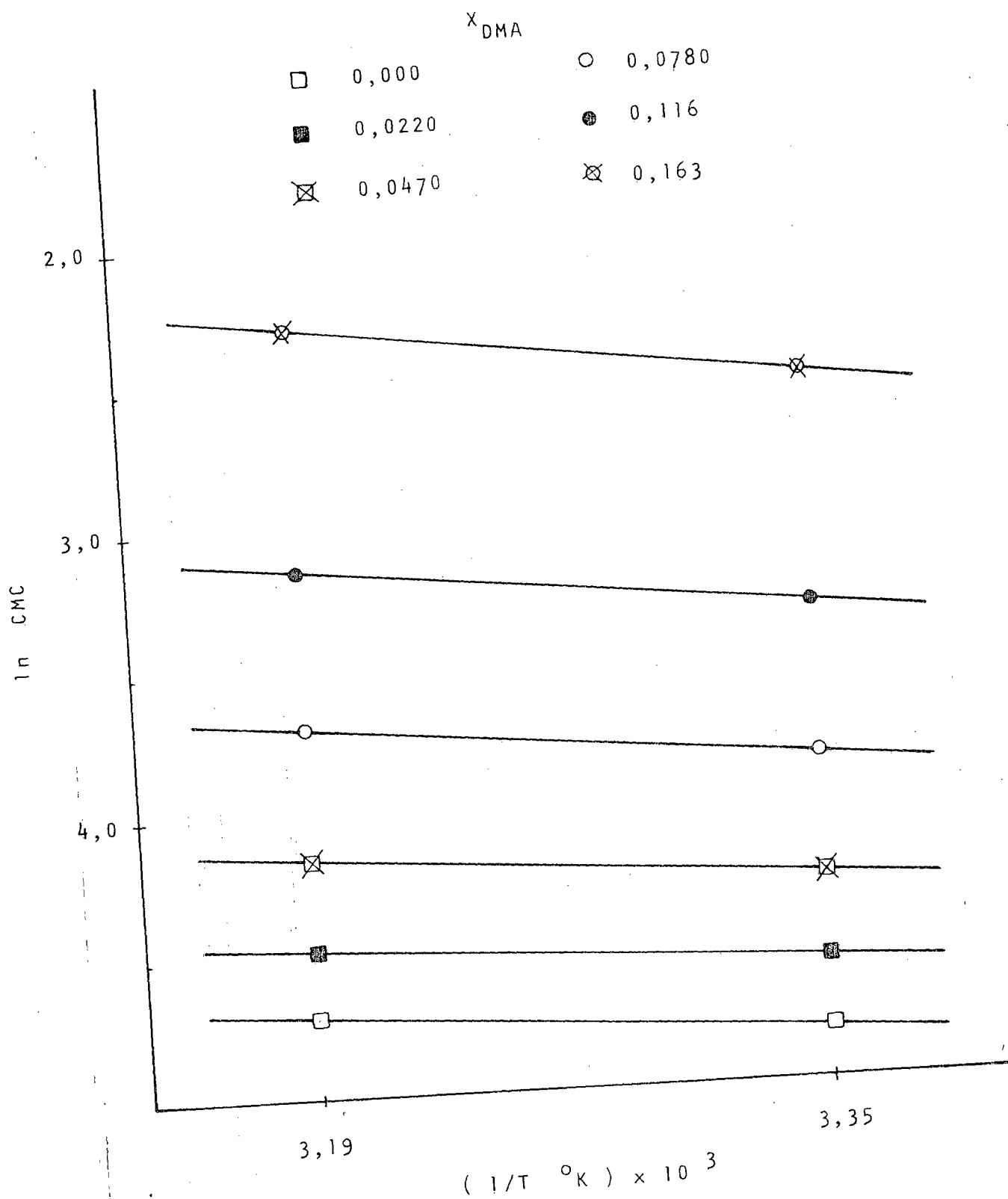


FIGURA 27 - DEPENDÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA (CMC) DO LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS) EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE N,N-DIMETILACETAMIDA (DMA) COMO FUNÇÃO DA TEMPERATURA.

TABELA LV - ALGUMAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS PARA A FORMAÇÃO DE MICELAS DE LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS) EM SOLUÇÕES DE ÁGUA E N,N-DIMETILACETAMIDA (DMA) A 25°C.

Fração Molar de DMA X_{DMA}	Energia Livre de Micelização ΔG_m° (kcal/mol)	Entalpia de Micelização ΔH_m° (kcal/mol)	Entropia de Micelização ΔS_m° (u.e.)
0,0000	-2,85	-1,03	+6,13
0,0220	-2,72	-1,16	+5,23
0,0468	-2,53	-1,42	+3,73
0,0776	-2,29	-1,91	+1,28
0,116	-1,97	-2,05	-0,28
0,163	-1,49	-2,28	-2,67
0,226	-	-	-

TABELA LVI - ALGUMAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS PARA A FORMAÇÃO DE MICELAS DE LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS) EM SOLUÇÕES DE ÁGUA E N,N-DIMETILACETAMIDA (DMA) A 40°C.

Fração Molar de DMA X_{DMA}	Energia Livre de Micelização ΔG_m° (kcal/mol)	Entalpia de Micelização ΔH_m° (kcal/mol)	Entropia de Micelização ΔS_m° (u.e.)
0,0000	-2,95	-1,03	+6,13
0,0220	-2,80	-1,16	+5,23
0,0468	-2,59	-1,42	+3,73
0,0776	-2,31	-1,91	+1,28
0,116	-1,97	-2,05	-0,28
0,163	-1,45	-2,28	-2,67
0,226	-	-	-

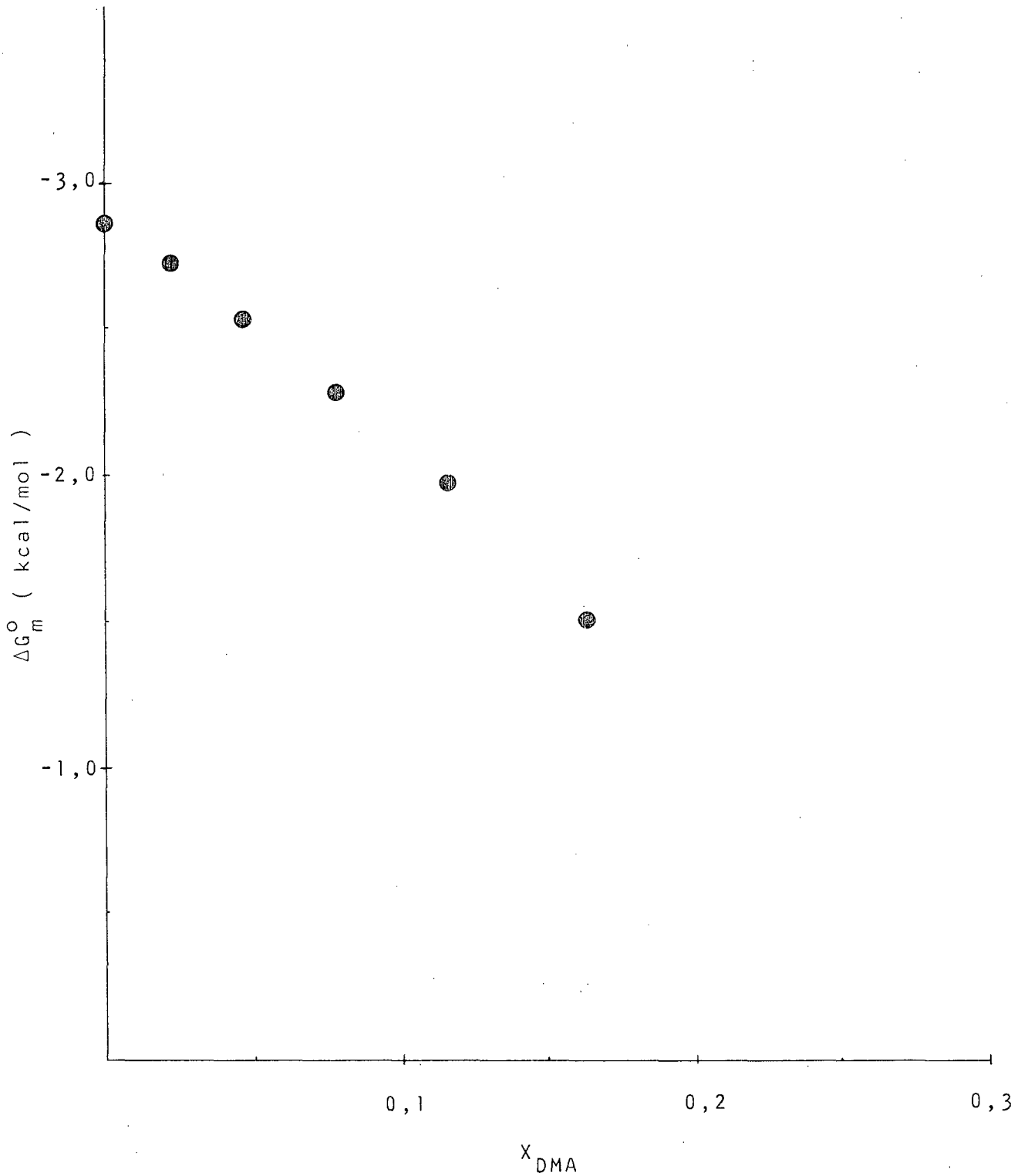


FIGURA 28 - GRÁFICO DE ENERGIA LIVRE DE MICELIZAÇÃO (ΔG_m^0) VERSUS A FRAÇÃO MOLAR DE N,N-DIMETILACETAMIDA (DMA) A 25°C PARA SOLUÇÕES AQUOSAS DE LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS).

4.3 - Concentração Micelar Crítica do Lauril Sulfato de Sódio em Soluções Aquosas de DMSO, DMF e DMA.

Pela análise da Tabela XXIV, do sistema NaLS - H₂O - DMSO, verificamos que a CMC varia de $8,60 \times 10^{-3}$ M a $30,0 \times 10^{-3}$ M, a 25°C, e de $9,50 \times 10^{-3}$ M a 38×10^{-3} M. No intervalo de concentração de X_{DMSO} de 0,0276 a 0,275. Acima de $X_{\text{DMSO}} = 0,275$ não há mais formação de micelas.

Para o sistema NaLS-H₂O-DMF, segundo a Tabela XLI, a CMC variou de $9,50 \times 10^{-3}$ M a $31,0 \times 10^{-3}$ M a 25°C, e de $10,5 \times 10^{-3}$ M a $40,0 \times 10^{-3}$ M a 40°C, para uma fração molar de DMF de 0,133.

Da mesma forma a CMC do sistema NaLS-H₂O-DMA, mostrada pela Tabela LVI, apresenta uma variação, a 25°C, de $10,2 \times 10^{-3}$ M a $81,5 \times 10^{-3}$ M e de 11,2 a $98,0 \times 10^{-3}$ M a 40°C com a fração molar de 0,163.

A dependência da CMC com a concentração do cossolvente, mostrada pelas Figuras 10, 11, 19, 20, 27 e 28, mostra que o efeito inibitório torna-se mais acentuado a frações molares mais altas. O efeito inibitório torna-se total quando a fração molar de DMSO $> 0,275$; DMF $> 0,133$ e DMA $> 0,163$.

A Figura 29 compara a concentração micelar crítica do NaLS a 25°C para soluções aquosas dos três cossolventes. Nota-se que para o sistema ternário NaLS-H₂O-DMA, a CMC exhibe um acréscimo quase exponencial em função da fração molar do DMA, e que para o sistema NaLS-H₂O-DMSO os valores da CMC tem um aumento menos pronunciado.

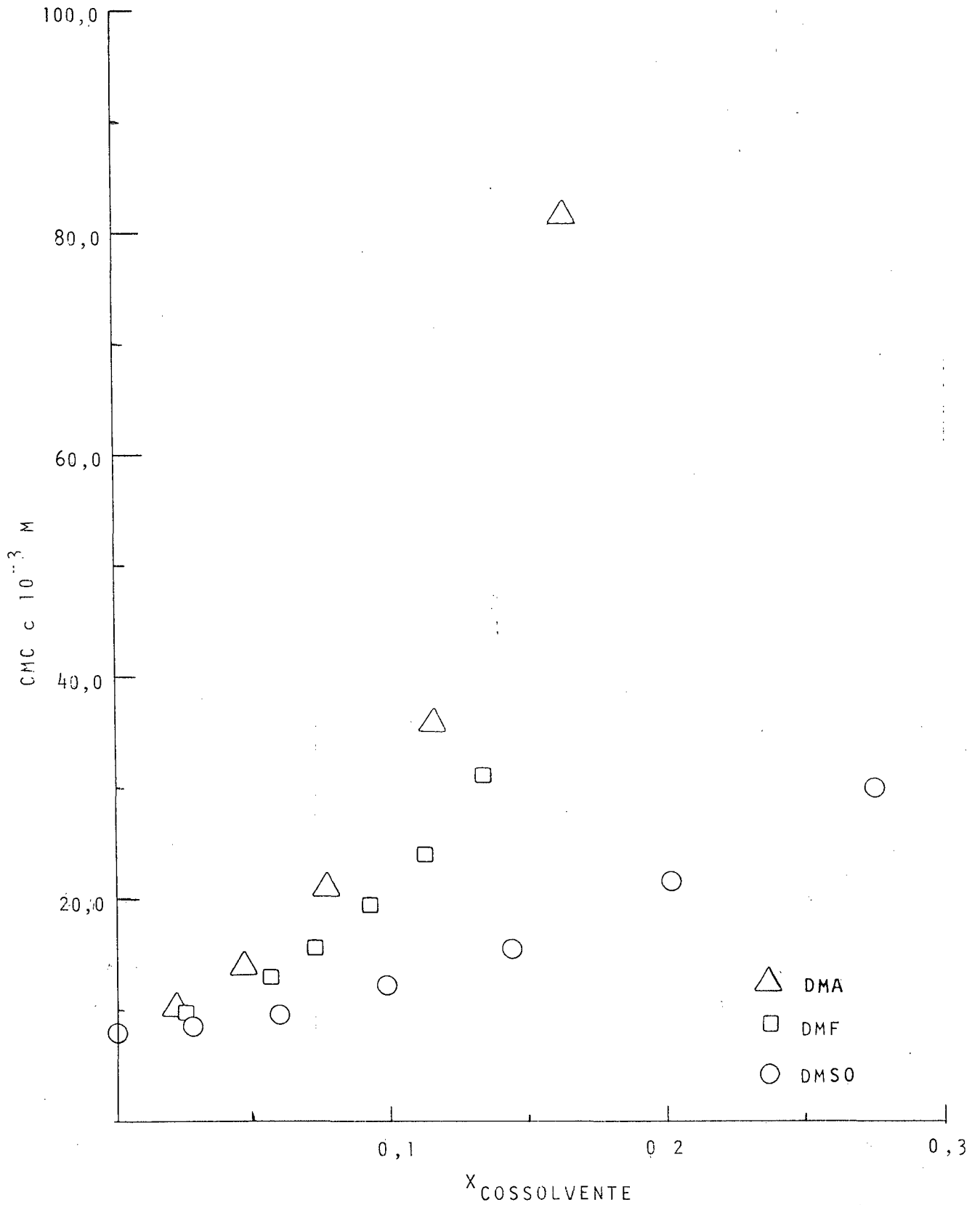


FIGURA 29 - DEPENDÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA (CMC) DO LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS) COMO FUNÇÃO DA FRAÇÃO MOLAR DE COSSOLVENTE ($X_{\text{COSS.}}$) A 25°C.

4.4 - Energia Livre de Micelização (ΔG_m^0)

Como pode ser visto, a partir de uma análise dos dados nas Tabelas XXIII, XXIV, XL, XLI, LV e LVI, e as Figuras 11, 20 e 28, a energia livre de micelização, ΔG_m^0 , mostra um aumento linear em função da concentração dos três cossolventes, tanto a 25°C como a 40°C. Isto sugere que a adição de cossolventes tem um efeito inibitório sobre a formação de micelas de NaLS em água. Este efeito é total quando $X_{\text{DMSO}} > 0,275$; $X_{\text{DMF}} > 0,133$ e $X_{\text{DMA}} > 0,163$ e pode ser explicado através da formação de hidratos estequiométricos Cossolvente $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. A formação de pontes de hidrogênio no sistema ternário leva a uma diminuição das interações hidrofóbicas entre a água e o surfactante.

A Figura 30 apresenta uma comparação gráfica do comportamento de ΔG_m^0 nos três sistemas ternários. Como pode ser visto, o efeito inibitório é mais pronunciado para a DMA e tem a seguinte ordem: DMA > DMF > DMSO. Isto está de acordo com observações anteriores que indicam que a DMA tem um efeito maior sobre a reestruturação da água.

A Figura 31 mostra uma análise semelhante para o comportamento do surfactante CTAB em soluções aquosas na presença dos mesmos cossolventes. Como pode ser observado, o efeito inibitório tem a mesma ordem, ou seja, DMA > DMF > DMSO. O mesmo (Figura 32) foi observado para a micelização do cloreto de cetilpiridínio (39,94,95).

Uma comparação da energia livre de micelização dos três surfactantes diferentes, ou seja, CPCl, CTAB e NaLS, em

soluções aquosas de DMSO a 25°C pode ser feita através da Fi
gura 33. Os dois surfactantes catiônicos tem energia livre
 comparável e o acréscimo em função da fração molar de DMSO é
 praticamente o mesmo. Por outro lado, o NaLS tem valores de
 ΔG_m^0 , consideravelmente maiores e a variação em função do X_{DMSO}
 é muito menos pronunciada. As variações ilustradas pela Fig
ura 33 eram esperadas. Os surfactantes CPCl e CTAB contém uma
 cauda com 16 átomos de carbono e uma cabeça polar muito seme
 lhante. O NaLS tem uma cadeia hidrofóbica mais curta conten
 do apenas 12 átomos de carbono.

A variação da energia livre de micelização, ΔG_m^0 , pa
 ra CPCl, CTAB e NaLS em soluções aquosas de DMF e DMA a 25°C
 é ilustrada nas Figuras 34 e 35, respectivamente. O comporta
 mento observado para os três surfactantes é o mesmo já discu
 tido para soluções aquosas de DMSO.

A Figura 36 ilustra alguns dos valores experimentais
 de ΔG_m^0 a 40°C para a formação de micelas de NaLS em soluções
 aquosas de DMSO, DMF e DMA, e o surfactante catiônico CTAB em
 soluções aquosas contendo vários cossolventes (46,96-100). Uma
 análise da Figura 36 indica que o efeito inibitório dos três cos
 solventes apróticos dipolares é mais pronunciado que no caso
 dos outros cossolventes.

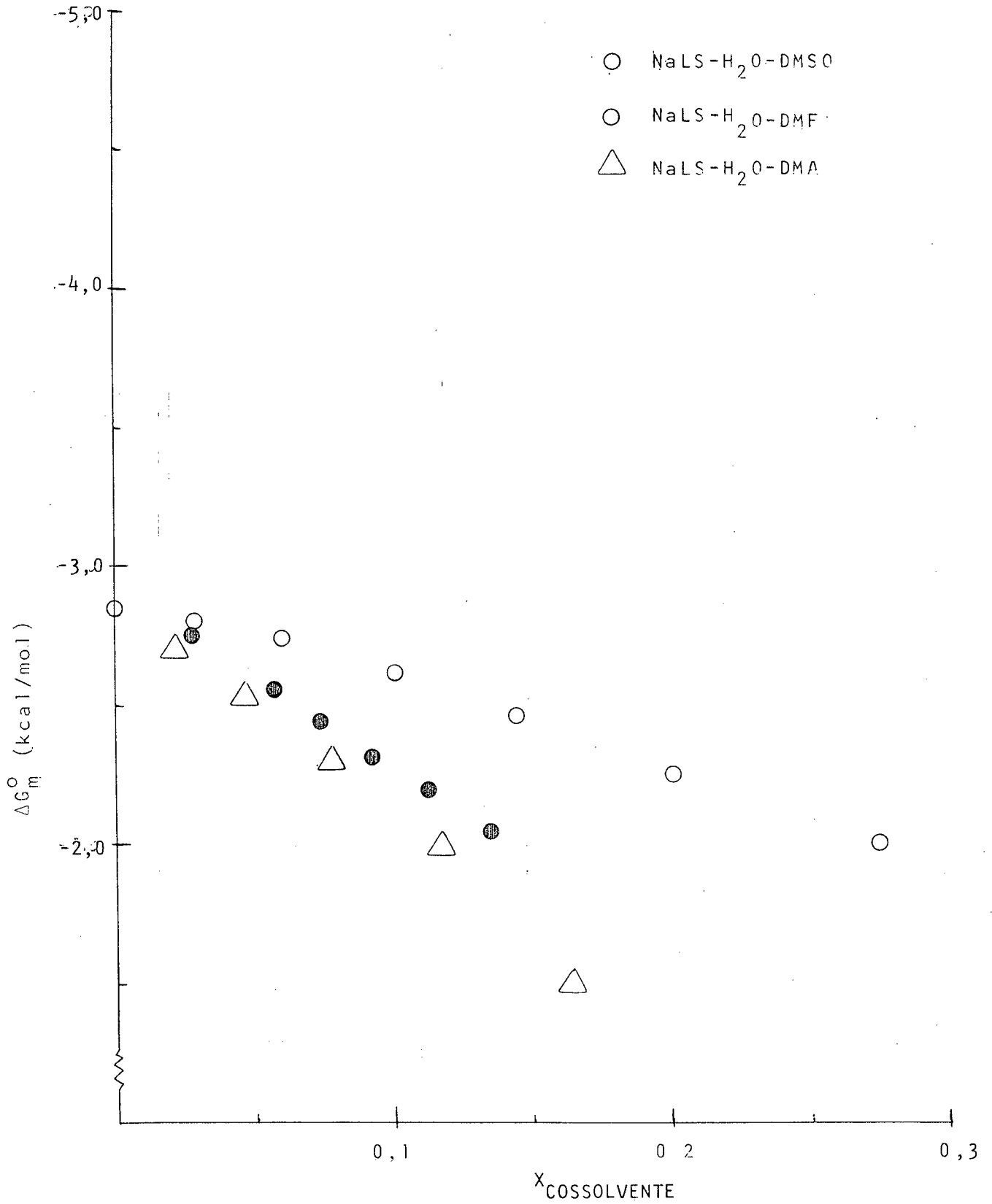


FIGURA 30 - GRÁFICO DE ENERGIA LIVRE DE MICELIZAÇÃO (ΔG_m^0) VERSUS FRAÇÃO MOLAR DE COSSOLVENTE A 25°C, PARA SOLUÇÕES AQUOSAS DE LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS).

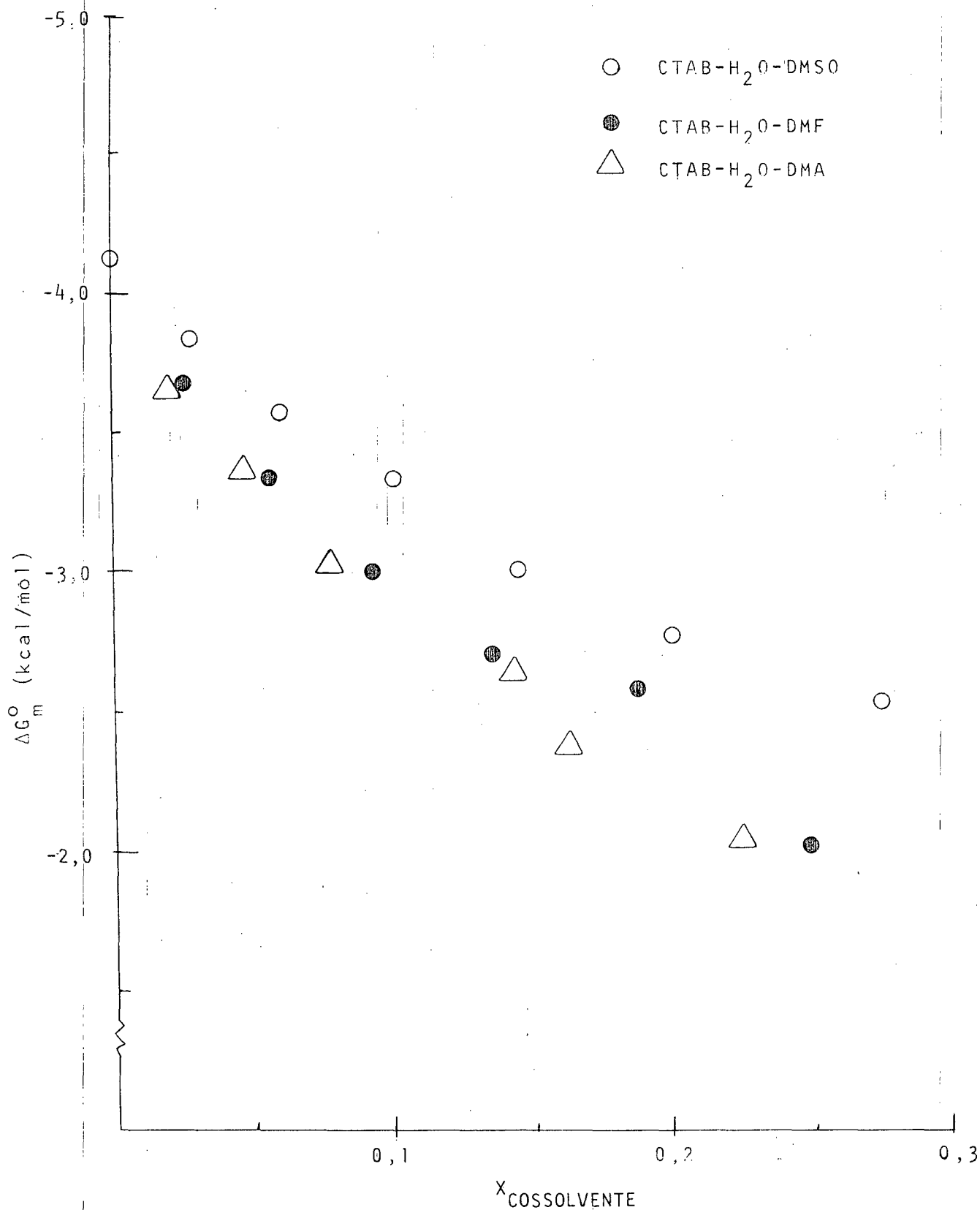


FIGURA 31 - GRÁFICO DE ENERGIA LIVRE DE MICELIZAÇÃO (ΔG_m^0) VERSUS A FRAÇÃO MOLAR DE COSSOLVENTE ($x_{\text{COSS.}}$) A 25°C, PARA SOLUÇÕES AQUOSAS DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) (7,90,93).

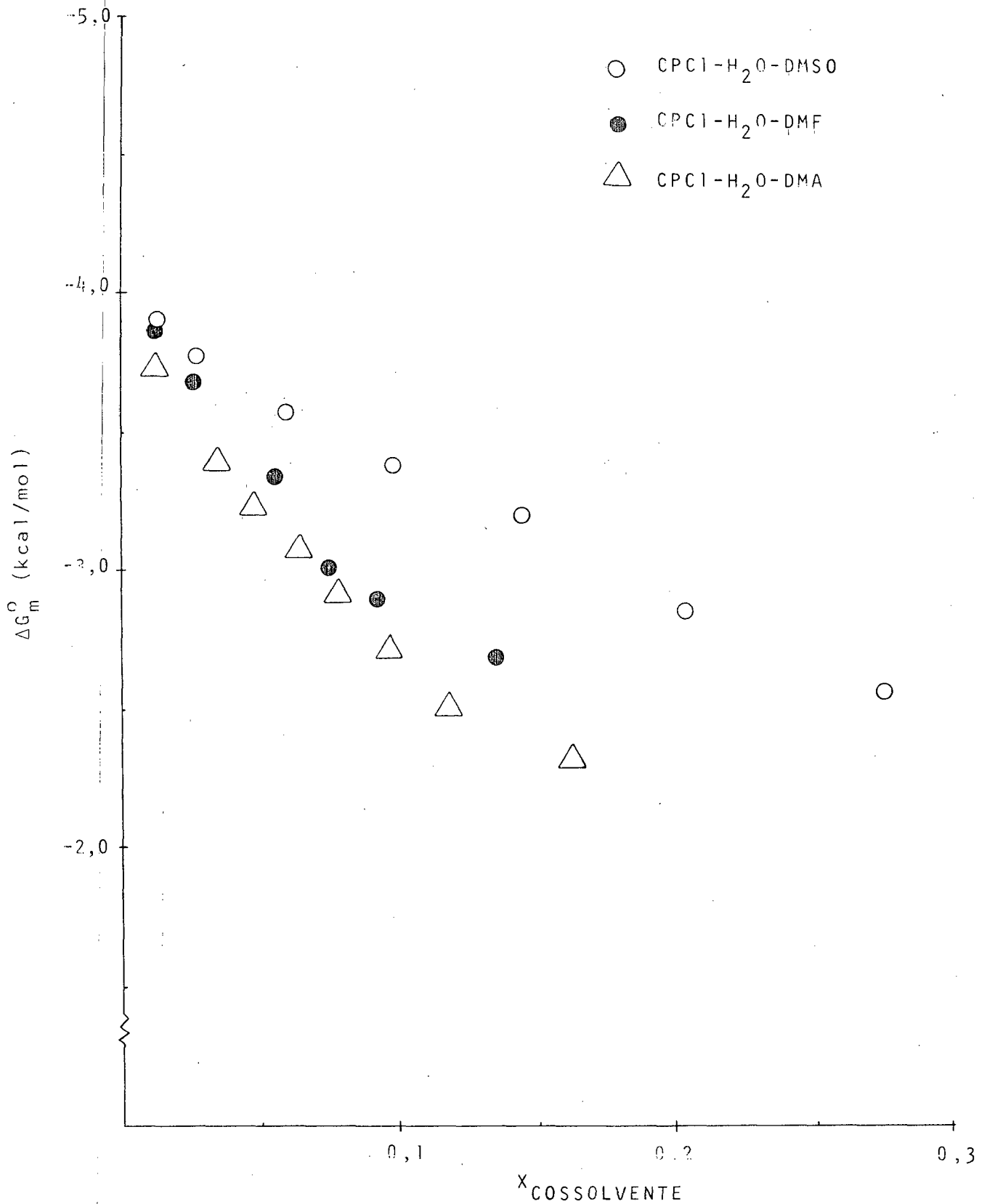


FIGURA 32 - GRÁFICO DE ENERGIA LIVRE DE MICELIZAÇÃO (ΔG_m^0) VERSUS A FRAÇÃO MOLAR DE COSSOLVENTE ($X_{\text{COSS.}}$) A 25°C, PARA SOLUÇÕES AQUOSAS DE CLORETO DE CETILPIRIDÍNIO (CPCl) (39,94,95).

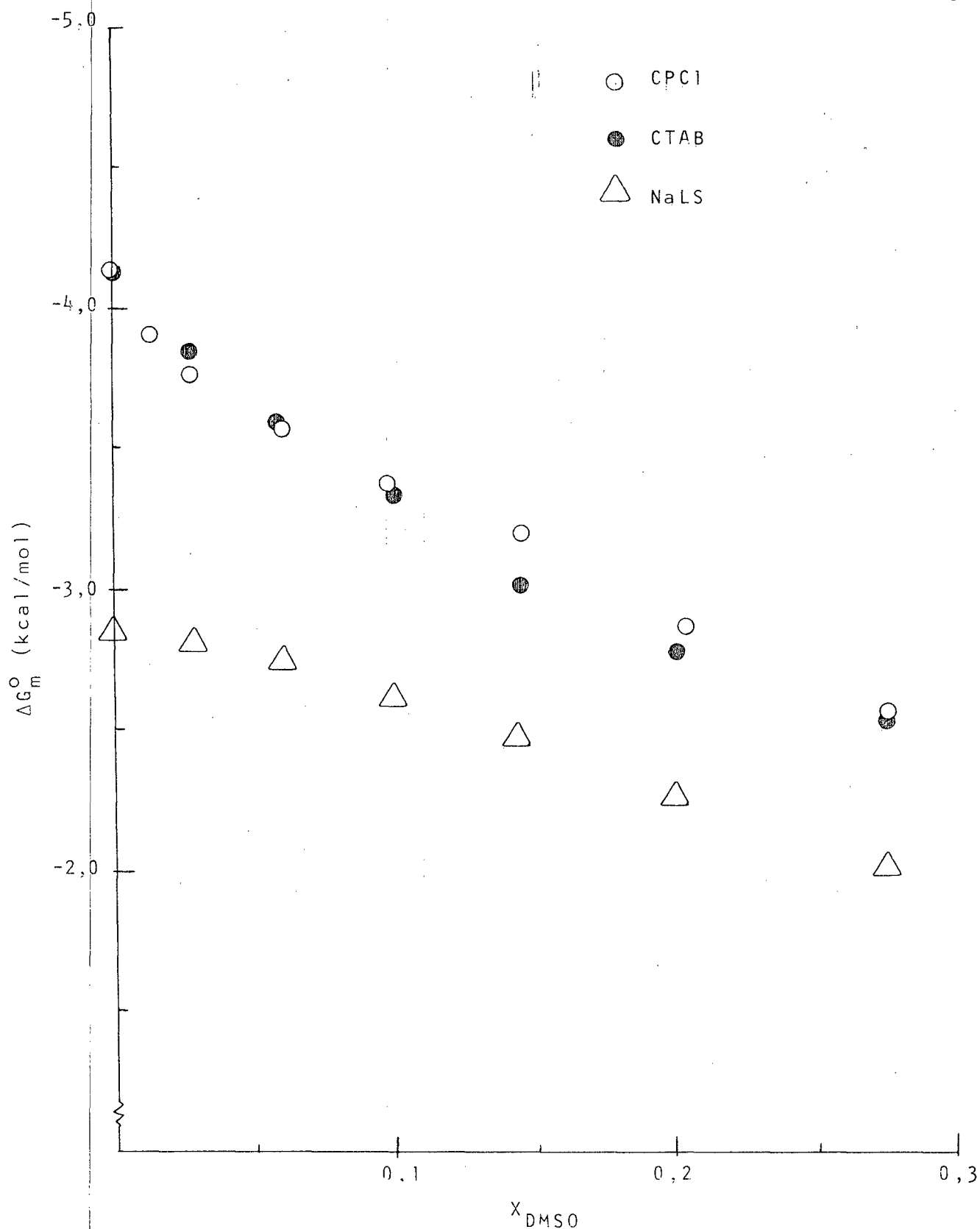


FIGURA 33 - GRÁFICO DE ENERGIA LIVRE DE MICELIZAÇÃO (ΔG_m^0) COMO FUNÇÃO DA FRAÇÃO MOLAR DE DIMETILSULFÓXIDO, (x_{DMSO}) A 25°C, PARA SOLUÇÕES AQUOSAS DE CLORETO DE CETILPIRIDÍNIO (CPCl), BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) E LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS).

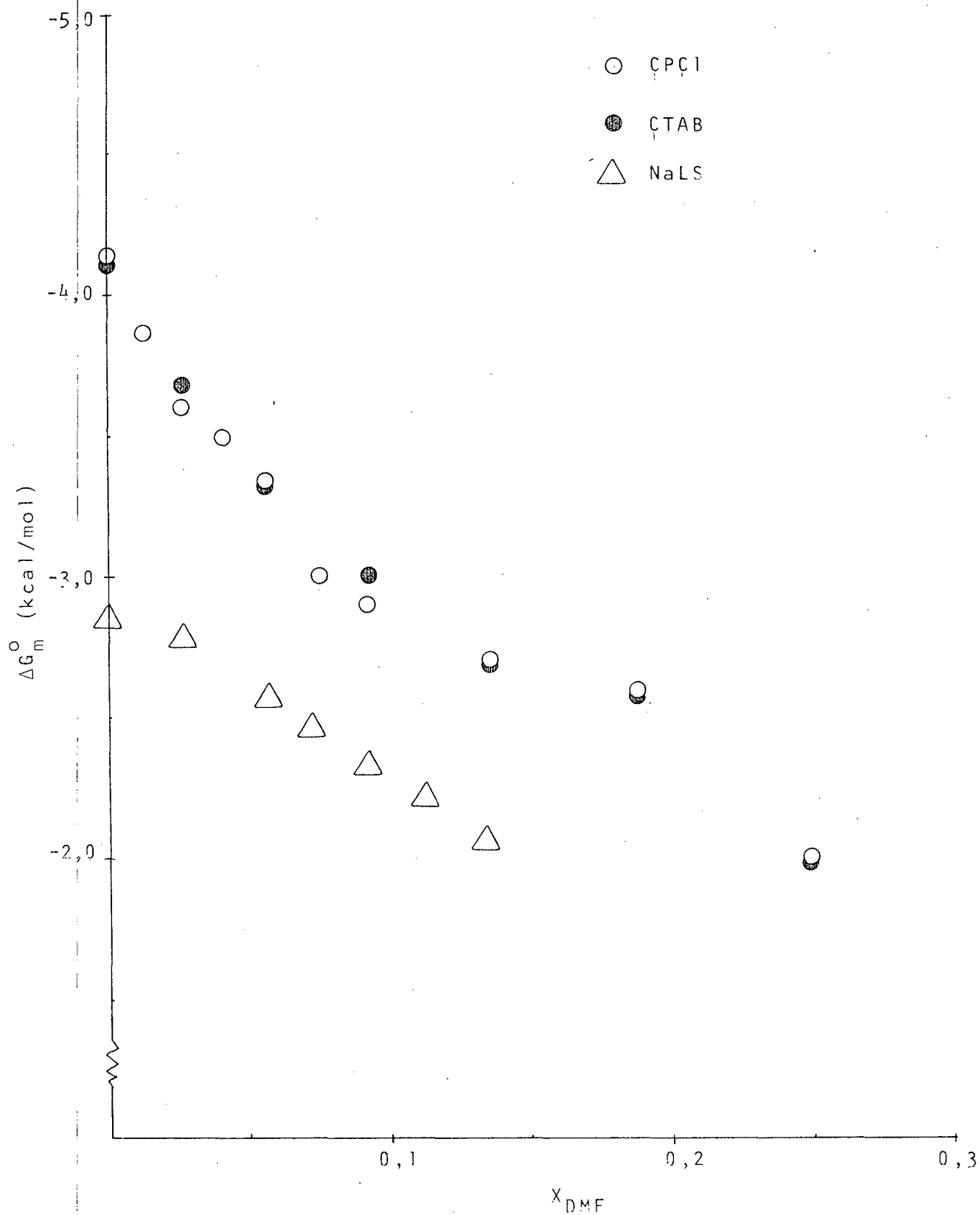


FIGURA 34 - GRÁFICO DE ENERGIA LIVRE DE MICELIZAÇÃO (ΔG_m^0) COMO FUNÇÃO DA FRAÇÃO MOLAR DE N,N-DIMETILFORMAMIDA (X_{DMF}) A 25°C, PARA SOLUÇÕES DE CLORETO DE CETILPIRIDINIO (CPCl), BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) E LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS).

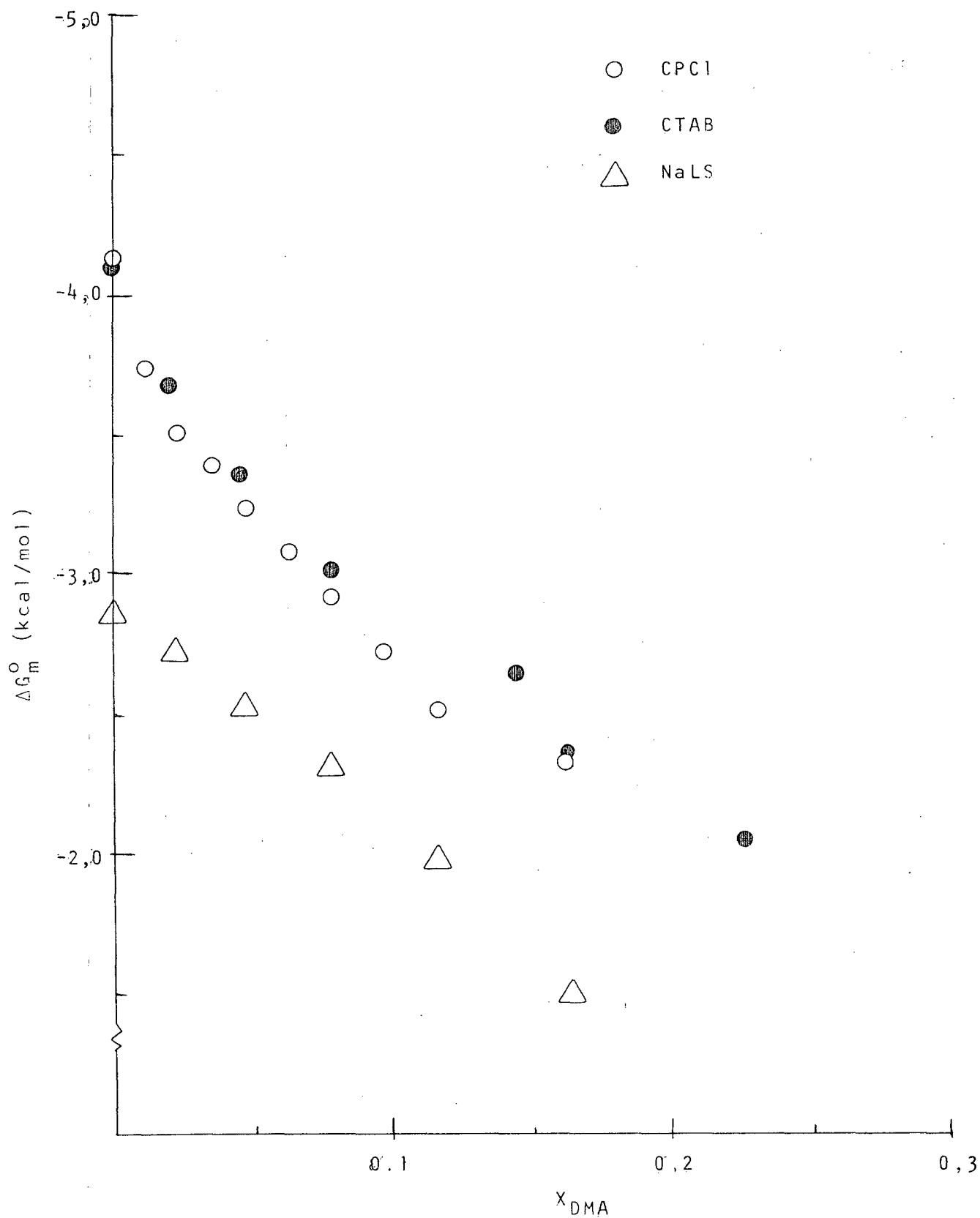


FIGURA 35 - GRÁFICO DE ENERGIA LIVRE DE MICELIZAÇÃO (ΔG_m^0) COMO FUNÇÃO DA FRAÇÃO MOLAR DE N,N-DIMETILACETAMIDA (X_{DMF}) A 25°C, PARA SOLUÇÕES AQUOSAS DE CLORETO DE CETILPIRIDÍNIO (CPCI), BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) E LAURIL SULFATO DE SÓDIO (NaLS).

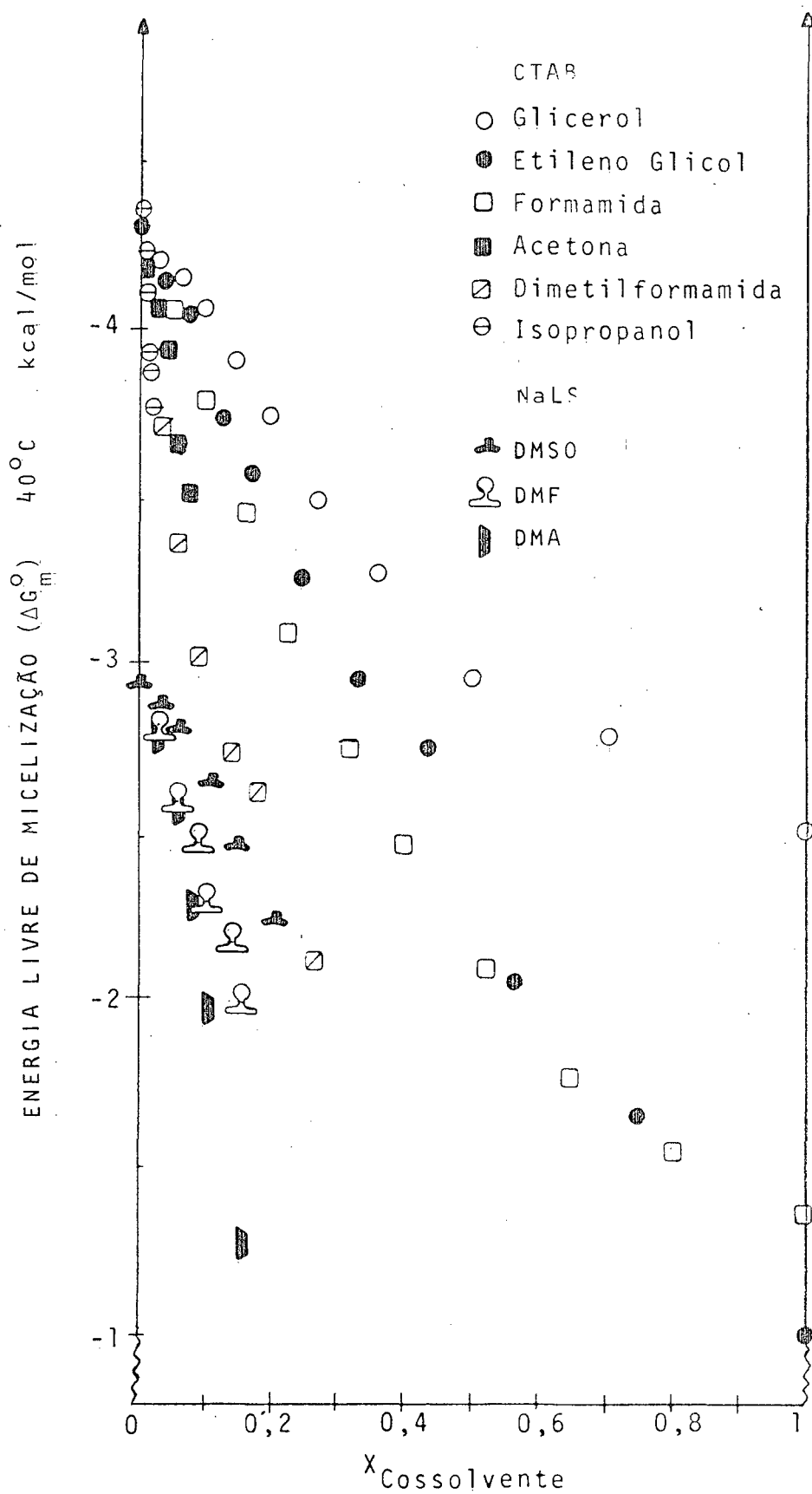


FIGURA 36 - DEPENDÊNCIA DA ENERGIA LIVRE DE MICELIZAÇÃO DO NaLS E CTAB EM SOLUÇÕES AQUOSAS COMO FUNÇÃO DA FRAÇÃO MOLAR DE DIVERSOS COSSOLVENTES A 40°C.

4.5 - Entalpia (ΔH_m^0) e Entropia (ΔS_m^0) de Micelização

A consideração das Tabelas XXIII, XXIV, XL, XLI, LV e LVI e das Figuras 37, 38 e 39 indicam que a frações molares baixas de cossolvente, ΔH_m^0 é da ordem de -1,5 kcal/mol e praticamente constante. A medida que a fração molar de cossolvente aproxima-se de 0,33, ΔH_m^0 vira mais negativo e o processo torna-se mais exotérmico.

Por outro lado, ΔS_m^0 muda de valores de aproximadamente +6,00 u.e. em água, \approx -4,00 u.e. em soluções de NaLS-H₂O-cossolvente. Estas observações concordam com conclusões anteriores indicando que DMSO, DMF e DMA formam hidratos estequiométricos com a água, o maior grau de estruturação do meio do sistema ternário é responsável pela diminuição do efeito hidrofóbico.

É importante salientar que ΔG_m^0 , ΔH_m^0 e ΔS_m^0 estão diretamente relacionados com o processo de micelização somente em soluções contendo surfactante e água pura.

Para soluções de sistemas ternários, os parâmetros termodinâmicos incluem também as interações intermoleculares entre a água e o cossolvente e entre o cossolvente e o surfactante.

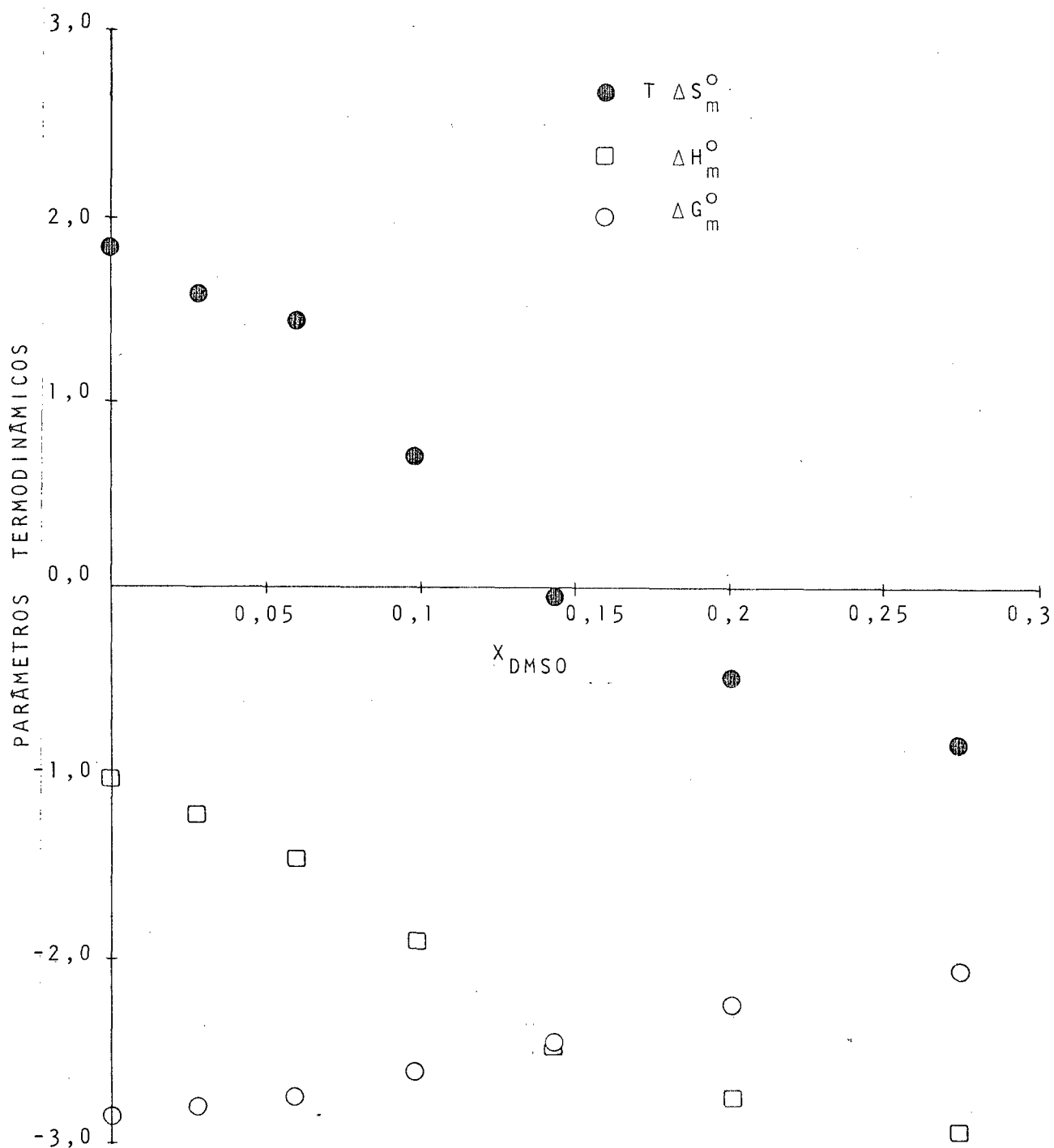


FIGURA 37 - GRÁFICO DOS PARÂMETROS TERMODINÂMICOS PARA O SISTEMA NaLS - H₂O - DMSO.

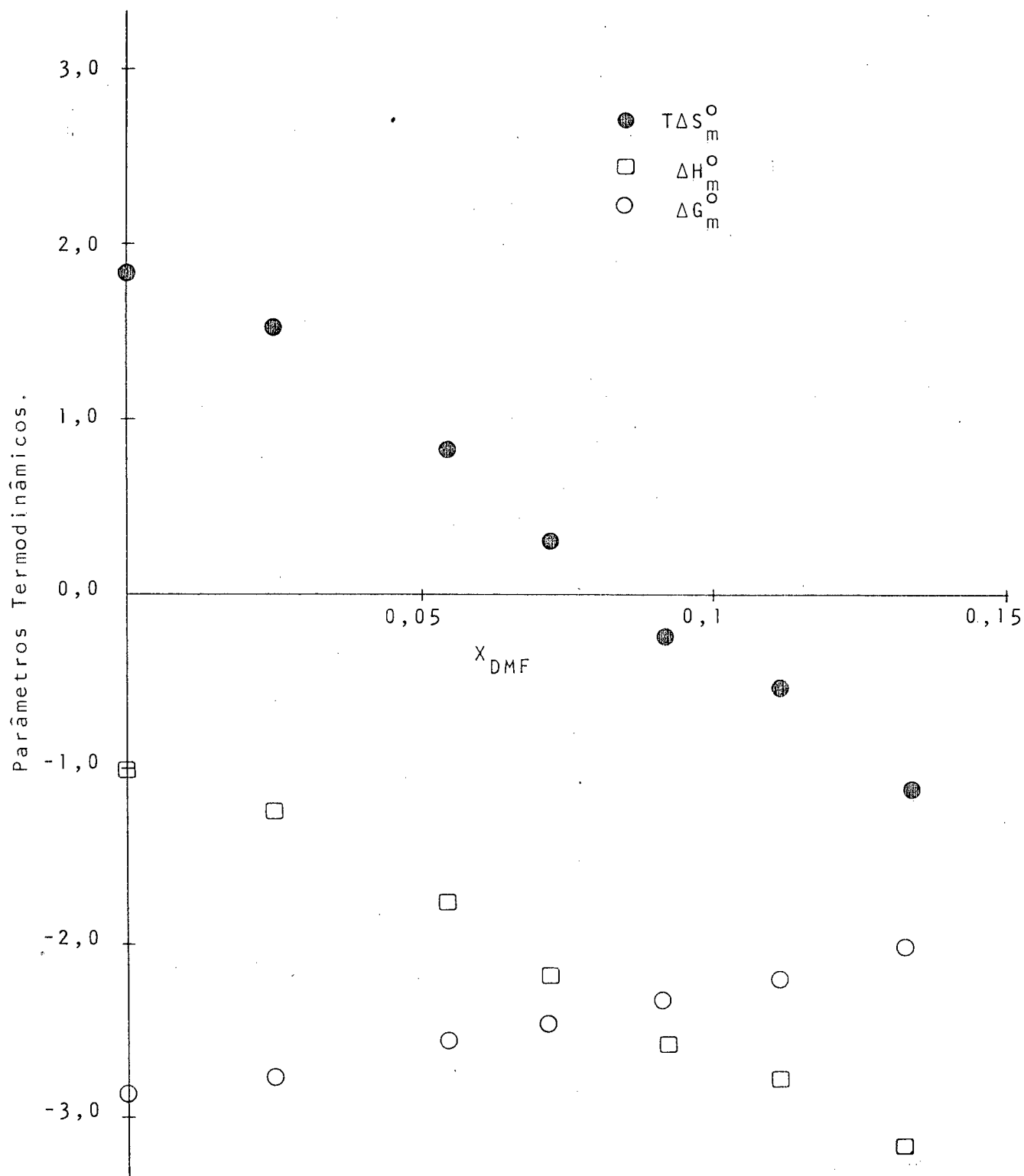


FIGURA 38 - GRÁFICO DOS PARÂMETROS TERMODINÂMICOS PARA O SISTEMA NaLS em H₂O - DMF .

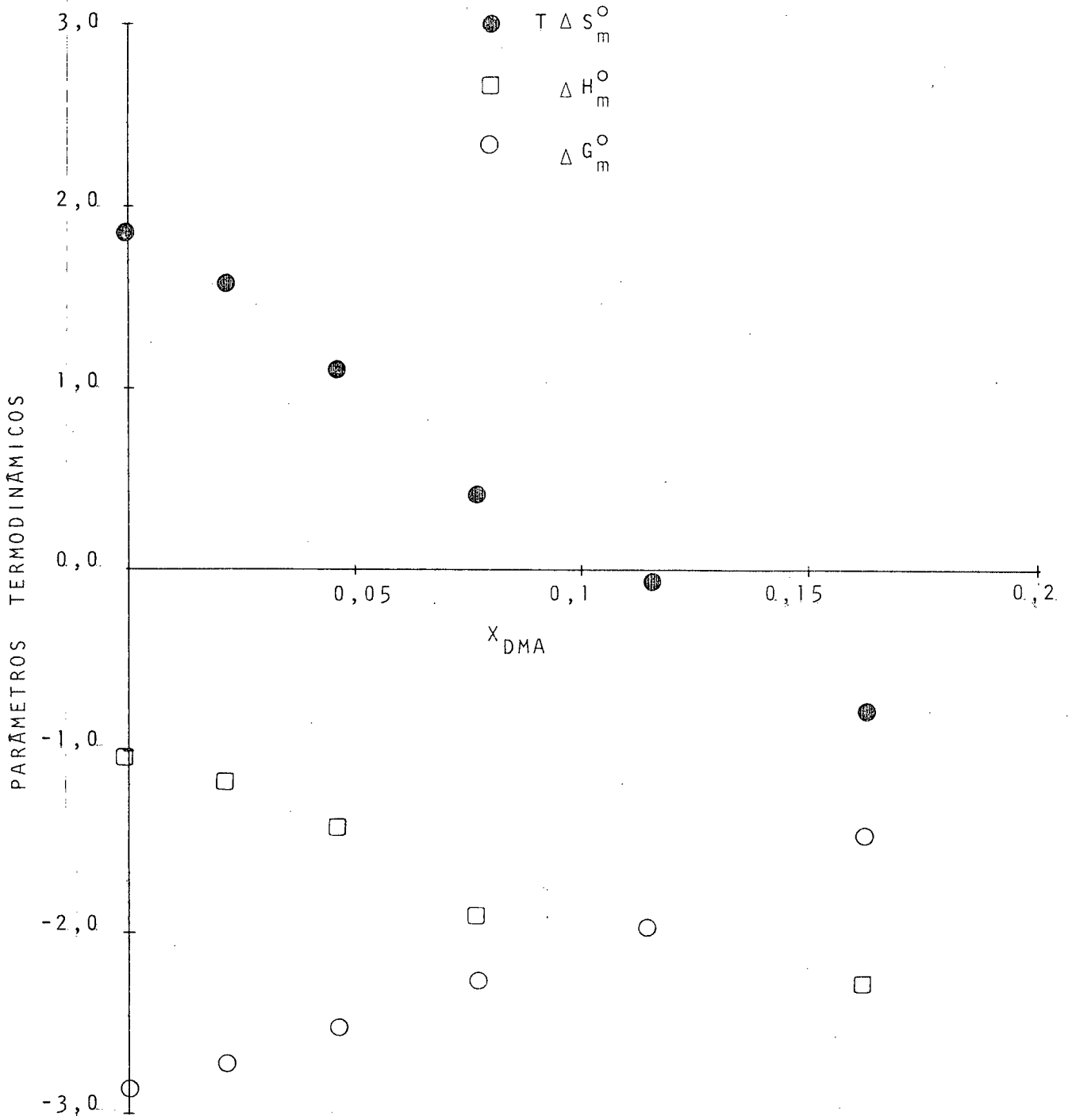


FIGURA 39 - GRÁFICO DOS PARÂMETROS TERMODINÂMICOS PARA O SISTEMA NaLS - H₂O - DMA.

C A P Í T U L O V
=====

CONCLUSÕES

A análise dos resultados experimentais permitem chegar-se às seguintes conclusões:

- O surfactante lauril sulfato de sódio (NaLS) forma micelas em soluções aquosas de dimetil sulfóxido (DMSO); N,N-dimetil formamida (DMF) e N,N-dimetil acetamida (DMA).

- A adição dos cossolventes inibe a formação de micelas de NaLS, sendo a força inibitória da seguinte ordem:



- A inibição do processo de micelização é total quando $X_{\text{DMSO}} > 0,275$; $X_{\text{DMF}} > 0,133$ e $X_{\text{DMA}} > 0,163$.

- O efeito inibitório pode ser explicado pela formação dos hidratos estequiométricos $\text{DMSO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{DMA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. A formação de pontes de hidrogênio entre a água e os cossolventes provoca uma maior estruturação do meio com a consequente diminuição do efeito hidrofóbico.

Os resultados do presente estudo são importantes por que levam a um melhor entendimento do processo de micelização do NaLS em soluções aquosas contendo cossolventes. Além dis-

so, os resultados são importantes porque os três cossolventes, DMSO, DMF e DMA tem largas aplicações industriais e farmacológicas. O surfactante lauril sulfato de sódio é um dos surfactantes mais comuns e encontra inúmeros usos práticos em processos de catálise, flotação, extração, solubilização e outros.

C A P Í T U L O VI

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) PARKER, J. - The Effects of Solvation on the Properties of Anions in Dipolar Aprotic Solvents. Quart. Rev., 16: 163, 1962.
- (2) TCHOUBAR, B. - Quelques Aspects du Role de Solvents en Chimie Organique. Bull. Soc. Chim. France, 2069, 1964.
- (3) AGAMI, C. - Le Diméthylsulfoxyde en Chimie Organique. Bull. Soc. Chim. France, 1021, 1965.
- (4) DACK, M.R.J. - The Influence of Solvent on Chemical Reactivity. Reprinted from "Solution Solubilities", Part II. Tech. Organic Chemistry, 8: 95, 1976.
- (5) PARKER, A.J. - Protic-Dipolar Aprotic Solvent Effects on Rates of Bimolecular Reactions. Chem. Rev., 69: 1, 1969.
- (6) BUNCEL, E. & WILSON, H. - Physical Organic Chemistry of Reactions in Dimethyl Sulphoxide. Adv. in Phys. Org. Chem., 14: 133, 1977
- (7) CZERNIAWSKI, B.J. & IONESCU, L.G. - Effects of N,N-Dimethylacetamide on the Formation of Micelles of Cetyltrimethylammonium Bromide in Water. Research Report,

Department of Chemistry and Chemical Engineering, University of Detroit, Detroit, Michigan, 1977.

- (8) FUNG, D.S. - Molecular Interaction in Solutions of Surfactants and Micelles. Doctoral Dissertation, University of Detroit, 1978.
- (9) JACOBS, S.W.; ROSENBAUM, E.E. & WOOD, D.C. - Eds. Dimethylsulfoxide, Marcel Dekker Inc., New York, 1971.
- (10) MEYERS, F.H.; JAWETZ, E. & GOLDFIEN, A. - Review of Medical Pharmacology. Lange Medical Publications, Los Altos, California, 1970.
- (11) TAMRES, M. & SEARLES, S. - Hydrogen Bonding Abilities of Cyclic Sulfoxides and Cyclic Ketones. J. Amer. Chem. Soc., 81: 2100, 1959.
- (12) COWIE, J.M.G. & TOPOROWSKI, P.M. - Association in the Binary Liquid System Dimethylsulfoxide-Water. Can. J. Chem., 39: 2240-2243, 1971.
- (13) DRINKARD, W. & KIVELSON, D. - Nuclear Resonance and Thermal Studies on Hydrogen Bonds in Solution. J. Phys. Chem., 62: 1494, 1962.
- (14) LINDBERG, J. - Dimethylsulfoxide Structure and Physicochemical Properties. Finska Kem., 70: 33, 1961.
- (15) PHILIPPE, R. & JAMBON, C. - Variation de Grandeurs Thermodynamiques d'excès avec la Temperature. Application au systeme dimethylsulfoxide eau. J. Chim. Phys., 71: 1041, 1974.

- (16) JANNAKOUDAKIS, D.; MAVRIDIS, P.G. & PAPANASTASIOU, G. - Étude Sur le Complexe Forme entre le Parametres Physico-Chimiques. Chim. Chron., New Series, 2: 139-152, 1973.
- (17) BONNER, O.D. & CHOI, Y.S. - Hydrogen Bonding of Water in Organic Solvents. I & II. The Change of Water Structure with Composition. J. Phys. Chem., 78 : 1723-1727, 1974.
- (18) BULLA, I.; TORMALA, P. & LINDBERG, J. - Spin Probe Studies on the Dynamic Structure of Dimethylsulfoxide - Water Mixtures. Acta Chem. Scand., 29:, 89, 1975.
- (19) TOKUHIRO, T.; MENAFRA, L. & SZMANT, H. - The ^{13}C Isotope Shifts in the Proton Magnetic Resonance Spectra of Dimethyl-Sulfoxide and Some Other Symmetrical Molecules. Rev. Latinoamer. Química, 8: 36, 1977.
- (20) TOKUHIRO, T.; MENAFRA, C. & SZMANT, H.H. - Contribution of Relaxation and Chemical Shift Results of the Elucidation of the Structure of Water-DMSO Liquid System. J. Chem. Phys., 61: 2275, 1974.
- (21) MAYER, U.; GERGER, W. & GUTMANN, V. - NMR-Spectroscopic Studies on Solvent Electrophilic Properties, Part II: Binary Aqueous - Non Aqueous Solvent Systems. Monatsh. Chem., 108: 489, 1977.
- (22) BLANDAMER, M.J. - Kinetics of Organic Reactions in Water and Aqueous Mixtures. Advan. Phys. Org. Chem., 14: 204, 1977.

- (23) LUCK, W.A.P. & KLEEBERB, H. - Structure of Water and Aqueous Systems, in Photosynthetic Oxygen Evolution, H. Metzner, Ed., Academic Press, San Francisco, 1978.
- (24) UNNI, A.K.R.; MENON, V.K.C. & SITARAMAN, N. - Solubilities of Sodium Chloride and Ion Solvent Interaction in Dimethylsulfoxide-Water Mixtures at 25°C. J. Indian Chem. Soc., 56: 888, 1979.
- (25) AGARWAL, D.K. & SINGH, K. - A Study of Ion-Dipole Interaction Energy of Some Common and Tetraalkylammonium Ions in Different Solvents. J. Indian Chem. Soc., 53: 482, 1976.
- (26) BASEDOW, M.; EBERT, K.H. & FEIGENBUTZ, W. - Polymer-Solvent: Interactions: Dextrans in Water and DMSO. Makromol. Chem., 181: 1071-1080, 1980.
- (27) ABRAHAM, M.H. & LISZI, J. - Calculations on Ionic Solvation. Part 2. Entropies of Solvation of Gaseous Univalent Ions Using a One-Layer Continuum Model. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 74: 2867, 1978.
- (28) BOUGARD, J. & JADOT, R. - Solvation in Aqueous N,N-Dimethylformamide. J. Chem. Thermodyn., 7: 1185, 1975.
- (29) VISSER, C. & SOMSEN, G. - Enthalpies of Solution of Several Solutes in Aqueous-Organic Mixed Solvents, in Advances in Chemistry, Vol. 155, Furter, N.F., Ed., Am. Chem. Soc., Washington, p. 289, 1976.
- (30) VISSER, C.; HEUVELSLAND, W.J.; DUNN, L.A. & SOMSEN, G. - Some Properties of Binary Aqueous Liquid Mixtures.

J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 74, 1978.

- (31) VISSER, C.; HEUVELSLAND, W.J. & SOMSEN, G. - Enthalpies of Solution of Some Electrolytes with a Large Cation in Mixtures of Water with Aprotic Solvents. In: Advances in Chemistry, Vol. 177, Furter, W.F., Ed. Am. Chem. Soc., Washington, p. 99, 1979.
- (32) VISSER, C.; PERRON, F. & DESNOYERS, J.E. - Volumes and Heat Capacities of Mixtures of N,N-Dimethylformamide and Water at 298,15 K. J. Chem. Eng. Data, 22: 74, 1977.
- (33) VISSER, C. & SOMSEN, G. - Thermochemical Behavior of Mixtures of N,N-Dimethylformamide with Dimethylsulfoxide, Acetonitrile and N-Methylformamide: Volumes and Heat Capacities. J. Sol. Chem., 08: 593, 1979.
- (34) MAYER, U. - A Semiempirical Model for the Description of Solvent Effects on Chemical Reactions. Pure & Appl. Chem., 51: 1967, 1979.
- (35) VISSER, C.; HEUVELSLAND, J.M.; DUNN, L.A. & SOMSEN, G. - Some Properties of Binary Aqueous Liquid Mixtures. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 74: 1159, 1978.
- (36) SWENSON, C.A. & HENSON, D.B. - Calorimetric Studies of Hydrophobic Interactions in Aqueous Solution. in, Environmental Effects on Molecular Structure and Properties, B. Pullman, Ed., D. Reidel Publ. Co., Dordrecht, Holland, 1976, p. 205 - 213.

- (37) HEUVELSLAND, W.J.; VISSER, C. & SOMSEN, G. - Hidrofobic Hidration of Tetra-alkylammonium Bromides in Mixtures of Water and Some Aprotic Solvents. J.Phys.Chem., 82: 29, 1978.
- (38) CZERNIAWSKI, B.J. & IONESCU, L.G. - Effects of N,N-Dimethylformamide on the Formation of Micelles of Cetyltrimethylammonium Bromide in Water. Undergraduate Research. Department of Chemistry and Chemical Engineering, University of Detroit, Detroit, Michigan, 1977.
- (39) DE SOUZA, V.E. - Formação de Micelas de Cloreto de Cetilpiridínio em Soluções Aquosas de Dimetilsulfóxido, Dimetilformamida e Dimetilacetamida. Tese de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 1981.
- (40) HARTLEY, G.S. - Aqueous Solution of Paraffin Chain Salts. Hermann, Paris, 1936.
- (41) ELWORTH, P.H.; FLORENCE, A.T. & McFAIRLANE, C.B. - Solubilization by Surface Active Agents and its Application in Chemistry and Biological Sciences. Chapman & Hall, London, 1968.
- (42) FENDLER, J.H. & FENDLER, E.J. - Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems. Academic Press, N.Y., 1975.
- (43) TANFORD, C. - The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes. John Wiley & Sons, New York, 1973.

- (44) IONESCU, L.G. - Surfactants and Micelles. Monograph , University of Detroit, Detroit, Michigan, 1976.
- (45) DE FÁVERE, V.T. - Formação de Micelas de Brometo de Cetiltrimetilamônio em Soluções Aquosas de Acetona , Dioxano, Tetrahidrofurano e Acetonitrila. Tese de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 1980.
- (46) DE PAULA SOARES MOL FILHO, F. - Formação de Micelas de Brometo de Cetiltrimetilamônio em Soluções Aquosas de Álcoois. Tese de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 1980.
- (47) BUNTON, C.A. - Reaction Kinetics in Aqueous Surfactant Solutions. Catal. Rev. Sci. Eng., 20: 1, 1979.
- (48) RÓBIO, D.A.R. - Estudo do Efeito Salino sobre a Hidrólise do p-Nitrofeniletilfosfato de Lítio na Presença de Micelas a Concentrações Altas de Hidróxido de Sódio. Tese de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 1981.
- (49) DO AIDO, T.H.M. - Formação de Micelas de Brometo de Cetiltrimetilamônio em Soluções Aquosas na Presença de Sais. Tese de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 1980.
- (50) ADAMSON, A.W. - Physical Chemistry of Surfaces. Interscience Publishers, New York, 1967.
- (51) SEBBA, F. - Ion Flotation. Elsevier Publ. Co., 1962.

- (52) SHAW, D.J. - Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies. Tradução Maar, J.H., Edgard Blucher Ltda. SP, USP, 1975.
- (53) JONES, M.N. - Biological Interfaces. Elsevier, Amsterdam, 1975.
- (54) WARHNELDT, T.V. - Sodium Dodecyl Sulfate in Protein Chemistry. Biosystems, 6: 176-187, 1975.
- (55) REYNOLDS, J.A. - Red Cell Membranes: Fact and Fancy. Federation Proceedings, 32: 2034, 1973.
- (56) REYNOLDS, J.A. & SIMON, R.H. - The Interaction of Polypeptide Components of Human High Density Lipoprotein with Sodium Dodecyl Sulfate. J. of Biol. Chem., 249: 3937 -3940, 1974.
- (57) BERENDSEN, H.J.C. - Interaction of Water and Proteins. FEBS Proc., 29: 20, 1972.
- (58) BRUNORI, M.; GIACOMETTI, G.M.; ANTONINI, E. & WYMAN, J. - Denaturation of Aphysia Myoglobin. Equilibrium Study. J. Mol. Biol., 63: 139-152, 1972.
- (59) YONATH, J. & BLAUER, G. - Protein-Detergent Interactions. Properties and Thermodynamic Analysis of the System Ferrimyoglobin-Laurylpyridinium Chloride. Eur. J. Biochem., 41: 163-170, 1974.
- (60) BARNETT, W. & SPRAGG, S.P. - Estimation of Molecular Weights of Protein - SDS Complexes. Nature New Biology, 234: 191, 1971.

- (61) IONESCU, L.G. & TSANG, J.K. - Interaction of Ferrimyoglobin with Surfactants. Rev. Roumaine Biochim., 15: 211-218, 1978.
- (62) IONESCU, L.G. & CZERNIAWSKI, B.J. - Interaction of Ferriprotoporphyrin IX with Cetyltrimethylammonium Bromide. Rev. Roumaine Biochim., 18: 103-111, 1981.
- (63) PREVIATTI, M. - Interação de Ftlocianinas, Porfirinas e Carotenoides com Surfactantes. Relatório de Pesquisa nº 2, Laboratório de Química de Superfícies, Universidade Federal de Santa Catarina, Dez/1980.
- (64) SHAKIR, K. & SAMY, S. - Kinetic Studies on the foam Separation of Thorium (IV) with Sodium Laurylsulphate. Colloid & Polymer Sci., 257: 420-426, 1979.
- (65) GABBI, V.R.M. - Separação de Compostos de Tório na Presença de Surfactantes. Tese de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Fpolis, SC, 1981.
- (66) IONESCU, L.G. & GABBI, V.R.M. - Separação de Compostos de Tório na Presença de Surfactantes. Arq. Biol.Tecnol., 24: 174, 1981.
- (67) IONESCU, L.G. & GABBI, V.R.M. - Efeito de Poliéteros e outros Surfactantes sobre a Separação de Compostos de Tório. Supl. Ciência e Cultura, 33: 437, 1981.
- (68) LINDMAN, B. & WENNERSTROM, H. - Micelles: Amphiphile Aggregation in Aqueous Solution. Reprinted from Volume 87, Topics in Current Chemistry, Fortschritte der

Chemischen Forschung, Springer-Verlag, N.Y., 1981.

- (69) MAZER, N.A.; CAREY, M.C. & BENEDEK, G.B. - The Size, Shape and Thermodynamics of Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) Micelles using Quasielastic Light Scattering Spectroscopy, from Micellization, Solubilization and Microemulsions, Edited by K.L. Mittal, Plenum Press, New York, p. 359, 1977.
- (70) YOUNG, C.Y.; MISSEL, P.J.; MAZER, N.A. & BENEDEK, G.B. - Deduction of Micellar Shape from Angular Dissymmetry Measurements of Light Scattered from Aqueous Sodium Dodecyl Sulfate Solutions at High Sodium Chloride Concentrations. J. Phys. Chem., 82: 1375, 1978.
- (71) MISSEL, P.J.; MAZER, N.A.; BENEDEK, G.B.; YOUNG, C.Y. & CAREY, M.C. - Thermodynamic Analysis of the Growth of Sodium Dodecyl Sulfate Micelles. J. Chem. Phys., 84: 1044, 1980.
- (72) KAMENKA, N.; LINDMAN, B. & BRUN, B. - Translational Motion and Association in Aqueous Sodium Dodecyl Sulphate Solutions. Colloid & Polymer Sci., 252: 144, 1974.
- (73) HERRMANN, U. & KAHLWEIT, M. - On the Kinetics of the Formation of NaDS Micelles. Ber. Bunsen-Gesellschaft Physik. Chem., 17: 119, 1973.
- (74) FOLGER, R.; HOFFMANN, H. & HULBRICHT, W. - To the Mechanism of the Formation of Micelles in Sodium Dodecyl

- sulfate (SDS) Solutions. Ber. Bunsen-Gesell. Phys. Chem., 78: 986, 1974.
- (75) HOFFMANN, H. - Mechanism of Micelle Formation of Sodium Dodecylsulfate (SDS). Wyn Jones Ed., Chemical and Biological Applications of Relaxation Spectrometry, 181-193, 1975.
- (76) VIJAYAN, S.; RAMACHANDRAN, C. & WOODS, D.R. - Bulk and Interfacial Physical Properties of Aqueous Solutions of Sodium Lauryl Sulphate. Part IV: Dilute Aqueous Solution Behavior by Electron Spin Resonance Studies and by pH and Surface Tension Measurements. Can. J. Chem. Eng., 58: 485, 1980.
- (77) JOOS, P. & DEESTRA, H. - Effect of Minor Components on the Surface Tension of Micellar Dodecyl Sulfate Solutions. Bull. Soc. Chim. Belg., 84: 189, 1975.
- (78) MANABE, M. & KODA, M. - The Effect of Poly(oxyethylene) alkyl Ethers, Alkanediols and Alkanols on the Critical Micelle Concentration of Sodium Dodecyl Sulfate. Bull. Chem. Soc. Japan, 51: 1599, 1978.
- (79) HAYASE, K. & HAYANO, S. - Critical Micelle Concentration Reduction of Aqueous Sodium Dodecyl Sulfate Solutions upon the Addition of Alcohols. Bull. Chem. Soc. Japan, 51: 933, 1978.
- (80) HAYASE, K. & HAYANO, S. - Effect of Alcohols on the Critical Micelle Concentration Decrease in the Aqueous

- Sodium Sulfate Solution. J. Colloid Interface Sci. ,
63: 446, 1978.
- (81) KANESHINA, S.; TANAKA, M. & MATURA, R. - The Effect of Temperature and Pressure on the Micelle Formation of Surfactants in Water-Organic Solvent Mixtures. Mem-oirs of the Faculty of Science, Kyushu University ,
09: 71, 1974.
- (82) OKO, M.U. & VENABLE, R.L. - The Effects of Divalent Metal Ions on the Properties of Sodium Dodecyl Sulfate. J. Colloid Interface Sci., 35: 53, 1971.
- (83) MOROI, Y.; MOTOMURA, K. & MATUURA, R. - The Critical Micelle Concentration of Sodium Dodecyl Sulfate-Bivalent Metal Dodecyl Sulfate Mixtures in Aqueous Solutions. J. Colloid Interface Sci., 46: 111, 1974.
- (84) SHIRAHAMA, K. - The Binding Equilibrium of Sodium Dodecyl Sulfate to Poly(ethylene oxide) in 0,1 M Sodium Chloride Solution at 30°C. Colloid & Polymer Sci.,
252: 978, 1974.
- (85) DIEKMANN, S. & FRAHM, J. - Numerical Computation of Bulk Ion Concentrations in Micellar Solutions of Sodium Dodecylsulphate. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 ,
76: 446, 1980.
- (86) HAMDIIYAH, M.A. & MANSOUR, L.A. - Effect of n-Butylures on the Critical Micelle Concentration of Sodium Lauryl Sulfate in Water at Different Temperatures.

J. Phys. Chem., 83: 2236, 1979.

- (87) FENDLER, E.J.; CONSTIEN, V.G. & FENDLER, J.H. - Proton Magnetic Resonance Investigations of Alkylammonium Carboxylate Micelles in Nonaqueous Solvents. VI. Aggregation of Hexylammonium Propionate in Dimethyl Sulfoxide-Benzene and Dimethyl Sulfoxide-Water Mixed Solvent Systems. J. Phys. Chem., 79: 917, 1975.
- (88) SINGH, H.N.; SALEEM, S.M.; SINGH, R.P. & BIRDI, K.S. - Micelle Formation of Ionic Surfactants in Polar Nonaqueous Solvents. J. Phys. Chem., 84: 2191, 1980.
- (89) IONESCU, L.G.; TOKUHIRO, T. & CZERNIAWSKI, B.J. - Effect of Polar Solvents on the Formation of Micelles of Cetyltrimethylammonium Bromide in Aqueous Solutions. Proceedings 52nd Colloid and Surface Science Symposium, Knoxville, Tenn., p. 162, 1978.
- (90) IONESCU, L.G.; TOKUHIRO, T.; CZERNIAWSKI, B.J. & SMITH, E.S. - Formation of Micelles of Cetyltrimethylammonium Bromide in Water-Dimethylsulfoxide Solutions. In: Solution Chemistry of Surfactants, K.L. Mittal, Ed., Plenum Press, New York, p. 487, 1979.
- (91) TOKUHIRO, T. & IONESCU, L.G. - Temperature Effect on Molecular Dynamics in Micellar System. Proton Spin-Lattice Relaxation Study of Cetyltrimethylammonium Bromide in Water-Dimethylsulfoxide Mixtures. In: Solution Chemistry of Surfactants, K.L. Mittal, Ed., Plenum Press, New York, p. 497, 1979.

- (92) TOKUHIRO, T.; IONESCU, L.G. & FUNG, D.S. - Effect of Intermolecular Interactions on the Formation of Micelles. J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 75: 975, 1979.
- (93) IONESCU, L.G.; TOKUHIRO, T. & CZERNIAWSKI, B.J. - Formation of Hexadecyltrimethylammonium Bromide in Water N,N-Dimethylformamide Solutions. Bull. Chem. Soc. Japan, 52: 922, 1979.
- (94) IONESCU, L.G. & SOUZA, V.E. - Formação de Micelas de Cloreto de Cetilpiridínio (CPCI) em Soluções Aquosas de Dimetilsulfóxido. Arq. Biol. Tecnol., 24: 138, 1981.
- (95) IONESCU, L.G. & SOUZA, V.E. - Formação de Micelas de Cloreto de Cetilpiridínio em Soluções Aquosas de N,N-Dimetilformamida. Supl. Ciência e Cultura, 33: 435, 1981.
- (96) PROBST, S.M.H. - Formação de Micelas de Brometo de Cetiltrimetilamônio em Soluções Aquosas de Etileno Glicol, Glicerol e Formamida. Tese de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 198 .
- (97) IONESCU, L.G. & DE PAULA SOARES MOL FILHO, C. - Efeito do Etanol sobre a Formação de Micelas de Brometo de Cetiltrimetilamônio em Água. Supl. Ciência e Cultura, 32(7): 58-D.2.4, 1980.
- (98) IONESCU, L.G. & DE PAULA SOARES MOL FILHO, C. - Efeito de Isopropanol sobre a Formação de Micelas de Brometo

to de Cetiltrimetilamônio em Água, 33a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, Salvador, Bahia, 8-15 de Julho de 1981. Cf. Supl. Ciência e Cultura, 33(7): 96-D.2.4, 1981.

- (99) IONESCU, L.G., VERANI, L.H.W. & TOKUHIRO, T. - Formation of Micelles of Sodium Dodecyl Sulfate in Aqueous Solutions of Dimethyl Sulfoxide, Paper Presented at the 84th Annual Meeting of the Michigan Academy of Science, Arts & Letters. held at Detroit, Michigan, March 21 - 22, 1980.
- (100) IONESCU, L.G. & DE FÁVERE, V.T. - Formation of Micelles of Cetyltrimethylammonium Bromide in Aqueous Solution of Acetone in Solution Behavior of Surfactants-Theoretical and Applied Aspects, K.L. Mittal & E.J. Fendler, Eds., Plenum Press, New York, 1982.