

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICO-QUÍMICA

FORMAÇÃO DE MICELAS DE HALETOS DE CETILTRIMETILAMÔNIO
EM ÁGUA NA PRESENÇA DE BROMETO E CLORETO DE SÓDIO

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA
CATARINA PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS

EVANILDA TEIXEIRA

FLORIANÓPOLIS
SANTA CATARINA - BRASIL
JANEIRO - 1983

A JÚLIO BUDANT NETO

(in memoriam)

A G R A D E C I M E N T O S

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

R E S U M O

Soluções aquosas de eletrólitos fortes como sais (NaCl, KCl, K_2CrO_4 , $CuSO_4$) e aminoácidos (glicina e *l*-alanina) foram estudados através de tensiometria superficial a 25° e 40°C e mostraram que γ aumenta em função da concentração dos mesmos. Este aumento da tensão superficial foi explicado em termos do esvaziamento da camada de superfície cujos parâmetros de espessura da camada vazia foram: -8,47 Å (NaCl); -5,19 Å (KCl); -15,3 Å (K_2CrO_4); -10,1 Å ($CuSO_4$) e -4,03 Å para glicina e *l*-alanina.

O processo de micelização do brometo e cloreto de cetil-trimetilamônio (CTAB, CTACl) em soluções aquosas na presença de NaBr e NaCl, respectivamente, foi estudada a 25° e 40°C através de tensiometria superficial e viscosidade. A concentração micelar crítica (CMC) do CTAB e CTACl foi medida a 25° e 40°C. Também foram determinadas propriedades termodinâmicas como a energia livre de micelização (ΔG_m^0), entalpia (ΔH_m^0) e entropia de micelização (ΔS_m^0).

A 25°C, para o sistema ternário CTAB-H₂O-NaBr a CMC variou de $9,20 \times 10^{-4}$ M em água pura até $0,250 \times 10^{-4}$ M (0,300 M de NaBr). A variação da CMC do sistema ternário CTACl-H₂O-NaCl foi de $1,30 \times 10^{-3}$ M (água pura) a $0,100 \times 10^{-3}$ M (0,300 M de NaCl).

Os valores experimentais de ΔG_m^0 para o sistema CTAB-H₂O-NaBr a 25°C variaram de -4,14 kcal/mol (água pura) a -6,25 kcal/mol (0,300 - 4,00 M de NaBr). Para o sistema CTACl-H₂O-NaCl a variação foi de -3,94 kcal/mol (água pura) até -5,22 kcal/mol na faixa de 0,0800 - 0,300 M de NaCl. A diminuição da energia livre de micelização indica uma maior espontaneidade do sistema em função da concentração de sal.

A entalpia de micelização (ΔH_m^0) para o sistema ternário CTAB-H₂O-NaBr teve variações de -1,03 kcal/mol em água pura passando por zero na faixa de 0,0600 - 0,100 M de NaBr, atingindo um valor máximo de + 2,70 kcal/mol à 0,200 M de NaBr. Para o sistema CTACl-H₂O-NaCl a variação foi de -0,920 kcal/mol (água pura) à zero na faixa de 0,0400 - 0,300 M de NaCl.

ΔS_m^0 apresentou um aumento de + 10,1 u.e à + 17,5 u.e para o sistema CTAB-H₂O-NaBr e + 10,1 u.e à + 17,5 u.e para CTACl-H₂O-NaCl, indicando um aumento da desordem dos sistemas em função da concentração de sal.

A análise dos resultados experimentais de tensiometria e viscosidade do presente estudo em conjunto com outros obtidos por métodos de espalhamento quase-elástico de luz já descritos na literatura sugerem que a forma e tamanho das micelas de CTAB e CTACl dependem da concentração de sal. À baixas concentrações de sal as micelas são esféricas, passando à elípticas, lamelas e cristais líquidos à teores mais elevados.

Os resultados são importantes porque levam a um melhor entendimento do processo de micelização e em termos de aplicações industriais relacionados com a preparação de cosméticos, processos em fluxo e também em termos do desenvolvimento de membranas biológicas primordiais.

A B S T R A C T

The study of aqueous solutions of strong electrolytes such as NaCl, KCl, $K_2Cr_2O_4$, $CuSO_4$ and the amino acids glycine and *l*-alanine by means of surface tensiometry at 25° and 40°C showed that the surface tension (γ) increases as a function of added electrolyte. The increase in γ was explained in terms of the depletion of concentration in the surface layer and the following experimental values for the effective empty layer thickness: -8.47 Å (NaCl), -5.19 Å (KCl), -15.3 Å ($K_2Cr_2O_4$), -10.1 Å ($CuSO_4$) and -4.03 Å for both glycine and alanine.

The micellization of cetyltrimethylammonium bromide and chloride (CTAB and CTACl) in aqueous solutions of NaBr and NaCl, respectively was studied at 25° and 40°C by means of surface tensiometry and viscosimetry. The critical micellar concentration (CMC) of CTAB and CTACl was measured at 25° and 40°C and thermodynamic parameters such as the free energy (ΔG_m^0) enthalpy (ΔH_m^0) and entropy (ΔS_m^0) of micellization were also determined.

For the CTAB-H₂O-NaBr ternary system at 25°C, the CMC varied from 9.20×10^{-4} M in pure water to 0.250×10^{-4} M (0.300 M NaBr). For the CTACl-H₂O-NaCl system the CMC varied from 1.30×10^{-3} M (pure water) to 0.100×10^{-3} M (0.300 M NaCl).

The experimental values of ΔG_m^0 for CTAB-H₂O-NaBr at 25°C varied from -4.14 kcal/mol (pure water) to -6.25 kcal/mol (0,300 - 4,00 M NaBr). For the CTACl-H₂O-NaCl system, ΔG_m^0 at 25°C varied from -3.94 kcal/mol (pure water) to -5,22 kcal/mol (0.0800 - 0.300 M NaCl). The decrease in the free energy of micellization indicates that the process of aggregation becomes more spontaneous as a function of added salt.

The enthalpy of micellization for the CTAB-H₂O-NaBr system ranged from -1.03 kcal/mol (pure water), passed through zero (0.0600 - 0.100 M NaBr) and reached a maximum of + 2.70 kcal/mol (0.200 M NaBr). For the CTACl-H₂O-NaCl system the variation of ΔH_m° was from -0.92 kcal/mol (pure water) to zero (0.0400 - 0.300 M NaCl).

For the same conditions described above ΔS_m° increased from + 10.1 e.u to 30.2 e.u for the CTAB-H₂O-NaBr and from + 10.1 e.u to + 17.5 e.u for CTACl-H₂O-NaCl, suggesting a decrease in the disorder of both ternary systems as a function of added salt.

The analysis of the experimental results obtained by means of surface tension and viscosity measurements in conjunction with quasi elastic light scattering data already described in the literature suggests that the size and shape of CTAB and CTACl micelles depends on the concentration of salt. At low concentrations of salt the micelles are spherical at higher concentrations of salt they change to elliptical, lamellar and liquid crystalline forms.

The results of the present work are important because they lead to a better understanding of the process of micellization and in terms of industrial applications related to cosmetics and flow processes and also in terms of primordial biological membranes.

ÍNDICE GERAL

	Pag.
CAPÍTULO I - OBJETIVOS DO TRABALHO	1
CAPÍTULO II - INTRODUÇÃO	2
2.1. Estrutura da Água	2
2.2. Soluções de Sais em Água	7
2.3. Algumas Propriedades de Aminoácidos	12
2.4. Tensão Superficial	14
2.5. Estrutura de Micelas	23
2.6. Cristais Líquidos	27
2.7. Formação de Micelas na Presença de Sais	31
2.8. Estudo de Sistemas Micelares com Espalhamento Quase-Elástico de Luz	34
CAPÍTULO III - PARTE EXPERIMENTAL	39
3.1. Materiais	39
3.2. Preparação das Soluções	40
3.3. Medidas Tensiométricas	40
3.4. Determinação da Concentração Micelar Crítica (CMC) e dos Parâmetros Termodinâmicos de Micelização	41
3.5. Determinação da Viscosidade de Soluções Aquosas de Brometo e Cloreto de Cetiltrimetilamônio (CTAB-CTACl) na Presença e Ausência de Sal	42
CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1. Tensão Superficial de Sais em Água	44
4.2. Tensão Superficial de Aminoácidos em Água	55
4.3. Sistema Ternário CTAB-H ₂ O-NaBr	59

4.3.1.	Medidas de Tensão Superficial do Sistema	
	CTAB-H ₂ O-NaBr	59
4.3.2.	Medidas de Viscosidade do Sistema CTAB-H ₂ O-NaBr	118
4.3.3.	Análise dos Resultados Obtidos para o Sistema	
	CTAB-H ₂ O-NaBr	121
4.4.	Sistema Ternário CTACl-H ₂ O-NaCl	124
4.4.1.	Medidas de Tensão Superficial do Sistema	
	CTACl-H ₂ O-NaCl	124
4.4.2.	Medidas de Viscosidade do Sistema CTACl-H ₂ O-NaCl	
	a 25°C	160
4.5.	Comparação dos Sistemas Ternários CTAB-H ₂ O-NaBr,	
	CTAB-H ₂ O-NaCl e CTACl-H ₂ O-NaCl	164
CAPÍTULO V - CONCLUSÕES		168
CAPÍTULO VI - REFERÊNCIAS		170

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pag.
FIGURA 1 - Representação esquemática da estrutura do gelo comum	3
FIGURA 2 - Representação esquemática da estrutura da água líquida segundo Nemethy e Scheraga	6
FIGURA 3 - Comportamento típico da tensão superficial de soluções aquosas de vários compostos	19
FIGURA 4 - Tensão superficial de soluções aquosas de aminoácidos a 25°C segundo Pappenheimer, Lepie & Wyman	20
FIGURA 5 - Tensão superficial de alguns eletrólitos em água a 25°C	22
FIGURA 6 - Diagrama de fase de soluções de surfatantes em água próxima ao ponto de Kraft	24
FIGURA 7 - Representação esquemática da agregação de surfatan- tes em água	26
FIGURA 8 - Representação esquemática da ordem molecular nas dife- rentes mesofases de um cristal líquido	29
FIGURA 9 - Coeficientes de difusão para o sistema CTAB-H ₂ O-NaBr a 25°C	36
FIGURA 10 - Coeficientes de difusão para o sistema CTACl-H ₂ O-NaCl a 25°C	37

FIGURA 11	- Gráfico da tensão superficial versus concentração de soluções aquosas de cloreto de sódio a 25°C	50
FIGURA 12	- Gráfico da tensão superficial versus concentração de soluções aquosas de cloreto de potássio a 25° e 40°C	51
FIGURA 13	- Gráfico da tensão superficial versus concentração de soluções aquosas de cromato de potássio a 25° e 40°C	52
FIGURA 14	- Gráfico da tensão superficial versus concentração de soluções aquosas de sulfato de cobre a 25° e 40°C	53
FIGURA 15	- Comparação de tensão superficial relativa para soluções aquosas de cloreto de sódio a 25°C	54
FIGURA 16	- Gráfico da tensão superficial versus concentração de soluções aquosas de glicina a 25°C	57
FIGURA 17	- Gráfico da tensão superficial versus concentração de soluções aquosas de <i>l</i> -alanina a 25° e 40°C	58
FIGURA 18	- Gráfico da tensão superficial versus concentração de soluções aquosas de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] a 25° e 40°C	61
FIGURA 19	- Gráfico da tensão superficial versus concentração de soluções aquosas de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] na presença de NaBr a 25°C. [Concentração de NaBr = 0,030; 0,040; 0,050 M]	100

- FIGURA 20 - Gráfico da tensão superficial versus concentração de soluções aquosas de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] na presença de NaBr a 40°C. [Concentração de NaBr = 0,030; 0,040; 0,050 M] 101
- FIGURA 21 - Gráfico da tensão superficial versus concentração de soluções aquosas de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] na presença de NaBr a 25°C. [Concentração de NaBr = 0,060; 0,070; 0,080 M] 102
- FIGURA 22 - Gráfico da tensão superficial versus concentração de soluções aquosas de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] na presença de NaBr a 40°C. [Concentração de NaBr = 0,060; 0,070; 0,080 M] 103
- FIGURA 23 - Gráfico da tensão superficial versus concentração de soluções aquosas de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] na presença de NaBr a 25°C. [Concentração de NaBr = 0,100; 0,200; 0,300 M] 104
- FIGURA 24 - Gráfico da tensão superficial versus concentração de soluções aquosas de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] na presença de NaBr a 40°C. [Concentração de NaBr = 0,100; 0,200; 0,300 M] 105
- FIGURA 25 - Gráfico da tensão superficial versus concetração de soluções aquosas de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] na presença de NaBr a 25°C. [Concentração de NaBr = 0,400; 0,500; 0,600 M] 106

- FIGURA 26 - Gráfico da tensão superficial versus concentração de soluções aquosas de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] na presença de NaBr a 40°C. [Concentração de NaBr = 0,400; 0,500; 0,600 M] 107
- FIGURA 27 - Gráfico da tensão superficial versus concentração de soluções aquosas de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] na presença de NaBr a 25°C. [Concentração de NaBr = 1,00; 2,00 3,00; 4,00 M] 108
- FIGURA 28 - Gráfico da tensão superficial versus concentração de soluções aquosas de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] na presença de NaBr a 40°C. [Concentração de NaBr = 1,00; 2,00; 3,00; 4,00 M] 109
- FIGURA 29 - Gráfico da concentração micelar crítica do CTAB versus concentração de NaBr a 25°C 111
- FIGURA 30 - Gráfico da concentração micelar crítica do CTAB versus concentração de NaBr a 25°C 112
- FIGURA 31 - Gráfico da concentração micelar crítica do CTAB versus concentração de NaBr a 40°C 113
- FIGURA 32 - Gráfico da concentração micelar crítica do CTAB versus concentração de NaBr a 40°C 114
- FIGURA 33 - Dependência da concentração micelar crítica do brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] em soluções aquosas de brometo de sódio como função da temperatura 116

- FIGURA 34 - Gráfico da viscosidade de soluções aquosas de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] versus a concentração de brometo de sódio a 25°C 120
- FIGURA 35 - Gráfico da tensão superficial versus concentração de soluções aquosas de cloreto de cetiltrimetilamônio [CTACl] a 25° e 40°C 126
- FIGURA 36 - Gráfico da tensão superficial versus concentração de soluções aquosas de cloreto de cetiltrimetilamônio [CTACl] na presença de NaCl a 25°C. [Concentração de NaCl = 0,010; 0,020; 0,030 M] 147
- FIGURA 37 - Gráfico da tensão superficial versus concentração de soluções aquosas de cloreto de cetiltrimetilamônio [CTACl] na presença de NaCl a 40°C. [Concentração de NaCl = 0,010; 0,020; 0,030 M] 148
- FIGURA 38 - Gráfico da tensão superficial versus concentração de soluções aquosas de cloreto de cetiltrimetilamônio na presença de NaCl a 25°C. [Concentração de NaCl = 0,040; 0,050; 0,060 M] 149
- FIGURA 39 - Gráfico da tensão superficial versus concentração de soluções aquosas de cloreto de cetiltrimetilamônio [CTAB] na presença de NaCl a 40°C. [Concentração de NaCl = 0,040; 0,050; 0,060 M] 150
- FIGURA 40 - Gráfico da tensão superficial versus concentração de soluções aquosas de cloreto de cetiltrimetilamônio [CTACl] na presença de NaCl a 25°C. [Concentração de NaCl = 0,070; 0,080; 0,090, 0,100 M] 151

- FIGURA 41 - Gráfico da tensão superficial versus concentração de soluções aquosas de cloreto de cetiltrimetilamônio [CTACl] na presença de NaCl a 40°C. [Concentração de NaCl = 0,070; 0,080; 0,090; 0,100 M] 152
- FIGURA 42 - Gráfico da concentração micelar crítica do CTACl versus concentração de NaCl a 25°C 154
- FIGURA 43 - Gráfico da concentração micelar crítica de CTACl versus concentração de NaCl a 40°C 155
- FIGURA 44 - Gráfico da dependência da concentração micelar crítica do cloreto de cetiltrimetilamônio [CTACl] em soluções aquosas como função da temperatura 157
- FIGURA 45 - Gráfico da viscosidade de soluções aquosas de cloreto de cetiltrimetilamônio [CTACl] versus concentração de cloreto de sódio a 25°C 162
- FIGURA 46 - Gráfico da viscosidade relativa versus concentração para soluções aquosas de cloreto de sódio a 25°C 163
- FIGURA 47 - Dependência da concentração micelar crítica [CMC] de vários sistemas ternários como função de concentração de sal 165
- FIGURA 48 - Variação da energia livre de micelização [ΔG_m^0] a 25°C em função da concentração de sal para vários sistemas ternários 166

ÍNDICE DE TABELAS

	Pag.
TABELA I	- Distâncias interômicas e energias de interações 9
TABELA II	- Tensão superficial de soluções de cloreto de <u>sô</u> dio em água a 25°C 46
TABELA III	- Tensão superficial de soluções de cloreto de <u>po</u> tássio em água a 25°C 46
TABELA IV	- Tensão superficial de soluções de cloreto de <u>po</u> tássio em água a 40°C 47
TABELA V	- Tensão superficial de soluções de cromato de <u>po</u> tássio em água a 25°C 47
TABELA VI	- Tensão superficial de soluções de cromato de <u>po</u> tássio em água a 40°C 48
TABELA VII	- Tensão superficial de soluções de sulfato de cobre em água a 25°C 48
TABELA VIII	- Tensão superficial de soluções de sulfato de cobre em água a 40°C 49
TABELA IX	- Tensão superficial de soluções de glicina em água a 25°C 55
TABELA X	- Tensão superficial de soluções de <i>l</i> -alanina em água a 25°C 56
TABELA XI	- Tensão superficial de soluções de <i>l</i> -alanina em água a 40°C 56

TABELA XII	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] em água a 25° e 40°C	60
TABELA XIII	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] em água - brometo de sódio a 25°C. [Concentração de NaBr = 0,001 M] ..	62
TABELA XIV	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] em água - brometo de sódio a 40°C. [Concentração de NaBr = 0,001 M] ..	63
TABELA XV	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] em água - brometo de sódio a 25°C. [Concentração de NaBr = 0,01 M] ...	64
TABELA XVI	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] em água - brometo de sódio a 40°C. [Concentração de NaBr = 0,01 M] ...	65
TABELA XVII	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] em água - brometo de sódio a 25°C. [Concentração de NaBr = 0,02 M] ...	66
TABELA XVIII	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] em água - brometo de sódio a 40°C. [Concentração de NaBr = 0,02 M] ...	67
TABELA XIX	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] em água - brometo de sódio a 25°C. [Concentração de NaBr = 0,03 M] ...	68

TABELA XX	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] em água - brometo de sódio a 40°C. [Concentração de NaBr = 0,03 M]	69
TABELA XXI	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] em água - brometo de sódio a 25°C. [Concentração de NaBr = 0,04 M]	70
TABELA XXII	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] em água - brometo de sódio a 40°C. [Concentração de NaBr = 0,04 M]	71
TABELA XXIII	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] em água - brometo de sódio a 25°C. [Concentração de NaBr = 0,05 M]	72
TABELA XXIV	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] em água - brometo de sódio a 40°C. [Concentração de NaBr = 0,05 M]	73
TABELA XXV	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] em água - brometo de sódio a 25°C. [Concentração de NaBr = 0,06 M]	74
TABELA XXVI	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] em água - brometo de sódio a 40°C. [Concentração de NaBr = 0,06 M]	75
TABELA XXVII	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] em água - brometo de sódio a 25°C. [Concentração de NaBr = 0,07 M] ...	76

TABELA XXVIII	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] em água - brometo de sódio a 40°C. [Concentração de NaBr = 0,07 M]	77
TABELA XXIX	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] em água - brometo de sódio a 25°C. [Concentração de NaBr = 0,08 M]	78
TABELA XXX	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] em água - brometo de sódio a 40°C. [Concentração de NaBr = 0,08 M]	79
TABELA XXXI	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] em água - brometo de sódio a 25°C. [Concentração de NaBr = 0,100 M] ...	80
TABELA XXXII	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] em água - brometo de sódio a 40°C. [Concentração de NaBr = 0,100 M] ...	81
TABELA XXXIII	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] em água - brometo de sódio a 25°C. [Concentração de NaBr = 0,200 M] ...	82
TABELA XXXIV	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] em água - brometo de sódio a 40°C. [Concentração de NaBr = 0,200 M] ...	83
TABELA XXXV	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] em água - brometo de sódio a 25°C. [Concentração de NaBr = 0,300 M] ...	84

TABELA XXXVI	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] em água - brometo de sódio a 40°C. [Concentração de NaBr = 0,300 M] ...	85
TABELA XXXVII	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] em água - brometo de sódio a 25°C. [Concentração de NaBr = 0,400 M] ...	86
TABELA XXXVIII	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] em água - brometo de sódio a 40°C. [Concentração de NaBr = 0,400 M] ...	87
TABELA XXXIX	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] em água - brometo de sódio a 25°C. [Concentração de NaBr = 0,500 M] ...	88
TABELA XL	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] em água - brometo de sódio a 40°C. [Concentração de NaBr = 0,500 M] ...	89
TABELA XLI	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] em água - brometo de sódio a 25°C. [Concentração de NaBr = 0,600 M] ...	90
TABELA XLII	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] em água - brometo de sódio a 40°C. [Concentração de NaBr = 0,600 M] ...	91
TABELA XLIII	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] em água - brometo de sódio a 25°C. [Concentração de NaBr = 1,00 M]	92

TABELA XLIV	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] em água - brometo de sódio a 40°C. [Concentração de NaBr = 1,00 M]	93
TABELA XLV	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] em água - brometo de sódio a 25°C. [Concentração de NaBr = 2,00 M]	94
TABELA XLVI	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] em água - brometo de sódio a 40°C. [Concentração de NaBr = 2,00 M]	95
TABELA XLVII	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] em água - brometo de sódio a 25°C. [Concentração de NaBr = 3,00 M]	96
TABELA XLVIII	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] em água - brometo de sódio a 40°C. [Concentração de NaBr = 3,00 M]	97
TABELA XLIX	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] em água - brometo de sódio a 25°C. [Concentração de NaBr = 4,00 M]	98
TABELA L	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] em água - brometo de sódio a 40°C. [Concentração de NaBr = 4,00 M]	99
TABELA LI	- Variação da concentração micelar crítica [CMC] do brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] como função da concentração de brometo de sódio a 25° e 40°C ..	110

TABELA LII	- Parâmetros termodinâmicos para a formação de micelas de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] em soluções água - brometo de sódio a 25°C	115
TABELA LIII	- Viscosidade de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] na presença de água - brometo de sódio a 25°C	119
TABELA LIV	- Tensão superficial de cloreto de soluções de cetiltrimetilamônio [CTACl] em água a 25° e 40°C	125
TABELA LV	- Tensão superficial de soluções de cloreto de cetiltrimetilamônio [CTACl] em água - cloreto de sódio a 25°C. [Concentração de NaCl = 0,010 M]..	127
TABELA LVI	- Tensão superficial de soluções de cloreto de cetiltrimetilamônio [CTACl] em água - cloreto de sódio a 40°C. [Concentração de NaCl = 0,010 M]..	128
TABELA LVII	- Tensão superficial de soluções de cloreto de cetiltrimetilamônio [CTACl] em água - cloreto de sódio a 25°C. [Concentração de NaCl = 0,020 M]	129
TABELA LVIII	- Tensão superficial de soluções de cloreto de cetiltrimetilamônio [CTACl] em água - cloreto de sódio a 40°C. [Concentração de NaCl = 0,020 M]	130
TABELA LIX	- Tensão superficial de soluções de cloreto de cetiltrimetilamônio [CTACl] em água - cloreto de sódio a 25°C. [Concentração de NaCl = 0,030 M]	131

- TABELA LX - Tensão superficial de soluções de cloreto de cetiltrimetilamônio [CTACℓ] em água - cloreto de sódio a 40°C. [Concentração de NaCl = 0,030 M] 132
- TABELA LXI - Tensão superficial de soluções de cloreto de cetiltrimetilamônio [CTACℓ] em água - cloreto de sódio a 25°C. [Concentração de NaCl = 0,040 M] 133
- TABELA LXII - Tensão superficial de soluções de cloreto de cetiltrimetilamônio [CTACℓ] em água - cloreto de sódio a 40°C. [Concentração de NaCl = 0,040 M] 134
- TABELA LXIII - Tensão superficial de soluções de cloreto de cetiltrimetilamônio [CTACℓ] em água - cloreto de sódio a 25°C. [Concentração de NaCl = 0,050 M] 135
- TABELA LXIV - Tensão superficial de soluções de cloreto de cetiltrimetilamônio [CTACℓ] em água - cloreto de sódio a 40°C. [Concentração de NaCl = 0,050 M] 136
- TABELA LXV - Tensão superficial de soluções de cloreto de cetiltrimetilamônio [CTACℓ] em água - cloreto de sódio a 25°C. [Concentração de NaCl = 0,060 M] 137
- TABELA LXVI - Tensão superficial de soluções de cloreto de cetiltrimetilamônio [CTACℓ] em água - cloreto de sódio a 40°C. [Concentração de NaCl = 0,060 M] 138
- TABELA LXVII - Tensão superficial de soluções de cloreto de cetiltrimetilamônio [CTACℓ] em água - cloreto de sódio a 25°C. [Concentração de NaCl = 0,070 M] 139

TABELA LXVIII	- Tensão superficial de soluções de cloreto de cetiltrimetilamônio [CTACl] em água - cloreto de sódio a 40°C. [Concentração de NaCl = 0,070 M] 140
TABELA LXIX	- Tensão superficial de soluções de cloreto de cetiltrimetilamônio [CTACl] em água - cloreto de sódio a 25°C. [Concentração de NaCl = 0,080 M] 141
TABELA LXX	- Tensão superficial de soluções de cloreto de cetiltrimetilamônio [CTACl] em água - cloreto de sódio a 40°C. [Concentração de NaCl = 0,080 M] 142
TABELA LXXI	- Tensão superficial de soluções de cloreto de cetiltrimetilamônio [CTACl] em água - cloreto de sódio a 25°C. [Concentração de NaCl = 0,090 M] 143
TABELA LXXII	- Tensão superficial de soluções de cloreto de cetiltrimetilamônio [CTACl] em água - cloreto de sódio a 40°C. [Concentração de NaCl = 0,090 M] 144
TABELA LXXIII	- Tensão superficial de soluções de cloreto de cetiltrimetilamônio [CTACl] em água - cloreto de sódio a 25°C. [Concentração de NaCl = 0,100 M] 145
TABELA LXXIV	- Tensão superficial de soluções de cloreto de cetiltrimetilamônio [CTACl] em água - cloreto de sódio a 40°C. [Concentração de NaCl = 0,100 M] 146
TABELA LXXV	- Variação da concentração micelar crítica [CMC] do cloreto de cetiltrimetilamônio [CTACl] como função da concentração de cloreto de sódio a 25° e 40°C ... 153

TABELA LXXVI	- Parâmetros termodinâmicos para a formação de micelas de cloreto de cetiltrimetilamônio [CTACℓ] em soluções de água - cloreto de sódio a 25°C	156
TABELA LXXVII	- Viscosidade de soluções de cloreto de cetiltrimetilamônio [CTACℓ] na presença de água - NaCl a 25°C	161

C A P Í T U L O I

OBJETIVOS DO TRABALHO

O objetivo deste trabalho é estudar as interações entre água e sais como NaCl, KCl, CuSO₄, K₂C₂O₄, aminoácidos como a glicina e *l*-alanina e também investigar a formação de micelas de brometo e cloreto de cetiltrimetilamônio (CTAB) e (CTACl) em soluções aquosas na presença de sais. Os métodos experimentais a serem utilizados consistem principalmente de medidas de tensão superficial e viscosidade a 25° e 40°C.

Especificamente, pretende-se determinar a concentração micelar crítica (CMC) e parâmetros termodinâmicos como energia livre de micelização (ΔG_m^0), entalpia (ΔH_m^0) e entropia de micelização (ΔS_m^0) para CTAB e CTACl na presença de diferentes concentrações de brometo de sódio (NaBr) e cloreto de sódio (NaCl), respectivamente.

Tentar-se-á explicar o efeito salino sobre o processo de micelização em termos das interações existentes em soluções aquosas e os resultados experimentais serão analisados e comparados com dados já obtidos em sistemas semelhantes por métodos de espalhamento de luz, tensiometria, viscosidade e sedimentação.

C A P Í T U L O I I

INTRODUÇÃO

2.1. Estrutura da Água

O comportamento de soluções de pequenas e grandes moléculas é consideravelmente influenciado pela natureza do solvente. Assim a água sendo o mais comum, desempenha um papel muito importante na determinação das propriedades de sistemas coloidais e de macromoléculas.

A água líquida possui propriedades inigualáveis indicando que existe uma diferença fundamental na estrutura desta com a dos demais solventes. Propriedades como: alto ponto de fusão e ebulição, alta capacidade calorífica, alta constante dielétrica, decréscimo do volume molar na fusão, etc. Todas estas propriedades anômalas são próprias das fortes interações intermoleculares geralmente aceitas como sendo constituídas principalmente por pontes de hidrogênio entre as moléculas (1-4).

O comportamento da água na fase gasosa pode ser interpretado relativamente bem através da teoria cinética dos gases. O estudo da água no estado sólido pode ser feito em termos de medidas experimentais diretas as quais são sujeitas a uma fácil interpretação. As técnicas mais comuns para análise na fase cristalina (gelo) são a difração de raios-X e neutrons. A Figura 1 ilustra a estrutura do gelo comum (gelo tipo I). Cada molécula de água forma pontes de hidrogênio com quatro moléculas vizinhas, duas das quais atuam como doadores de hidrogênio e duas como receptores. Em consequência deste arranjo, a estrutura do gelo comum é tetraédrica tendo uma distância média entre as ligações hidrogênio-oxigênio de $2,76 \text{ \AA}$. Na água líquida esta distância é um pouco maior, cerca de $2,9 \text{ \AA}$ a 15°C e $3,05 \text{ \AA}$

a 85°C (1,2,4).

Dados de difração de raios-X mostram que a água líquida apresenta uma função de distribuição radial para as moléculas num sistema de coordenadas nas quais o centro da molécula representa a origem. A função de distribuição radial exhibe um máximo ao redor de 2,82 Å e varia com a temperatura. Este máximo representa a distância média entre as moléculas vizinhas e indica que em geral as moléculas de água estão mais afastadas do que no gelo comum apesar da maior densidade do líquido (1-4).

A maior parte das informações sobre a água líquida são obtidas através de medidas de propriedades termodinâmicas da água pura, soluções aquosas e estudo empregando espectroscopia de Raman e infravermelho das mesmas. Investigações detalhadas de HDO, D₂O e H₂O levam a um entendimento relativamente bom das pontes de hidrogênio. Por outro lado, propriedades termodinâmicas como densidade, capacidade calorífica e outras complementam a explicação do comportamento anômalo (1-4).

A água líquida possui uma capacidade calorífica anômala, isto é, 18 cal/mol °K comparado com 9 cal/mol °K para o estado cristalino e vapor. Esta diferença significativa na capacidade calorífica pode ser explicada em termos de uma energia e organização intermolecular dependente da temperatura.

Outra propriedade que pode ser medida com precisão é a densidade (ou volume molar) como função da temperatura e pressão. A densidade do líquido é aproximadamente 10% maior do que a do gelo. O líquido possui também um coeficiente de expansão térmica negativo próximo ao ponto de fusão.

Existe um número muito grande de parâmetros termodinâmicos experimentais para soluções aquosas incluindo diversos tipos de soluto

(1-6). Vários modelos para a estrutura da água líquida foram propostos na literatura baseados neste tipo de medidas. Entretanto diferem em muitos aspectos e as conclusões a que todos chegam não são muito coerentes entre si.

O modelo mais simples é provavelmente o de Pople (pontes de hidrogênio distorcidas). Neste modelo assume-se que todas as moléculas de água formam um contínuo (semelhante ao gelo) ligados por pontes de hidrogênio à quatro moléculas vizinhas. Porém, estas ligações são estreitas e distorcidas produzindo uma rede variada e irregular. Pontes de hidrogênio fracas e distorcidas são consistentes com dados espectroscópicos os quais incluem a possibilidade de quebra destas pontes (1-4).

Outro modelo, proposto por Frank e Evans em 1945 (5,6), com base em resultados experimentais obtidos para solubilidade de um grande número de gases em água sugere que a estrutura da água na fase líquida consiste de duas regiões bem definidas: uma altamente estruturada chamada de microcristais de Frank-Evans ou montanhas de gelo muito parecidas com o gelo tipo I e outra consistindo de moléculas de água não-ligadas por pontes de hidrogênio.

Uma das teorias mais recentes sobre a estrutura da água líquida é a teoria de mistura de Nemethy e Scheraga (7-9) proposta em 1962 na qual a água líquida é formada de enxames de moléculas de água ligadas por pontes de hidrogênio em equilíbrio com monômeros livres de água. (Fig. 2). Esta teoria tem a vantagem de ser muito simples e explicar algumas das propriedades termodinâmicas da água em termos de quebras de pontes de hidrogênio e reproduzir razoavelmente bem dados termodinâmicos experimentais de soluções aquosas de hidrocarbonetos em água (7-9).

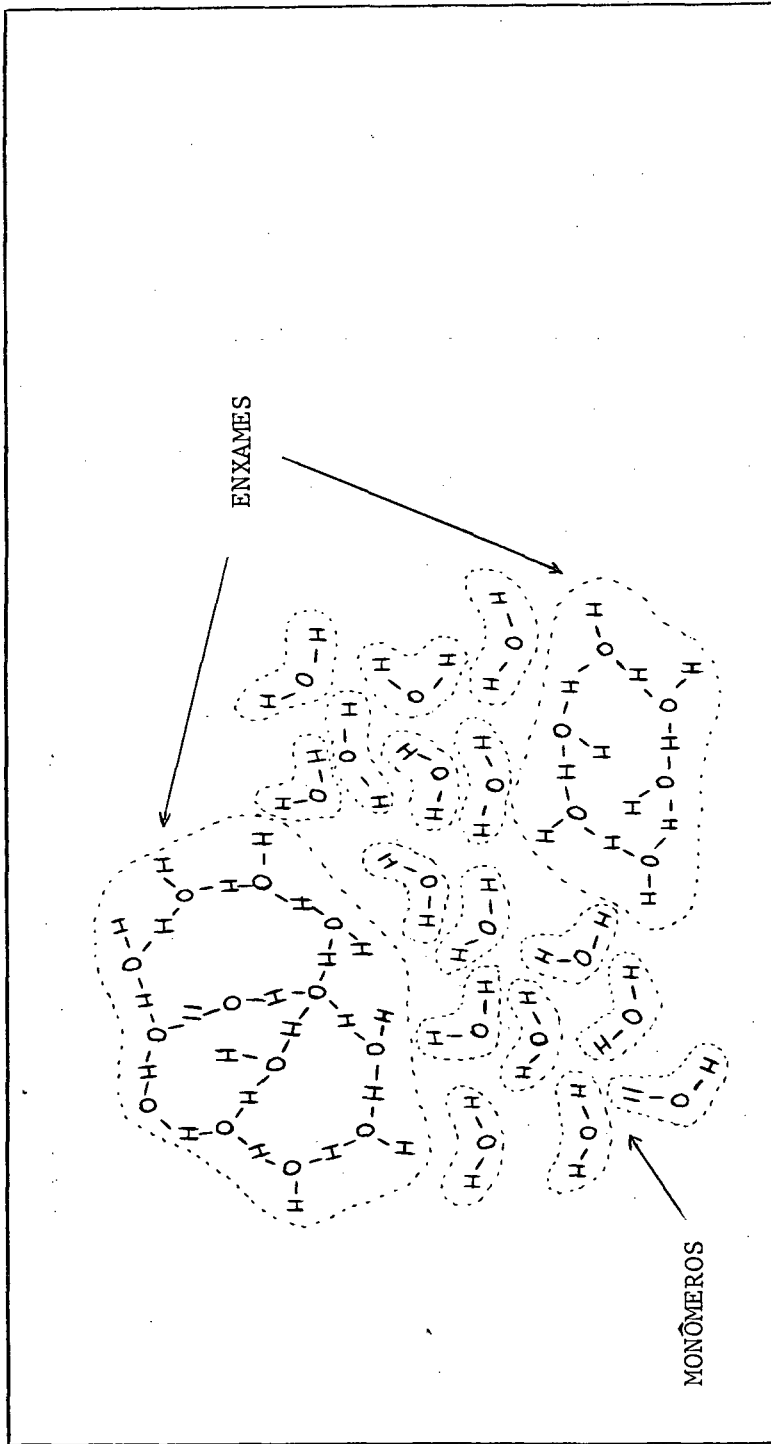


FIGURA 2 - Representação esquemática da estrutura da água líquida, segundo Nemethy e Scheraga (7).

2.2. Soluções de Sais em Água

Os sais na forma sólida, possuem um arranjo ordenado de cátions e ânions o qual é conhecido como rede cristalina. Quando adicionamos sal em água, este dissolve-se porque as moléculas de água são dipolos e também porque a constante dielétrica do meio é alta. Quando as duas partículas de cargas opostas ou dipolos são separadas pela água a atração das forças de Coulomb entre elas fica consideravelmente diminuída. No processo de dissolução a parte negativa do dipolo água - o átomo de oxigênio - atrai o íon positivo, o qual é arrastado para fora da rede. Similarmente a parte positiva do dipolo água atrai o íon negativo (10,11).

Os íons como por exemplo para o caso de NaCl, não existem em solução como íons puros, mas circundados pelos dipolos da água formando o que se denomina de "esfera de hidratação". Através de medidas experimentais foi determinado que a esfera imediata de hidratação para os íons Na^+ é em torno de oito moléculas de água. Com respeito ao ânion Cl^- , a posição é mais controversa e alguns autores afirmam que devido ao seu tamanho relativamente grande e assim uma densidade de carga pequena, não são todos hidratados.

Um entendimento adequado do efeito salino sobre processos em solução seria possível através de uma análise detalhada das interações entre íons separados e outras moléculas e dos efeitos dos contra-íons sobre os íons a curta e longa distância. Infelizmente nossa compreensão destes fatores é ainda bastante limitada. (10,11).

As vezes, os íons de cargas opostas podem associar-se formando um par iônico, que em geral interage mais fracamente com o soluto (10-12).

Um tratamento quantitativo das interações entre íons em solução pode ser feito usando a lei de Coulomb (11) e a energia de interação, E , é dada pela Equação (I).

$$E = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{Dr} \quad (I)$$

onde

Z_1, Z_2 = carga do íon e contra-íon, respectivamente

e = carga do elétron

r = distância entre os íons

D = constante dielétrica

A constante dielétrica D , é a propriedade do meio que determina a força de interação. A distância média entre os íons a várias concentrações pode ser estimada dividindo a solução em pequenos cubos e colocando um íon em cada cubo. O número de partículas para um mol de sal (1-1) como o NaCl é 12×10^{23} e isto dividido pelo número de angstroms cúbicos por litro (10^{27}) nos permite calcular a distância entre os íons (11).

Se assumirmos que os íons positivos alternam com os negativos na série de cubos, o arranjo dos íons é semelhante a uma rede de cloreto de sódio estendida. A energia média de interação para um par iônico é obtida pela Equação (I) multiplicada pela constante de Madelung para o cloreto de sódio. Isto é válido também para os contra-íons. A Tabela I inclui algumas distâncias interiônicas e energias de interação para várias concentrações de sal (1-1) em soluções de água ($D=78$) e ácido acético ($D=6$). Os valores calculados para a energia de interação a várias concentrações de sal são comparados com a energia cinética média por partícula (11). Como pode ser visto, para o caso de soluções aquosas a energia de interação é relativamente importante somente a concentrações de sal acima de 0,1 M. Para este caso

TABELA I - Distâncias Interiônicas e Energias de Interações.

Concentração [M]	Distância Média Entre Íons (r) ^a	Energia de Interação		Fração da Energia	
		(kcal/mol) ^b		Translacional (n) ^c	
		E (D=78)	E (D=6)	E (D=78)	E (D=6)
1	9,4	0,79	10,4	0,89	11,7
10 ⁻¹	21,2	0,35	4,6	0,39	5,2
10 ⁻²	43,6	0,17	2,3	0,19	2,6
10 ⁻³	94	0,09	1,0	0,10	1,1
10 ⁻⁴	212	0,04	0,46	0,05	0,52
10 ⁻⁵	436	0,02	0,23	0,02	0,26
10 ⁻⁶	940	0,008	0,11	0,01	0,11
10 ⁻⁷	2120	0,004	0,05	0,005	0,06

a distância média entre os íons é 21,2 Å e a energia de interação 0,35 kcal/mol. Este tratamento (11) baseado num arranjo cristalino para soluções de eletrólitos (1-1) leva a uma dependência da raiz cúbica da concentração para o logaritmo do coeficiente de atividade do íon (Equação II).

$$\log \gamma = a - bc^{1/3} \quad (II)$$

onde

γ = coeficiente de atividade

a,b = constantes.

O tratamento clássico da atração interiônica é o de Debye-Huckel (11-13). Nesta aproximação, a distribuição dos íons em torno de outro central j é descrita pela distribuição de Boltzmann. Tomando a equação

de Poisson para o potencial eletrostático pode-se chegar a seguinte equação diferencial (11-13):

$$\nabla^2 \Psi_j = \frac{-4 \pi e}{D} \sum_i Z_i \rho_i e^{-Z_i e \Psi_j(r)/KT} \quad (\text{III})$$

onde,

Ψ_j = potencial produzido pelo íon j

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

e = carga do eletron

D = constante dielétrica

Z_i = carga do íon

ρ_i = densidade dos íons

Esta equação não pode ser resolvida analiticamente mas o exponencial pode ser expandido e na aproximação de argumento pequeno

$$e^x = 1 + x \quad (x \text{ pequeno}) \quad (\text{IV})$$

A expressão para o coeficiente de atividade pode ser derivada através de um desenvolvimento matemático relativamente complicado e um grande número de aproximações, chega a

$$-\ln \gamma_i = \frac{Z_i^2 \alpha \sqrt{\mu}}{1 + \beta a \sqrt{\mu}} \quad (\text{V})$$

onde,

α e β = constantes de um dado solvente a uma dada temperatura.

a = distância entre os íons.

μ = força iônica.

Uma definição equivalente para o coeficiente de atividade γ_i é dada pela Equação (VI).

$$\ln \gamma_i = \frac{-z_i^2 e^2 \kappa}{2 DkT} \quad (\text{VI})$$

onde κ é um parâmetro que corresponde ao recíproco do raio da atmosfera iônica; é proporcional a raiz quadrada da concentração e tem unidades de cm^{-1} . Em outras palavras, a carga elétrica da atmosfera iônica pode ser considerada como uniformemente distribuída sobre a superfície de uma esfera com raio $1/\kappa$ (13).

$$\kappa = \frac{8\pi e^2 N}{1000 DkT} \cdot \sqrt{\mu} \quad (\text{VII})$$

Para soluções muito diluídas a "lei limite" pode ser obtida porque o denominador na Equação (V) tende a unidade.

$$-\ln \gamma_i = z_i^2 \alpha \sqrt{\mu} \quad (\text{VIII})$$

Para o caso de reações entre dois íons A e B o efeito da força iônica sobre a constante de velocidade é dada pela Equação (IX).

$$\ln \frac{k'}{k'_0} = 2 z_A z_B \alpha \sqrt{\mu} \quad (\text{IX})$$

Para a água α é 0,509.

De acordo com a Equação (IX), o logaritmo das constantes de velocidade para as reações de íons pode ser relacionado à raiz quadrada da força iônica (Eq. X) com uma pendente que depende em sinal e magnitude da natureza dos reagentes.

$$\mu = 1/2 \sum_i C_i Z_i^2 \quad (X)$$

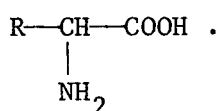
Qualquer tipo de interação específica entre íons resulta em desvios com respeito ao comportamento previsto pela lei (Eq. III). Exemplos típicos de interação específicas são a formação de complexos de coordenação de íons e interações hidrofóbicas, estas últimas acontecem particularmente com sais que consistem de cátions e ânions grandes; eles tendem a formar pares de íons muito mais facilmente que eletrólitos simples devido a ligações hidrofóbicas. Assim, em resumo, os íons são expulsos da fase aquosa e tendem a formar pares ou agregados entre si.

Para o caso de soluções concentradas de sal a teoria de Debye-Hückel não é aplicável porque não trata do tipo de interações presente. A natureza do campo elétrico e a interação deles com cargas isoladas é bem diferente no caso de soluções concentradas (13).

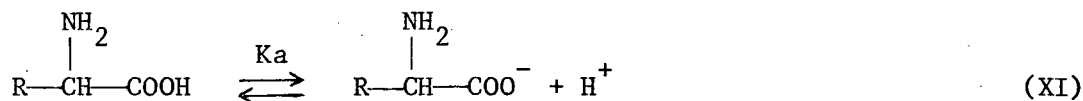
2.3. Algumas Propriedades de Aminoácidos

Os aminoácidos são as unidades estruturais básicas das proteínas, consistindo de um grupo amino, um grupo carbonila e um radical característico R ligados à um átomo de carbono alfa. A importância destes componentes não se limita apenas ao fato de serem componentes das proteínas mas também porque no metabolismo participam de muitas reações originando precursores de substâncias endógenas como por exemplo as enzimas e a hemo-

globina (14-16). Existem vinte aminoácidos essenciais cuja fórmula geral é:



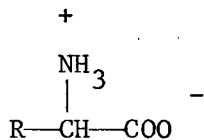
Geralmente são eletrólitos fracos que se dissociam reversivelmente de acordo com a Equação (XI).



A constante de ionização K_a é dada pela Equação XII, cujo logaritmo negativo é denominado pK.

$$K_a = \frac{\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ | \\ (\text{R}-\text{CH}-\text{COO}^-) \end{array} (\text{H}^+)}{\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ | \\ (\text{R}-\text{CH}-\text{COOH}) \end{array}} \quad (\text{XII})$$

Em solução aquosa e a pH neutro os aminoácidos encontram-se predominantemente como íons dipolares ou (zwitterions), onde o grupo amino está protonado (NH_3^+) e o grupo carbonila dissociado (COO^-), como está ilustrado abaixo. Este pH no qual as moléculas estão sob a forma



isoelétrica é característico para cada aminoácido e é denominado de pH isoeletrico. Sob estas condições os aminoácidos atuam como eletrólitos fortes.

Possuem ponto de fusão relativamente alto, cerca de 200°C , também constantes dielétricos e momento dipolar altos. A tensão super

ficial semelhante aos sais é maior do que o da água (14-16).

Os aminoácidos foram de importância fundamental no desenvolvimento primordial da vida, não só como componentes de enzimas e proteínas mas também em termos das propriedades físico-químicas de seus efeitos.

Os compostos orgânicos que servem como base da vida se formaram quando a terra possuía uma atmosfera primitiva de metano, amônia, água, hidrogênio e dióxido de carbono (4,17-14). No início os compostos orgânicos organizaram-se a partir de componentes inorgânicos os quais sob influência da energia, fundamentalmente luz ultravioleta, descargas elétricas fontes calóricas ou de radiação nuclear dissolveram-se no mar formando então os aminoácidos e outros precursores sensíveis que através de condensações em condições abióticas permitiram a formação de polipeptídeos primitivos, polinucleotídeos, polissacarídeos e lipídeos. Acredita-se que a presença de eletrólitos no "caldo primordial" proporcionou a formação de micelas e vesículas e dentro destas se originaram os primeiros organismos vivos (18,19).

2.4. Tensão Superficial

Uma interfase pode ser definida como uma região real ou arbitrária entre duas fases bem definidas. Os tipos de interfase que existe depende dos três estados da matéria, sólido, líquido e gasoso e são os seguintes:

gás-sólido

gás-líquido

líquido-líquido

sólido-sólido

Para que uma interfase seja estável é necessário que a energia livre de formação da interfase seja positiva. Se a energia livre de formação for negativa ou zero o efeito de flutuações acidentais seria de expandir a região de superfície continuamente e isto causaria uma dispersão total de uma fase na outra (20-30).

As moléculas presentes em qualquer interfase são sujeitas a um campo de força assimétrico, geralmente quando existem duas fases as forças que agem sobre as moléculas na interfase são diferentes. Consequentemente as moléculas são atraídas de uma maneira preferencial à fase com um campo de força intermolecular maior. A tensão superficial ou interfacial (γ) é uma manifestação deste fenômeno (17, 20-25).

A tensão superficial γ é normalmente medida em dinas/cm e corresponde a uma unidade de força atuando por distância. Outra formulação da tensão superficial é em termos de ergs/cm² ou seja, energia por unidade de área ou superfície. Na verdade a tensão superficial (γ) é a mesma coisa que a energia livre de superfície (G_s). Esta dualidade na interpretação pode ser levada a nível molecular. Uma explicação da tensão superficial da água em termos de mecânica estatística foi dada por Borstnik, Janezic e Azman (31). Qual dos dois conceitos é mais fundamental fica a critério de cada um (21).

Não existindo interações entre os componentes de um sistema binário aquoso, ou seja no caso de comportamento ideal, segundo Prigogine e Defay (32) a tensão superficial varia com a fração molar dos componentes na solução pode ser calculada pela Equação (XIII).

$$\gamma = \gamma_1 N_1 + \gamma_2 N_2 \quad (\text{XIII})$$

onde:

γ = tensão superficial da solução

γ_1 = tensão superficial da água

N_1 = fração molar de água

γ_2 = tensão superficial do soluto

N_2 = fração molar do soluto

Para soluções onde existem interações não muito pronunciadas entre os componentes Pigogine e Defay (32) propuzeram a Equação XIV

$$\gamma = \gamma_1 N_1 + \gamma_2 N_2 - \beta N_1 N_2 \quad (\text{XIV})$$

onde:

β = constante semi-empírica

A tensão superficial (γ) para soluções depende também de fenômenos de adsorção na superfície das mesmas, ou seja na interfase líquido-ar. Uma função termodinâmica conveniente para tratar das propriedades de interfaces líquido-ar é o excesso superficial, ou a pressão da película superficial (Γ) e corresponde ao excesso de concentração da substância adsorvida na superfície (21-30). Esta função termodinâmica foi primeiramente proposta por Gibbs em 1876 e pode ser representada matematicamente pelas Equações (XV) e (XVI).

$$\Gamma = -(\partial\gamma/\partial\mu_2)_T \quad (\text{XV})$$

onde:

Γ = excesso do soluto na superfície do solvente

γ = tensão superficial da solução

μ_2 = potencial químico do soluto

T = temperatura

$$\Gamma = \frac{-c}{RT} \frac{d\gamma}{dc} \quad (\text{XVI})$$

onde:

c = concentração do soluto

R = constante dos gases

T = temperatura

γ = tensão superficial.

As substâncias solúveis podem ser divididas em dois grupos de acordo com sua capacidade de ser adsorvida na interfase ar-líquido: substâncias tensoativas e não tensoativas (30).

Substâncias tensoativas ou surfatantes são acumuladas na camada da superfície, conseqüentemente possuem uma adsorção positiva ($\Gamma > 0$). Os surfatantes possuem sempre uma tensão superficial menor do que a do solvente; de outro modo o acúmulo deles na superfície não seria termodinamicamente favorável. A sua solubilidade é normalmente muito pequena pois se fosse grande os surfatantes tenderiam a passar da superfície para o interior do líquido.

As interações entre as moléculas de um surfatante e do solvente são sempre menores que as interações entre as moléculas do próprio solvente. Conseqüentemente as moléculas dos surfatantes são empurradas do interior da solução para a superfície. Devido ao acúmulo de moléculas de surfatantes na superfície ($\Gamma > 0$) e as fracas interações intermoleculares na camada de superfície, a tensão superficial diminui (30).

Uma consequência óbvia dos fatos acima citados é que as propriedades tensoativas de uma substância não depende somente dela mas também do solvente. As substâncias que possuem propriedades tensoativas em água são normalmente moléculas orgânicas anfifílicas que incluem ácidos gra-

xos, ácidos sulfônicos, alcoois, aminas, polieteres e sais orgânicos.

Substâncias não tensoativas tendem a passar da superfície para o interior da solução, ocorrendo assim uma adsorção negativa ($\Gamma < 0$). Este fenômeno é também denominado de esvaziamento da superfície e pode ser medido através de um parâmetro de espessura efetiva da camada vazia. As substâncias não tensoativas possuem tensão superficial maior que a do solvente. Neste caso as interações entre as moléculas destas substâncias é maior do que as interações entre as moléculas do solvente. Os eletrólitos, ácidos e sais inorgânicos são exemplos destas substâncias (21-25).

Os compostos que não afetam a tensão superficial do solvente são distribuídos de maneira uniforme entre a camada de superfície e o interior da solução ($\Gamma = 0$). Estas substâncias possuem uma tensão superficial comparável à do solvente. Um exemplo deste tipo de comportamento em soluções aquosas são os açúcares (30).

A Figura 3 mostra curvas que caracterizam a mudança da tensão superficial em função do aumento da concentração de uma substância na solução (21-30). A curva 1 é típica de espécies anfifílicas que formam agregados coloidais e exibem uma quebra aguda a qual corresponde a formação de uma película na superfície da solução. A curva 2 é característica de compostos orgânicos contendo grupos hidroxilas e outros grupos altamente polares, incluindo alcoois e aminas de cadeias curtas. O comportamento ilustrado pela curva 3 é característico de substâncias que não afetam a tensão superficial. Finalmente o comportamento de substâncias que tem adsorção negativa na interface líquido-ar é ilustrado na curva 4.

A Figura 4 resume resultados experimentais obtidos por Pappenheimer, Lepie e Wyman (33,34) para vários aminoácidos. A importância e a função de aminoácidos em processos relacionados com a vida já foi mencionada na seção 2.3. Como pode ser visto na Figura 4, os aminoácidos apresentam

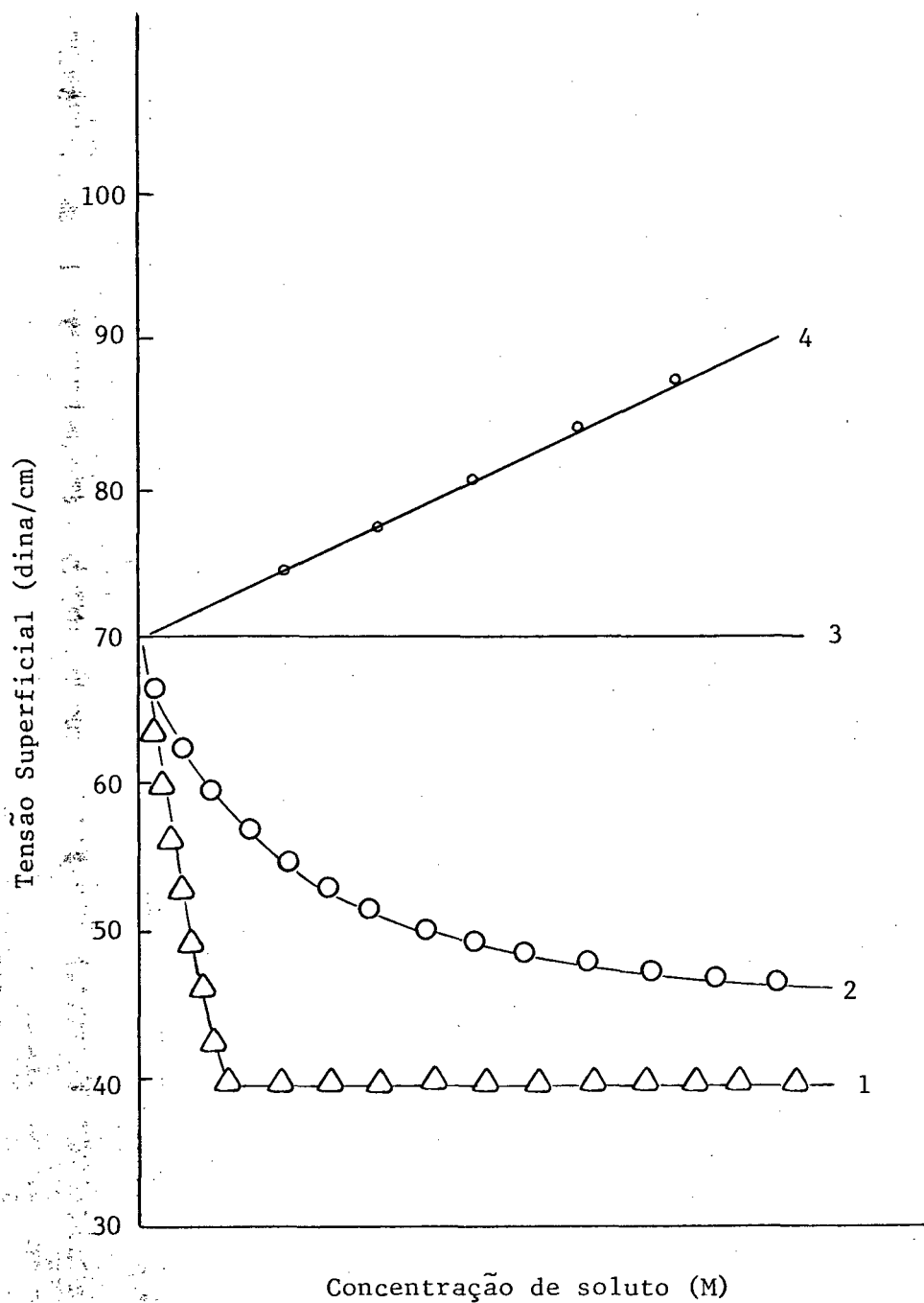


FIGURA 3 -- Comportamento típico da tensão superficial de soluções aquosas de vários compostos (21-30).

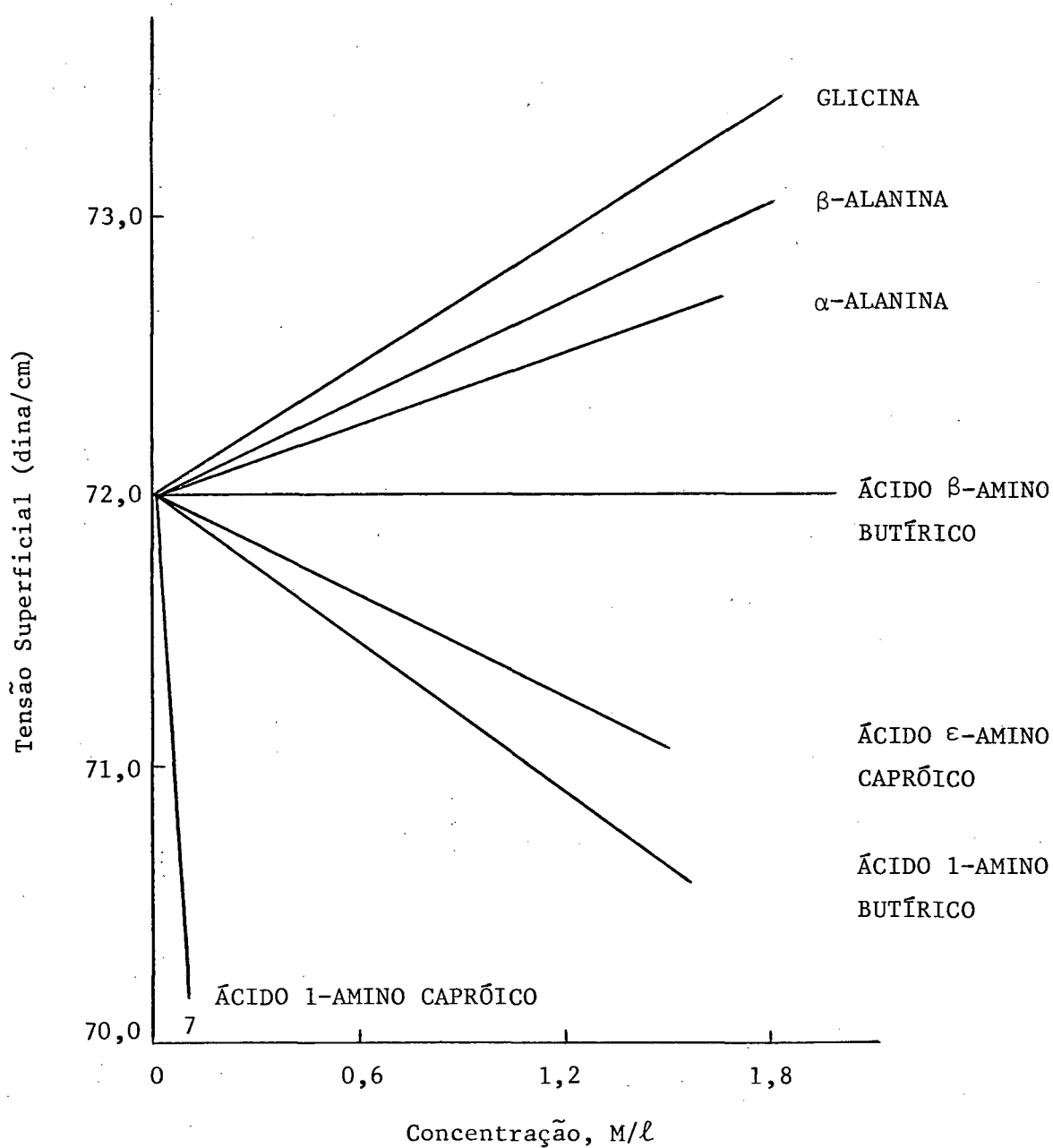


FIGURA 4 - Tensão superficial de soluções aquosas de aminoácidos a 25°C, segundo Pappenheimer, Lepie & Wyman (33).

três tipos de comportamento; as três primeiras curvas, representadas pela glicina, β -alanina e α -alanina em seus pH isoelétrico. Semelhante aos sais em virtude da forte atração íon-dipolo, estes aminoácidos tendem a permanecer no interior da solução, aumentando assim a tensão superficial.

Na curva de ácido β -aminobutírico a tensão superficial não é alterada em função de que este aminoácido se distribui uniformemente na solução (33,34).

Os ácidos ϵ -aminocapróico, l-aminobutírico e l-aminocapróico (curvas 5,6 e 7) em função de seus grupos metilênicos hidrofóbicos, ficam extremamente desconfortáveis no interior na solução e por isso são adsorvidos positivamente na superfície baixando portanto a tensão superficial.

Grande parte dos eletrólitos em solução diminuem a tensão superficial em função da concentração de soluto. Existem porém, casos especiais de alguns sais como KCl , $NaCl$, $MgCl_2$, $MgSO_4$ e aminoácidos como a glicina que possuem um comportamento anômalo, isto é, aumentam a tensão superficial. As Figuras 4 e 5 ilustram este tipo de comportamento.

O efeito de Ray-Jones (35) prevê que para soluções de eletrólitos simples muito diluídos ocorre uma adsorção positiva na superfície e para soluções mais concentradas uma adsorção negativa. A medida que a concentração de eletrólito aumenta na solução, aumenta também a atração eletrostática interiônica. Devido à estas fortes atrações os íons passam da superfície para o interior da solução. Este fenômeno é conhecido como "esvaziamento da camada de superfície" e pode ser determinado através de parâmetros de espessura efetiva da camada vazia.

Através de métodos de capilaridade e potencial elétrico Passoth (37) estudou o efeito de Jones e Ray para soluções muito diluídas de KCl e $NaCl$.

Usando soluções concentradas de eletrólitos simples Hard

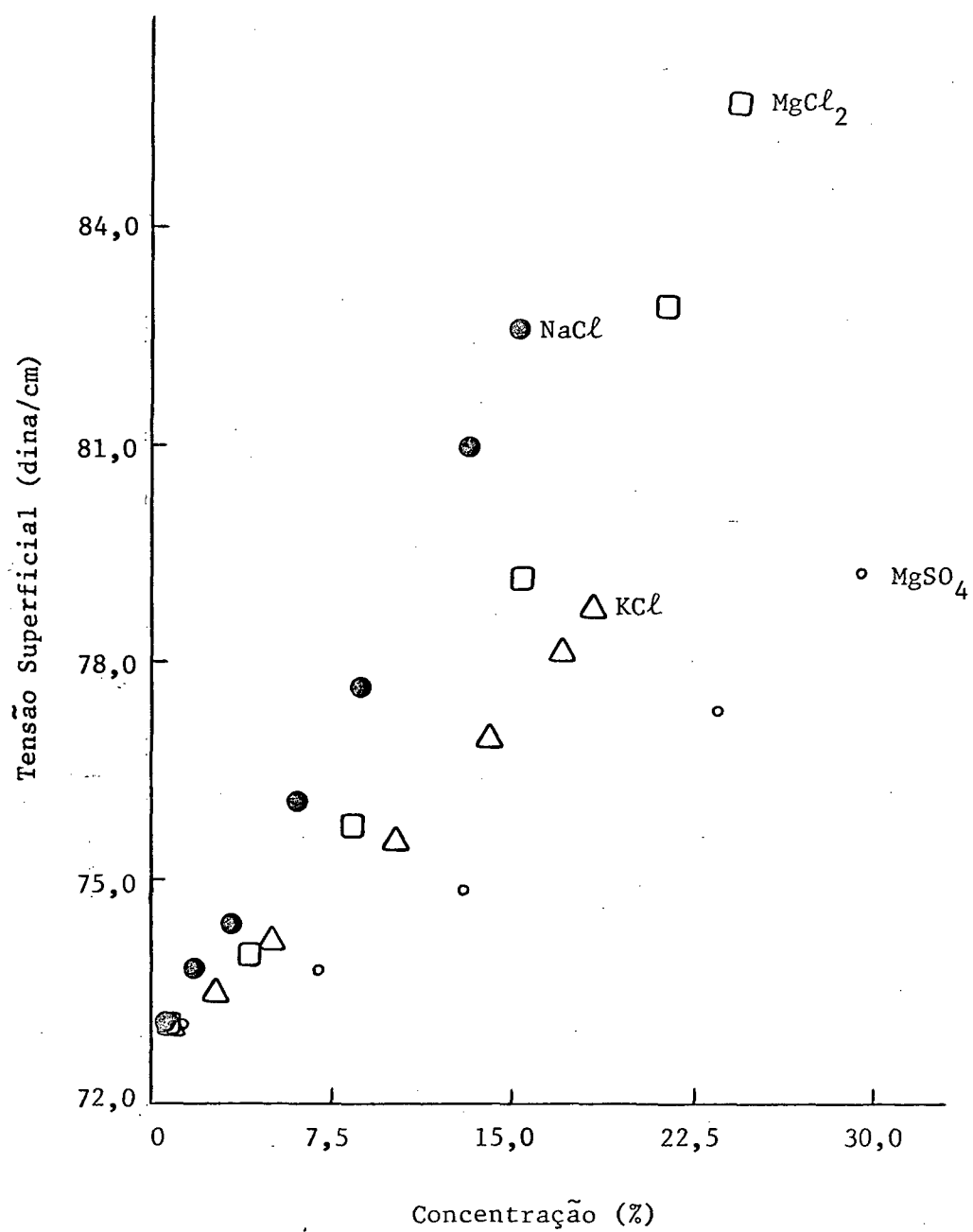


FIGURA 5 - Tensão superficial de alguns eletrólitos em água a 25°C.*

*Dados obtidos do Handbook of Chemistry and Physics, 46th ed., 1966.

e Johansson (38) mediram a tensão superficial relativa e verificaram que a tensão superficial varia quase linearmente em função da concentração. Compostos como KF, KCl, KI aumentam a tensão superficial da água e compostos como HCl e HNO₃ diminuem.

2.5. Estrutura de Micelas

A estrutura, forma e tamanho das micelas de surfatantes iônicos são consideravelmente influenciadas por uma série de fatores como: composição do surfatante (comprimento da cadeia de hidrocarbonetos e espécie do grupo da cabeça); molaridade; concentração e espécie do contra-íon; ainda pela pressão e temperatura (39,40).

As soluções micelares de surfatantes iônicos podem ser formadas somente acima de uma certa temperatura crítica, o ponto de Kraft (30). A baixas temperaturas, o surfatante é hidratado formando uma gelatina a qual está em equilíbrio com a solução verdadeira. No ponto de Kraft, as cadeias de hidrocarbonetos do surfatante passam para o estado líquido. Neste caso, as camadas orientadas das moléculas de surfatante na gelatina, desintegram-se em partículas de dimensões coloidais, isto é, em micelas, como resultado do movimento térmico das cadeias de hidrocarbonetos. O ponto de Kraft está abaixo do ponto de fusão dos surfatantes pois estes são hidratados à uma gelatina facilitando a fusão.

As micelas podem ser consideradas como uma fase líquida, porque são formadas somente acima do ponto de Kraft. A Figura 6 ilustra um diagrama de fase para uma solução de surfatante perto do ponto de Kraft (30). Como pode ser visto existem três curvas de solubilidade as quais interseccionam no ponto de Kraft. A primeira descreve a solubilidade de molécula de surfatante abaixo do ponto de Kraft, a segunda a solubilidade de moléculas ou micelas acima deste ponto e a terceira descreve a solubilidade de

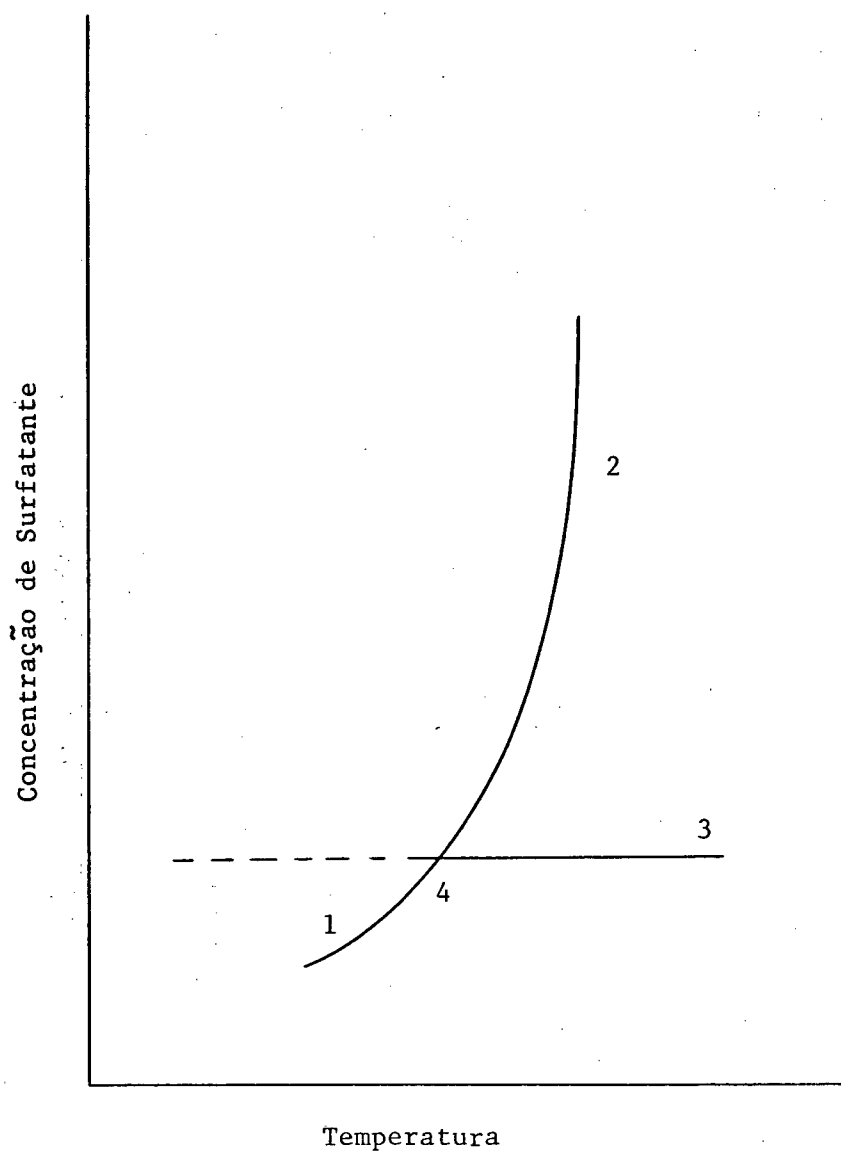


FIGURA 6 - Diagrama de fase de soluções de surfatantes em água próximo ao ponto de Kraft (30).

surfatantes acima do ponto de Kraft e corresponde a concentração micelar crítica (CMC).

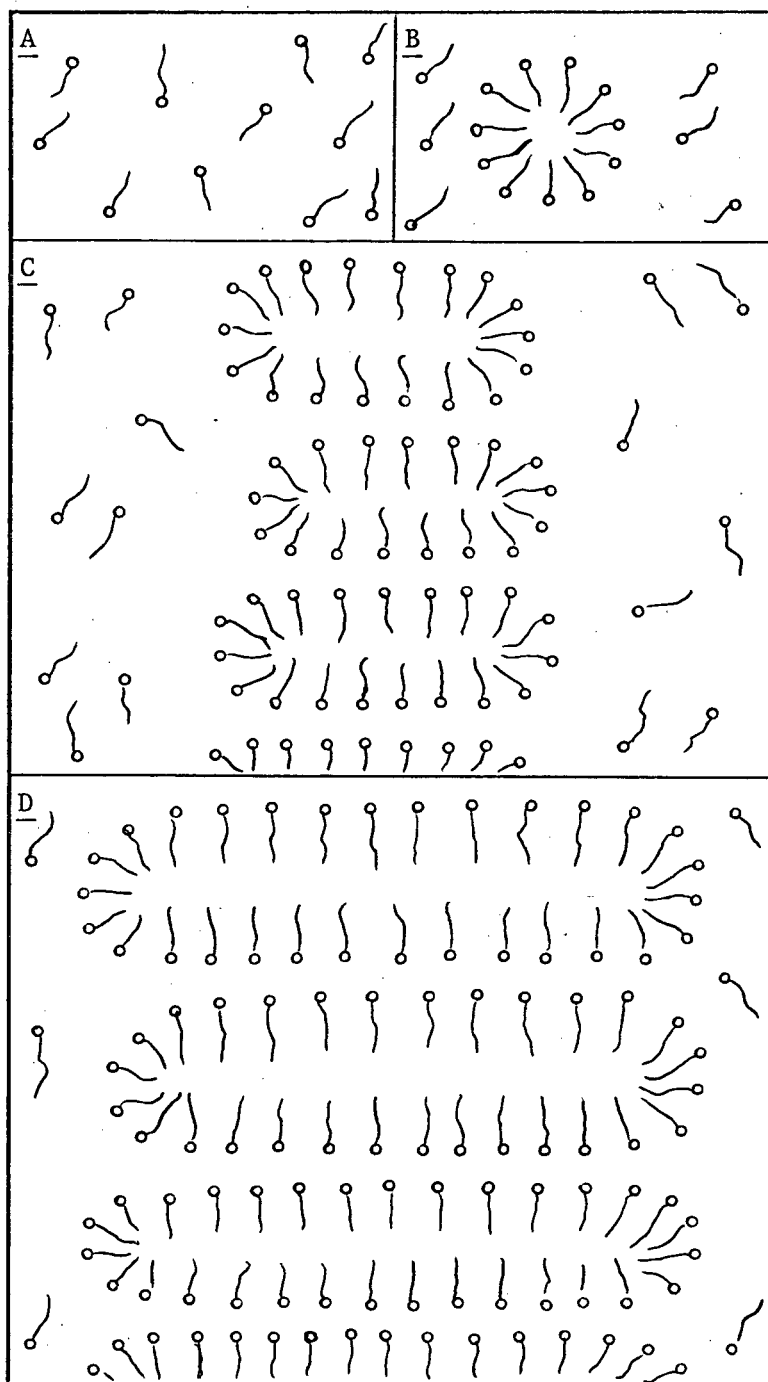
A teores relativamente baixos de surfatante (próximo da CMC) as micelas tendem a ser esféricas e são denominadas de micelas de Hartley. O número de agregação é normalmente em torno de 50 a 100, podendo raramente chegar a 1000 (41-46).

A concentrações mais altas de surfatante as micelas geralmente aumentam seu tamanho e assumem formas elípticas e subsequentemente lamelares. Estas micelas são estruturalmente similares a um cristal bi-dimensional e podem ter dimensões infinitamente grandes nas duas direções. J. Mac Bain foi o primeiro a admitir a existência deste tipo de micelas em soluções de detergente suficientemente concentrados; daí a razão de serem chamadas micelas de Mac Bain (30). A Figura 7 apresenta um esquema geral para a formação de micelas em soluções aquosas de surfatante.

A estrutura de micelas é um assunto amplamente tratado na literatura (40-54) por isso será abordado brevemente neste trabalho.

Um dos primeiros modelos propostos para a estrutura de micelas esféricas é essencialmente uma extensão do modelo de superfícies carregadas. Segundo Hartley (41) a micela consiste de três regiões: 1) um centro ou parte interna livre de água e muito semelhante aos hidrocarbonetos líquidos nas suas propriedades; 2) uma dupla camada elétrica altamente ordenada (Camada de Stern) equivalente a superfície; 3) uma camada difusa incluindo essencialmente contra-íons (Gouy-Chapman).

Estudos posteriores das interações intermoleculares na formação de micelas de CTAB (47-49) sugerem novamente um modelo composto de três regiões; uma contendo uma superfície rígida formada por grupos N-metil com correspondente contra-íon hidratado; uma região fluída no interior composta principalmente de grupos metilênicos semelhantes à hidrocarbonetos lí



A = MONÔMEROS

B = MICELAS ESFÉRICAS

C = MICELAS ELÍPTICAS

D = LAMELAS

FIGURA 7 - Representação esquemática da agregação de surfactantes em água (30).

quidos e uma central relativamente rígidos consistindo de grupos terminais metilas das moléculas de surfatante.

Aniansson (50,51) propõe um modelo o qual representa a formação de um monômero com movimento difuso em ângulo reto à superfície micelar, entrando e saindo da micela num campo de energia livre composto pela energia de ligação hidrofóbica e a energia do grupo terminal hidrofílico, quando a dupla camada está carregada.

Em 1979, Menger (52,53) propôs dois modelos simples: "fiorde" que representa micelas nas quais a água penetra profundamente e "recife" que representa agregados os quais possuem uma interface abrupta e definida com o meio aquoso. Da combinação destes dois modelos surge um novo denominado de "enxame poroso", o qual concorda com a capacidade das micelas de acumular moléculas adicionais de surfatante quando há aumento da força iônica do meio e também explica a penetração de água nas micelas até os sete primeiros carbonos (52,53).

Recentemente Fromherz (54) estudando a estrutura de micelas esferoidais de surfactante, desenvolve um modelo chamado de "bloco de surfatante" o qual é um híbrido de dois modelos clássicos: o da gota compacta e o de fragmentos de bicamadas. Neste modelo as micelas assemelham-se a minúsculos cristais líquidos isométricos com dinâmica e arquitetura particulares.

2.6. Cristais Líquidos

A existência de mais de uma fase de transição na passagem de um líquido para sólido é característico de muitos materiais orgânicos e são conhecidas como mesofases. Assim cristais líquidos são essencialmente, substâncias entre uma fase líquida e uma sólida com propriedades dis

tintas que pode ser de um líquido, de um sólido ou completamente diferente de ambos (55-59).

Tanto os cristais líquidos termotrópicos como os liotrópicos apresentam polimorfismo, isto é, a existência de mais de uma espécie de fase. As mesofases liotrópicas são birrefringentes e sua natureza física pode alterar intensamente de uma substância opaca para uma gelatina transparente.

A Figura 8 mostra a representação esquemática da ordem molecular nas mesofases nemática, esmética e colestérica. A mesofase esmética representa um cristal líquido altamente ordenado. De modo geral esta fase apresenta um arranjo paralelo das moléculas formando camadas.

Na fase nemática, as moléculas são contudo orientadas em paralelo, entretanto, não existe um arranjo de camadas. Esta fase é turva, porém, menos viscosa que a esmética.

A fase colestérica ocorre somente em substâncias opticamente ativas e corresponde a uma nemática torcida, resultando assim uma estrutura helicoidal. A cor iridescente característica desta fase resulta da reflexão de luz polarizada de um dos componentes. O comprimento de onda de uma banda de reflexão é determinado pelo pico da estrutura helicoidal. A adição de solutos opticamente ativos em materiais nemáticos induz uma fase colestérica (55-66).

Um composto pode ter muitas mesofases, cada uma delas ocorrendo a uma determinada temperatura e são separadas por uma transição de primeira ordem. A identificação destas mesofases pode ser feita por um ou pela combinação dos seguintes métodos (55-66):

a) Simples observação do ponto de fusão do composto em tubo capilar. A conversão de um sólido para a fase esmética é indicado pelo amolecimento de um fluido turvo muito viscoso, o qual adere às paredes do

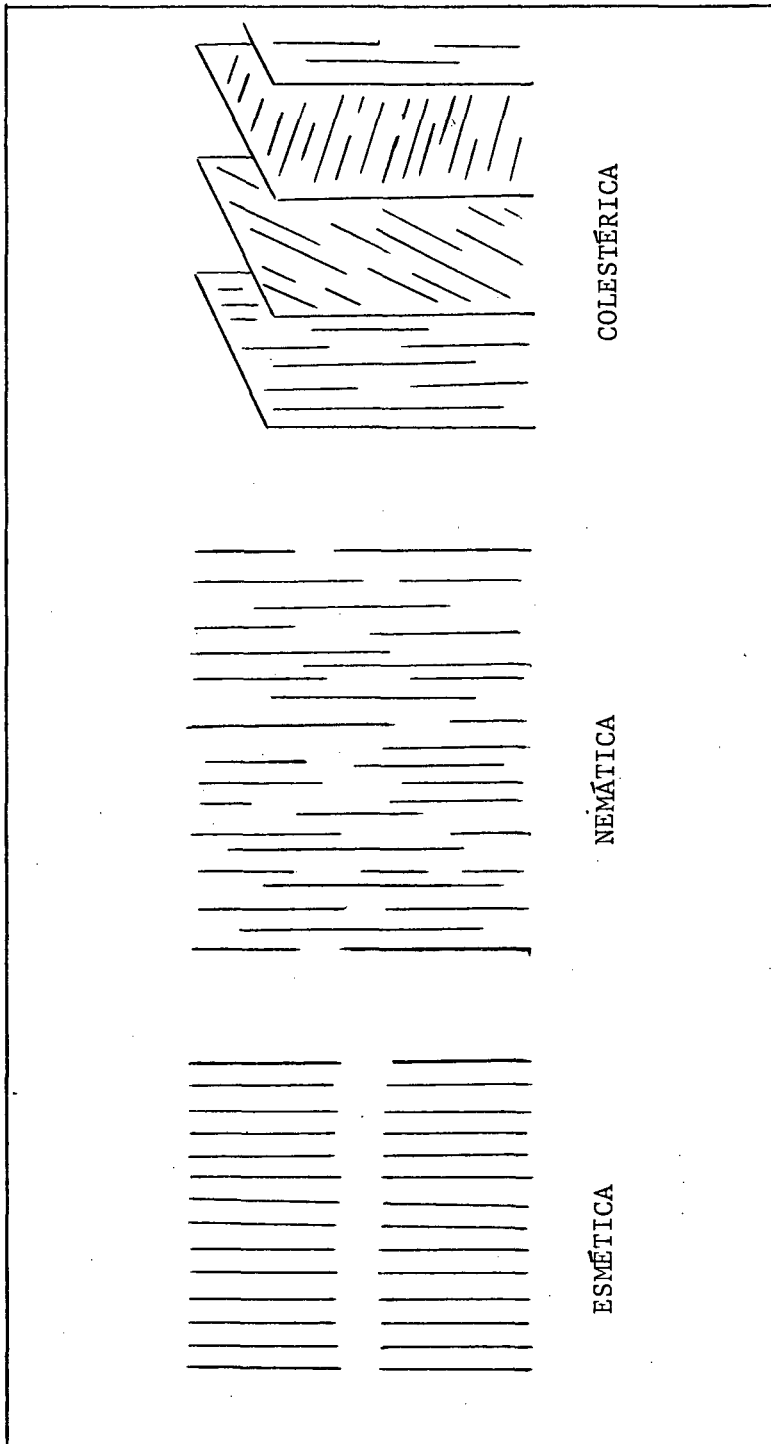


FIGURA 8 - Representação esquemática da ordem molecular nas diferentes mesofases de um cristal líquido (56-66).

capilar. No caso da conversão para um líquido isotrópico é indicado pela formação de um líquido claro que flui para a base do tubo.

b) Observação do processo de fusão através de um microscópio de luz polarizada e a identificação de várias texturas que são associadas com as respectivas mesofases.

c) Análise térmica diferencial. Neste caso o sólido é aquecido a uma dada velocidade e na temperatura de transição o calor é absorvido formando um pico na linha de base. Este método fornece a temperatura de transição bem como dados para calcular calores de transição.

Os cristais líquidos apresentam tanto propriedades microscópicas como macroscópicas. As microscópicas ou molecular dividem-se em duas grandes áreas; a primeira diz respeito ao comportamento estático do sistema, enquanto que a segunda relaciona-se com o movimento das moléculas nas mesofases (55-66).

As propriedades estáticas envolvem medidas de várias funções de distribuição espacial e rotacional. Estas funções são importantes porque fornecem o potencial intermolecular, e através deste, em princípio, é possível avaliar todas as outras propriedades do sistema.

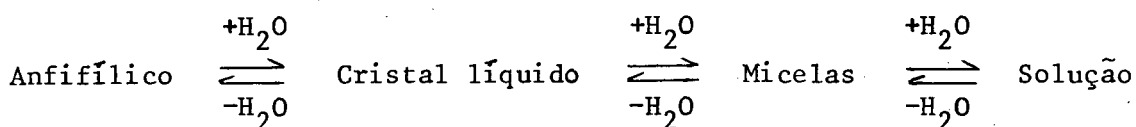
O comportamento da mesofase nemática é relativamente bem compreendido em termos da ordem orientacional e desordem espacial de longo alcance. As determinações de ordem orientacional de longo alcance assumem que as moléculas nematógenas são rígidas e cilíndricamente simétricas. Estudos de ressonância magnética nuclear de nematógenas parcialmente deuteradas, assim como através de infravermelho pode-se investigar a simetria efetiva destes sistemas. Informações sobre as funções de distribuição radial e orientacional podem ser obtidas por difração de neutrons e raios-X (57-60).

Técnicas de espalhamento de luz, incluindo espectroscopia de Raman e laser, podem ser empregados para estudar a rotação molecular

de uma mesofase. A ressonância de elétrons está sendo também empregada para medir o tempo de correlação rotacional para provas de spins dissolvidos em ambos cristais líquidos, nemático e esmético.

Para descrevermos o comportamento macroscópico dos cristais líquidos faz-se necessário o uso de uma teoria contínua apropriada, tal como uma série de equações fenomenológicas que foram desenvolvidas para nemáticos uniaxiais (55-60).

Compostos anfifílicos são bons exemplos de sistemas liotrópicos porque possuem na mesma molécula dois grupos que apresentam diferentes propriedades de solubilidade. O arranjo estrutural destes sistemas muda de cristal para aglomerados lamelares, cúbicos, hexagonais, micelas e finalmente para soluções homogêneas pela simples adição de água à um anfifílico; o processo inverso pela remoção de água.



Através de suas características conhecidas comparadas à sistemas biológicos, os cristais líquidos são utilizados como modelos celulares onde explicam algumas funções como a transferência de íons e moléculas através de membranas e a divisão celular. Os termotrópicos são usados como mostradores eletrônicos e como sensores de temperatura. (63-66).

2.7. Formação de Micelas na Presença de Sais

O efeito produzido sobre o processo de micelização pela adição de um eletrólito simples à uma solução aquosa de surfatante no sentido mais restrito refere-se à influência que os eletrólitos possuem em alterar o tamanho e a forma das micelas (67-71). Muitos autores acreditam que os

agregados observados em altas concentrações de sal são micelas muito grande e o mecanismo de transformação, assume-se como sendo idêntico ao das micelas pequenas à baixa força iônica (67-75).

Há muito tempo é conhecida a habilidade que os sais possuem em reduzir a concentração micelar crítica (CMC). O grau de redução depende porém de algumas variáveis como: concentração de sal na solução, valência e natureza química do surfatante (67-77).

Tomando como exemplo o caso do surfatante iônico lauril sulfato de sódio (NaLS). A ordem de eficiência em diminuir a CMC é a seguinte: para cloretos: $Mg^{+2} > NH_4^+ > Na^+ > Li^+$ e para os sulfatos: $Zn^{+2} > Mg^{+2} > NH_4^+ > Na^+ > Li^+$. Usando cátions semelhantes, porém ânions diferentes, teremos idêntica ordem de eficiência tanto para sais de sódio como de amônio: $Br^- > Cl^- > SO_4^{=}$.

Os surfatantes aniônicos demonstram ser influenciados não somente pelo tipo e grandeza da carga como também pelo grau de hidratação do contra-íon. Geralmente os cátions divalentes provocam maiores alterações que os monovalentes e são mais efetivos em reduzir a CMC destes surfatantes (40,74).

Além da alteração da CMC, a adição de sal causa, na maioria dos casos, uma diminuição da tensão superficial e interfacial de soluções. Esta diminuição pode ser atribuída devido a formação de uma camada de monômeros não dissociados na superfície (40).

Para o caso do surfatante brometo de cetilpiridínio (CPB) em soluções aquosas, M. Paluch (76) demonstrou o efeito do brometo de potássio (KBr) sobre a tensão superficial e o potencial superficial. A CMC do CPB a 20°C em água pura era $6,6 \times 10^{-4}$ M, com a adição de 0,10 M de KBr passa à $1,0 \times 10^{-4}$ M.

A respeito da solubilidade dos surfatantes do tipo poliétero, não-iônicos em soluções de eletrólitos simples, Tokiwa e Matsumoto (70) discutem em termos de dois fatores importantes:

1) A ocorrência de uma hidratação dos íons e a subsequente modificação da estrutura da água nas proximidades. Isto altera, a afinidade das moléculas de água pelos oxigênios de surfatantes, talvez pela formação de pontes de hidrogênio.

2) A ligação dos íons dos sais ao oxigênio do surfatante, via complexação do cátion, resultando decréscimo da solubilidade do surfatante.

Segundo Corti e Degiorgio (78,79) o efeito da concentração de sal sobre o processo de micelização pode ser explicado em termos de interações eletrostáticas. As interações entre as partículas carregadas podem ser consideradas através de um potencial de repulsão entre as entidades micelares, um potencial de repulsão de Coulomb neutralizado pelos contra-íons e uma atração do tipo London Van der Waals. Aumentando a concentração de sal no meio o potencial de Coulomb é neutralizado mais efetivamente. Existe ainda uma concentração de sal na qual os efeitos de atração e repulsão estão exatamente balanceadas. Acima desta concentração é que ocorre o fenômeno de agregação. Este modelo é consistente com outros já existentes uma vez que, os agregados, próprios para a formação de micelas são identificados como embriões da fase cristalina. A dependência da temperatura e o limiar da concentração de sal estão relacionados com a dependência da temperatura micelar crítica (TMC) na concentração de sal.

2.8. Estudo de Sistemas Micélares com Espalhamento Quase-Elástico de Luz

Todas as partículas dispersas num meio podem espalhar luz, isto é, tornarem-se uma forma de luz quando excitadas por radiação eletromagnética de comprimento de onda adequado. A intensidade da luz espalhada depende de fatores como: a concentração das partículas, a diferença no índice de refração entre elas e o meio refringente e especialmente do tamanho das partículas espalhadas. Partículas maiores provocam um espalhamento de luz mais intenso (26,80,81). Técnicas de espalhamento de luz tem sido usadas para medir o tamanho de micelas, proteínas, macromoléculas ou outros agregados.

O espalhamento clássico de luz baseia-se em medir a intensidade da luz espalhada a um determinado ângulo e os valores são comparados com os de uma solução padrão de índice de refração e tamanho das partículas conhecidas. Esta técnica apresenta várias limitações, por exemplo, não dá informação a respeito do tamanho e distribuição das partículas, também requer padrões de referência muito acuradas (26,80,81).

Espalhamento quase-elástico de luz (QELS) ou espectroscopia de correlação de fótons é concernente não com a intensidade da luz espalhada, porém com a flutuação da luz espalhada em função do tempo. Matematicamente esta flutuação pode ser descrita através de uma função de autocorrelação e a partir desta podemos calcular os coeficientes de difusão (D) e o raio hidrodinâmico (R_h). Não há necessidade de um padrão de referência (80-87).

Estudos feitos sobre a forma das micelas como função da temperatura e concentração de sal, usando as técnicas descritas acima mostra no caso de micelas de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), para o comportamento da difusibilidade (D) em função da concentração de CTAB, três regiões

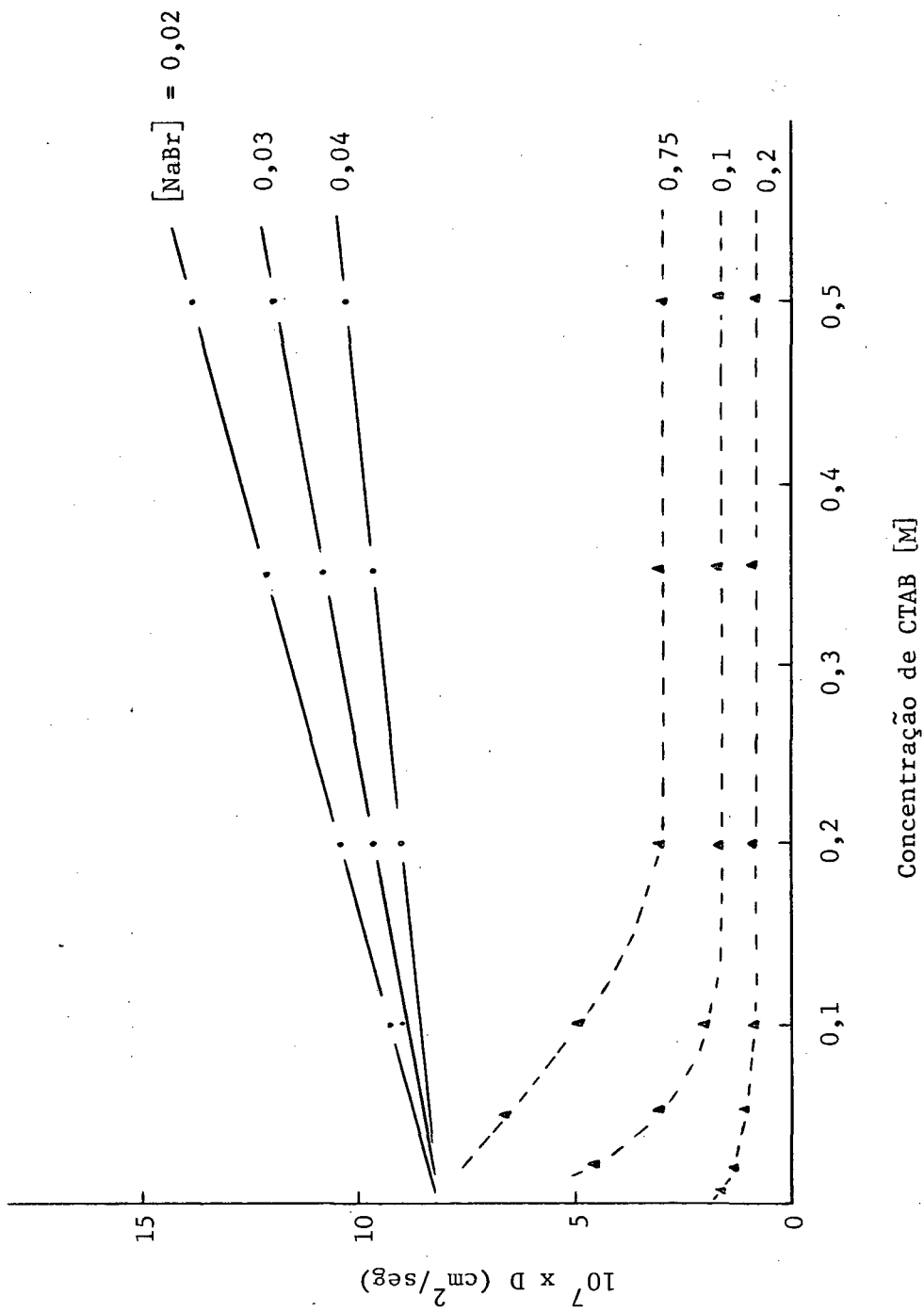


FIGURA 9 - Coeficientes de difusão para o sistema CTAB-H₂O-NaBr a 25°C. (88,89)

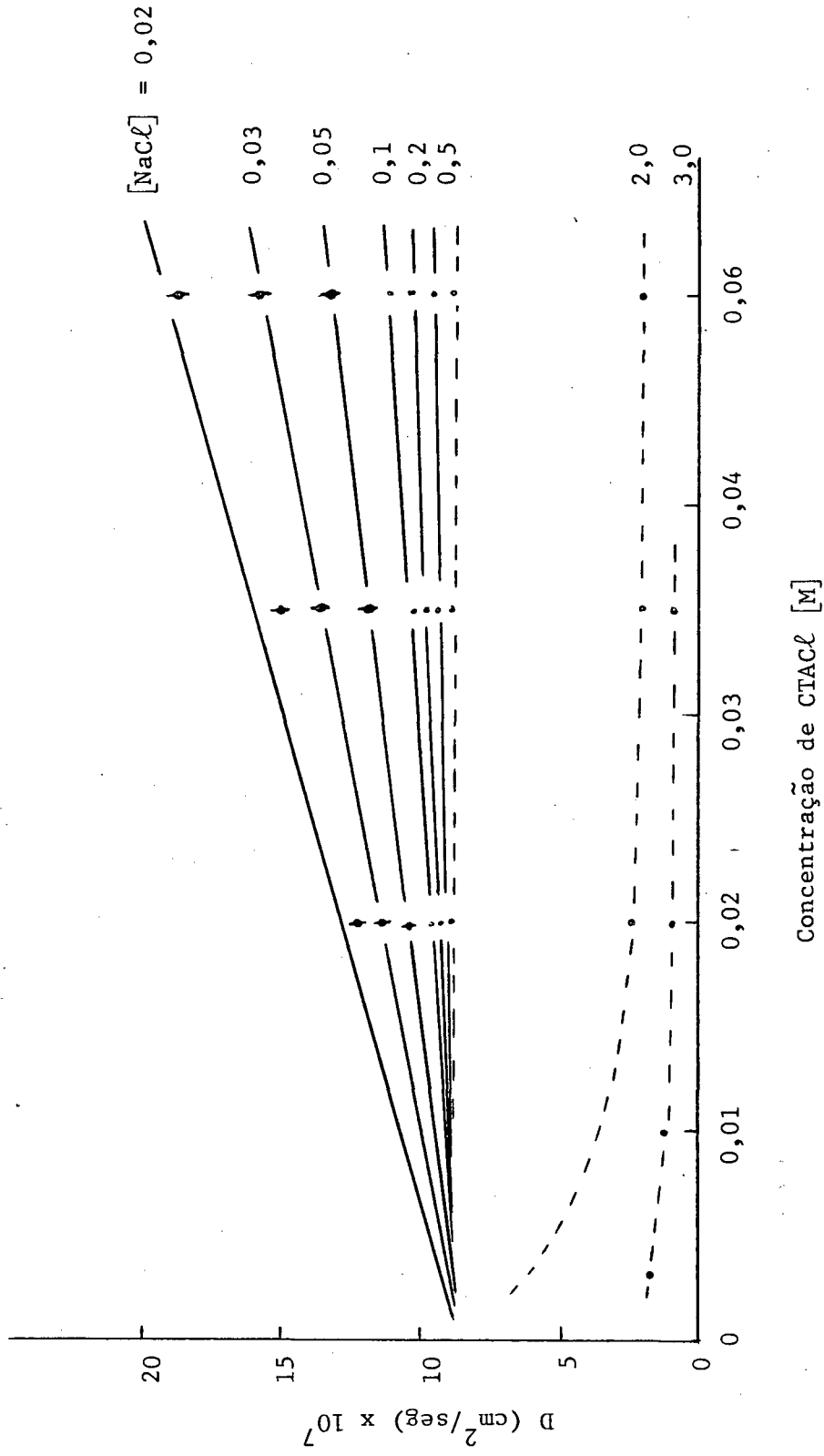


FIGURA 10 - Coeficientes de difusão para o sistema CTACl-NaCl-H₂O a 25°C (89)

comportamento similar ao observado no sistema CTAB-NaBr-H₂O, isto é, a presença de três regiões distintas correspondendo à baixas, moderadas e altas concentrações de sal. A concentração de sal que controla estas regiões varia grandemente com o sistema surfatante-contraión. Por exemplo para o sistema ternário CTAB-NaBr-H₂O a 25°C a presença de NaBr acima de 0,75 M resulta na formação de cristais líquidos. Por outro lado para CTACl-NaCl-H₂O a 25°C isto acontece somente quando a concentração de sal atinge aproximadamente 2,0 M. Valores obtidos para o raio hidrodinâmico (Rh) por extrapolação à concentração crítica micelar indicam que as micelas de CTAB são um pouco maiores em tamanho que a micelas de CTACl (89).

C A P Í T U L O I I IPARTE EXPERIMENTAL3.1. Materiais

O brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] é um produto comercial fornecido pela Aldrich Chemical Company, Milwaukee, Wisconsin, U.S.A. Foi recristalizado duas vezes em etanol e secado a vácuo na presença de hidróxido de cálcio (40).

O cloreto de cetiltrimetilamônio [CTACl] foi preparado por alquilação do trimetilamônio (25% solução aquosa em propanol) com cloreto de hexadecila e foi recristalizado várias vezes em éter etílico (90). O produto foi obtido do Prof. Dr. C.A. Bunton da University of California, Santa Barbara, U.S.A.

Os sais utilizados foram o brometo de sódio [NaBr] granulado, de grau analítico fornecido pela Mallinckrodt. Inc., Paris, Kentucky, U.S.A., e o cloreto de sódio [NaCl] cristalizado, para análise, fornecido pela Merck do Brasil, Rio de Janeiro.

Também foram usados eletrólitos como o cloreto de potássio [KCl] cristalizado fornecido pela J.T. Baker Chemical Company, Phillipsburg, New Jersey, U.S.A.; o cromato de potássio [K₂CrO₄] granulado, da Allied Chemical, Morristown, New Jersey, U.S.A.; o sulfato de cobre penta hidratado [CuSO₄·5H₂O] da J.T. Baker Chemical Company, Phillipsburg, New Jersey, U.S.A.. A glicina foi adquirida da E. Merck, Darmstadt, Alemanha e a L-alanina de Aldrich Chemical Company, Milwaukee, Wisconsin, U.S.A.; ambas com alto grau de pureza.

3.2. Preparação das Soluções

As soluções dos surfatantes utilizados [CTAB e CTACℓ] foram preparados em balões volumétricos de 10 ml a partir de soluções estoque de concentração $1,00 \times 10^{-2}$ M. As soluções de sais foram adicionadas volumetricamente completando o volume final com água bi-destilada. A concentração de CTAB variou de $5,00 \times 10^{-6}$ a $3,00 \times 10^{-4}$ e a de CTACℓ de $5,00 \times 10^{-5}$ a $2,00 \times 10^{-3}$. As concentrações de sais foram as seguintes:

NaBr: 0,001 M; 0,010 M; 0,020 M; 0,040 M; 0,060 M; 0,080 M; 0,100 M; 0,200 M; 0,300 M; 0,400 M; 0,500 M; 0,600 M; 0,800 M; 1,000 M; 2,000 M; 3,000 M; 4,000 M.

NaCl: 0,010 M; 0,020 M; 0,030 M; 0,040 M; 0,050 M; 0,060 M; 0,070 M; 0,070 M; 0,090 M; e 0,100 M.

Também foram preparadas soluções aquosas de vários eletrólitos como: cloreto de potássio [0,400 a 4,00 M]; cloreto de sódio [0,100 a 5,00 M]; cromato de potássio [0,200 a 2,00 M]; sulfato de cobre penta hidratado [0,020 a 1,00 M]; glicina [0,200 a 2,00 M] e ℓ-alamina [0,010 a 1,10 M] usando técnicas gravimétricas e volumétricas.

3.3. Medidas Tensiométricas

As soluções foram previamente termostatizadas à temperatura adequada em um banho de temperatura constante (25° e 40° C) e sua tensão superficial medida através de um tensiômetro semi-automático Fisher - Modelo 21 acoplado a um termostato Haake Fj para o controle da temperatura.

A determinação da tensão superficial das soluções obedece sempre o seguinte critério: a primeira medida, para cada série de solu-

ções era a da água pura bi-destilada, seguida da solução água-sal, logo após as demais soluções água-surfatante-sal em ordem crescente de concentração.

Para cada solução eram feitas no mínimo três medidas de tensão superficial e os valores tabelados representam portanto, uma média dos resultados obtidos.

3.4. Determinação da Concentração Micelar Crítica [CMC] e dos Parâmetros Termodinâmicos de Micelização

A CMC do CTAB e CTACl em água pura e em soluções contendo sal, a 25° e a 40°C, foram obtidas através de gráficos de tensão superficial versus concentração de surfatante cujo ponto de inflexão da curva no gráfico representa a concentração micelar crítica (40,47,49).

Para cada sistema ternário água-surfatante-sal foi calculada a variação da energia livre de micelização (ΔG_m^0) a 25°C a partir dos dados experimentais utilizando a Equação (XVII).

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

A variação da entalpia de micelização (ΔH_m^0) foi obtida através da Equação (XVIII) usando valores de CMC a duas temperaturas.

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

A entropia de micelização (ΔS_m^0) a 25°C obtida pela Equação (XIX)

$$\Delta G_m^0 = \Delta H_m^0 - T\Delta S_m^0 \quad (XIX)$$

O erro experimental médio na determinação da concentração micelar crítica (CMC) foi de aproximadamente $\pm 1,0 \times 10^{-5}$ M.

O erro experimental médio na determinação de ΔG_m^0 é de aproximadamente $\pm 0,1$ kcal/mol. Os valores experimentais de ΔH_m^0 e ΔS_m^0 são estatisticamente menos exatos e também menos precisos porque foram obtidos a partir de medidas experimentais de CMC a somente duas temperaturas. Além disso as determinações usando as Equações XVIII e XIX supõe que o tamanho e a forma das micelas não mudam em função da temperatura e da concentração de sal.

3.5. Determinação da Viscosidade de Soluções Aquosas de Brometo e Cloreto de Cetiltrimetilamônio (CTAB-CTACl) na Presença e Ausência de Sal

As medidas de viscosidade das soluções H_2O -CTAB, H_2O -CTAB-NaBr, H_2O -CTACl e H_2O -CTACl-NaCl foram determinadas num viscosímetro de Ostwald a $25^\circ C$ (91,92). A concentração das soluções de CTAB e CTACl foi de 0,35 M e 0,02; 0,030; 0,050; 0,080; 0,100; 0,200 M de NaBr e 0,020; 0,030; 0,050; 0,080; 0,100; 0,200; 0,500; 1,00; 2,00; 3,00 M de NaCl.

A partir de dados experimentais, a viscosidade das soluções foi calculada pela Equação (XX).

$$\eta = A \rho t \quad (XX)$$

onde

η = viscosidade da solução

A = constante para o viscosímetro

ρ = densidade da solução

t = tempo de escoamento

A constante (A) para o viscosímetro foi determinada com água pura a 25°C utilizando os valores tabelados para $\rho=0,997 \text{ g/cm}^3$ e $\eta=0,08737$ poise. O tempo de escoamento das soluções foi cronometrado e os valores utilizados para calcular a viscosidade representam valores médios (cinco medidas para cada solução).

C A P Í T U L O I V

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Tensão superficial de Sais em Água

Os resultados experimentais obtidos para a tensão superficial de soluções aquosas de cloreto de sódio (NaCl) a 25°C, cloreto de potássio (KCl), cromato de potássio (K_2CrO_4) e sulfato de cobre ($CuSO_4$) a 25°C e 40°C estão resumidos nas Tabelas II - VIII. As Figuras 11-14 apresentam de forma gráfica os mesmos resultados de tensão superficial em termos da concentração dos respectivos sais.

Em todos os casos observa-se um aumento da tensão superficial em função da concentração de sal. O aumento na tensão superficial é mais pronunciado no caso de eletrólitos 1:1, isto é, NaCl e KCl e menos pronunciado no caso de $CuSO_4$ (2:2). As soluções de K_2CrO_4 (1:2) apresentam um comportamento intermediário.

Como pode ser observado nas Tabelas III - VIII e Figuras 12-14 o aumento na temperatura das soluções binárias sal-água causa uma diminuição da tensão superficial. Isto é uma consequência do aumento da energia cinética das moléculas de água e da fluidez do meio.

Em geral os resultados experimentais obtidos para as soluções aquosas de KCl, NaCl, K_2CrO_4 , $CuSO_4$, estão de acordo com dados apresentados na literatura. Alguns já foram descritos no Capítulo II (Fig. 5). É preciso salientar que a medida de tensão superficial de soluções concentradas de sal é relativamente difícil devido a deposição deste tipo de composto sobre a superfície do anel e os valores absolutos de várias experiências raramente concordam. Um método melhor para avaliar a tensão superficial de so-

luções de sal é o uso da tensão superficial relativa. A Figura 15, ilustra uma comparação dos valores de γ relativo para o sistema $H_2O-NaCl$ obtidos neste trabalho e outros descritos por Terezinha Mattos Henriques do Aido (40). Como pode ser observado o acordo entre as duas séries de resultados é relativamente bom.

O aumento da tensão superficial de soluções aquosas de sais foi explicado em termos de um esvaziamento das moléculas de soluto na superfície das soluções (92-95). A partir da análise da tensão superficial versus a concentração de sal pode-se calcular a "espessura efetiva da camada vazia" ou seja pode-se quantificar este esvaziamento da camada de superfície ($\frac{u}{c}$) usando a Equação (XXI).

$$\frac{u}{c} = \frac{-1}{RT} \frac{d\gamma}{dc} \quad (XXI)$$

onde

$\frac{u}{c}$ = espessura efetiva da camada vazia

R = constante dos gases

T = temperatura

$\frac{d\gamma}{dc}$ = coeficiente angular.

O parâmetro $\frac{d\gamma}{dc}$ foi determinado para os vários sais a 25°C a partir dos dados ilustrados na Figuras 11-14 e os respectivos parâmetros obtidos para a camada vazia foram os seguintes: -8,47 Å (NaCl); -5,19 Å (KCl); -15,3 Å ($K_2C_2O_4$) e -10,1 Å ($CuSO_4$). Estes valores estão de acordo com os dados obtidos em trabalhos anteriores para NaCl e outros sais (95).

TABELA II - Tensão superficial de soluções de cloreto de sódio em água a
25°C

Concentração de NaCl [M]	Tensão Superficial [dina/cm]	Concentração de NaCl [M]	Tensão Superficial [dina/cm]
0	72,0	2,50	76,1
0,100	72,1	3,00	76,7
0,500	72,8	3,50	77,8
1,00	73,6	4,00	78,7
1,50	74,5	5,00	80,2
2,00	75,3	-	-

TABELA III - Tensão superficial de soluções de cloreto de potássio em água a
25°C

Concentração de KCl [M]	Tensão Superficial [dina/cm]	Concentração de KCl [M]	Tensão Superficial [dina/cm]
0	72,0	2,40	75,5
0,400	72,6	2,80	76,6
0,800	73,2	3,20	76,8
1,20	73,8	3,60	77,6
1,60	74,5	4,00	78,4
2,00	75,1	-	-

TABELA IV - Tensão superficial de soluções aquosas de cloreto de potássio em água a 40°C

Concentração de KCl [M]	Tensão Superficial [dina/cm]	Concentração de KCl [M]	Tensão Superficial [dina/cm]
0	69,2	2,40	74,0
0,400	70,0	2,80	74,8
0,800	70,8	3,20	75,1
1,20	71,6	3,60	76,4
1,60	72,3	4,00	77,2
2,00	73,3	-	-

TABELA V - Tensão superficial de soluções de cromato de potássio em água a 25°C

Concentração de K_2CrO_4 [M]	Tensão Superficial [dina/cm]	Concentração de K_2CrO_4 [M]	Tensão Superficial [dina/cm]
0	71,8	1,20	76,4
0,200	72,4	1,40	77,0
0,400	73,4	1,60	77,8
0,600	74,0	1,80	78,6
0,800	75,0	2,00	79,4
1,00	75,6	-	-

TABELA VI - Tensão superficial de soluções de cromato de potássio em água a 40°C

Concentração de K_2CrO_4 [M]	Tensão Superficial [dina/cm]	Concentração de K_2CrO_4 [M]	Tensão Superficial [dina/cm]
0	69,0	1,20	74,0
0,200	69,8	1,40	75,0
0,400	70,6	1,60	75,8
0,600	71,5	1,80	76,8
0,800	72,3	2,00	77,5
1,00	73,2	-	-

TABELA VII - Tensão superficial de soluções de sulfato de cobre em água a 25°C

Concentração de $CuSO_4$ [M]	Tensão Superficial [dina/cm]	Concentração de $CuSO_4$ [M]	Tensão Superficial [dina/cm]
0	72,0	0,200	72,6
0,0200	72,1	0,400	73,1
0,0400	72,1	0,600	73,6
0,0600	72,2	0,800	74,1
0,0800	72,2	1,00	74,6
0,100	72,3	-	-

TABELA VIII - Tensão superficial de soluções de sulfato de cobre em água a 40°C

Concentração de CuSO_4 [M]	Tensão Superficial [dina/cm]	Concentração de CuSO_4 [M]	Tensão Superficial [dina/cm]
0	69,6	0,200	70,3
0,0200	69,7	0,400	71,1
0,0400	69,8	0,600	71,9
0,0600	69,8	0,800	72,6
0,0800	69,9	1,00	73,5
0,100	70,0	-	-

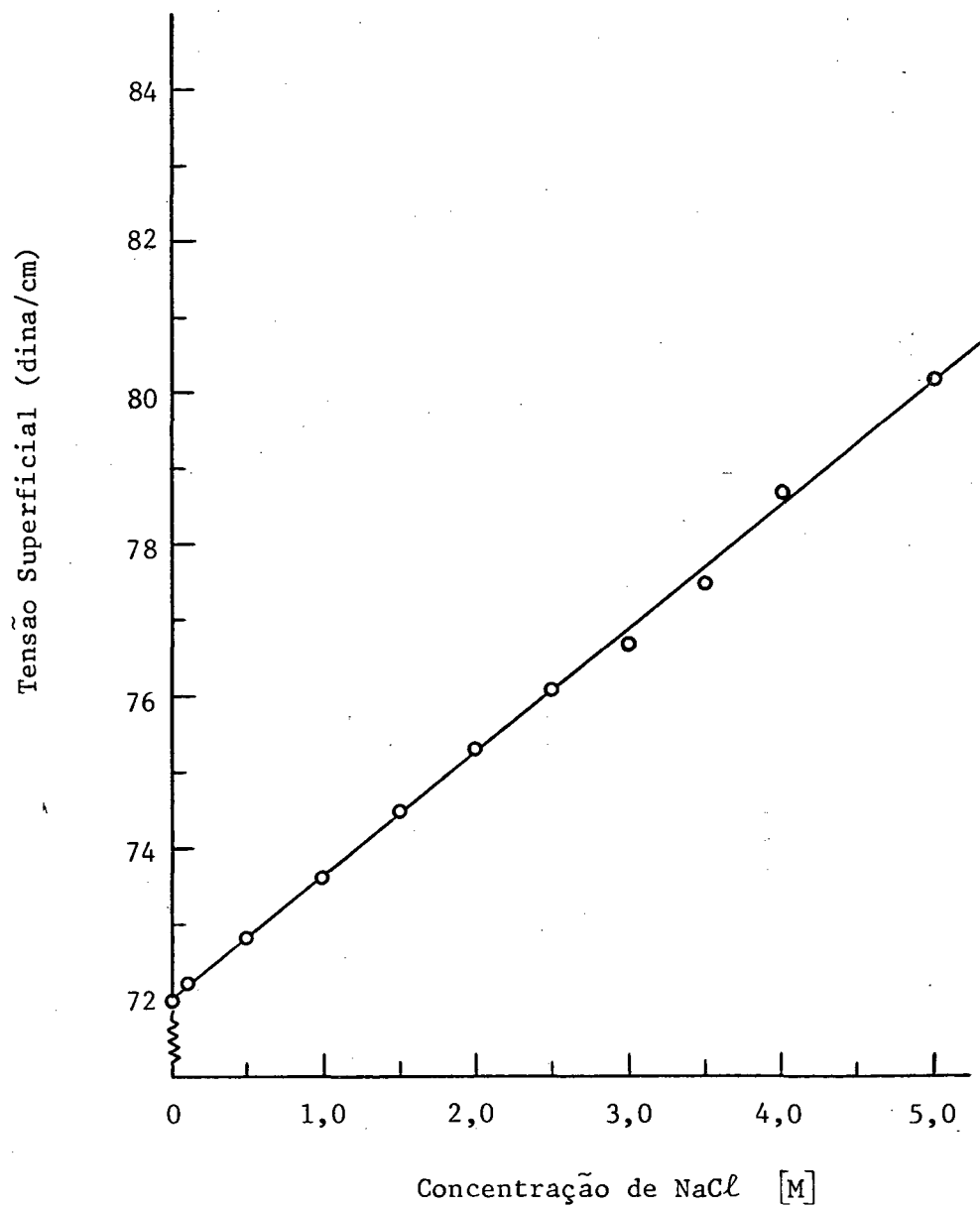


FIGURA 11 - Gráfico da tensão superficial versus concentração de soluções aquosas de cloreto de sódio a 25°C.

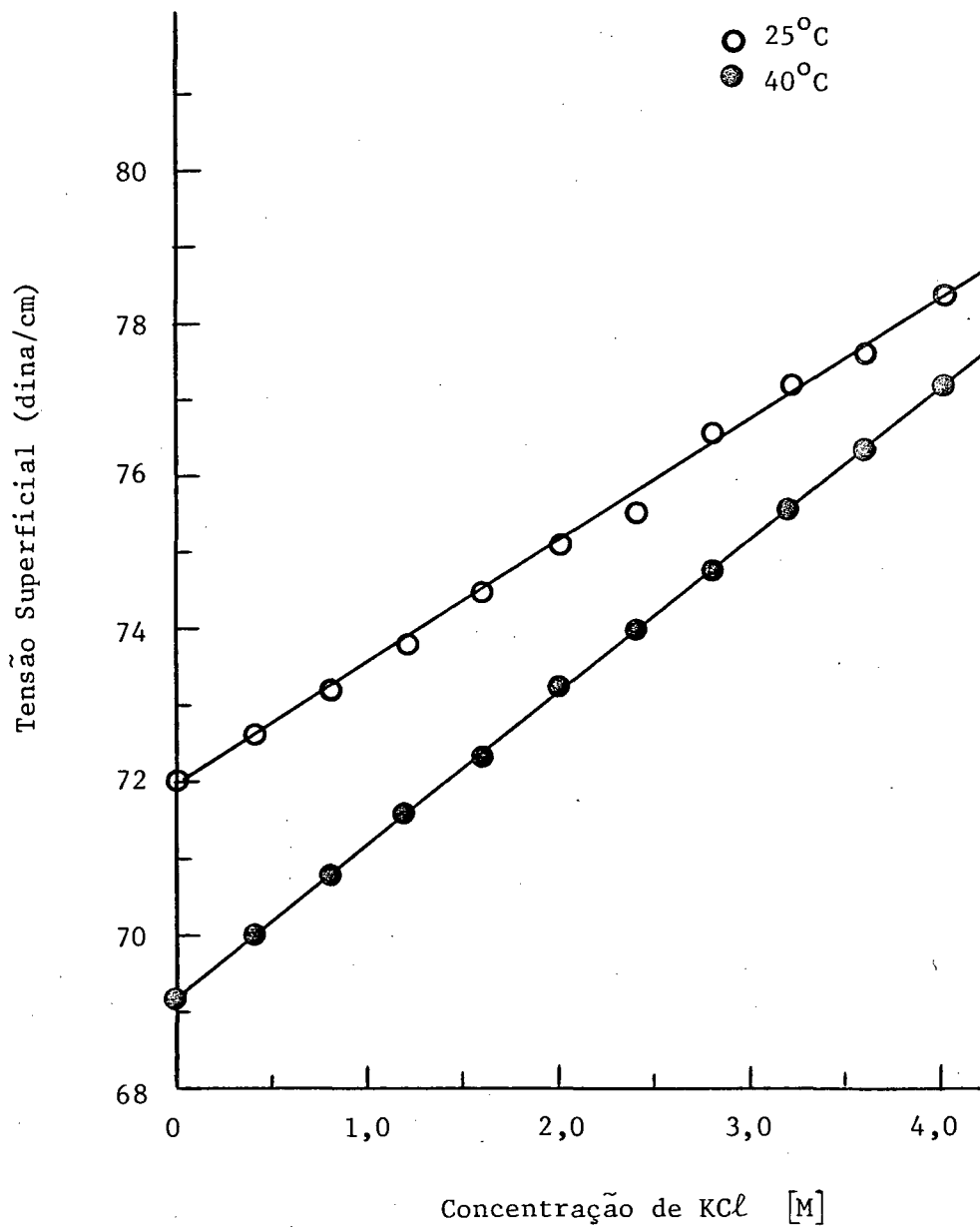


FIGURA 12 - Gráfico da tensão superficial versus concentração de soluções aquosas de cloreto de potássio a 25° e 40°C.

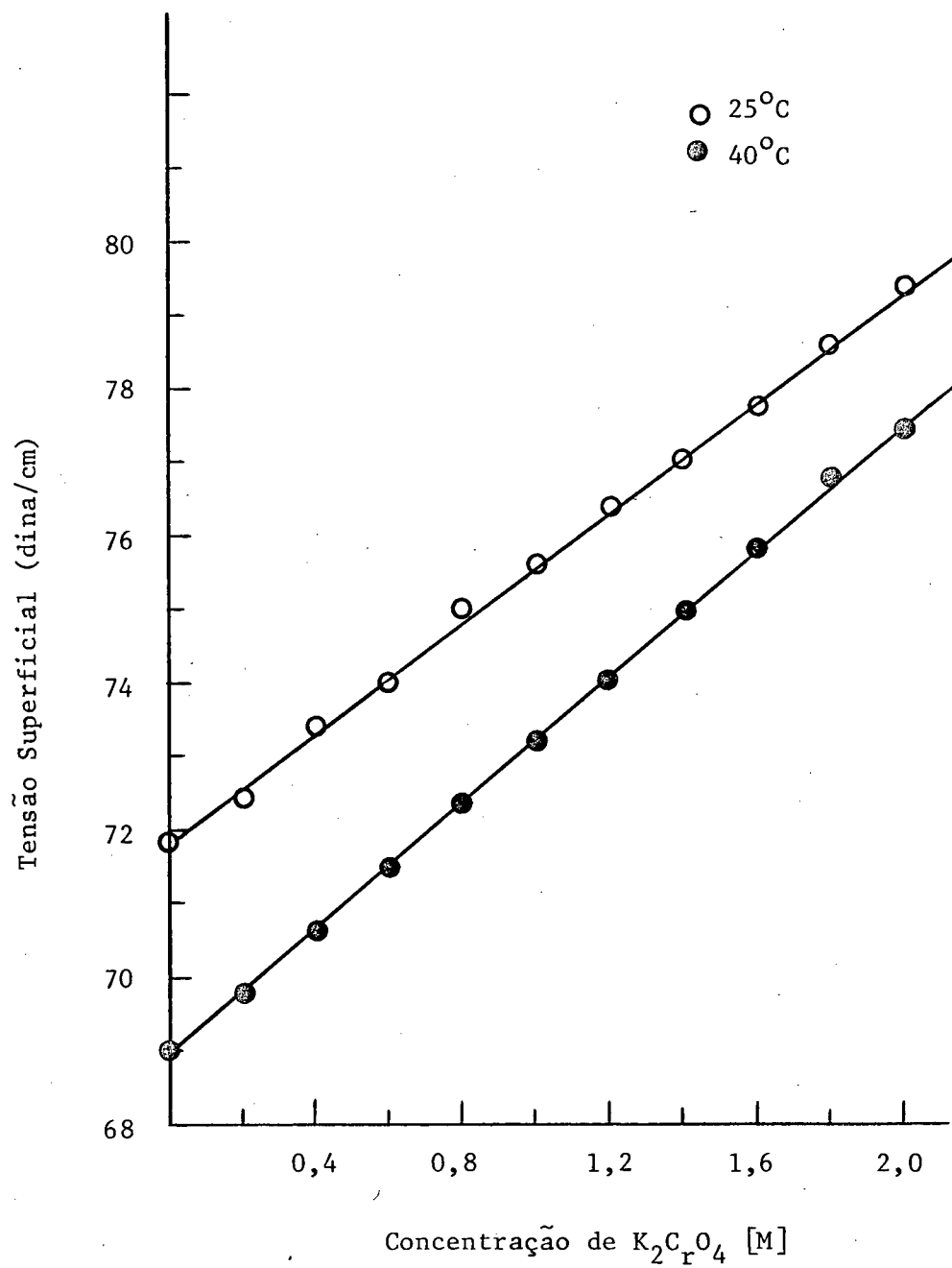


FIGURA 13 - Gráfico da tensão superficial versus concentração de soluções aquosas de cromato de potássio a 25° e 40°C

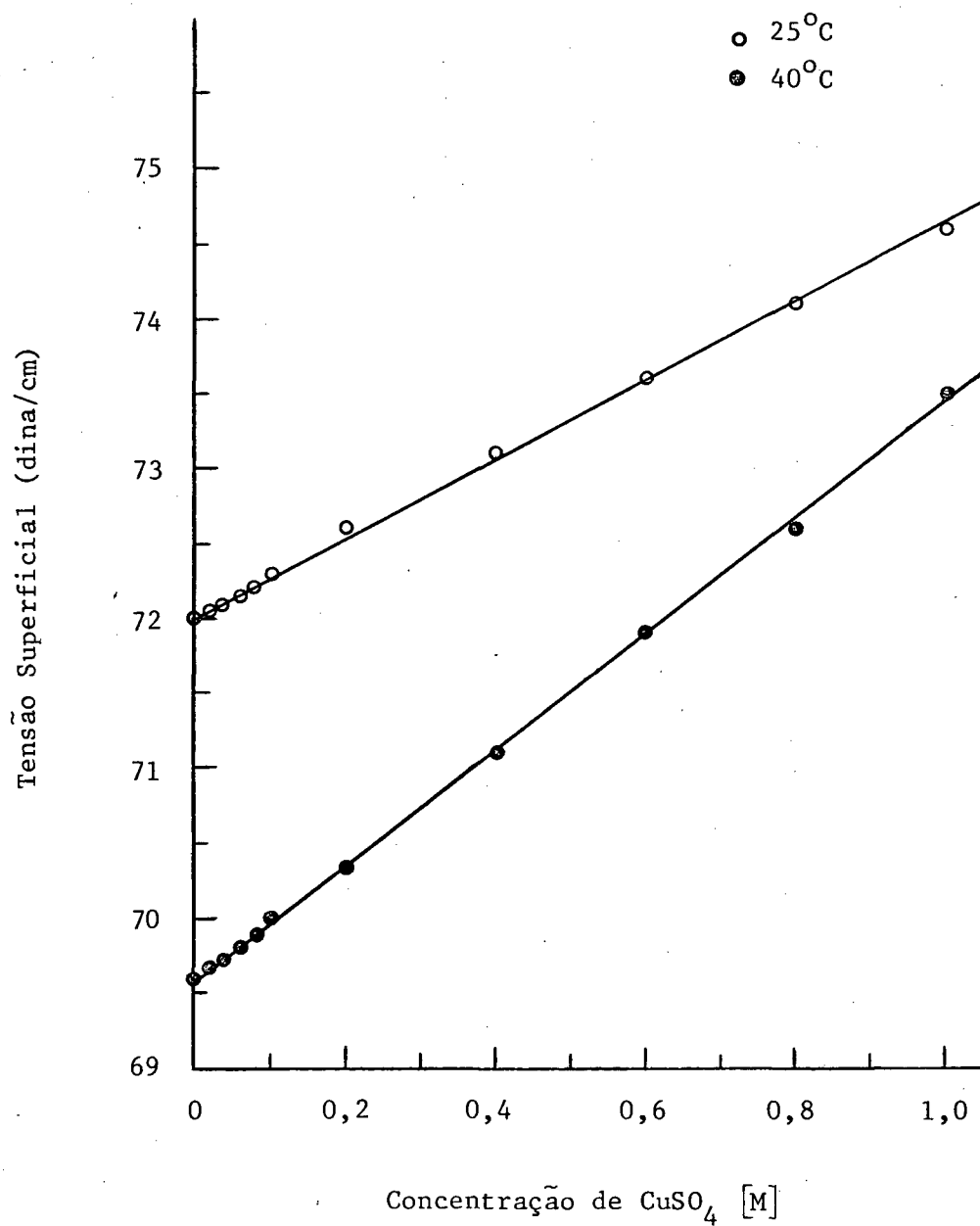


FIGURA 14 - Gráfico da tensão superficial versus concentração de soluções aquosas de sulfato de cobre a 25°C e 40°C.

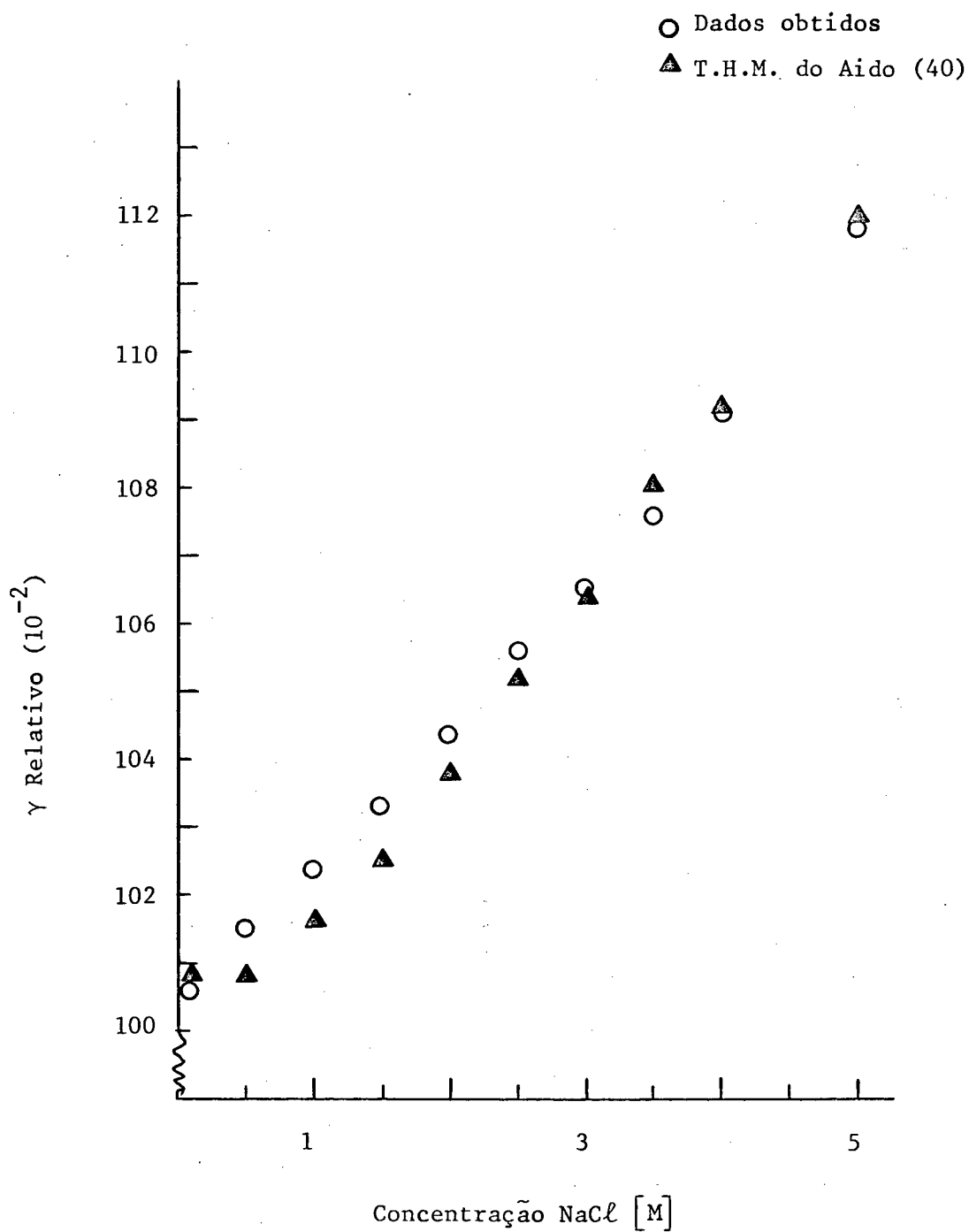


FIGURA 15 - Comparação da tensão superficial relativa para soluções aquosas de NaCl a 25°C.

4.2. Tensão Superficial de Aminoácidos em Água

As Tabelas IX, X e XI resumem os valores experimentais obtidos para a tensão superficial de glicina a 25°C e *l*-alanina a 25° e 40°C. Estes resultados são apresentados de maneira gráfica nas Figuras 16 e 17 respectivamente. Os dois aminoácidos, os quais são eletrólitos fortes apresentam um comportamento semelhante ao observado para os sais e a tensão superficial aumenta em função da concentração de soluto. A variação da tensão superficial determinada no presente estudo de maneira geral concorda com os resultados obtidos por Pappenheimer, Lepie e Wyman (33,34) descritos em 1936.

Os respectivos parâmetros de esvaziamento da superfície determinados de acordo com a Equação XXI para glicina e *l*-alanina a 25°C foram ambos de $-4,03 \text{ \AA}$. Estes valores são um pouco diferente dos obtidos para os sais indicando que os amino ácidos, devido a presença de átomos de carbono, tendem a esvaziar um pouco menos a camada superficial de soluções aquosas.

TABELA IX - Tensão superficial de soluções de glicina em água a 25°C

Concentração de Glicina [M]	Tensão Superficial [dina/cm]	Concentração de Glicina [M]	Tensão Superficial [dina/cm]
0	71,5	1,20	72,7
0,200	71,7	1,40	72,8
0,400	71,9	1,60	73,1
0,600	72,1	1,80	73,3
0,800	72,3	2,0	73,5
1,00	72,5	-	-

TABELA X - Tensão superficial de soluções de *l*-alanina em água a 25°C

Concentração de L-Alanina [M]	Tensão Superficial [dina/cm]	Concentração de L-Alanina [M]	Tensão Superficial [dina/cm]
0	72,2	0,700	72,9
0,100	72,3	0,900	73,1
0,300	72,5	1,10	73,3
0,500	72,7	-	-

TABELA XI - Tensão superficial de soluções de *l*-alanina em água a 40°C

Concentração de L-Alanina [M]	Tensão Superficial [dina/cm]	Concentração de L-Alanina [M]	Tensão Superficial [dina/cm]
0	69,8	0,700	70,7
0,100	69,9	0,900	71,0
0,300	70,2	1,10	71,3
0,500	70,4	-	-

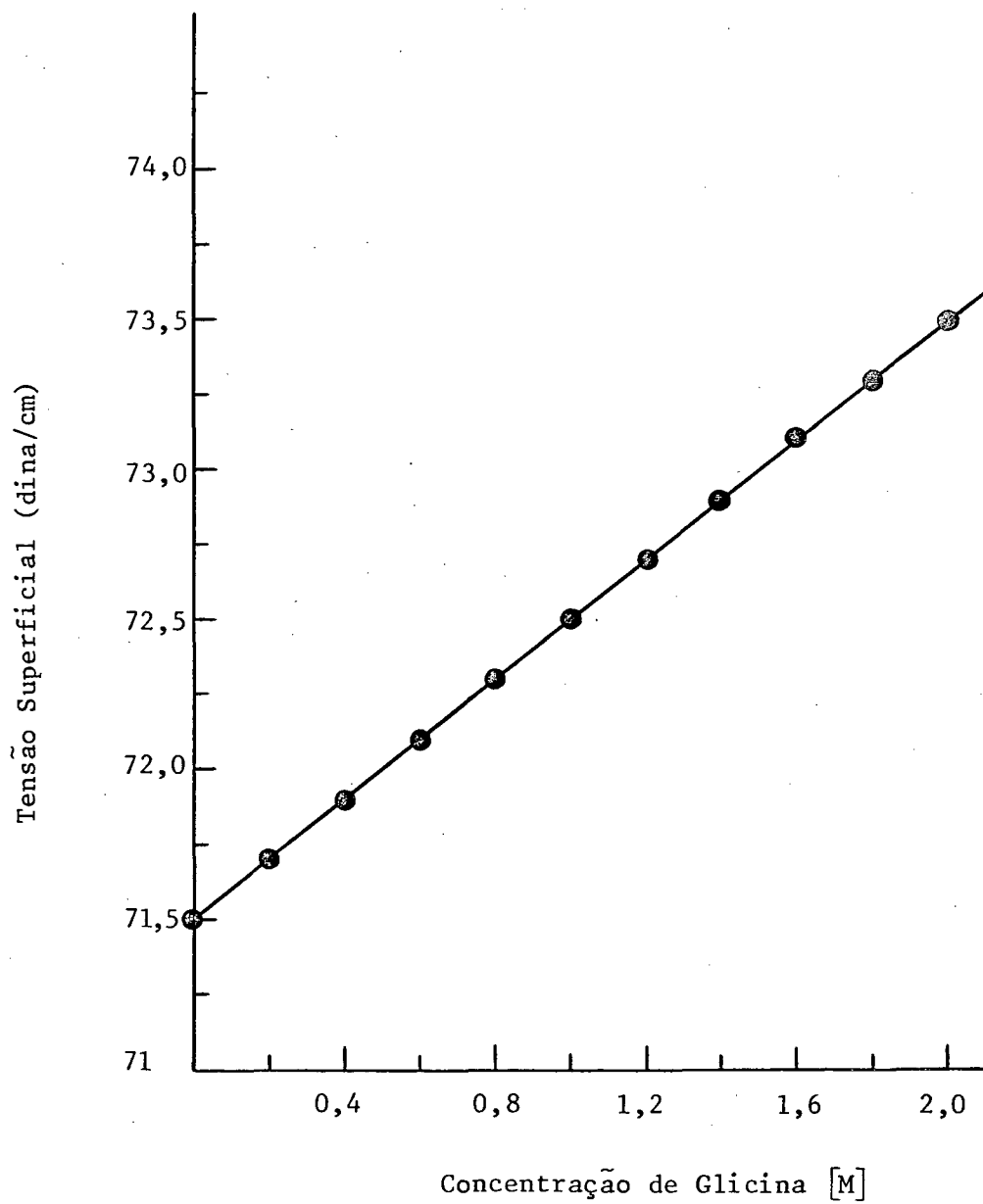


FIGURA 16 - Gráfico da tensão superficial versus concentração de soluções aquosas de glicina a 25°C

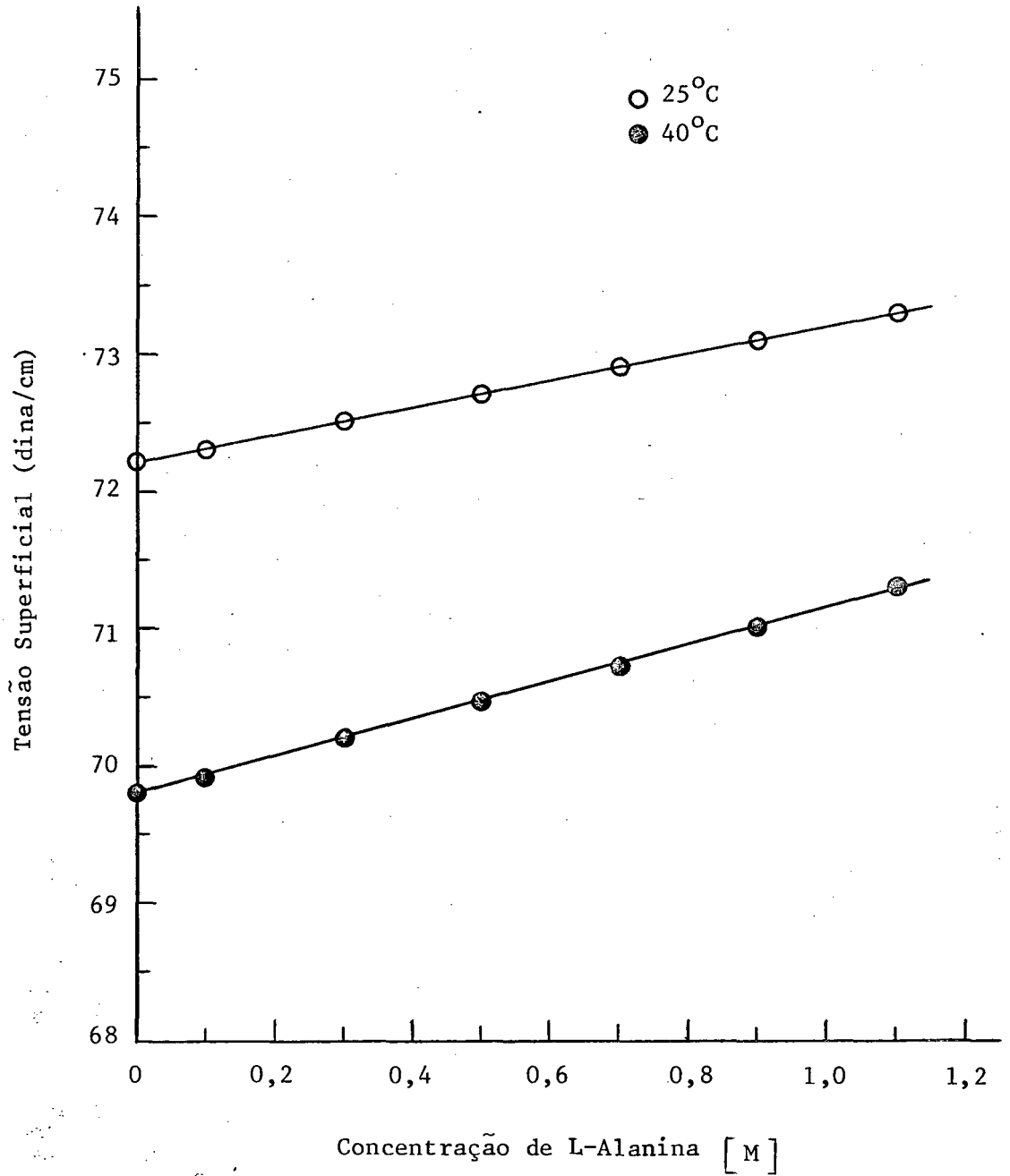


FIGURA 17 - Gráfico da tensão superficial versus concentração de soluções aquosas de *l*-alanina a 25° e 40°C.

4.3. Sistema Ternário CTAB-H₂O-NaBr

4.3.1. Medidas de Tensão Superficial do Sistema CTAB-H₂O-NaBr

Resultados experimentais obtidos para soluções de CTAB em água pura a 25° e 40°C estão resumidos na Tabela XII. A partir dos gráficos de tensão superficial versus concentração de surfatante ilustrados na Figura 18 foi determinada a concentração micelar crítica (CMC) a 25° e 40°C. O valor da CMC foi tomado como o ponto de máxima inflexão nas curvas.

As Tabelas XIII-L apresentam valores obtidos para a tensão superficial do sistema ternário CTAB-H₂O-NaBr a 25° e 40°C a várias concentrações de sal. A determinação da CMC do CTAB neste sistema foi feita através da análise gráfica dos resultados acima citados representados nas Figuras 19-28. A Tabela LI resume os valores experimentais obtidos para o CMC deste sistema ternário e as Figuras 29-32 apresentam estes resultados de forma gráfica. Observa-se que a CMC diminui substancialmente a medida que se aumenta o teor de sal no sistema ternário até chegar a uma determinada concentração de NaBr para a qual os valores de CMC ficam constantes.

A Tabela LII resume os valores de energia livre de micelização (ΔG_m^0), entalpia (ΔH_m^0) e entropia de micelização (ΔS_m^0). Os valores obtidos foram calculados a partir de dados experimentais de CMC, usando as Equações XVII-XIX e a dependência da CMC com a temperatura ilustrada na Figura 33.

A energia livre de micelização diminui entre -4,1 kcal/mol (água pura) e -6,3 kcal/mol (0,4 M de NaBr), indicando maior espontaneidade do sistema à medida em que se aumenta a concentração de NaBr. A entalpia de micelização varia entre -1,03 kcal/mol (água pura) passando através de zero (0,06; 0,08 e 0,10 M de NaBr) e -2,7 kcal/mol a concentrações mais e

TABELA XII - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] em água a 25°C e 40°C

Concentração de CTAB [M x 10 ⁴]	Tensão Superficial 25°C [dina/cm]	Tensão Superficial a 40°C [dina/cm]
0,0	71,0	70,5
3,00	57,5	59,7
5,00	49,0	51,5
6,00	45,4	47,7
7,00	42,7	45,6
8,00	40,0	43,5
9,00	38,5	42,7
9,20	38,5	42,3
9,50	38,5	41,7
10,0	38,5	41,7
11,0	38,5	41,7
12,0	38,5	41,7
15,0	38,5	41,7

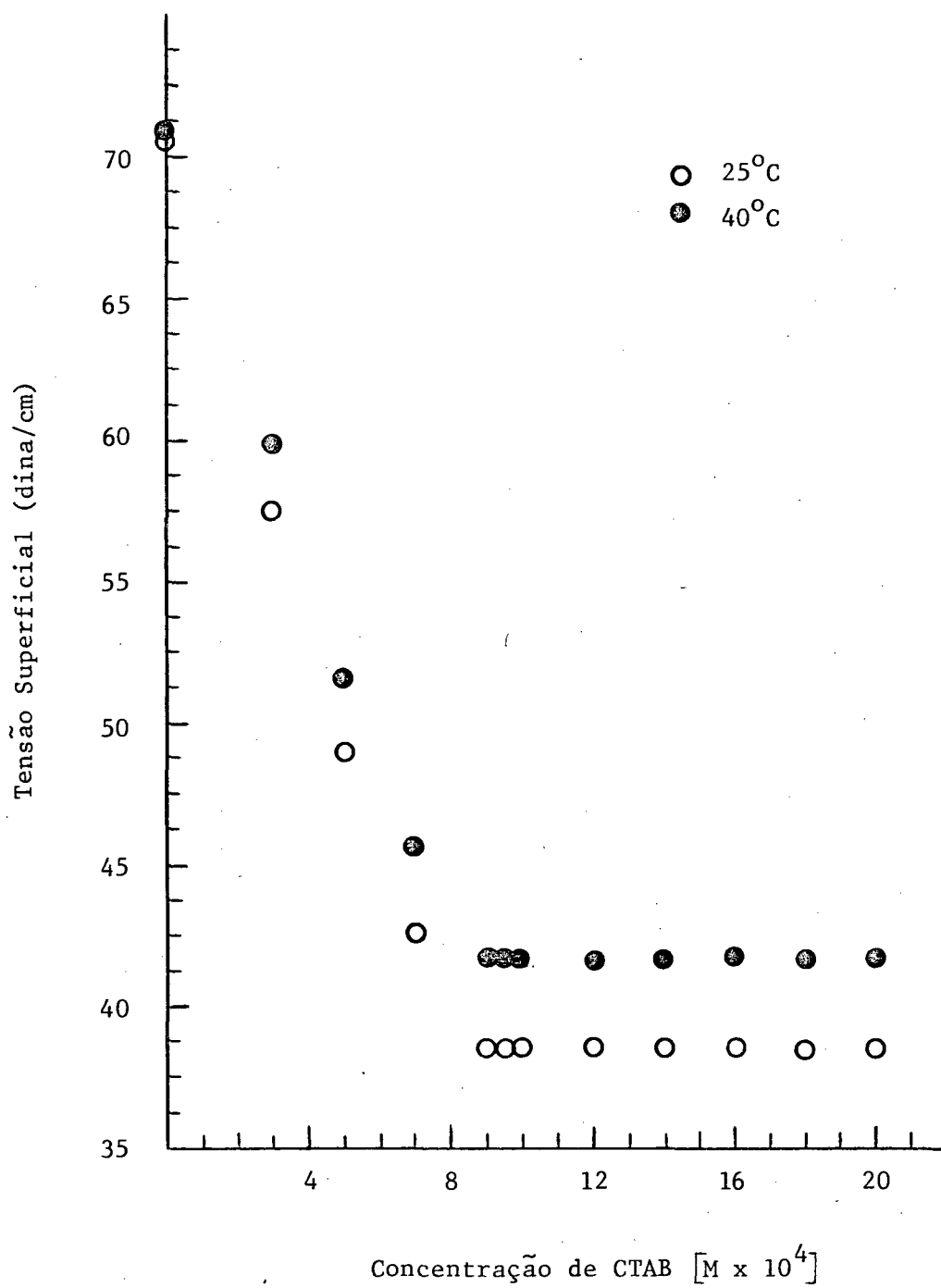


FIGURA 18 - Gráfico da tensão superficial versus concentração de soluções aquosas de brometo de cetiltrimetilamônio a 25°C e 40°C.

TABELA XIII - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] em água - brometo de sódio a 25°C
[Concentração de NaBr = 0,001 M].

Concentração do CTAB [M x 10 ⁴]	Tensão Superficial [dina/cm]	Concentração de CTAB [M x 10 ⁴]	Tensão Superficial [dina/cm]
0,0	72,4	11,0	41,0
1,00	58,4	12,0	40,6
2,00	50,1	13,0	40,8
3,00	47,0	14,0	40,6
4,00	44,2	15,0	40,6
5,00	41,6	16,0	40,9
6,00	40,6	17,0	40,8
7,00	40,4	18,0	40,6
8,00	40,6	19,0	40,8
9,00	40,5	20,0	40,8
10,0	40,6	-	-

TABELA XIV - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] em água - brometo de sódio a 40°C.

[Concentração de NaBr = 0,001 M].

Concentração de CTAB [M x 10 ⁴]	Tensão Superficial [dina/cm]	Concentração de CTAB [M x 10 ⁴]	Tensão Superficial [dina/cm]
0,0	70,3	11,0	41,2
1,00	58,8	12,0	39,8
2,00	52,3	13,0	41,1
3,00	49,1	14,0	41,1
4,00	45,8	15,0	41,1
5,00	43,1	16,0	41,2
6,00	41,15	17,0	41,2
6,60	41,0	18,0	41,2
7,00	40,4	19,0	41,2
8,00	41,0	20,0	41,2
9,00	39,7	20,0	41,2
10,0	40,7	-	-

TABELA XV - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio
 [CTAB] em água - brometo de sódio a 25°C
 [Concentração de NaBr = 0,01 M]

Concentração de CTAB [M x 10 ⁴]	Tensão Superficial [dina/cm]	Concentração de CTAB [M x 10 ⁴]	Tensão Superficial [dina/cm]
0,0	71,2	4,00	38,8
1,00	41,9	5,00	38,8
1,20	42,0	6,00	38,5
1,40	39,7	7,00	38,7
1,60	39,5	8,00	38,7
1,80	39,3	9,00	38,7
2,00	39,1	10,0	39,0
3,00	38,8	-	-

TABELA XVI - Tensão Superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio

[CTAB] em água - brometo de sódio a 40°C

[Concentração de NaBr = 0,01 M]

Concentração de CTAB [M x 10 ⁴]	Tensão Superficial [dina/cm]	Concentração de CTAB [M x 10 ⁴]	Tensão Superficial [dina/cm]
0,0	69,6	4,00	37,9
1,00	43,7	5,00	37,9
1,20	41,7	6,00	37,9
1,40	39,2	7,00	37,9
1,60	38,0	8,00	37,9
1,80	37,9	9,00	37,9
2,00	37,4	10,0	38,4
3,00	37,5	-	-

TABELA XVII - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] em água - brometo de sódio a 25°C

[Concentração de NaBr = 0,02 M]

Concentração de CTAB [M x 10 ⁴]	Tensão Superficial [dina/cm]	Concentração de CTAB [M x 10 ⁴]	Tensão Superficial [dina/cm]
0,0	71,6	1,10	37,9
0,100	52,1	1,20	37,9
0,200	51,4	1,30	37,9
0,300	47,6	1,40	37,8
0,400	45,2	1,50	37,8
0,500	43,7	1,60	37,8
0,600	40,1	1,70	37,8
0,700	39,2	1,80	37,8
0,800	38,3	1,90	37,8
0,900	38,0	2,00	37,9
1,00	37,9	-	-

TABELA XVIII - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] em água - brometo de sódio a 40°C
 [Concentração de NaBr = 0,02 M]

Concentração de CTAB [M x 10 ⁴]	Tensão Superficial [dina/cm]	Concentração de CTAB [M x 10 ⁴]	Tensão Superficial [dina/cm]
0,0	69,9	1,10	37,7
0,100	52,3	1,20	37,8
0,200	51,8	1,30	37,7
0,300	47,9	1,40	37,6
0,400	46,3	1,50	37,6
0,500	45,2	1,60	37,7
0,600	42,2	1,70	37,7
0,700	40,7	1,80	37,7
0,800	39,6	1,90	37,6
0,900	38,4	2,00	37,9
1,00	38,2	-	-

TABELA XIX - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] em água - brometo de sódio a 25°C
 [Concentração de NaBr = 0,03 M]

Concentração de CTAB [M x 10 ⁴]	Tensão Superficial [dina/cm]	Concentração de CTAB [M x 10 ⁴]	Tensão Superficial [dina/cm]
0,00	72,3	0,550	39,2
0,0500	58,0	0,600	39,2
0,100	56,4	0,650	38,6
0,150	53,8	0,700	39,2
0,200	49,3	0,750	39,1
0,250	46,8	0,800	38,7
0,300	44,5	0,850	38,7
0,350	43,1	0,900	38,5
0,400	41,7	0,950	38,5
0,450	40,0	1,00	38,5
0,500	39,2	-	-

TABELA XX - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] em água - brometo de sódio a 40°C
 [Concentração de NaBr = 0,03 M]

Concentração de CTAB [M x 10 ⁴]	Tensão Superficial [dina/cm]	Concentração de CTAB [M x 10 ⁴]	Tensão Superficial [dina/cm]
0,00	67,8	0,550	39,1
0,050	55,4	0,600	37,6
0,100	52,8	0,650	37,6
0,150	51,2	0,700	37,5
0,200	49,1	0,750	37,5
0,250	46,4	0,800	37,2
0,300	44,6	0,850	36,8
0,350	42,6	0,900	36,1
0,400	41,6	0,950	36,7
0,450	39,2	1,00	37,0
0,500	39,2	-	-

TABELA XXI - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] em água - brometo de sódio a 25°C
 [Concentração de NaBr = 0,04 M]

Concentração de CTAB [M x 10 ⁴]	Tensão Superficial [dina/cm]	Concentração de CTAB [M x 10 ⁴]	Tensão Superficial [dina/cm]
0,00	72,7	0,550	36,6
0,0500	67,5	0,600	37,5
0,100	55,6	0,650	38,0
0,150	52,8	0,700	36,7
0,200	47,6	0,750	37,4
0,250	48,9	0,800	37,4
0,300	43,4	0,850	37,5
0,350	40,6	0,900	37,4
0,400	40,2	0,950	37,5
0,450	39,0	1,00	37,6
0,500	38,1	-	-

TABELA XXII - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] em água - brometo de sódio a 40°C
 [Concentração de NaBr = 0,04 M]

Concentração de CTAB [M x 10 ⁴]	Tensão Superficial [dina/cm]	Concentração de CTAB [M x 10 ⁴]	Tensão Superficial [dina/cm]
0,00	70,4	0,550	37,4
0,0500	63,2	0,600	37,1
0,100	55,2	0,650	36,8
0,150	52,3	0,700	36,8
0,200	49,3	0,750	36,4
0,250	48,5	0,800	36,4
0,300	42,7	0,850	36,6
0,350	39,3	0,900	36,3
0,400	38,9	0,950	36,4
0,450	38,4	1,00	36,4
0,500	37,0	-	-

TABELA XXIII - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] em água - brometo de sódio a 25°C

[Concentração de NaBr = 0,05 M]

Concentração de CTAB [M x 10 ⁴]	Tensão Superficial [dina/cm]	Concentração de CTAB [M x 10 ⁴]	Tensão Superficial [dina/cm]
0,00	72,6	0,550	37,9
0,050	70,1	0,600	37,6
0,100	62,8	0,650	37,4
0,150	53,4	0,700	38,0
0,200	47,3	0,750	37,4
0,250	45,7	0,800	37,6
0,300	40,7	0,850	37,6
0,350	41,0	0,900	37,8
0,400	39,5	0,950	37,8
0,450	37,2	1,00	37,8
0,500	37,9	-	-

TABELA XXIV - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] em água - brometo de sódio a 40°C
 [Concentração de NaBr = 0,05 M]

Concentração de CTAB [M x 10 ⁴]	Tensão Superficial [dina/cm]	Concentração de CTAB [M x 10 ⁴]	Tensão Superficial [dina/cm]
0,00	69,6	0,550	37,5
0,0500	57,8	0,600	37,2
0,100	52,6	0,650	36,7
0,150	49,4	0,700	36,3
0,200	44,3	0,750	36,7
0,250	43,2	0,800	37,2
0,300	39,9	0,850	37,2
0,350	39,5	0,900	36,6
0,400	38,6	0,950	36,5
0,450	37,7	1,00	36,4
0,500	37,8	-	-

TABELA XXV - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] em água - brometo de sódio a 25°C
 [Concentração de NaBr = 0,06 M]

Concentração de CTAB [M x 10 ⁴]	Tensão Superficial [dina/cm]	Concentração de CTAB [M x 10 ⁴]	Tensão Superficial [dina/cm]
0,00	73,4	0,550	37,5
0,0500	69,5	0,600	37,4
0,100	60,6	0,650	37,3
0,150	53,5	0,700	35,5
0,200	47,8	0,750	37,4
0,250	43,2	0,800	37,5
0,300	41,7	0,850	37,3
0,350	39,6	0,900	37,4
0,400	38,2	0,950	37,4
0,450	37,5	1,00	37,6
0,500	37,6	-	-

TABELA XXVI - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] em água - brometo de sódio a 40°C

[Concentração de NaBr = 0,06 M]

Concentração de CTAB [M x 10 ⁴]	Tensão Superficial [dina/cm]	Concentração de CTAB [M x 10 ⁴]	Tensão Superficial [dina/cm]
0,00	70,7	0,550	36,3
0,0500	60,2	0,600	36,2
0,100	52,1	0,650	36,6
0,150	49,4	0,700	36,5
0,200	45,1	0,750	36,5
0,250	41,7	0,800	36,6
0,300	40,3	0,850	36,4
0,350	37,5	0,900	26,4
0,400	37,5	0,950	36,8
0,450	37,3	1,00	36,8
0,500	36,1	-	-

TABELA XXVII. - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] em água - brometo de sódio a 25°C

[Concentração de NaBr = 0,07 M]

Concentração de CTAB [M x 10 ⁴]	Tensão Superficial [dina/cm]	Concentração de CTAB [M x 10 ⁴]	Tensão Superficial [dina/cm]
0,00	73,5	0,550	37,4
0,0500	66,9	0,600	37,2
0,100	55,9	0,650	37,3
0,150	50,8	0,700	37,2
0,200	45,2	0,750	37,4
0,250	45,5	0,800	37,4
0,300	40,6	0,850	37,2
0,350	37,0	0,900	37,2
0,400	37,2	0,950	37,2
0,450	37,2	1,00	37,4
0,500	37,2	-	-

TABELA XXVIII - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] em água - brometo de sódio a 40°C
 [Concentração de NaBr = 0,07 M]

Concentração de CTAB [M x 10 ⁴]	Tensão Superficial [dina/cm]	Concentração de CTAB [M x 10 ⁴]	Tensão Superficial [dina/cm]
0,00	71,7	0,550	36,6
0,0500	53,6	0,600	36,6
0,100	50,7	0,650	36,4
0,150	46,2	0,700	36,4
0,200	43,2	0,750	36,4
0,250	43,4	0,800	36,4
0,300	39,4	0,850	36,6
0,350	37,6	0,900	36,6
0,400	36,9	0,950	36,4
0,450	36,9	1,00	36,4
0,500	36,3	-	-

TABELA XXIX - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] em água - brometo de sódio a 25°C
 [Concentração de NaBr = 0,08 M]

Concentração de CTAB [M x 10 ⁴]	Tensão Superficial [dina/cm]	Concentração de CTAB [M x 10 ⁴]	Tensão Superficial [dina/cm]
0,00	73,7	0,550	37,4
0,0500	69,6	0,600	37,5
0,100	53,6	0,650	37,5
0,150	46,8	0,700	37,4
0,200	44,3	0,750	37,4
0,250	40,4	0,800	37,2
0,300	38,5	0,850	37,2
0,350	37,3	0,900	37,4
0,400	37,8	0,950	37,5
0,450	37,8	1,00	37,5
0,500	37,3	-	-

TABELA XXX - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] em água - brometo de sódio a 40°C
 [Concentração de NaBr = 0,08 M]

Concentração de CTAB [M x 10 ⁴]	Tensão Superficial [dina/cm]	Concentração de CTAB [M x 10 ⁴]	Tensão Superficial [dina/cm]
0,00	71,7	0,550	36,6
0,0500	62,0	0,600	36,6
0,100	53,5	0,650	36,3
0,150	48,7	0,700	36,5
0,200	44,5	0,750	36,3
0,250	43,5	0,800	36,7
0,300	40,5	0,850	36,4
0,350	35,9	0,900	36,8
0,400	37,4	0,950	36,4
0,450	36,4	1,00	36,4
0,500	35,7	-	-

TABELA XXXI - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] em água - brometo de sódio a 25°C
 [Concentração do NaBr = 0,10 M]

Concentração de CTAB [M x 10 ⁴]	Tensão Superficial [dina/cm]	Concentração de CTAB [M x 10 ⁴]	Tensão Superficial [dina/cm]
0,00	72,8	0,550	37,4
0,0500	70,2	0,600	37,2
0,100	57,7	0,650	37,2
0,150	51,0	0,700	37,2
0,200	44,1	0,750	37,2
0,250	40,3	0,800	37,2
0,300	39,4	0,850	37,2
0,350	37,5	0,900	37,2
0,400	37,6	0,950	37,2
0,450	37,0	1,00	37,2
0,500	37,2	-	-

TABELA XXXII - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] em água - brometo de sódio a 40°C
 [Concentração de NaBr = 0,10 M]

Concentração de CTAB [M x 10 ⁴]	Tensão Superficial [dina/cm]	Concentração de CTAB [M x 10 ⁴]	Tensão Superficial [dina/cm]
0,00	71,8	0,550	36,3
0,0500	60,9	0,600	36,4
0,100	50,3	0,650	36,3
0,150	46,2	0,700	36,4
0,200	41,6	0,750	36,4
0,250	39,5	0,800	36,2
0,300	37,2	0,850	36,2
0,400	36,7	0,900	36,7
0,450	36,1	0,950	36,4
0,500	35,7	1,00	36,5

TABELA XXXIII - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] em água - brometo de sódio a 25°C
 [Concentração de NaBr = 0,20 M]

Concentração de CTAB [M x 10 ⁴]	Tensão Superficial [dina/cm]	Concentração de CTAB [M x 10 ⁴]	Tensão Superficial [dina/cm]
0,00	73,3	0,550	36,8
0,0500	66,7	0,600	36,2
0,100	54,1	0,650	36,4
0,150	44,3	0,700	36,6
0,200	40,8	0,750	36,6
0,250	37,7	0,800	36,8
0,300	37,4	0,850	36,7
0,350	36,4	0,900	36,4
0,400	36,7	0,950	36,6
0,450	36,4	1,00	36,5
0,500	36,4	-	-

TABELA XXXIV - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] em água - brometo de sódio a 40°C

[Concentração de NaBr = 0,20 M]

Concentração de CTAB [M x 10 ⁴]	Tensão Superficial [dina/cm]	Concentração de CTAB [M x 10 ⁴]	Tensão Superficial [dina/cm]
0,00	71,3	0,550	35,4
0,0500	55,6	0,600	35,3
0,100	45,3	0,650	35,5
0,150	40,5	0,700	35,8
0,200	36,5	0,750	35,7
0,250	36,4	0,800	35,7
0,300	35,7	0,850	35,7
0,350	35,4	0,900	35,4
0,400	35,4	0,950	35,5
0,450	35,7	1,00	35,5
0,500	35,0	-	-

TABELA XXXV - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] em água - brometo de sódio a 25°C
 [Concentração de NaBr = 0,30 M]

Concentração de CTAB [M x 10 ⁴]	Tensão Superficial [dina/cm]	Concentração de CTAB [M x 10 ⁴]	Tensão Superficial [dina/cm]
0,00	73,8	0,550	35,7
0,0500	48,8	0,600	35,7
0,100	41,4	0,650	35,7
0,150	38,1	0,700	35,7
0,200	36,6	0,750	35,7
0,250	35,7	0,800	35,7
0,300	35,7	0,850	35,7
0,350	35,7	0,900	35,7
0,400	35,7	0,950	35,7
0,450	35,7	1,00	35,7
0,500	35,7	-	-

TABELA XXXVI - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] em água - brometo de sódio a 40°C
 [Concentração de NaBr = 0,30 M]

Concentração de CTAB [M x 10 ⁴]	Tensão Superficial [dina/cm]	Concentração de CTAB [M x 10 ⁴]	Tensão Superficial [dina/cm]
0,00	71,7	0,550	33,4
0,0500	48,0	0,600	33,4
0,100	39,2	0,650	33,4
0,150	35,7	0,700	33,4
0,200	34,5	0,750	33,4
0,250	33,4	0,800	33,4
0,300	33,4	0,850	33,4
0,350	33,4	0,900	33,4
0,400	33,4	0,950	33,4
0,450	33,4	1,00	33,4
0,500	33,4	-	-

TABELA XXXVII - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] em água - brometo de sódio a 25°C
 [Concentração de NaBr = 0,40 M]

Concentração de CTAB [M x 10 ⁴]	Tensão Superficial [dina/cm]	Concentração de CTAB [M x 10 ⁴]	Tensão Superficial [dina/cm]
0,00	72,8	0,550	35,2
0,0500	47,3	0,600	35,2
0,100	38,3	0,650	35,2
0,150	38,2	0,700	35,2
0,200	35,6	0,750	35,2
0,250	35,4	0,800	35,2
0,300	35,2	0,850	35,2
0,350	35,2	0,900	35,2
0,400	35,2	0,950	35,2
0,450	35,2	1,00	35,2
0,500	35,2	-	-

TABELA XXXVIII - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] em água - brometo de sódio a 40°C

[Concentração de NaBr = 0,40 M]

Concentração de CTAB [M x 10 ⁴]	Tensão Superficial [dina/cm]	Concentração de CTAB [M x 10 ⁴]	Tensão Superficial [dina/cm]
0,00	70,6	0,550	34,4
0,0500	46,2	0,600	34,4
0,100	37,7	0,650	34,4
0,150	35,5	0,700	34,4
0,200	34,6	0,750	34,4
0,250	34,3	0,800	34,4
0,300	34,2	0,850	34,4
0,350	34,6	0,900	34,4
0,400	33,7	0,950	34,4
0,450	34,4	1,00	34,4
0,500	34,4	-	-

TABELA XXXIX - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] em água - brometo de sódio a 25°C
 [Concentração de NaBr = 0,50 M]

Concentração de CTAB [M x 10 ⁴]	Tensão Superficial [dina/cm]	Concentração de CTAB [M x 10 ⁴]	Tensão Superficial [dina/cm]
0,00	74,0	0,550	38,4
0,0500	64,1	0,600	38,4
0,100	46,2	0,650	38,4
0,150	39,8	0,700	38,4
0,200	37,2	0,750	38,4
0,250	39,6	0,800	38,4
0,300	38,9	0,850	38,4
0,350	37,3	0,900	38,4
0,400	38,3	0,950	38,4
0,450	38,4	1,00	38,4
0,500	38,4	-	-

TABELA XL - Tensão Superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] em água - brometo de sódio a 40°C
 [Concentração de NaBr = 0,50 M]

Concentração de CTAB [m x 10 ⁴]	Tensão Superficial [dina/cm]	Concentração de CTAB [M x 10 ⁴]	Tensão Superficial [dina/cm]
0,00	71,8	0,550	35,0
0,0500	51,2	0,600	35,0
0,100	41,7	0,650	35,0
0,150	38,1	0,700	35,0
0,200	36,2	0,750	35,0
0,250	35,3	0,800	35,0
0,300	34,9	0,850	35,0
0,350	34,3	0,900	35,0
0,400	33,4	0,950	35,0
0,450	35,0	1,00	35,0
0,500	35,0	-	-

TABELA XLI - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] em água - brometo de sódio a 25°C
 [Concentração de NaBr = 0,60 M]

Concentração de CTAB [M x 10 ⁴]	Tensão Superficial [dina/cm]	Concentração de CTAB [M x 10 ⁴]	Tensão Superficial [dina/cm]
0,00	74,0	0,550	35,8
0,0500	54,9	0,600	35,8
0,100	44,1	0,650	35,8
0,150	39,7	0,700	35,7
0,200	36,6	0,750	35,8
0,250	35,6	0,800	35,8
0,300	35,6	0,850	35,8
0,350	35,6	0,900	35,8
0,400	36,3	0,950	35,8
0,450	35,3	1,00	35,8
0,500	35,8	-	-

TABELA XLII - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] em água - brometo de sódio a 40°C

[Concentração de NaBr = 0,60 M]

Concentração de CTAB [M x 10 ⁴]	Tensão Superficial [dina/cm]	Concentração de CTAB [M x 10 ⁴]	Tensão Superficial [dina/cm]
0,00	72,5	0,550	35,2
0,0500	45,4	0,600	35,2
0,100	37,5	0,650	35,2
0,150	36,5	0,700	35,2
0,200	35,7	0,750	35,2
0,250	35,3	0,800	35,2
0,300	34,3	0,850	35,2
0,350	35,2	0,900	35,2
0,400	34,5	0,950	35,2
0,450	35,2	1,00	35,2
0,500	35,2	-	-

TABELA XLIII - Tensão superficial de soluções de brometo de Cetiltrimetilamônio [CTAB] em água - brometo de sódio a 25°C

[Concentração de NaBr = 1,0 M]

Concentração de CTAB [M x 10 ⁴]	Tensão Superficial [dina/cm]	Concentração de CTAB [M x 10 ⁴]	Tensão Superficial [dina/cm]
0,00	74,3	0,550	35,0
0,0500	50,3	0,600	35,0
0,100	40,2	0,650	35,0
0,150	39,1	0,700	35,0
0,200	36,3	0,750	35,0
0,250	35,5	0,800	35,0
0,300	35,3	0,850	35,0
0,350	35,6	0,900	35,0
0,400	35,4	0,950	35,0
0,450	35,0	1,00	35,0
0,500	35,1	-	-

TABELA XLIV - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] em água - brometo de sódio a 40°C
 [Concentração de NaBr = 1,0 M]

Concentração de CTAB [M x 10 ⁴]	Tensão Superficial [dina/cm]	Concentração de CTAB [M x 10 ⁴]	Tensão Superficial [dina/cm]
0,00	70,4	0,550	34,8
0,0500	44,8	0,600	34,8
0,100	40,1	0,650	34,8
0,150	37,1	0,700	34,8
0,200	36,2	0,750	34,8
0,250	34,4	0,800	34,8
0,300	34,3	0,850	34,8
0,350	34,5	0,900	34,8
0,400	34,3	0,950	34,8
0,450	34,7	1,00	34,8
0,500	34,8	-	-

TABELA XLV - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] em água - brometo de sódio a 25°C
 [Concentração de NaBr = 2,0 M]

Concentração de CTAB [M x 10 ⁴]	Tensão Superficial [dina/cm]	Concentração de CTAB [M x 10 ⁴]	Tensão Superficial [dina/cm]
0,00	75,9	0,550	36,4
0,0500	55,2	0,600	36,5
0,100	47,7	0,650	36,3
0,150	38,5	0,700	36,3
0,200	40,0	0,750	36,2
0,250	39,4	0,800	36,3
0,300	38,3	0,850	36,2
0,350	37,7	0,900	36,2
0,400	36,9	0,950	36,2
0,450	37,1	1,00	36,2
0,500	36,6	-	-

TABELA XLVI - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] em água - brometo de sódio a 40°C
 [Concentração de NaBr = 2 M]

Concentração de CTAB [M x 10 ⁴]	Tensão Superficial [dina/cm]	Concentração de CTAB [M x 10 ⁴]	Tensão Superficial [dina/cm]
0,00	71,7	0,550	35,4
0,0500	41,4	0,600	35,5
0,100	38,2	0,650	35,5
0,150	35,2	0,700	35,5
0,200	35,3	0,750	35,5
0,250	34,4	0,800	35,5
0,300	35,0	0,850	35,5
0,350	35,3	0,900	35,5
0,400	35,4	0,950	35,5
0,450	35,7	1,00	35,5
0,500	35,4	-	-

TABELA XLVII - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] em água - brometo de sódio a 25°C
 [Concentração de NaBr = 3,0 M]

Concentração de CTAB [M x 10 ⁴]	Tensão Superficial [dina/cm]	Concentração de CTAB [M x 10 ⁴]	Tensão Superficial [dina/cm]
0,00	73,5	0,550	37,4
0,0500	55,2	0,600	37,4
0,100	47,7	0,650	37,4
0,150	46,5	0,700	37,4
0,200	41,4	0,750	37,4
0,250	41,0	0,800	37,4
0,300	41,6	0,850	37,4
0,350	38,5	0,900	37,4
0,400	38,6	0,950	37,4
0,450	37,4	1,00	37,4
0,500	37,4	-	-

TABELA XLYVIII - tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] em água - brometo de sódio a 40°C
 [Concentração de NaBr = 3,0 M]

Concentração de CTAB [M x 10 ⁴]	Tensão Superficial [dina/cm]	Concentração de CTAB [M x 10 ⁴]	Tensão Superficial [dina/cm]
0,00	71,4	0,550	35,0
0,0500	50,4	0,600	35,0
0,100	42,3	0,650	35,0
0,150	38,2	0,700	35,0
0,200	37,2	0,750	35,0
0,250	35,5	0,800	35,0
0,300	35,1	0,850	35,0
0,350	35,0	0,900	35,0
0,400	35,1	0,950	35,0
0,450	35,0	1,00	35,0
0,500	35,0	-	-

TABELA XLIX - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] em água - brometo de sódio a 25°C.

[Concentração de NaBr = 4,0 M]

Concentração de CTAB [M x 10 ⁴]	Tensão Superficial [dina/cm]	Concentração de CTAB [M x 10 ⁴]	Tensão Superficial [dina/cm]
0,00	79,5	0,550	38,9
0,0500	56,7	0,600	38,9
0,100	45,2	0,650	38,9
0,150	40,7	0,700	38,9
0,200	40,1	0,750	38,9
0,250	41,9	0,800	38,9
0,300	38,8	0,850	38,9
0,350	38,8	0,900	38,9
0,400	39,0	0,950	38,9
0,450	38,9	1,00	38,9
0,500	38,9	-	-

TABELA L - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] em água - brometo de sódio a 40°C
 [Concentração de NaBr = 4,0]

Concentração de CTAB [M x 10 ⁴]	Tensão Superficial [dina/cm]	Concentração de CTAB [M x 10 ⁴]	Tensão Superficial [M x 10 ⁴]
0,00	72,7	0,550	34,4
0,0500	46,9	0,600	34,4
0,100	44,9	0,650	34,4
0,150	39,9	0,700	34,4
0,200	38,3	0,750	34,4
0,250	37,7	0,800	34,4
0,300	35,0	0,850	34,4
0,350	34,2	0,900	34,4
0,400	34,1	0,950	34,4
0,450	34,1	1,00	34,4
0,500	34,4	-	-

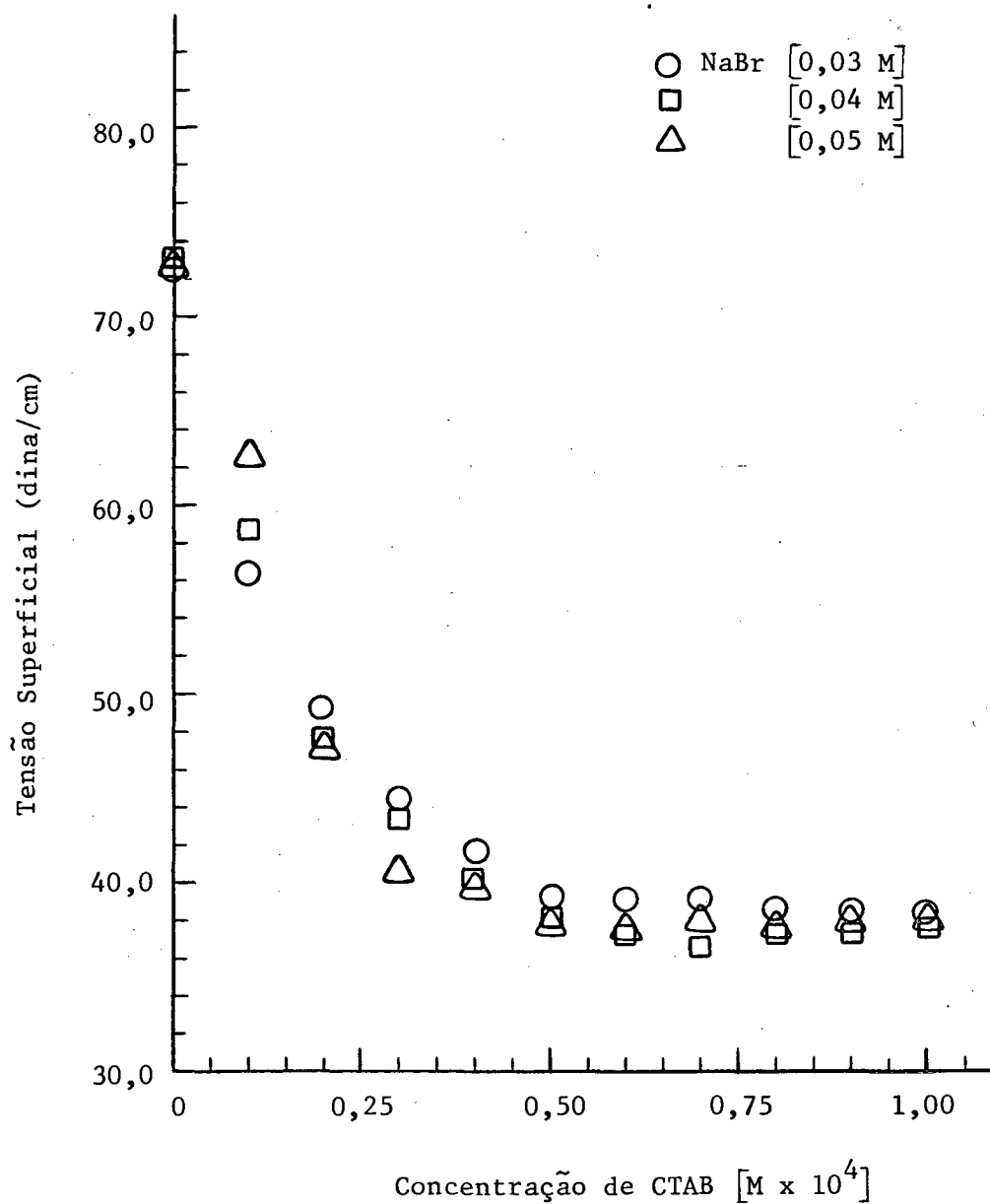


FIGURA 19 - Gráfico da tensão superficial versus concentração de soluções aquosas de brometo de cetiltrimetilamônio na presença de NaBr a 25°C.

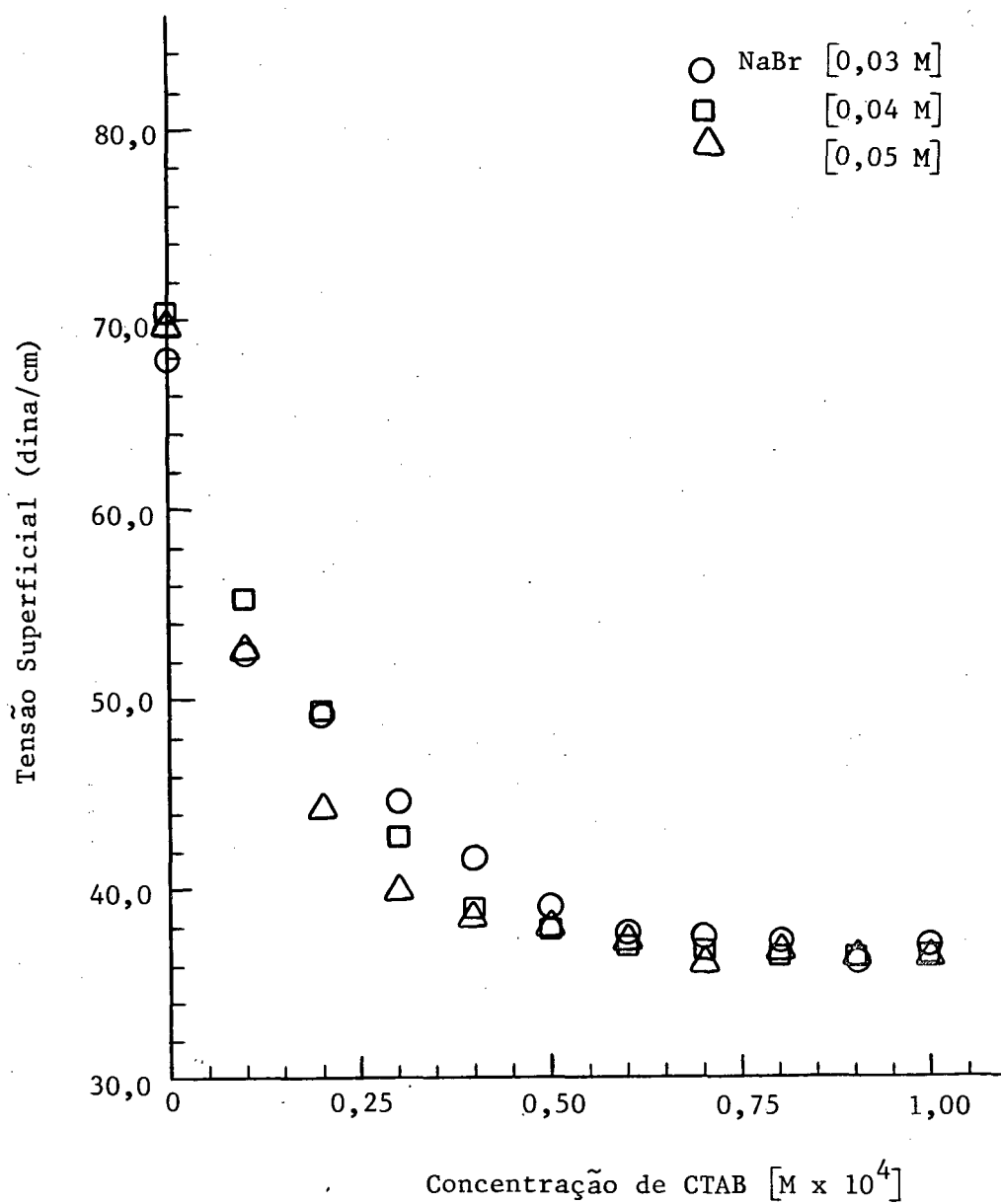


FIGURA 20 - Gráfico da tensão superficial versus concentração de soluções aquosas de brometo de cetiltrimetilamônio na presença de NaBr a 40°C.

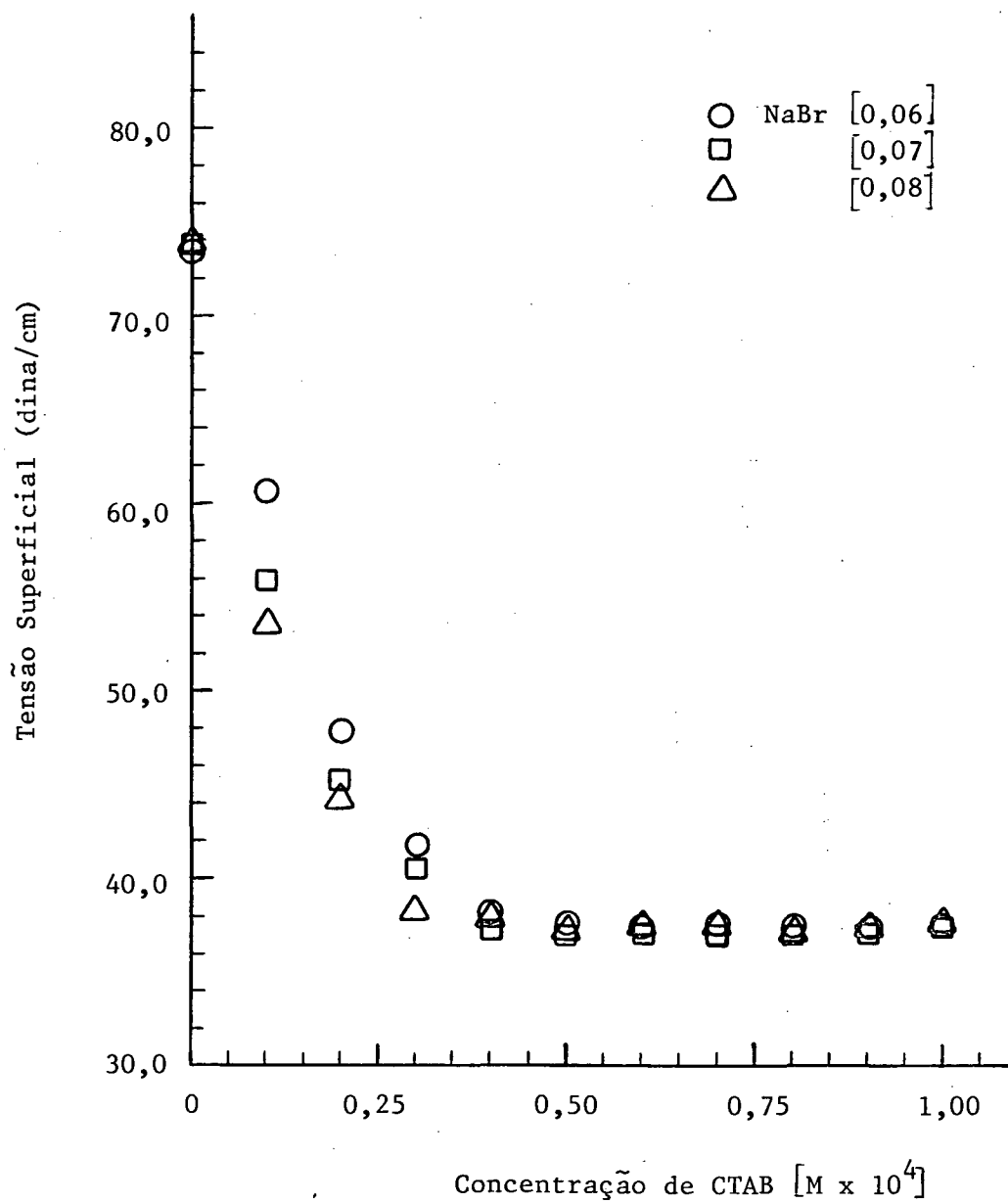


FIGURA 21 - Gráfico da tensão superficial versus concentração de soluções aquosas de brometo de cetiltrimetilamônio na presença de NaBr a 25°C.

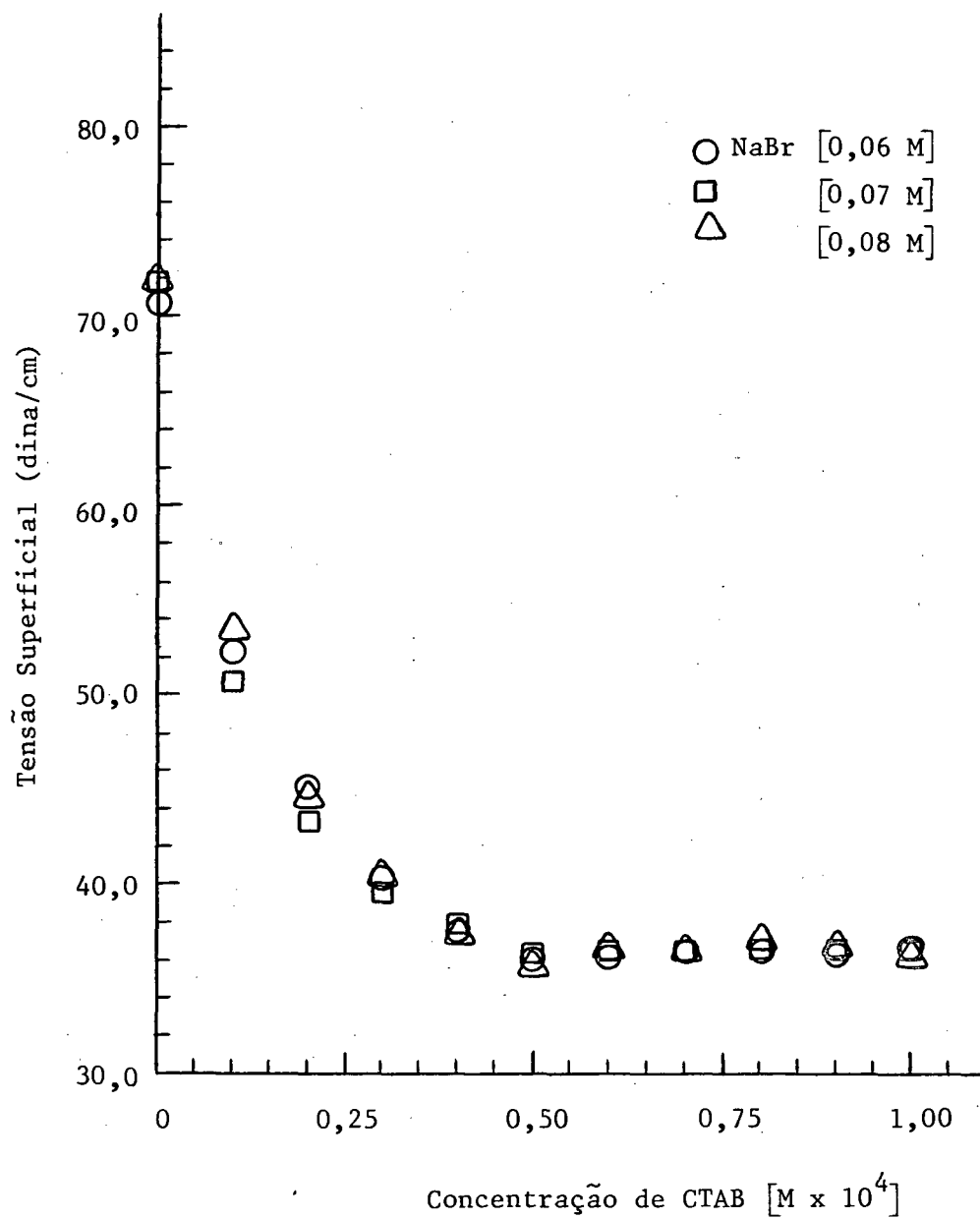


FIGURA 22 - Gráfico da tensão superficial versus concentração de soluções aquosas de brometo de cetiltrimetilamônio na presença de NaBr a 40°C.

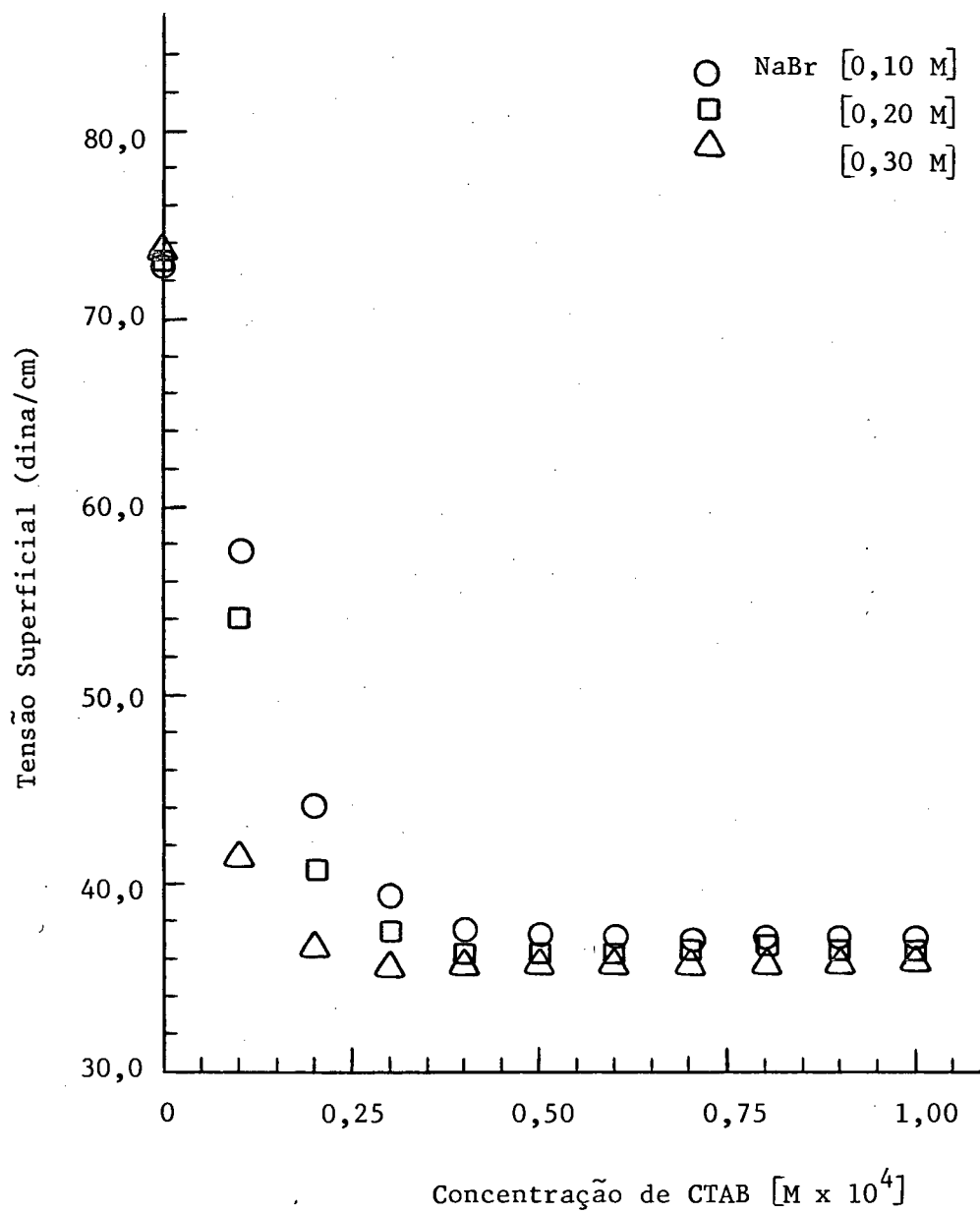


FIGURA 23 - Gráfico da tensão superficial versus concentração de soluções aquosas de brometo de cetiltrimetilamônio na presença de NaBr a 25°C.

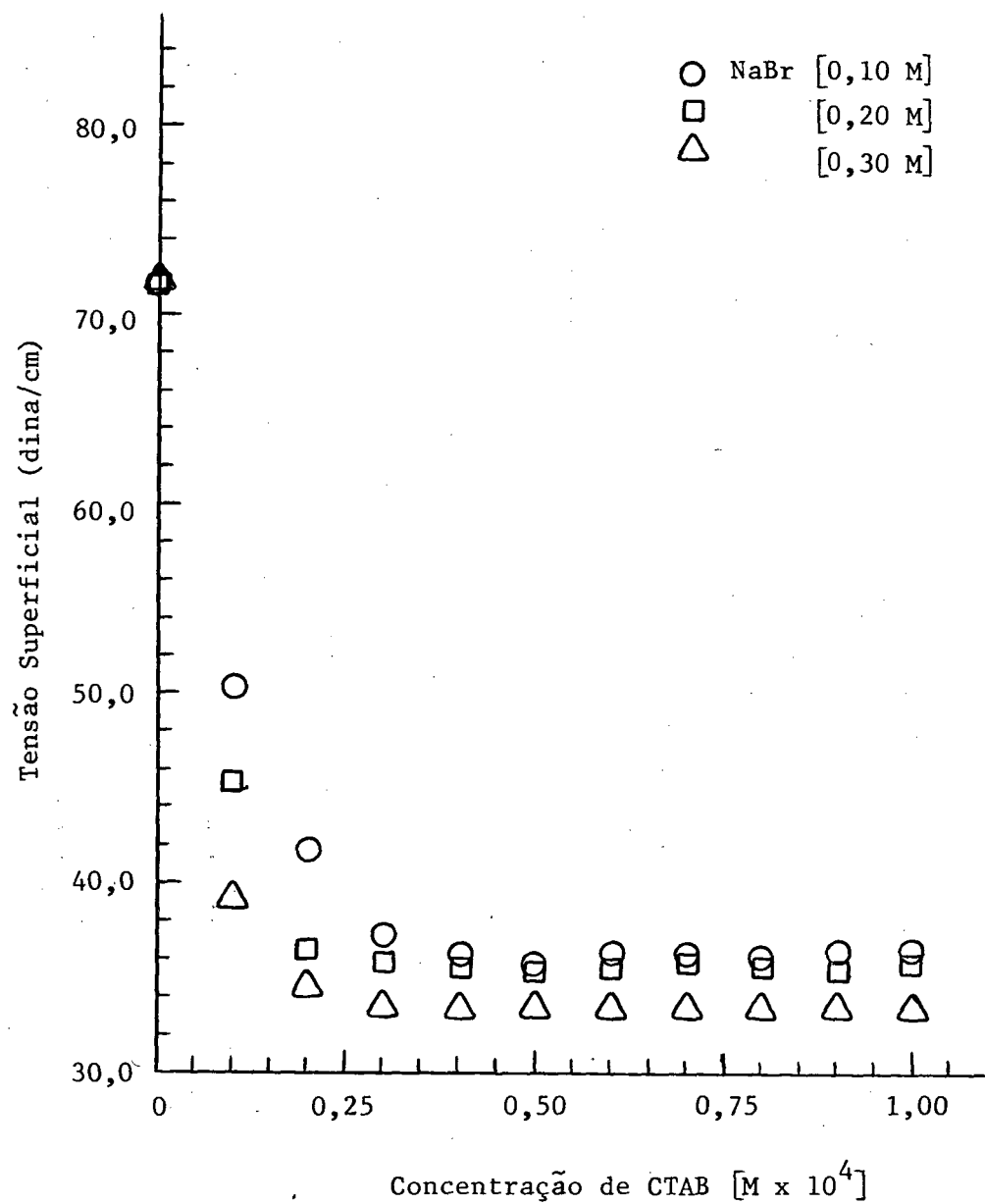


FIGURA 24 - Gráfico da tensão superficial versus concentração de soluções aquosas de brometo de cetiltrimetilamônio na presença de NaBr a 40°C .

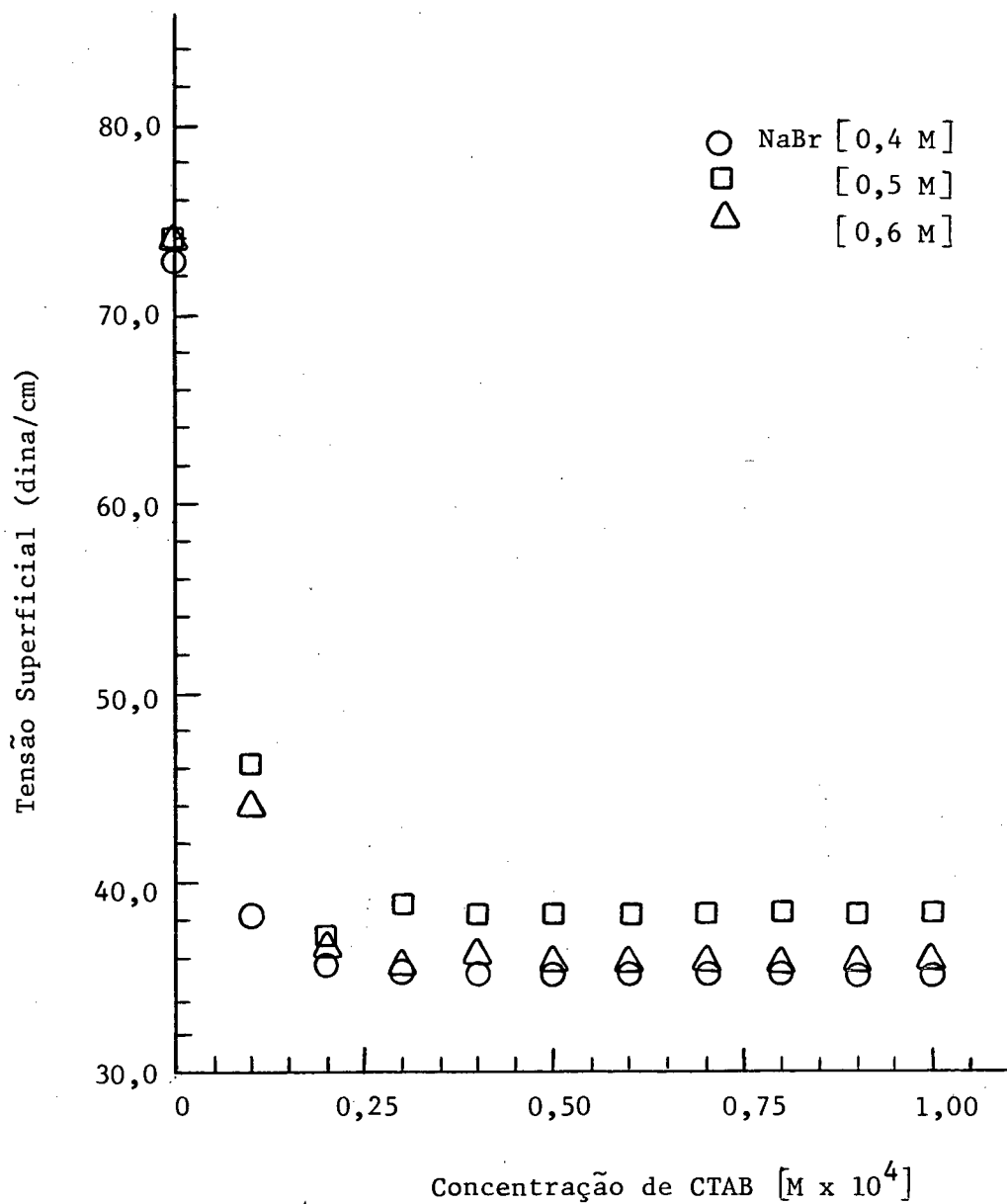


FIGURA 25 - Gráfico da tensão superficial versus concentração de soluções aquosas de brometo de cetiltrimetilamônio na presença de NaBr a 25°C.

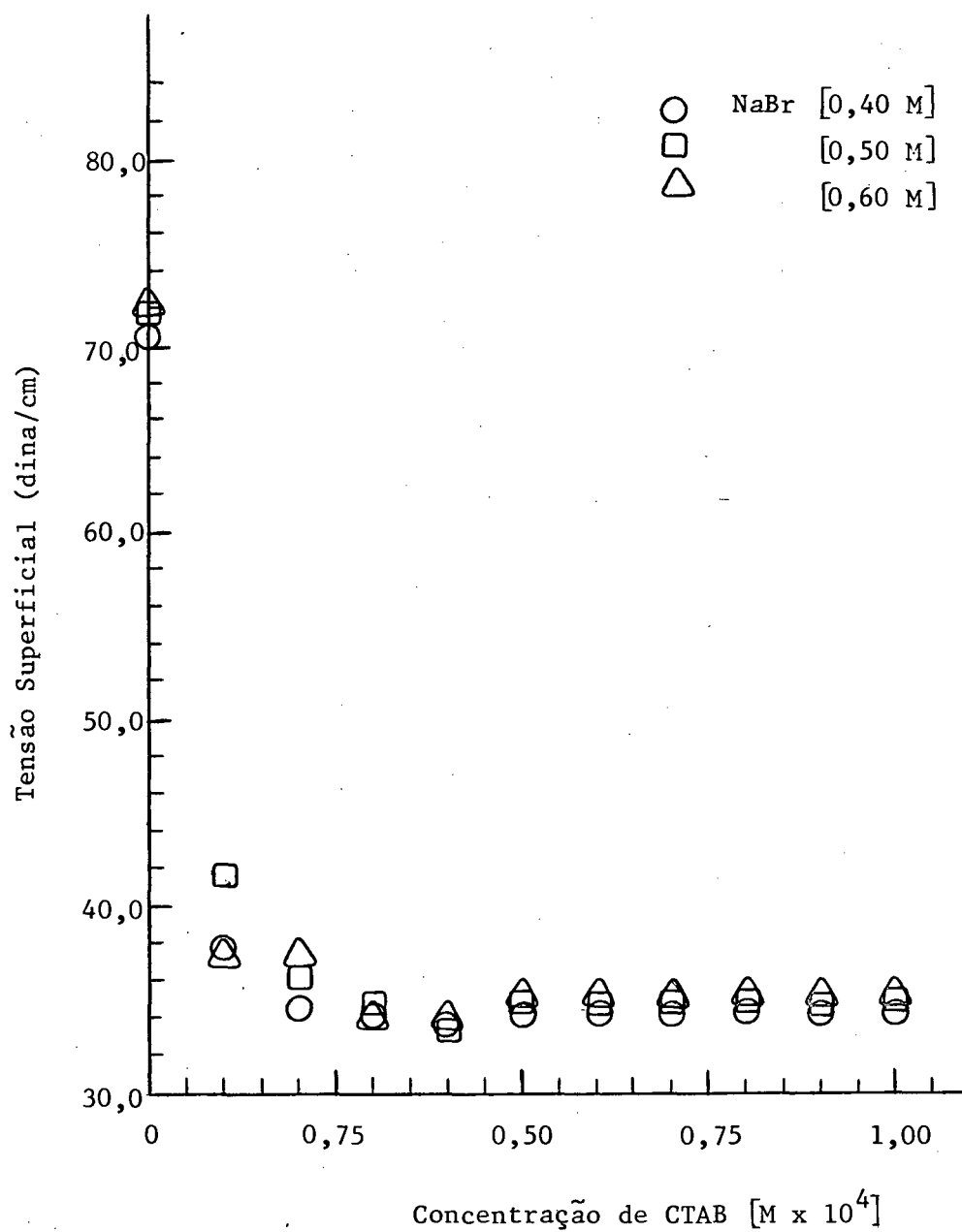


FIGURA 26 - Gráfico da tensão superficial versus concentração de soluções aquosas de brometo de cetiltrimetilamônio na presença de NaBr a 40°C.

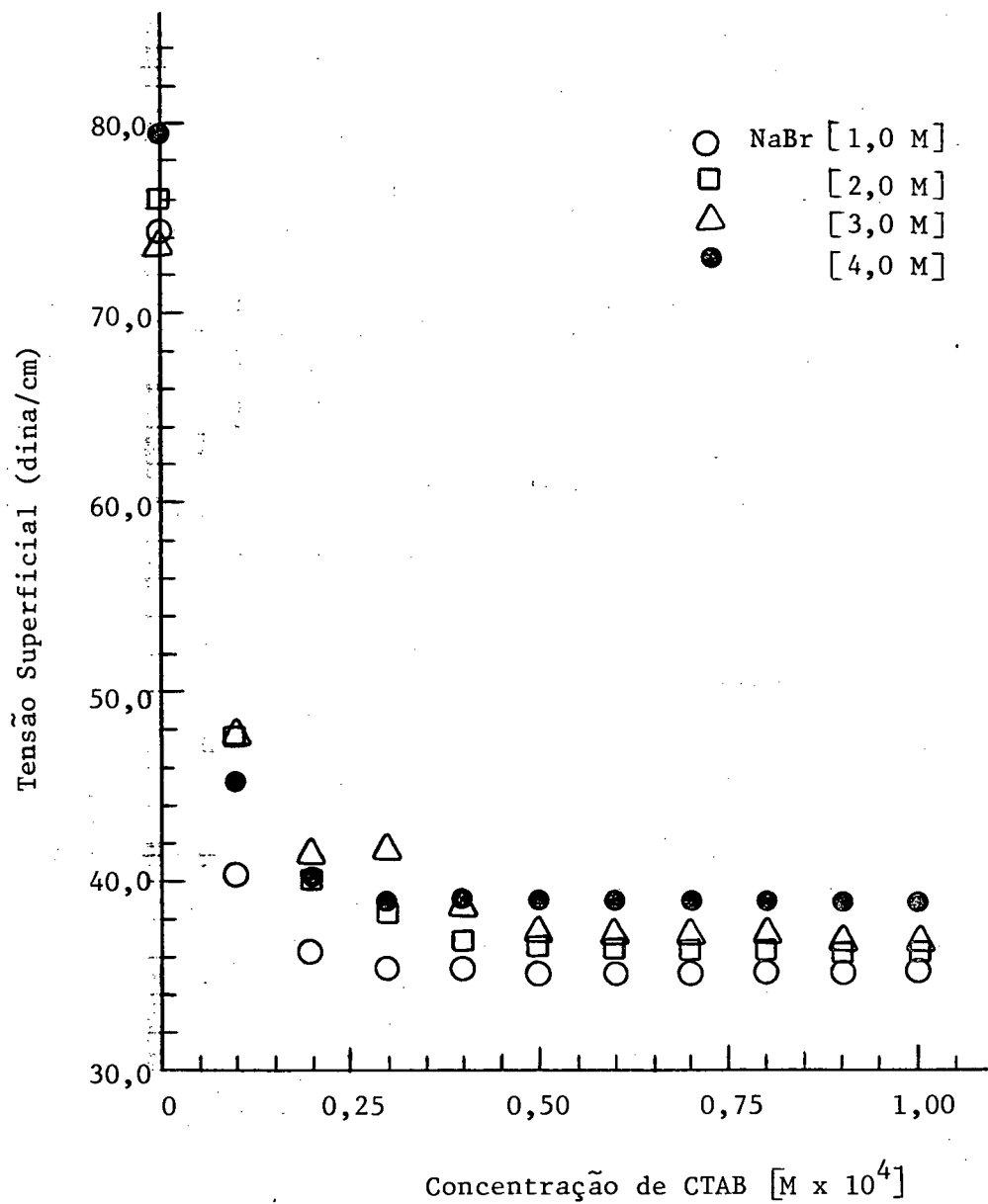


FIGURA 27 - Gráfico da tensão superficial versus concentração de soluções aquosas de brometo de cetiltrimetilamônio na presença de NaBr a 25°C.

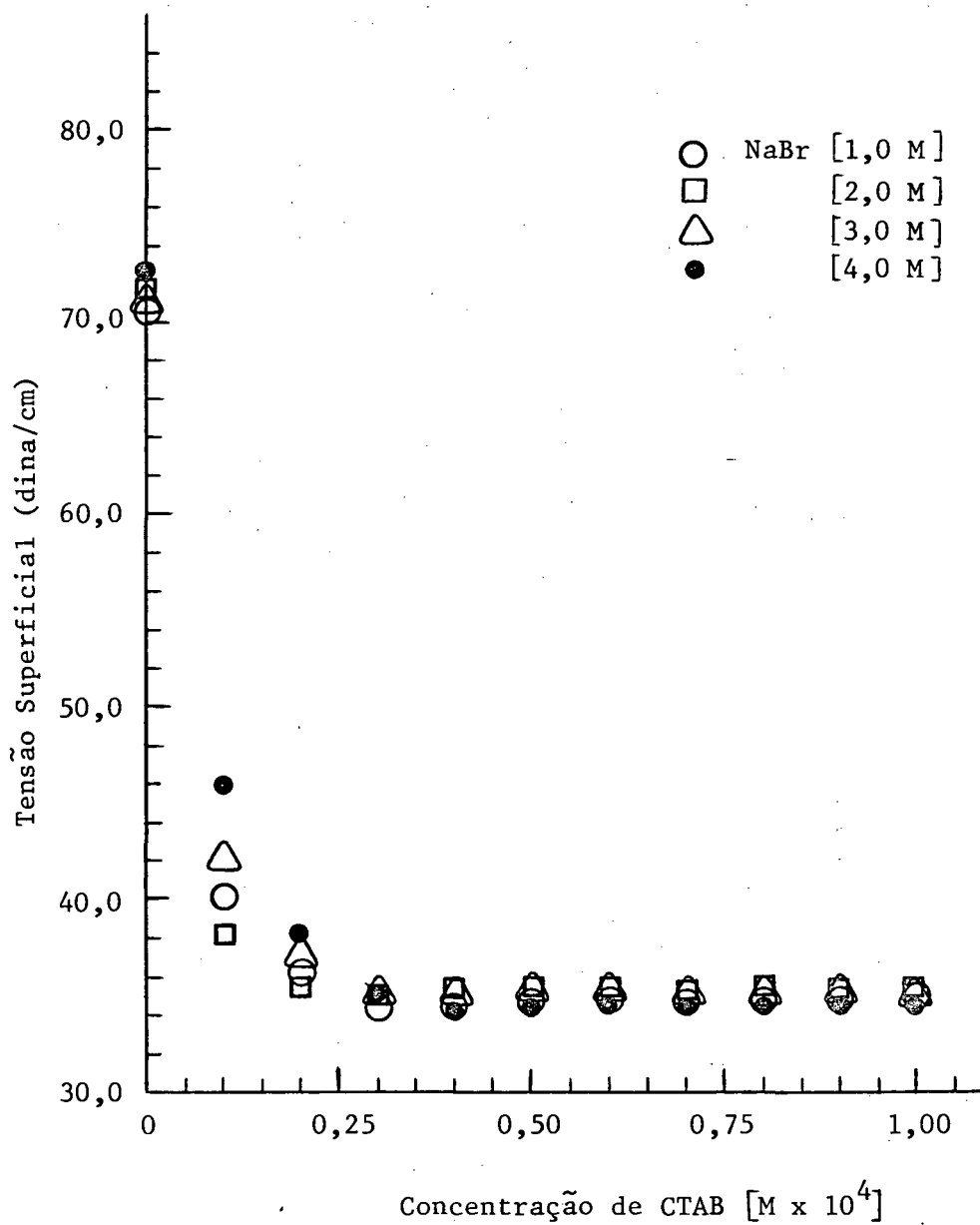


FIGURA 28 - Gráfico da tensão superficial versus concentração de soluções aquosas de brometo de cetiltrimetilamônio na presença de NaBr a $40^{\circ}C$.

TABELA LI - Variação da concentração micelar crítica [CMC] do brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] como função da concentração de brometo de sódio a 25° e 40°C

Concentração de NaBr [M]	CMC do CTAB a 25°C [M x 10 ⁴]	CMC do CTAB a 40°C [M x 10 ⁴]
0	9,20	10,0
0,00100	6,00	6,60
0,0100	1,80	2,00
0,0200	0,900	1,00
0,0400	0,500	0,600
0,0600	0,450	0,450
0,0800	0,350	0,350
0,100	0,300	0,300
0,200	0,250	0,200
0,300	0,250	0,200
0,400	0,250	0,200
0,500	0,250	0,200
0,600	0,250	0,200
0,700	0,250	0,200
0,800	0,250	0,200
1,00	0,250	0,200
2,00	0,250	0,200
3,00	0,250	0,200
4,00	0,250	

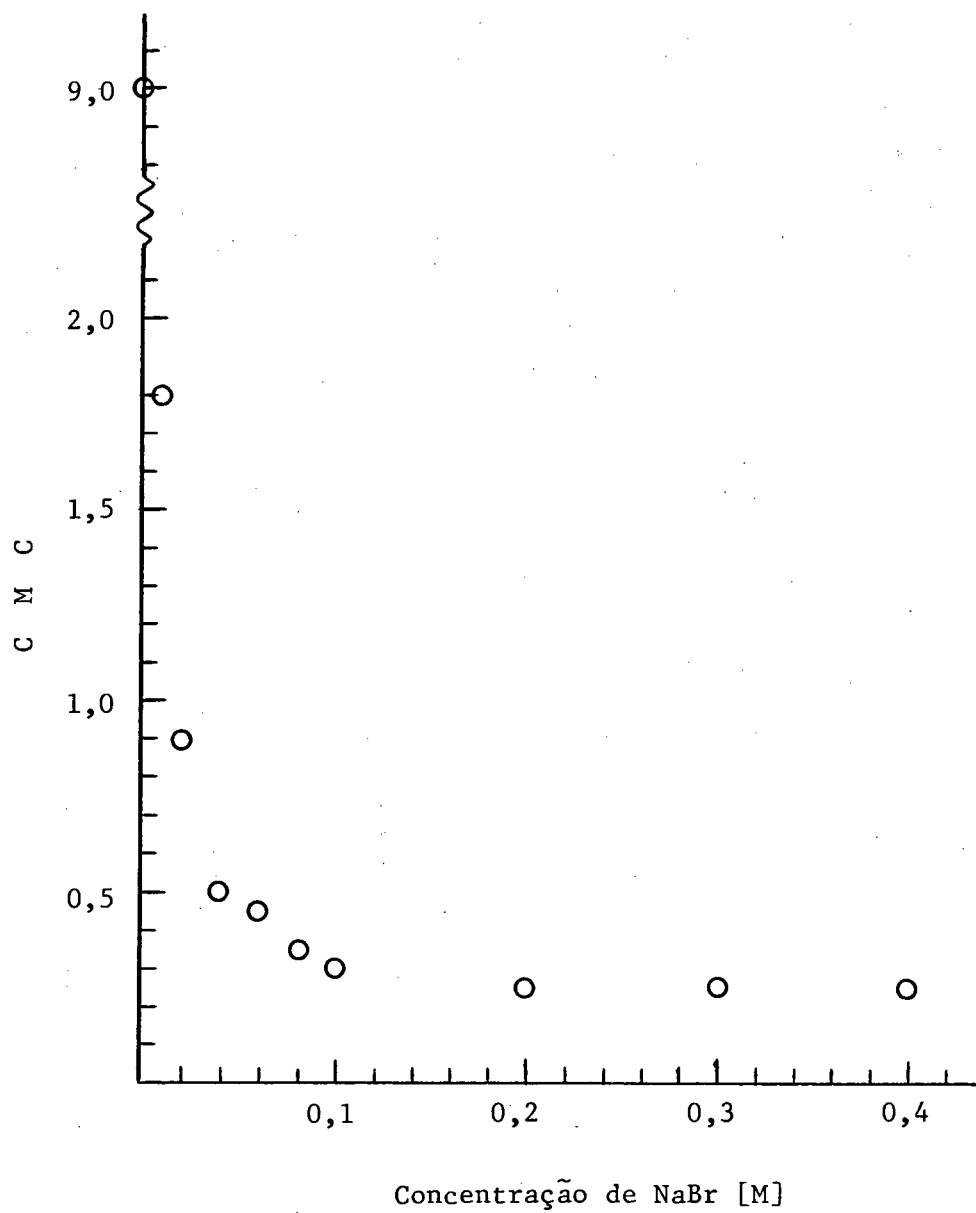


FIGURA 29 - Gráfico da concentração micelar crítica do CTAB versus concentração de NaBr a 25°C

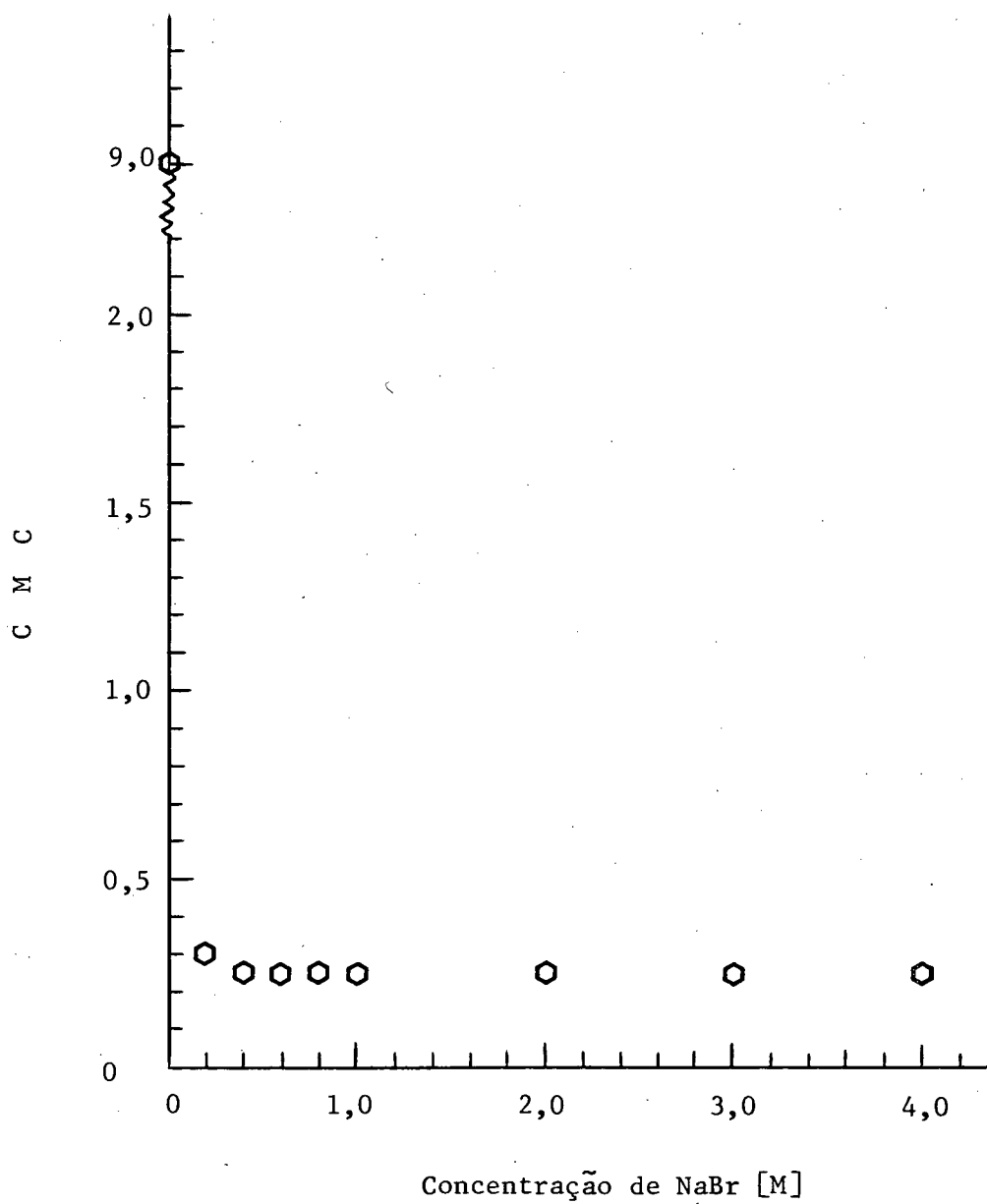


FIGURA 30 - Gráfico da concentração micelar crítica do CTAB versus concentração de NaBr a 25°C.

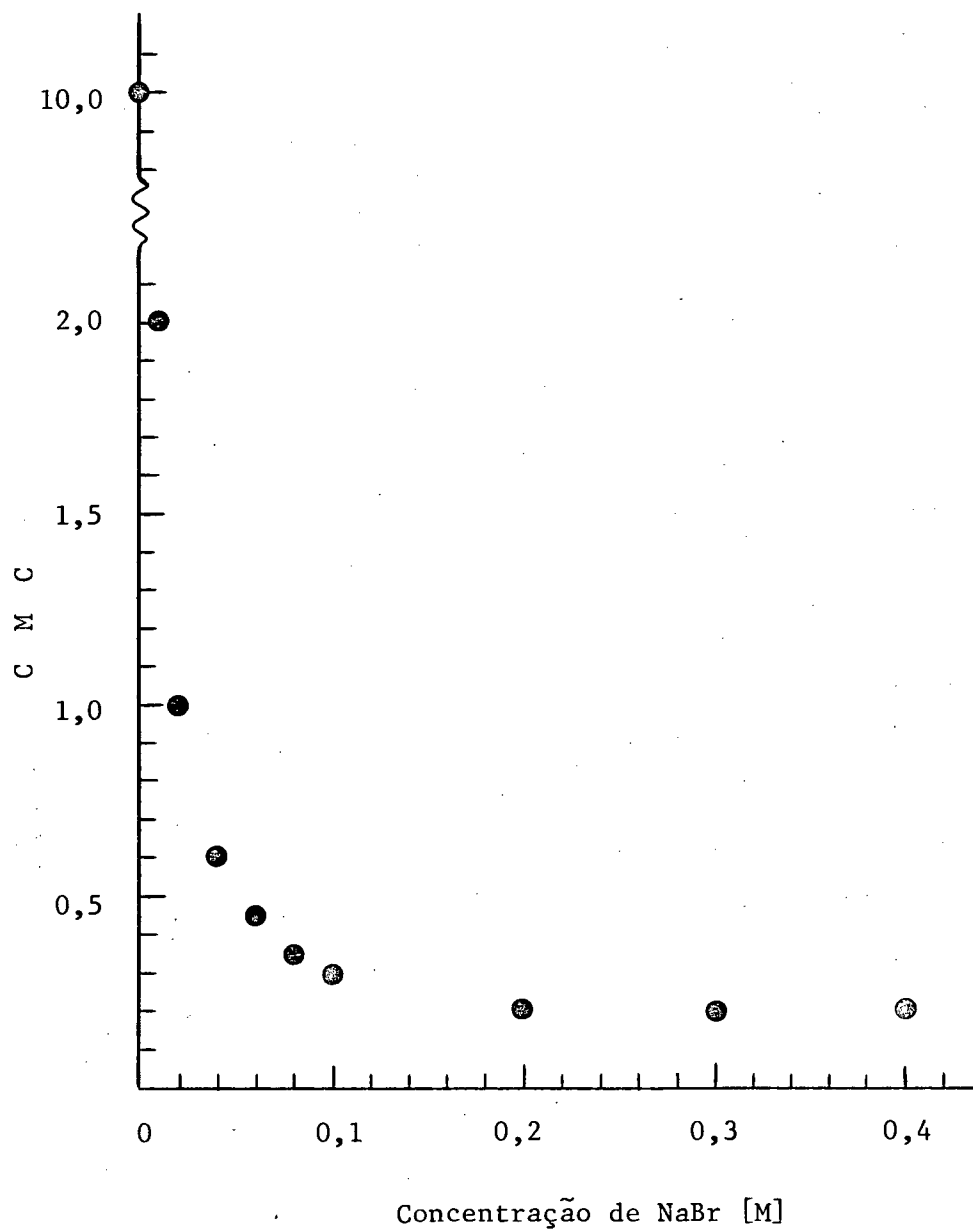


FIGURA 31 - Gráfico da concentração micelar crítica do CTAB versus concentração de NaBr a 40°C.

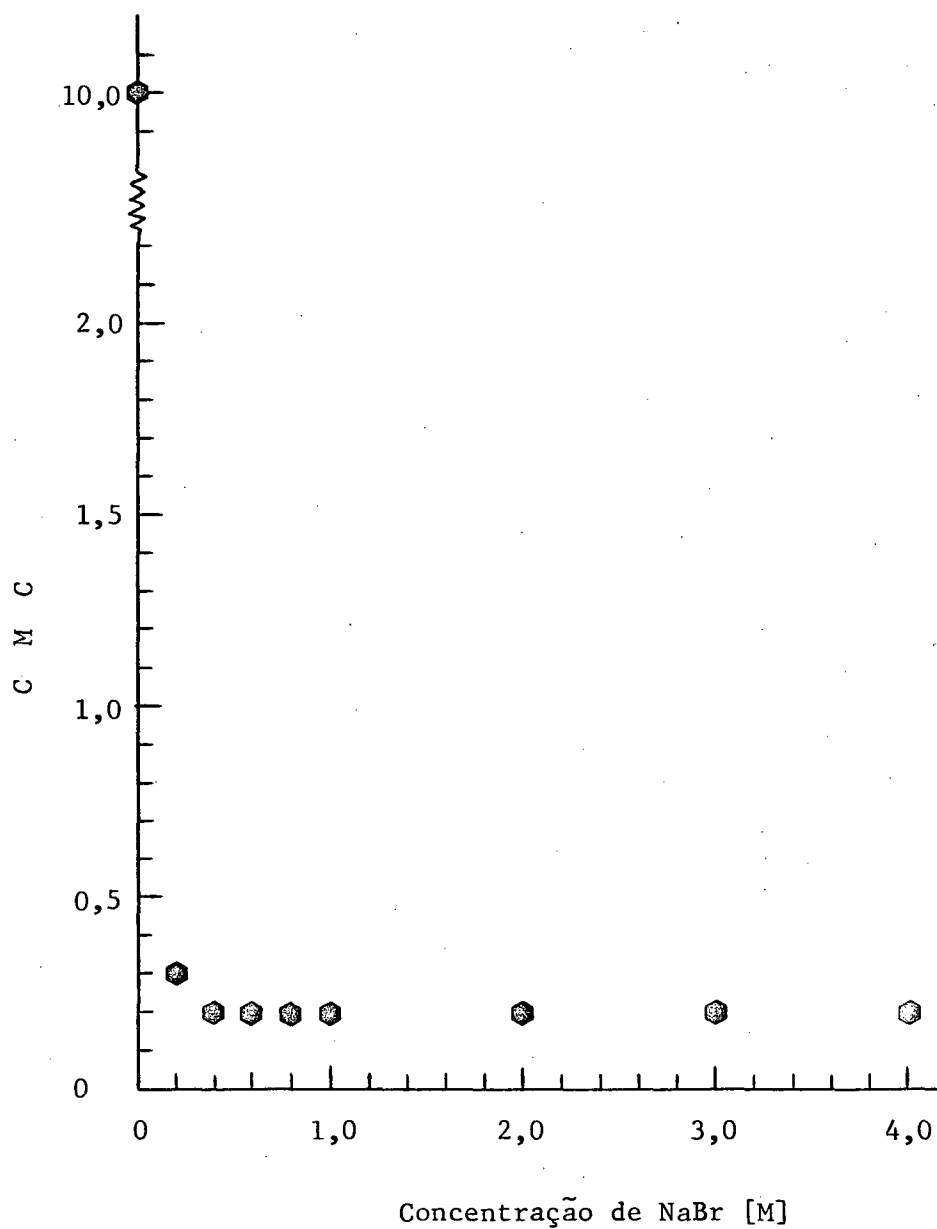


FIGURA 32 - Gráfico da concentração micelar crítica do CTAB versus concentração de NaBr a 40°C.

TABELA LII - Parâmetros termodinâmicos para a formação de micelas de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] em soluções água - brometo de sódio a 25°C

Concentração de NaBr [M]	Energia Livre de Micelização ΔG_m° (kcal/mol)	Entalpia de Micelização ΔH_m° (kcal/mol)	Entropia de Micelização ΔS_m° (u.e.)
0	-4,14	-1,03	+10,4
0,00100	-4,38	-1,18	+10,7
0,0100	-5,09	-1,30	+12,7
0,0200	-5,50	-1,30	+14,1
0,0400	-5,84	-2,25	+12,1
0,0600	-5,91	0	+19,8
0,0800	-6,05	0	+20,2
0,100	-6,14	0	+20,5
0,200	-6,25	+2,76	+30,2
0,300	-6,25	+2,76	+30,2
0,400	-6,25	+2,76	+30,2
0,500	-6,25	+2,76	+30,2
0,600	-6,25	+2,76	+30,2
0,800	-6,25	+2,76	+30,2
1,00	-6,25	+2,76	+30,2
2,00	-6,25	+2,76	+30,2
3,00	-6,25	+2,76	+30,2
4,00	-6,25	+2,76	+30,2

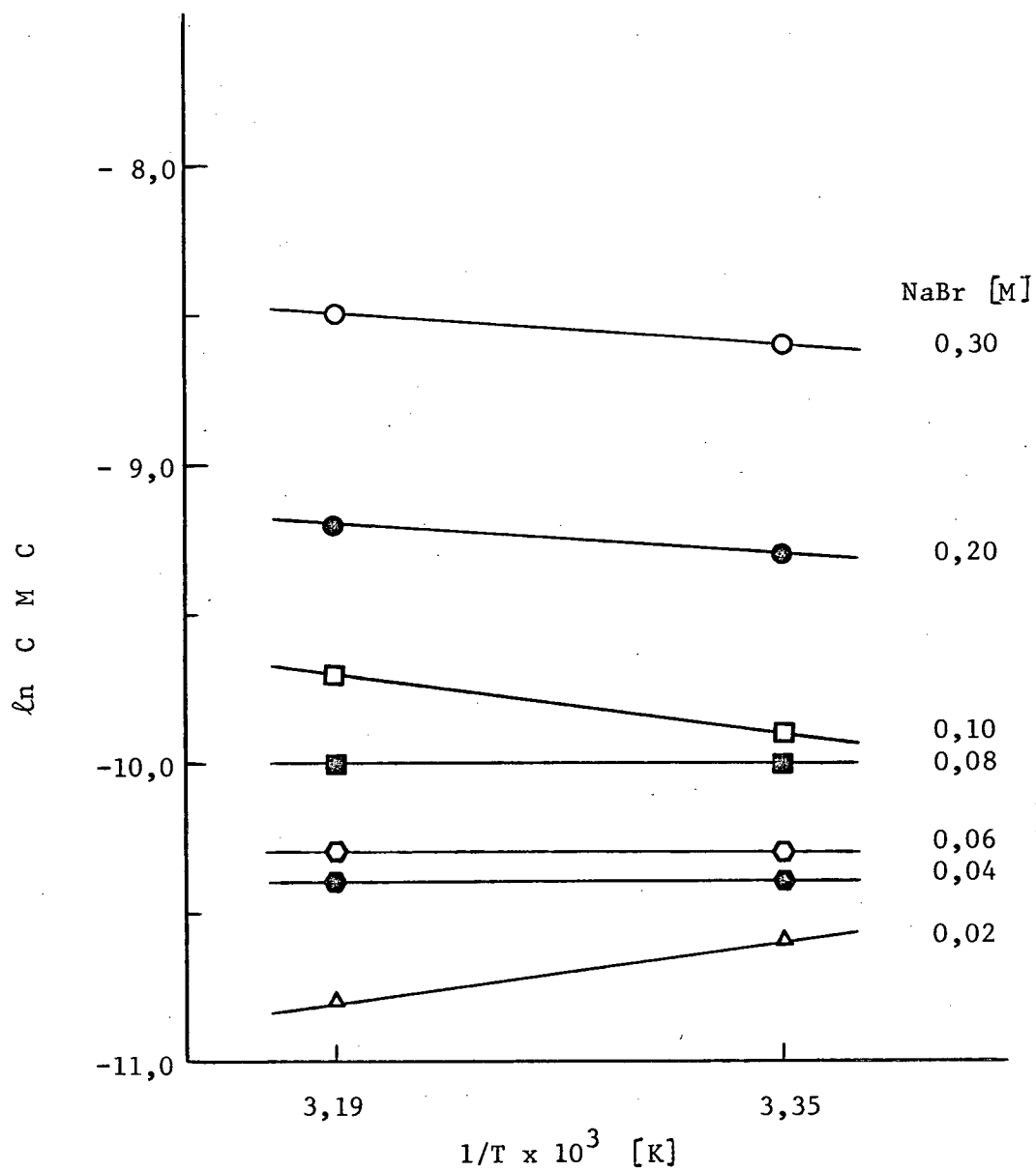


FIGURA 33 - Dependência da concentração micelar crítica do brometo de cetiltrimetilamônio em soluções aquosas de brometo de sódio como função da temperatura.

levadas de sal. Os valores de ΔS_m^0 são todos positivos, indicando uma maior desordem do sistema em função do aumento da concentração de NaBr.

Os parâmetros experimentais ΔG_m^0 , ΔH_m^0 e ΔS_m^0 representam propriedades termodinâmicas macroscópicas porém dependem de valor medido da CMC. Como já foi mencionado no Capítulo II (Ítems 2.7 e 2.8) o tamanho, a forma e o número de agregação das micelas varia significativamente com a concentração de sal, conseqüentemente estes valores devem ser considerados com cautela.

4.3.2. Medidas de Viscosidade do Sistema CTAB-H₂O-NaBr

A viscosidade de soluções CTAB-H₂O-NaBr a 25°C foi determinada usando o procedimento descrito no ítem 3.5 e os resultados estão resumidos na Tabela LIII. Uma representação gráfica dos mesmos está ilustrada na Figura 34. Observa-se que a viscosidade das soluções aquosas de CTAB varia em função da concentração de sal e que a variação máxima nos valores de η_o ocorre na faixa de 0,080-0,100 M de NaBr, o mesmo intervalo onde os valores de ΔH_m^o atingem valores de zero sugerindo uma mudança de fase no sistema terciário.

TABELA LIII - Viscosidade de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio
[CTAB] na presença de água - NaBr a 25°C

Concentração de CTAB [M x 10 ²]	Concentração de NaBr [M]	Viscosidade [poise x 10 ³]
3,50	0,00	8,86
3,50	0,0200	8,90
3,50	0,0300	9,03
3,50	0,0500	9,11
3,50	0,0800	10,7
3,50	0,100	17,4
3,50	0,200	-

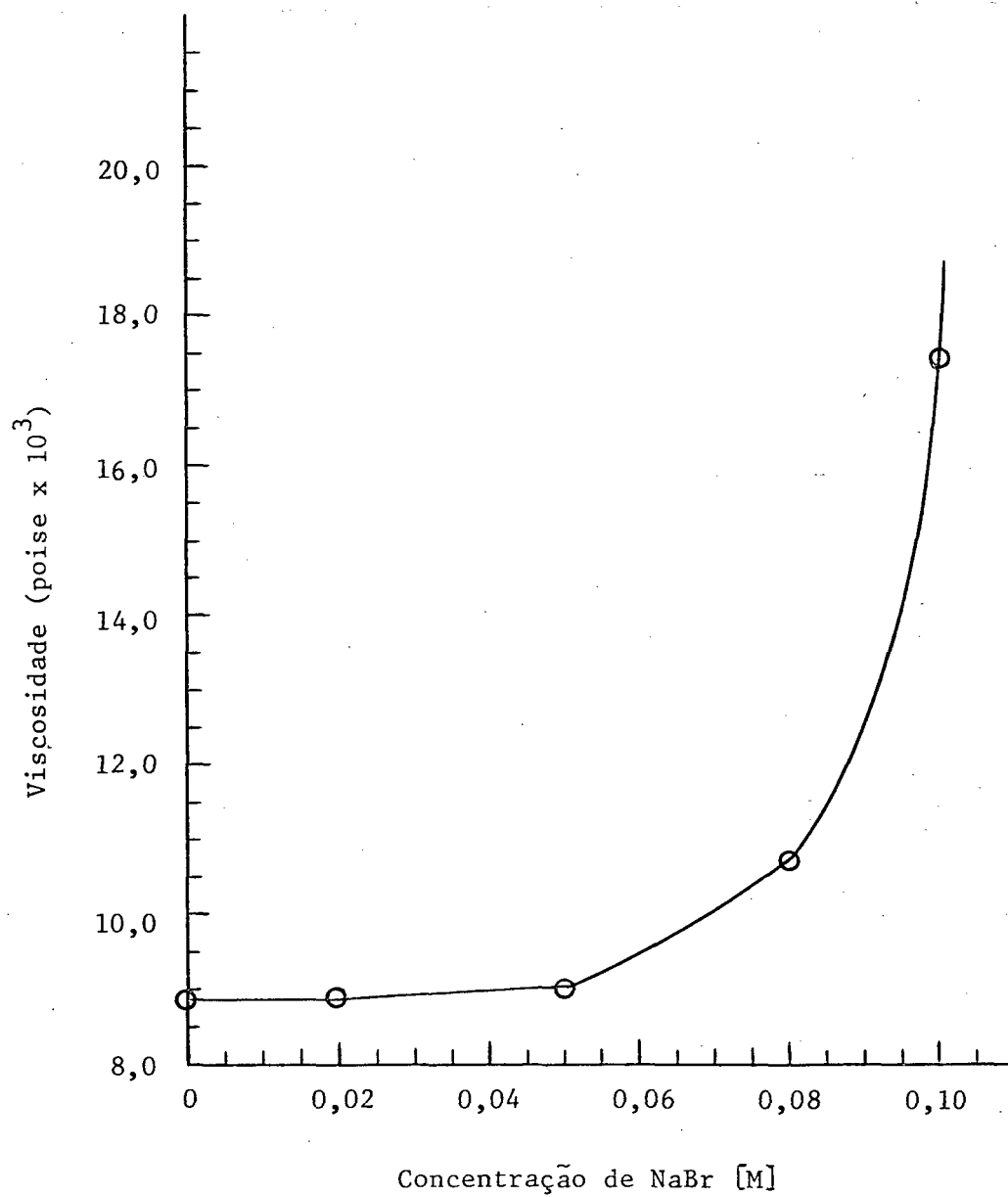


FIGURA 34 - Gráfico da viscosidade de soluções aquosas de brometo de cetiltrimetilamônio [CTAB] versus a concentração de brometo de sódio NaBr a 25°C.

4.3.3. Análise dos Resultados Obtidos para o Sistema CTAB-H₂O-NaBr

A análise dos resultados experimentais obtidos para o sistema ternário CTAB-H₂O-NaBr resumido nas Tabelas XII-LI e apresentados nas Figuras 18-32 indica que a adição de NaBr auxilia o processo de micelização do surfatante e diminui de maneira considerável a concentração micelar crítica (CMC). O efeito é um pouco mais pronunciado a 25°C a teores baixos de NaBr, o contrário sendo verdade para teores mais elevados de sal. Como pode ser visto na Tabela LI e nas Figuras 29-32 a CMC diminui repentinamente em função da concentração de NaBr e atinge um patamar na faixa de concentração de NaBr de 0,1-0,2 M. De forma geral a adição de NaBr diminui a CMC do CTAB por um fator de aproximadamente 40 vezes. O efeito observado para o CTAB em água na presença de NaCl é mais pronunciado, a diminuição máxima para a CMC sendo neste caso de aproximadamente 100 vezes (40,93). Deve-se salientar que o conceito de concentração micelar crítica do ponto de vista termodinâmico supe a existência de duas fases bem distintas uma aquosa e outra micelar. No caso de soluções aquosas de surfatante contendo sais a distinção entre a fase aquosa e a vários tipos de agregados de moléculas de surfatantes não é tão evidente e o conceito da CMC pode ficar sem significado real.

Os valores experimentais de ΔG_m^0 a 25°C (Tabela LII) diminuem em função da concentração de NaBr e sugerem que NaBr favorece o processo de micelização de CTAB em água. O efeito coadjuvante da NaBr sobre a agregação de surfatante pode ser explicado em termos da alta hidratação dos íons sódio e cloreto o qual por sua vez propicia a aproximação das moléculas de compostos hidrofóbicos.

A entalpia de micelização tem o valor de -1,03 kcal/mol em água pura e atinge um valor de zero quando a concentração de NaBr é de 0,06-0,10 M. A concentrações maiores de NaBr ΔH_m^0 tem valores positivos. Variações pequenas de calor latente (ΔH) de aproximadamente zero normalmente

estão relacionadas com processos de mudanças de fase.

A viscosidade de soluções de CTAB-H₂O-NaBr a 25°C também exibem uma mudança relativamente abrupta (Tabela LIII e Figura 34) na faixa de 0,06 - 0,10 M de NaBr.

Por outro lado ΔS_m^0 (Tabela LII) tem valores positivos e em geral tende a aumentar em função da concentração de NaBr. Isto sugere um aumento da desordem no sistema ternário CTAB-H₂O-NaBr como resultado da adição de NaBr.

Estudos detalhados, através de métodos de espalhamento quase-elástico de luz de vários sistemas micelares (80-87) incluindo também o sistema CTAB-H₂O-NaBr (88,89) indicam que adição de sais tem um efeito pronunciado sobre o tamanho, a forma e número de agregação das micelas. Conclusões semelhantes foram obtidas através de estudos de sedimentação (96-98).

A análise da variação do coeficiente de difusão (D) para o sistema CTAB-H₂O-NaBr a 25°C descrita em detalhe no ítem 2.8 e ilustrado de forma gráfica na Figura 9 indica um comportamento bem definido para D em função da concentração de NaBr e CTAB. O plote de D versus [CTAB] para baixas concentrações de NaBr (0,02-0,04 M), resulta em feixe de linhas com inclinação positiva convergindo para um ponto comum que corresponde a difusibilidade (D_0) onde a concentração de CTAB é igual a CMC. Para valores de NaBr de 0,06 o coeficiente de difusão é praticamente horizontal com coeficiente angular zero. A altos teores de NaBr, D decresce com o aumento da concentração de CTAB porém não de forma linear.

É importante salientar que as variações obtidas para ΔH_m^0 para o sistema CTAB-H₂O-NaBr (Tabela LII) tem o mesmo tipo de comportamento. Foi sugerido que as três variações distintas observadas para o coeficiente de difusão corresponde essencialmente à micelas esféricas (D com coeficiente angular positivo), elípticas (D com coeficiente angular igual a zero) e lamelas

ou cristais líquidos (D com coeficiente angular negativo) (80-84, 99-101).

Dorion e Gaboriou (102) recentemente propuseram um modelo de pseudo fase micelar que trata de maneira quantitativa do efeito salino sobre a CMC. Este modelo além de considerações de troca iônica considera um equilíbrio eletroquímico entre a micela e a solução aquosa contendo sal e pode levar a uma descrição quantitativa da redução da CMC em função da concentração de eletrólitos.

4.4. Sistema Ternário CTACl-H₂O-NaCl

4.4.1. Medidas de Tensão Superficial do Sistema CTACl-H₂O-NaCl

Resultados experimentais encontrados para soluções de cloreto de cetiltrimetilamônio (CTACl) em água pura a 25° e 40°C são apresentados na Tabela LIV e representados de forma gráfica na Figura 35. A CMC às duas temperaturas foram determinadas usando o ponto de inflexão máxima das respectivas curvas de tensão superficial versus concentração de CTACl.

Os valores de tensão superficial do sistema ternário CTACl-H₂O-NaCl à diversas concentrações de NaCl a 25° e 40°C estão resumidos nas Tabelas LV - LXXIV. A CMC deste sistema foi determinada de maneira semelhante ao sistema CTAB-H₂O-NaBr. As Figuras 36-41 apresentam alguns resultados típicos para a tensão superficial do sistema ternário a 25° e 40°C à várias concentrações de NaCl e CTACl.

A Tabela LXXV resume os valores experimentais obtidos para a CMC do CTACl. Os mesmos resultados são ilustrados de forma gráfica nas Figuras 42,43. Como pode ser observado a CMC diminui consideravelmente em função da concentração de NaCl até chegar à uma dada concentração de sal para qual os valores de CMC ficam constantes.

A Tabela LXXVI apresenta os resultados obtidos para as propriedades termodinâmicas (ΔG_m^0 , ΔH_m^0 e ΔS_m^0) para CTACl em soluções aquosas contendo sal. A figura 44 ilustra a dependência da CMC com a temperatura para o sistema ternário CTACl-H₂O-NaCl.

A comparação dos valores de ΔG_m^0 em água pura a 25°C para CTAB (-4,10 kcal/mol) e CTACl (-3,94 kcal/mol) indica que a micelização do CTAB é um pouco mais espontânea.

TABELA LIV - Tensão superficial de soluções de cloreto de cetiltrimetilamônio [CTACL] em água a 25°C e 40°C

Concentração de CTACL [M x 10 ³]	Tensão Superficial [dina/cm]	Tensão Superficial [dina/cm]
0,00	72,0	69,7
0,100	67,3	63,4
0,300	60,0	57,7
0,500	57,8	54,6
0,700	53,6	50,5
0,900	50,1	48,0
1,10	48,5	47,2
1,15	47,6	46,7
1,20	47,1	43,4
1,25	46,4	44,6
1,30	45,7	43,5
1,35	45,7	43,2
1,40	45,7	42,5
1,45	45,7	42,7
1,50	45,5	42,9
1,60	45,5	42,8
1,70	45,5	42,8
1,80	45,5	42,8
1,90	45,5	42,8
2,00	45,5	42,8

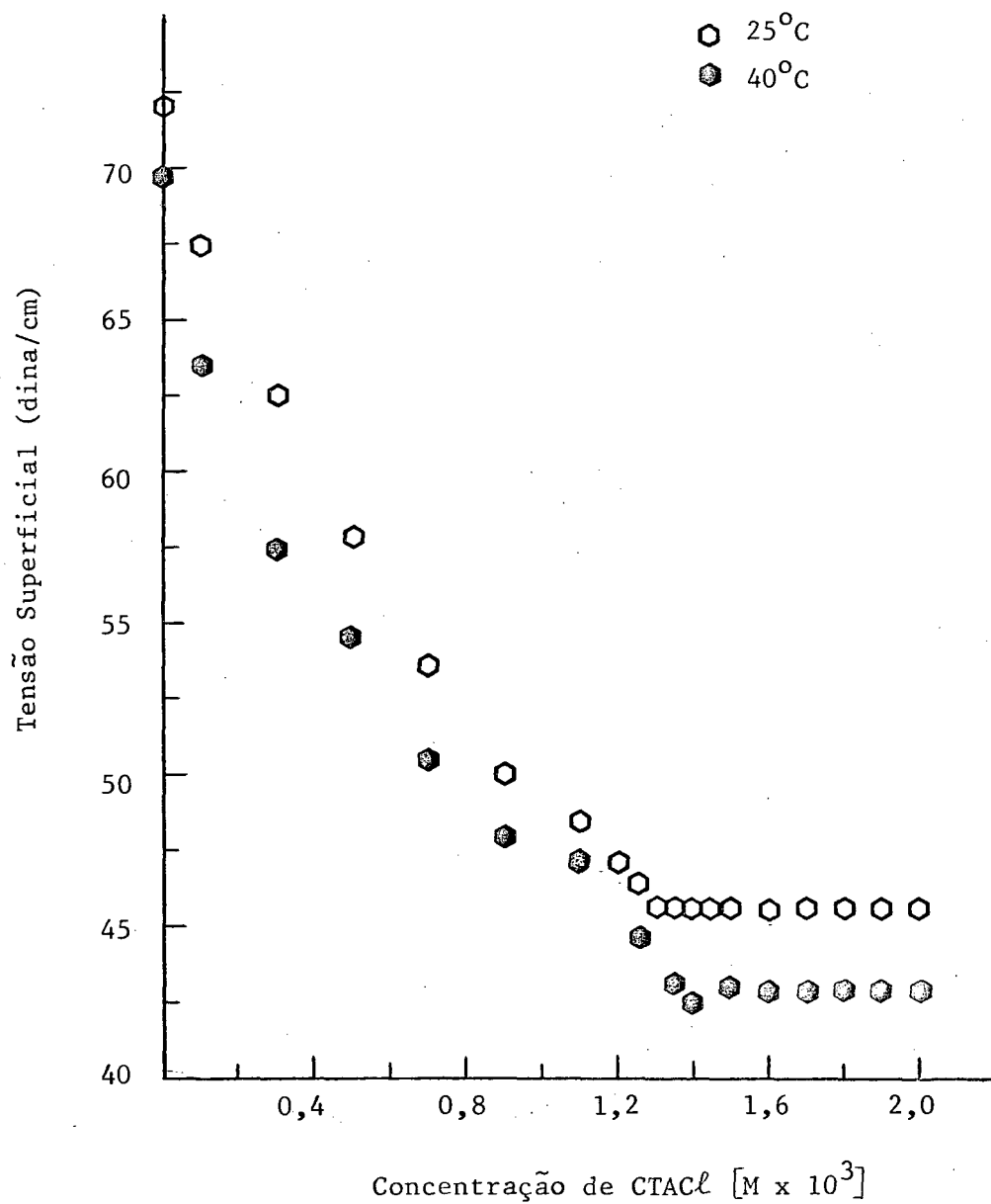


FIGURA 35 - Gráfico da tensão superficial versus concentração de soluções aquosas de cloreto de cetiltrimetilamônio a 25° e 40°C.

TABELA LV - Tensão superficial de solução cloreto de cetiltrimetilamônio
 [CTACℓ] em água - cloreto de sódio a 25°C
 [Concentração de NaCl = 0,010 M]

Concentração de CTACℓ [M x 10 ³]	Tensão Superficial [dina/cm]	Concentração de CTACℓ [M x 10 ³]	Tensão Superficial [dina/cm]
0,00	71,6	0,550	43,4
0,100	52,4	0,600	43,4
0,150	49,9	0,650	43,4
0,200	47,0	0,700	43,4
0,250	45,7	0,750	43,4
0,300	44,2	0,800	43,4
0,350	43,5	0,850	43,4
0,400	43,4	0,900	43,4
0,450	43,4	0,950	43,4
0,500	43,4	1,00	43,4

TABELA LVI - Tensão superficial de solução de cloreto de cetiltrimetilamônio [CTACℓ] em água - cloreto de sódio a 40°C
 [Concentração de NaCl = 0,010 M]

Concentração de CTACℓ [M x 10 ³]	Tensão Superficial [dina/cm]	Concentração de CTACℓ [M x 10 ³]	Tensão Superficial [dina/cm]
0,00	68,9	0,550	42,3
0,100	51,4	0,600	42,3
0,150	48,1	0,650	42,3
0,200	46,7	0,700	42,3
0,250	45,0	0,750	42,3
0,300	43,3	0,800	42,3
0,350	42,3	0,850	42,3
0,400	42,4	0,900	42,3
0,450	42,3	0,950	42,3
0,500	42,3	1,00	42,3

TABELA LVII - Tensão superficial de solução de cloreto de cetiltrimetilamônio [CTACℓ] em água - cloreto de sódio a 25°C

[Concentração de NaCl = 0,020 M]

Concentração de CTACℓ [M x 10 ³]	Tensão Superficial [dina/cm]	Concentração de CTACℓ [M x 10 ³]	Tensão Superficial [dina/cm]
0,00	72,3	0,550	42,6
0,100	48,6	0,600	42,6
0,150	45,3	0,650	42,6
0,200	43,6	0,700	42,6
0,250	42,6	0,750	42,6
0,300	42,7	0,800	42,6
0,350	42,6	0,850	42,6
0,400	42,6	0,900	42,6
0,450	42,6	0,950	42,6
0,500	42,6	1,00	42,6

TABELA LVIII - Tensão superficial de solução de cloreto de cetiltrimetilamônio [CTACℓ] em água - cloreto de sódio a 40°C
 [Concentração de NaCl = 0,020 M]

Concentração de CTACℓ [M x 10 ³]	Tensão Superficial [dina/cm]	Concentração de CTACℓ [M x 10 ³]	Tensão Superficial [dina/cm]
0,00	66,8	0,550	40,8
0,100	46,5	0,600	40,8
0,150	44,5	0,650	40,8
0,200	42,3	0,700	40,8
0,250	41,8	0,750	40,8
0,300	40,8	0,800	40,8
0,350	40,8	0,850	40,8
0,400	40,8	0,900	40,8
0,450	40,8	0,950	40,8
0,500	40,8	1,00	40,8

TABELA LIX - Tensão superficial de solução de cloreto de cetiltrimetilamônio [CTACl] em água - cloreto de sódio a 25°C
 [Concentração de NaCl = 0,030 M]

Concentração de CTACl [M x 10 ³]	Tensão Superficial [dina/cm]	Concentração de CTACl [M x 10 ³]	Tensão Superficial [dina/cm]
0,00	70,8	0,550	42,5
0,100	49,2	0,600	42,5
0,150	46,3	0,650	42,5
0,200	43,6	0,700	42,5
0,250	43,2	0,750	42,5
0,300	43,0	0,800	42,5
0,350	42,5	0,850	42,5
0,400	42,5	0,900	42,5
0,450	42,5	0,950	42,5
0,500	42,5	1,00	42,5

TABELA LX - Tensão superficial de solução de cloreto de cetiltrimetilamônio [CTACℓ] em água - cloreto de sódio a 40°C
 [Concentração de NaCl = 0,030 M]

Concentração de CTACℓ [M x 10 ³]	Tensão Superficial [dina/cm]	Concentração de CTACℓ [M x 10 ³]	Tensão Superficial [dina/cm]
0,00	68,2	0,550	40,7
0,100	46,1	0,600	40,7
0,150	43,6	0,650	40,7
0,200	42,8	0,700	40,7
0,250	41,9	0,750	40,7
0,300	40,7	0,800	40,7
0,350	40,7	0,850	40,7
0,400	40,7	0,900	40,7
0,450	40,7	0,950	40,7
0,500	40,7	1,00	40,7

TABELA LXI - Tensão superficial de solução de cloreto de cetiltrimetilamônio [CTACℓ] em água - cloreto de sódio a 25°C
 [Concentração de NaCl = 0,040 M]

Concentração de CTACℓ [M x 10 ³]	Tensão Superficial [dina/cm]	Concentração de CTACℓ [M x 10 ³]	Tensão Superficial [dina/cm]
0,00	71,3	0,550	42,2
0,100	48,0	0,600	42,2
0,150	44,0	0,650	42,2
0,200	43,2	0,700	42,2
0,250	42,6	0,750	42,2
0,300	42,2	0,800	42,2
0,350	42,2	0,850	42,2
0,400	42,2	0,900	42,2
0,450	42,2	0,950	42,2
0,500	42,2	1,00	42,2

TABELA LXII - Tensão superficial de solução de cloreto de cetiltrimetilamônio [CTACL] em água - cloreto de sódio de 40°C
 [Concentração de NaCl = 0,040 M]

Concentração de CTACL [M x 10 ³]	Tensão Superficial [dina/cm]	Concentração de CTACL [M x 10 ³]	Tensão Superficial [M x 10 ³]
0,00	69,7	0,550	40,1
0,100	47,5	0,600	40,1
0,150	44,0	0,650	40,1
0,200	42,0	0,700	40,1
0,250	41,0	0,750	40,1
0,300	40,1	0,800	40,1
0,350	40,1	0,850	40,1
0,400	40,1	0,900	40,1
0,450	40,1	0,950	40,1
0,500	40,1	1,00	40,1

TABELA LXIII - Tensão superficial de solução de cloreto de cetiltrimetilamônio [CTACl] em água - cloreto de sódio a 25°C
 [Concentração de NaCl = 0,050 M]

Concentração de CTACl [M x 10 ³]	Tensão Superficial [dina/cm]	Concentração de CTACl [M x 10 ³]	Tensão Superficial [dina/cm]
0,00	70,9	0,550	42,4
0,100	46,8	0,600	42,4
0,150	43,5	0,650	42,4
0,200	42,4	0,700	42,4
0,250	42,4	0,750	42,4
0,300	42,4	0,800	42,4
0,350	42,4	0,850	42,4
0,400	42,4	0,900	42,4
0,450	42,4	0,950	42,4
0,500	42,4	1,00	42,4

TABELA LXIV - Tensão superficial de solução de cloreto de cetiltrimetilamônio [CTACl] em água - cloreto de sódio a 40°C
 [Concentração de NaCl = 0,050 M]

Concentração de CTACl [M x 10 ³]	Tensão Superficial [dina/cm]	Concentração de CTACl [M x 10 ³]	Tensão Superficial [dina/cm]
0,00	69,0	0,550	40,4
0,100	46,0	0,600	40,4
0,150	42,0	0,650	40,4
0,200	40,4	0,700	40,4
0,250	40,4	0,750	40,4
0,300	40,4	0,800	40,4
0,350	40,4	0,850	40,4
0,400	40,4	0,900	40,4
0,450	40,4	0,950	40,4
0,500	40,4	1,00	40,4

TABELA LXV - Tensão superficial de solução de cloreto de cetiltrimetilamônio [CTACl] em água - cloreto de sódio a 25°C
 [Concentração de NaCl = 0,060 M]

Concentração de CTACl [M x 10 ³]	Tensão Superficial [dina/cm]	Concentração de CTACl [M x 10 ³]	Tensão Superficial [dina/cm]
0,00	71,3	0,550	41,5
0,100	47,2	0,600	41,5
0,150	42,3	0,650	41,5
0,200	41,8	0,700	41,5
0,250	41,5	0,750	41,5
0,300	41,5	0,800	41,5
0,350	41,5	0,850	41,5
0,400	41,5	0,900	41,5
0,450	41,5	0,950	41,5
0,500	41,5	1,00	41,5

TABELA LXVI - Tensão superficial de solução de cloreto de cetiltrimetilamônio [CTACℓ] em água e cloreto de sódio a 40°C
 [Concentração de NaCl = 0,060 M]

Concentração de CTACℓ [M x 10 ³]	Tensão Superficial [dina/cm]	Concentração de CTACℓ [M x 10 ³]	Tensão Superficial [dina/cm]
0,00	68,4	0,550	40,0
0,100	43,4	0,600	40,0
0,150	41,3	0,650	40,0
0,200	40,7	0,700	40,0
0,250	40,3	0,750	40,0
0,300	40,0	0,800	40,0
0,350	40,0	0,850	40,0
0,400	40,0	0,900	40,0
0,450	40,0	0,950	40,0
0,500	40,0	1,00	40,0

TABELA LXVII - Tensão superficial de solução de cloreto de cetiltrimetilamônio [CTACℓ] em água - cloreto de sódio a 25°C
 [Concentração de NaCl = 0,070 M]

Concentração de CTACℓ [M x 10 ³]	Tensão Superficial [dina/cm]	Concentração de CTACℓ [M x 10 ³]	Tensão Superficial [dina/cm]
0,00	70,9	0,550	41,4
0,050	50,0	0,600	41,4
0,100	45,3	0,650	41,4
0,150	42,4	0,700	41,4
0,200	41,6	0,750	41,4
0,250	41,5	0,800	41,4
0,300	41,4	0,850	41,4
0,350	41,4	0,900	41,4
0,400	41,4	0,950	41,4
0,450	41,4	1,00	41,4
0,500	41,4	-	-

TABELA LXVIII - Tensão superficial de solução de cloreto de cetiltrimetilamônio [CTACl] em água - cloreto de sódio a 40°C
 [Concentração de NaCl = 0,070 M]

Concentração de CTACl [M x 10 ³]	Tensão Superficial [dina/cm]	Concentração de CTACl [M x 10 ³]	Tensão Superficial [dina/cm]
0,00	69,1	0,550	39,5
0,050	48,3	0,600	39,5
0,100	41,2	0,650	39,5
0,150	40,7	0,700	39,5
0,200	40,0	0,750	39,5
0,250	39,6	0,800	39,5
0,300	39,5	0,850	39,5
0,350	39,6	0,900	39,5
0,400	39,5	0,950	39,5
0,450	39,5	1,00	39,5
0,500	39,5	-	-

TABELA LXIX - Tensão superficial de solução de cloreto de cetiltrimetilamônio [CTACl] em água - cloreto de sódio a 25°C
 [Concentração de NaCl = 0,080 M]

Concentração de CTACl [M x 10 ³]	Tensão Superficial [dina/cm]	Concentração de CTACl [M x 10 ³]	Tensão Superficial [dina/cm]
0,00	70,7	0,550	40,7
0,050	48,1	0,600	40,7
0,100	42,8	0,650	40,7
0,150	41,1	0,700	40,7
0,200	40,9	0,750	40,7
0,250	40,7	0,800	40,7
0,300	40,7	0,850	40,7
0,350	40,7	0,900	40,7
0,400	40,7	0,950	40,7
0,450	40,7	1,00	40,7
0,500	40,7	-	-

TABELA LXX - Tensão superficial de solução de cloreto de cetiltrimetilamônio [CTACℓ] em água - cloreto de sódio a 40°C

[Concentração de NaCl = 0,080 M]

Concentração de CTACℓ [M x 10 ³]	Tensão Superficial [dina/cm]	Concentração de CTACℓ [M x 10 ³]	Tensão Superficial [dina/cm]
0,00	68,9	0,550	40,5
0,050	47,1	0,600	40,5
0,100	42,9	0,650	40,5
0,150	41,0	0,700	40,5
0,200	40,5	0,750	40,5
0,250	40,5	0,800	40,5
0,300	40,5	0,850	40,5
0,350	40,5	0,900	40,5
0,400	40,5	0,950	40,5
0,450	40,5	1,00	40,5
0,500	40,5	-	-

TABELA LXXI - Tensão superficial de solução de cloreto de cetiltrimetilamônio [CTACℓ] em água - cloreto de sódio a 25°C
 [Concentração de NaCl = 0,090 M]

Concentração de CTACℓ [M x 10 ³]	Tensão Superficial [dina/cm]	Concentração de CTACℓ [M x 10 ³]	Tensão Superficial [dina/cm]
0,00	69,9	0,550	40,7
0,050	47,5	0,600	40,7
0,100	42,9	0,650	40,7
0,150	41,3	0,700	40,7
0,200	41,0	0,750	40,7
0,250	41,2	0,800	40,7
0,300	40,7	0,850	40,7
0,350	40,7	0,900	40,7
0,400	40,7	0,950	40,7
0,450	40,7	1,00	40,7
0,500	40,7	-	-

TABELA LXXII - Tensão superficial de solução de cloreto de cetiltrimetilamônio [CTACℓ] em água - cloreto de sódio a 40°C
 [Concentração de NaCl = 0,090 M]

Concentração de CTACℓ [M x 10 ³]	Tensão Superficial [dina/cm]	Concentração de CTACℓ [M x 10 ³]	Tensão Superficial [dina/cm]
0,00	69,3	0,550	39,8
0,050	45,3	0,600	39,8
0,100	42,0	0,650	39,8
0,150	40,6	0,700	39,8
0,200	40,6	0,750	39,8
0,250	39,8	0,800	39,8
0,300	39,8	0,850	39,8
0,350	39,8	0,900	39,8
0,400	39,8	0,950	39,8
0,450	39,8	1,00	39,8
0,500	39,8	-	-

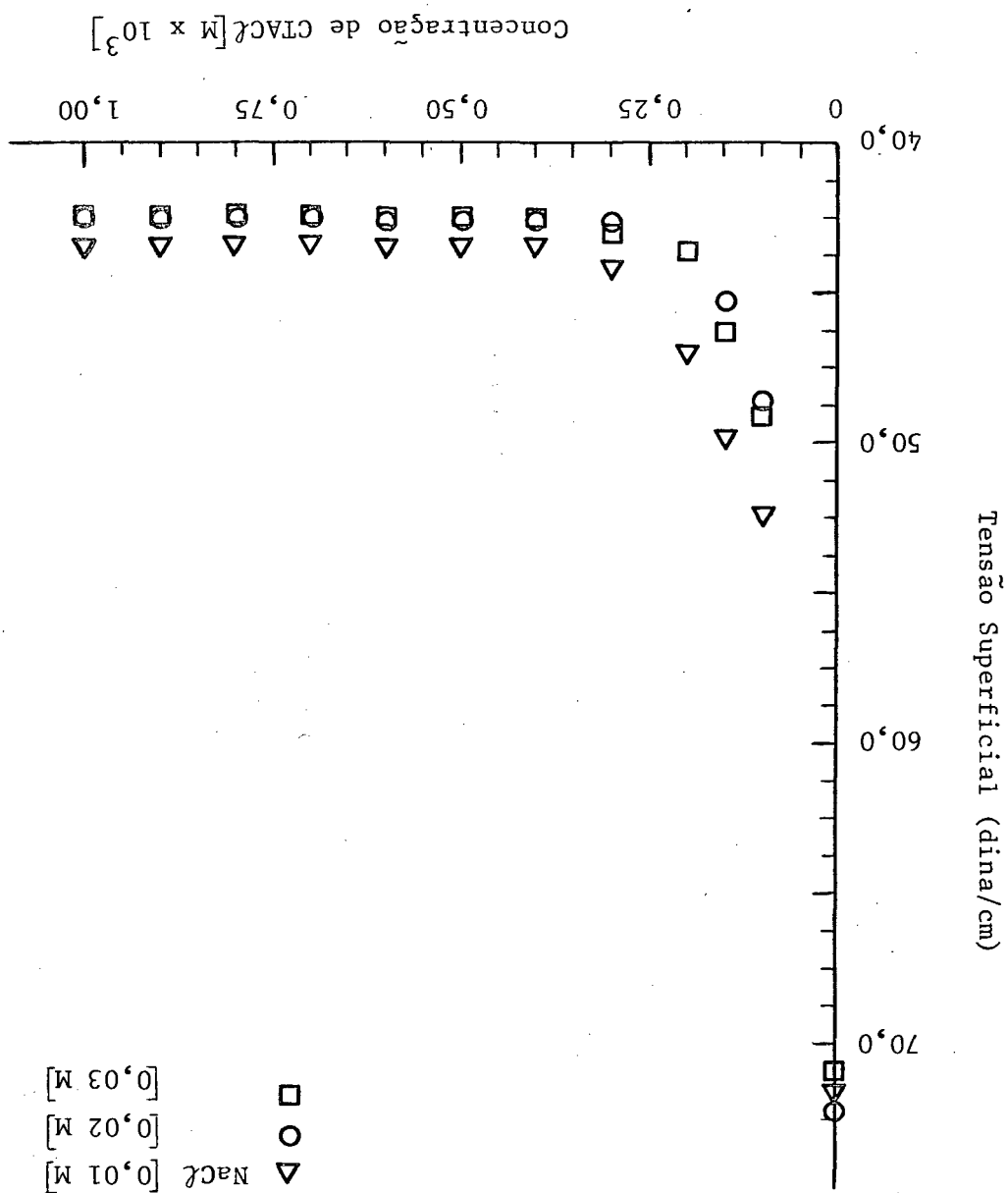
TABELA LXXIII - Tensão superficial de solução de cloreto de cetiltrimetilamônio [CTACl] em água - cloreto de sódio a 25°C
 [Concentração de NaCl = 0,100 M]

Concentração de CTACl [M x 10 ³]	Tensão Superficial [dina/cm]	Concentração de CTACl [M x 10 ³]	Tensão Superficial [dina/cm]
0,00	70,7	0,550	41,4
0,050	60,0	0,600	41,4
0,100	52,0	0,650	41,4
0,150	41,7	0,700	41,4
0,200	41,4	0,750	41,4
0,250	41,4	0,800	41,4
0,300	41,4	0,850	41,4
0,350	41,4	0,900	41,4
0,400	41,4	0,950	41,4
0,450	41,4	1,00	41,4
0,500	41,4	-	-

TABELA LXXIV - Tensão superficial de solução de cloreto de cetiltrimetilamônio [CTACl] em água - cloreto de sódio a 40°C
 [Concentração de NaCl = 0,100 M]

Concentração de CTACl [M x 10 ³]	Tensão Superficial [dina/cm]	Concentração de CTACl [M x 10 ³]	Tensão Superficial [dina/cm]
0,00	68,9	0,550	39,6
0,050	55,0	0,600	39,6
0,100	50,3	0,650	39,6
0,150	40,4	0,700	39,6
0,200	40,0	0,750	39,6
0,250	39,9	0,800	39,6
0,300	39,6	0,850	39,6
0,350	39,6	0,900	39,6
0,400	39,6	0,950	39,6
0,450	39,6	1,00	39,6
0,500	39,6	-	-

FIGURA 36 - Gráfico da tensão superficial versus concentração de soluções aquosas de cloreto de cetiltrimetilamônio na presença de NaCl a 25°C.



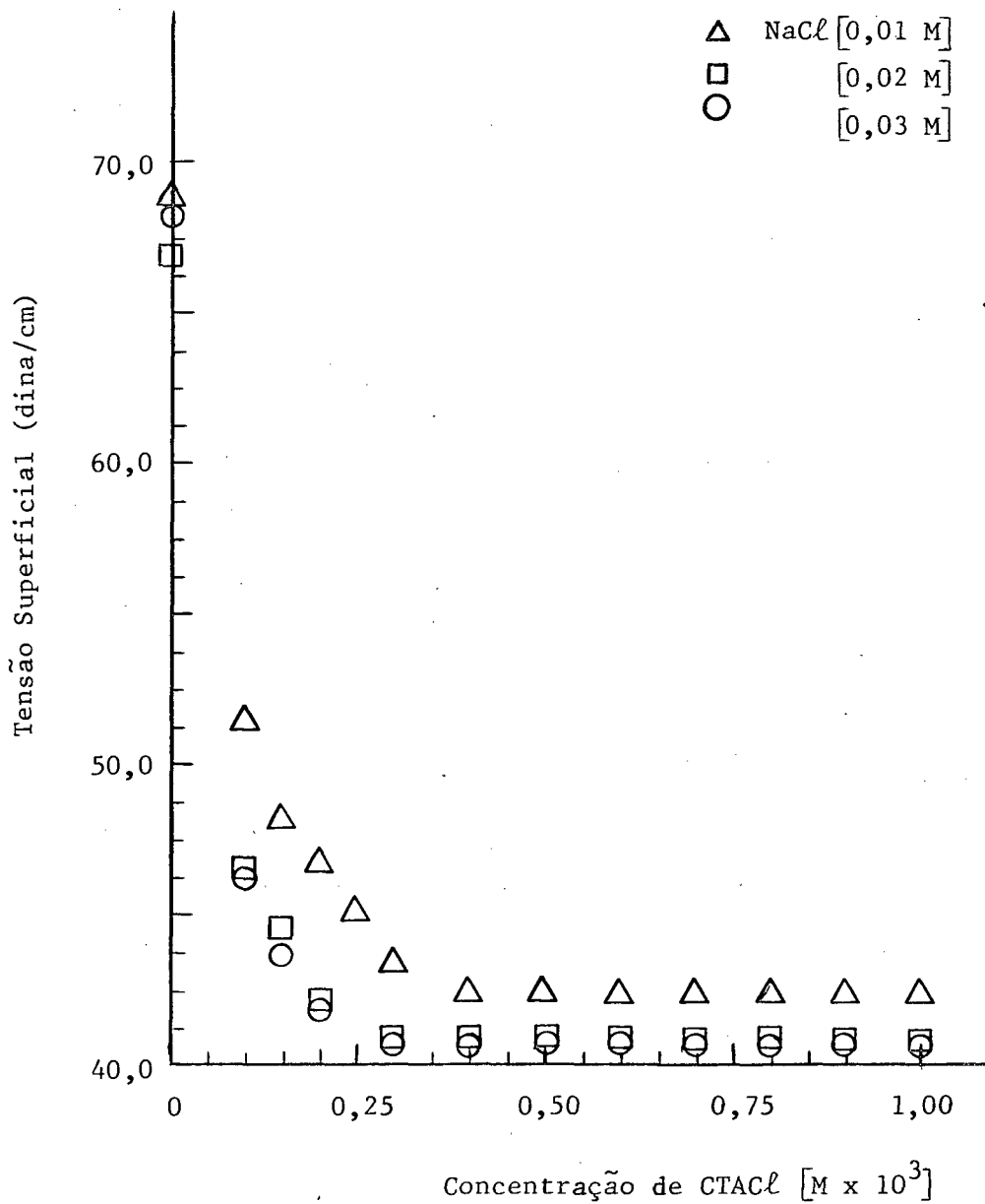


FIGURA 37 - Gráfico da tensão superficial versus concentração de soluções aquosas de cloreto de cetiltrimetilamônio na presença de NaCl a 40°C.

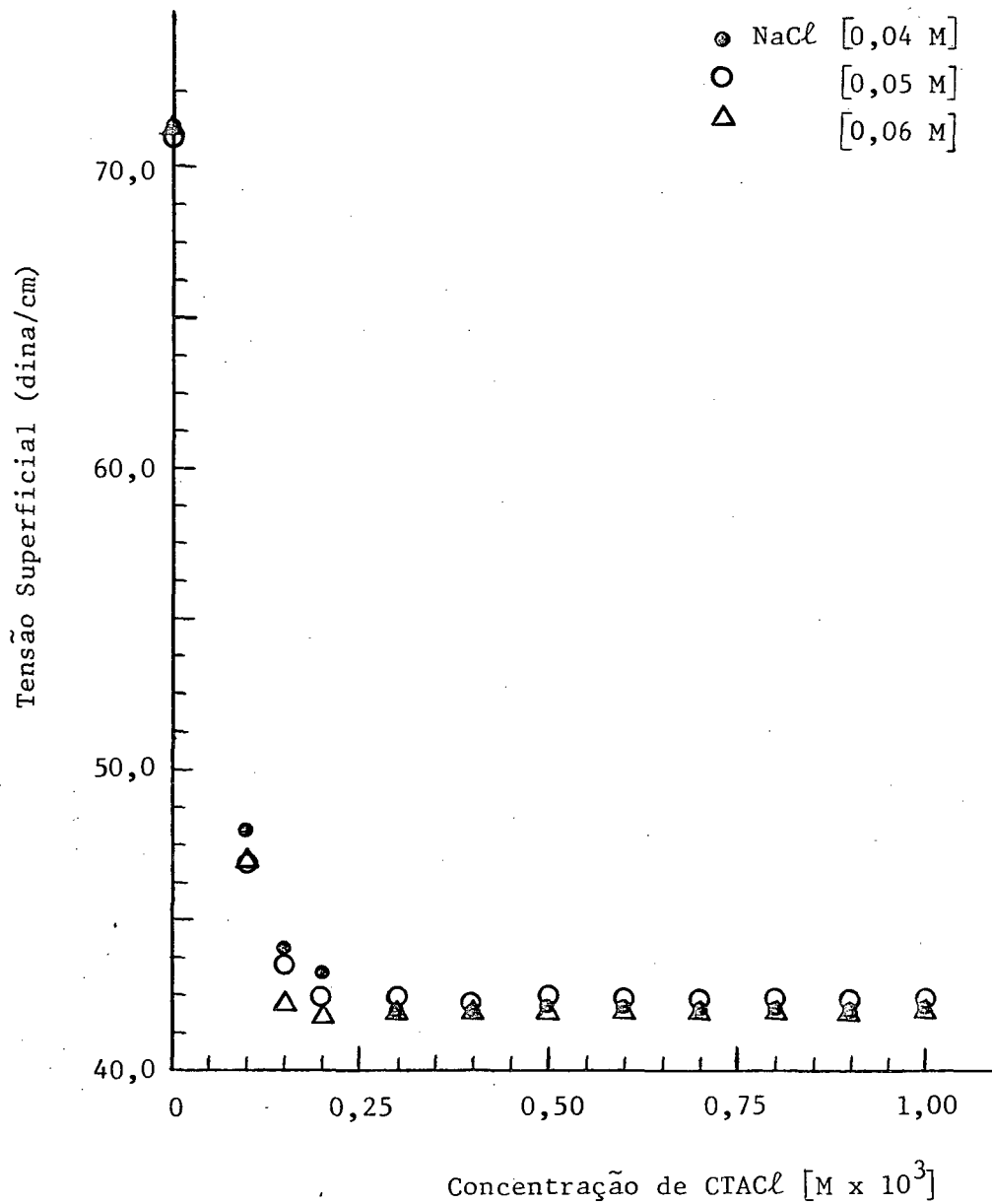


FIGURA 38 - Gráfico da tensão superficial versus concentração de soluções aquosas de cloreto de cetiltrimetilamônio na presença de NaCl a 25°C.

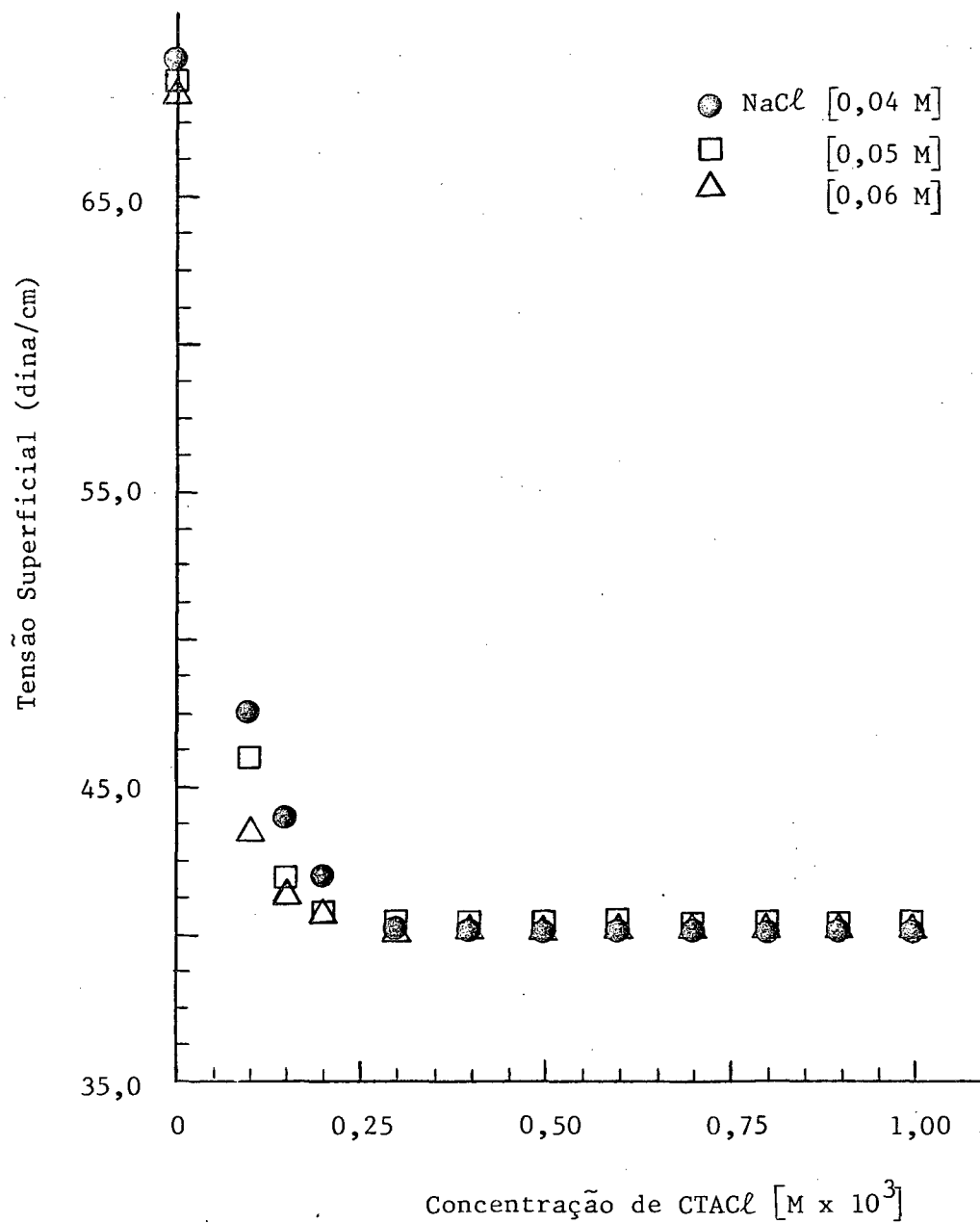


FIGURA 39 - Gráfico da tensão superficial versus concentração de soluções aquosas de cloreto de cetiltrimetilamônio na presença de NaCl a 40°C.

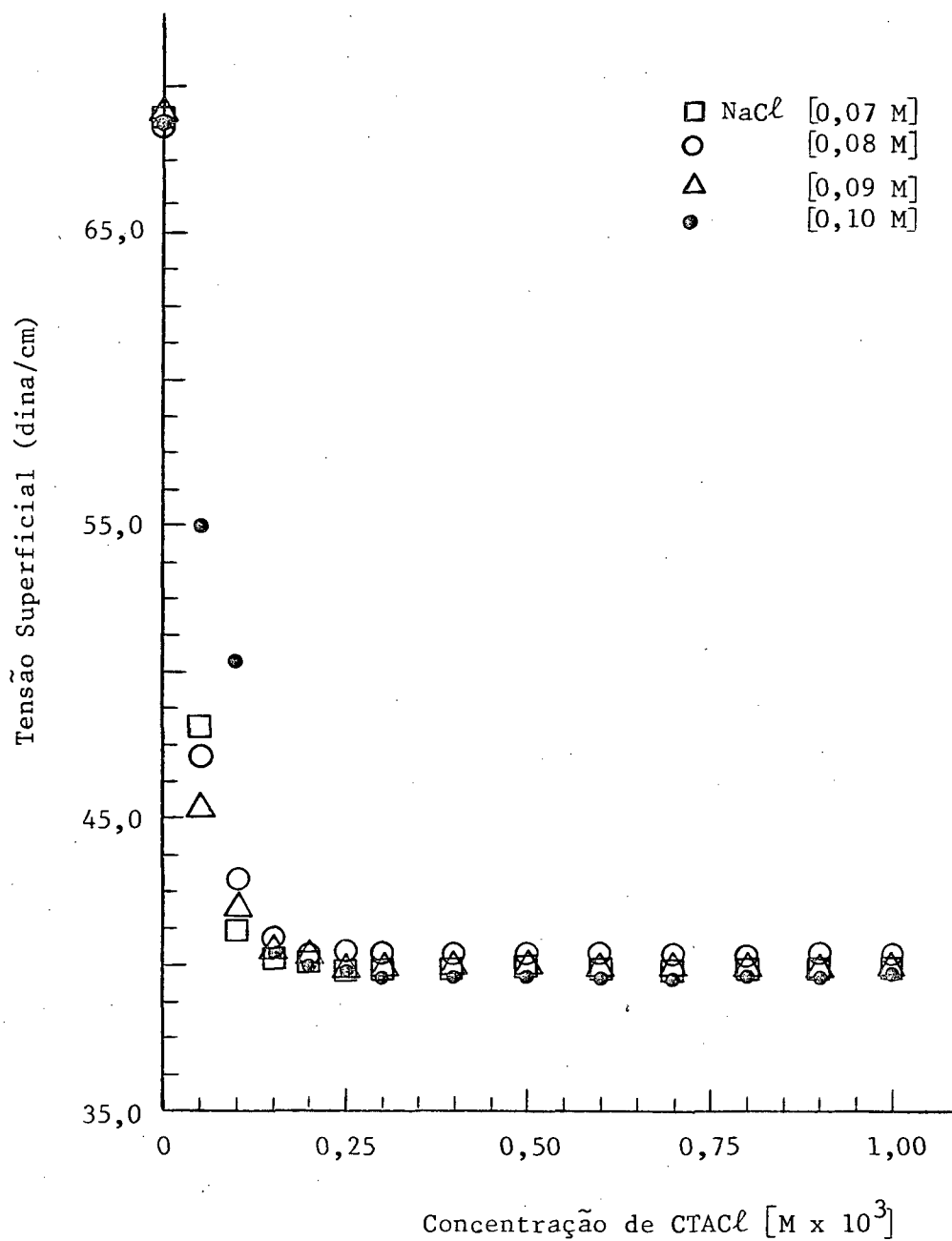


FIGURA 40 - Gráfico da tensão superficial versus concentração de soluções aquosas de cloreto de cetiltrimetilamônio na presença de NaCl a 40°C.

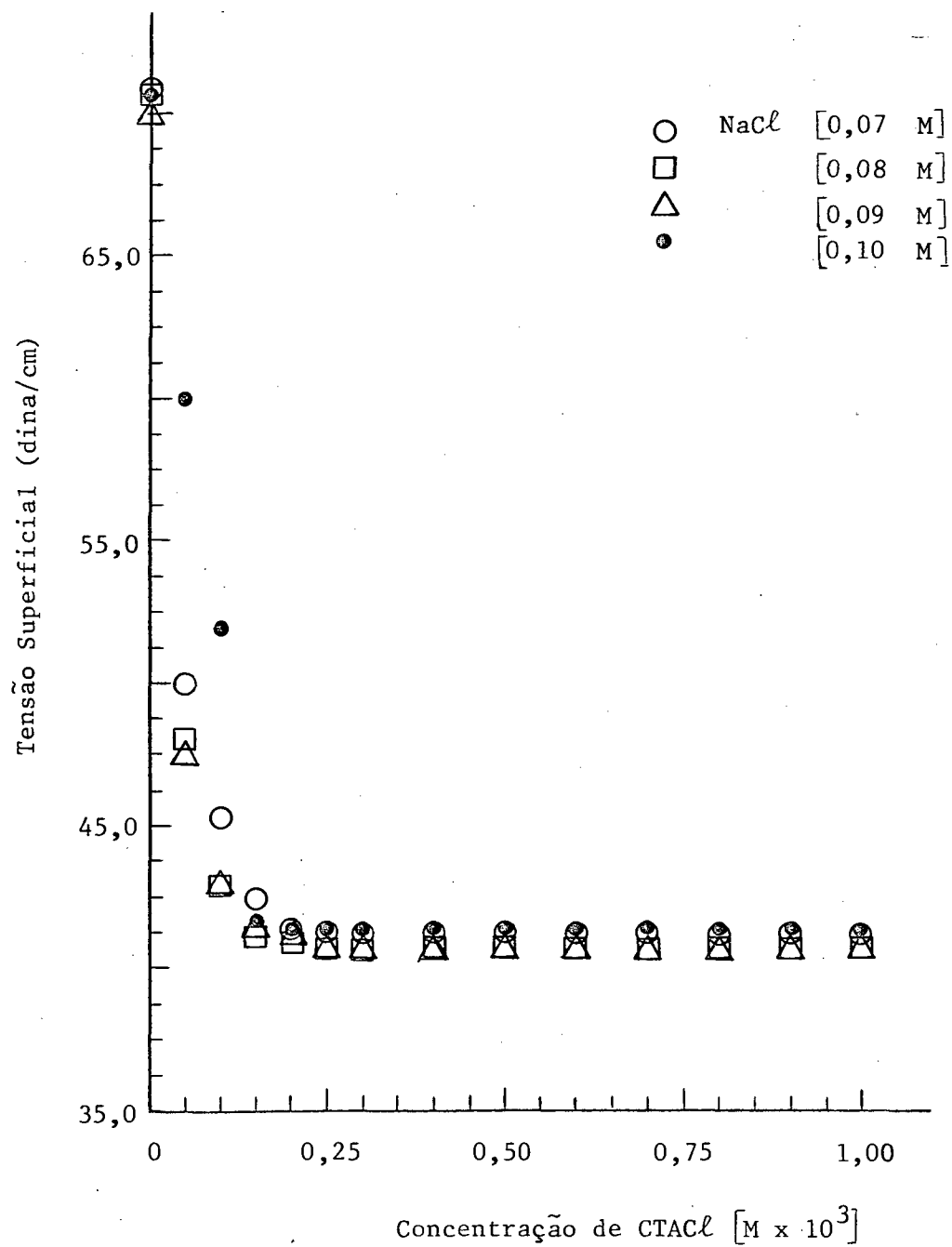


FIGURA 41 - Gráfico da tensão superficial versus concentração de soluções aquosas de cloreto de cetiltrimetilamônio na presença de NaCl a 25°C.

TABELA LXXV - Variação da concentração micelar crítica [CMC] do cloreto de cetiltrimetilamônio [CTACℓ] como função da concentração de cloreto de sódio a 25° e 40°C

Concentração de NaCl [M]	CMC do CTACℓ a 25°C [M x 10 ³]	CMC do CTACℓ a 40°C [M x 10 ³]
0	1,30	1,40
0,0100	0,300	0,350
0,0200	0,250	0,300
0,0300	0,250	0,300
0,0400	0,250	0,300
0,0500	0,200	0,200
0,0600	0,200	0,200
0,0700	0,200	0,200
0,0800	0,200	0,200
0,0900	0,150	0,150
0,100	0,150	0,150
0,300	0,100	0,100

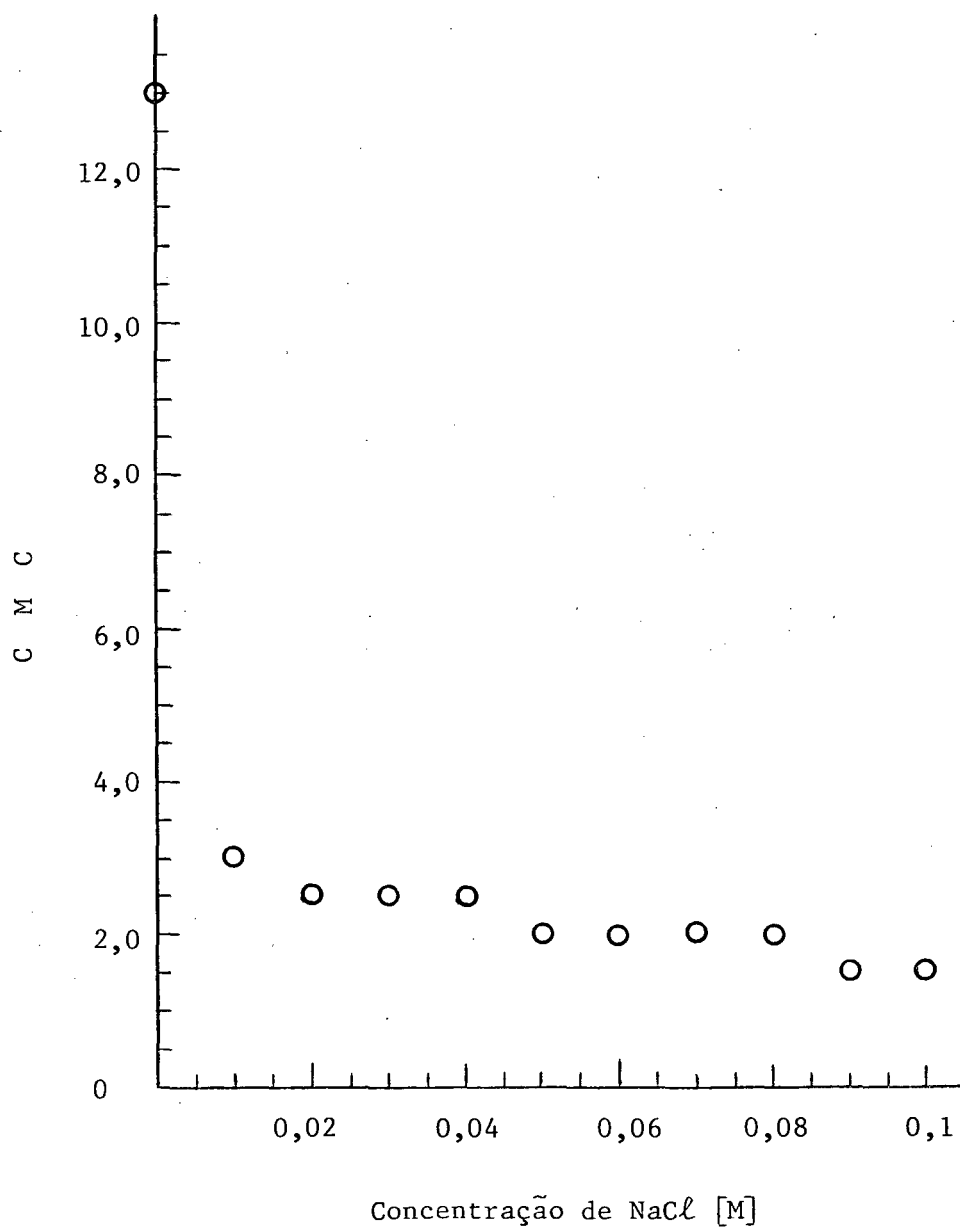


FIGURA 42 - Gráfico da concentração micelar crítica (CMC) versus concentração de NaCl a 25°C.

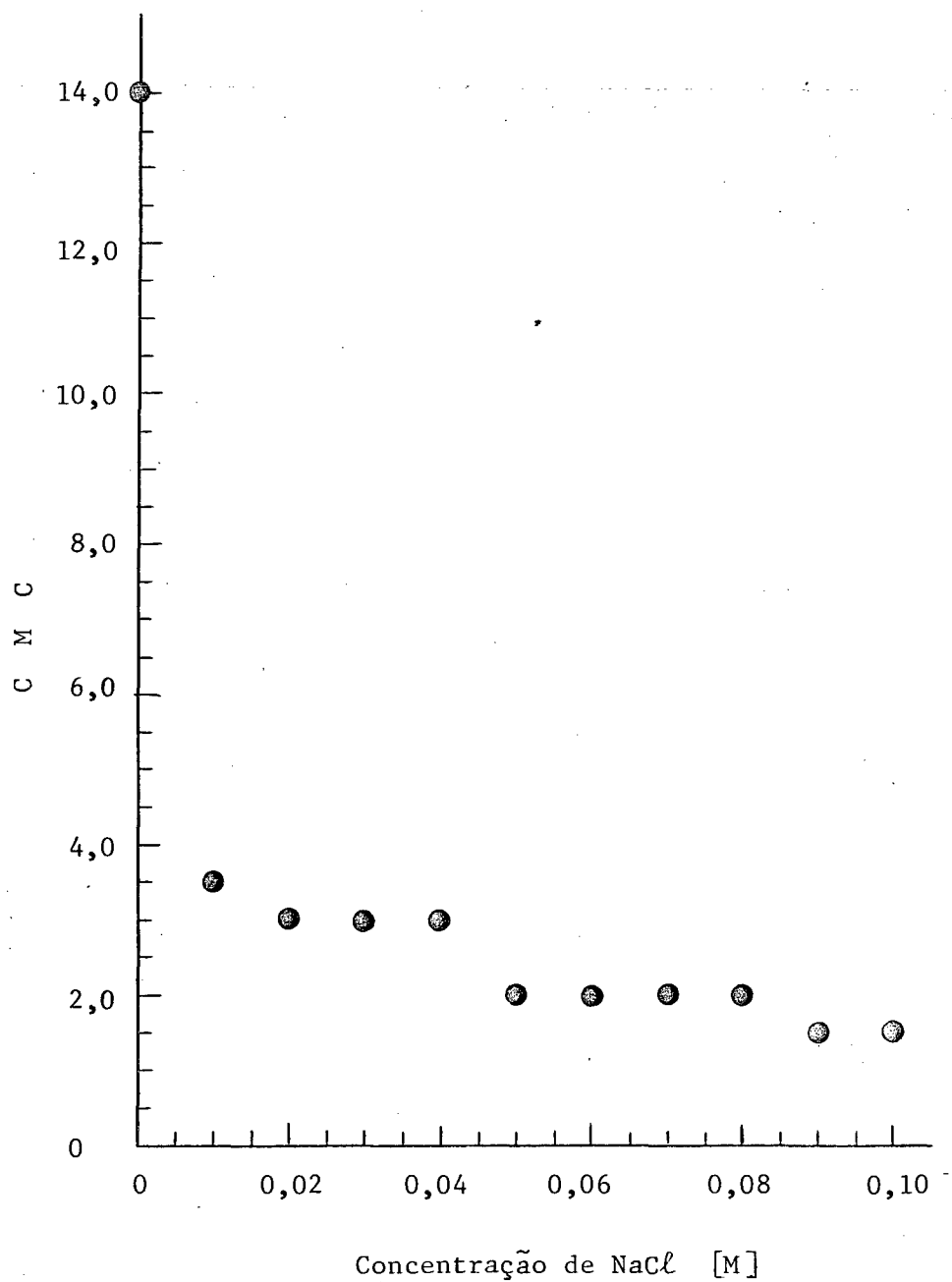


FIGURA 43 - Gráfico da concentração micelar crítica (CMC) versus concentração de NaCl a 40°C.

TABELA LXXVI - Parâmetros termodinâmicos para a formação de micelas de cloreto de cetiltrimetilamônio [CTACℓ] em soluções água

Concentração de NaBr [M]	Energia livre de Micelização ΔG_m^0 [kcal/mol]	Entalpia de Micelização ΔH_m^0 [kcal/mol]	Entropia de Micelização ΔS_m^0 (u.e)
0	-3,94	-0,92	+10,1
0,0100	-4,80	-1,91	+ 9,70
0,0200	-4,91	-2,25	+ 8,93
0,0300	-4,91	-2,25	+ 8,93
0,0400	-4,91	0	+16,5
0,0500	-5,04	0	+16,9
0,0600	-5,04	0	+16,9
0,0700	-5,04	0	+17,5
0,0800	-5,22	0	+17,5
0,100	-5,22	0	+17,5
0,300	-5,22	0	+17,5

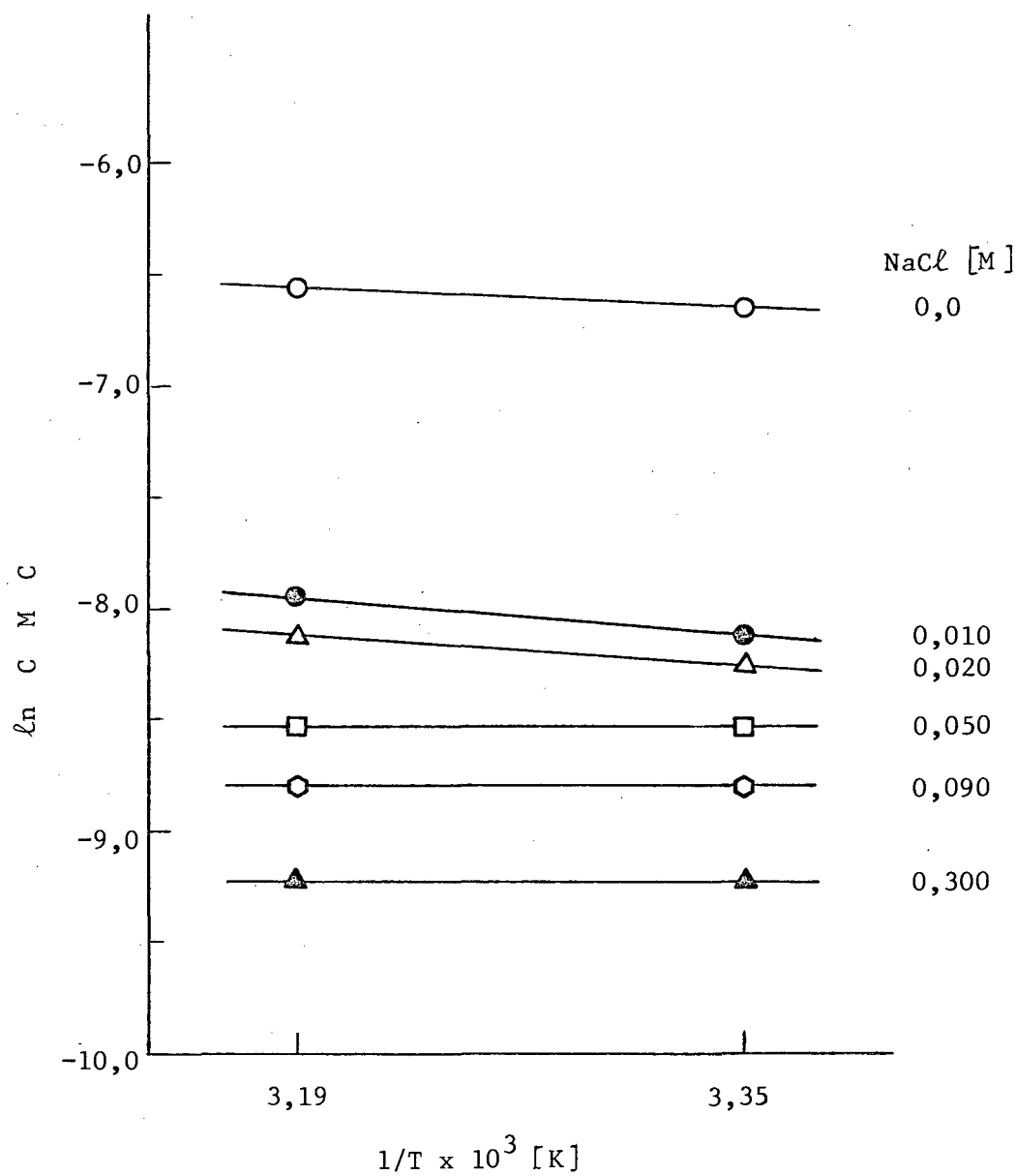


FIGURA 44 - Dependência da concentração micelar crítica (CMC) do cloreto de cetiltrimetilamônio [CTACl] em soluções aquosas de cloreto de sódio como função da temperatura.

A adição de NaCl às soluções de CTACl-H₂O facilita de maneira considerável a formação de micelas do agente tensoativo.

4.4.2. Medidas de Viscosidade do Sistema CTACl-H₂O-NaCl a 25°C

Os resultados experimentais medidos para a viscosidade de várias soluções CTACl-H₂O-NaCl a 25°C estão resumidos na Tabela LXXVII e apresentados graficamente na Figura 45. A análise dos resultados indica que para concentrações baixas de NaCl (0,010-1,00 M) a viscosidade muda muito pouco. A teores mais altos de NaCl a viscosidade começa aumentar de forma repentina. Soluções contendo $3,5 \times 10^{-2}$ M de CTACl e 3,0 M de NaCl em água a 25°C forma uma gelatina rígida a qual não apresenta escoamento no viscosímetro de Ostwald. A Figura 46 representa um gráfico da viscosidade relativa versus a concentração para soluções aquosas de brometo de sódio a 25°C, usando valores tabelados no Handbook of Chemistry and Physics (103). Observa-se uma inflexão no gráfico de viscosidade relativa na faixa de 1,00 a 2,00 de sal, sugerindo que a estas concentrações o sal tem um efeito pronunciado sobre o meio CTACl-H₂O-NaCl.

É interessante salientar que a faixa de soluções CTACl-H₂O-NaCl onde η apresenta variações máximas é a mesma para qual ΔG_m^0 atinge valores de zero.

TABELA LXXVII - Viscosidade de soluções de cloreto de cetiltrimetilamônio
 [CTACl] na presença de água - NaCl a 25°C

Concentração de CTACl [M x 10 ³]	Concentração de NaCl [M]	Viscosidade [poise x 10 ³]
3,5	0,00	8,99
3,5	0,02	8,78
3,5	0,03	8,62
3,5	0,05	9,19
3,5	0,10	9,14
3,5	0,20	9,35
3,5	0,50	9,19
3,5	1,00	9,15
3,5	1,50	27,20
3,5	2,00	84,60
3,5	3,00	-

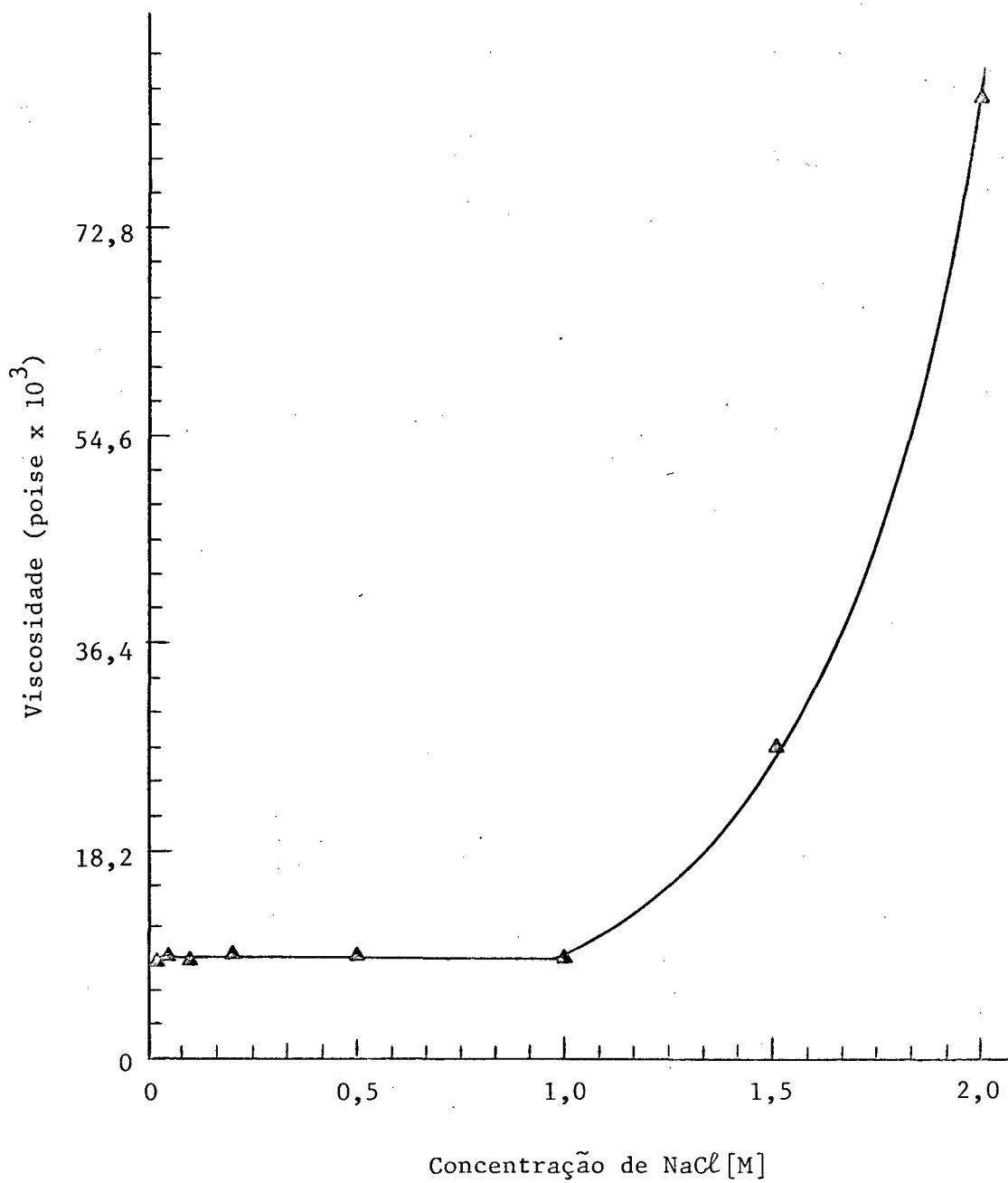


FIGURA 45 - Gráfico da viscosidade de soluções aquosas de cloreto de cetiltrimetilamônio [CTACl] versus concentração de cloreto de sódio NaCl a 25°C.

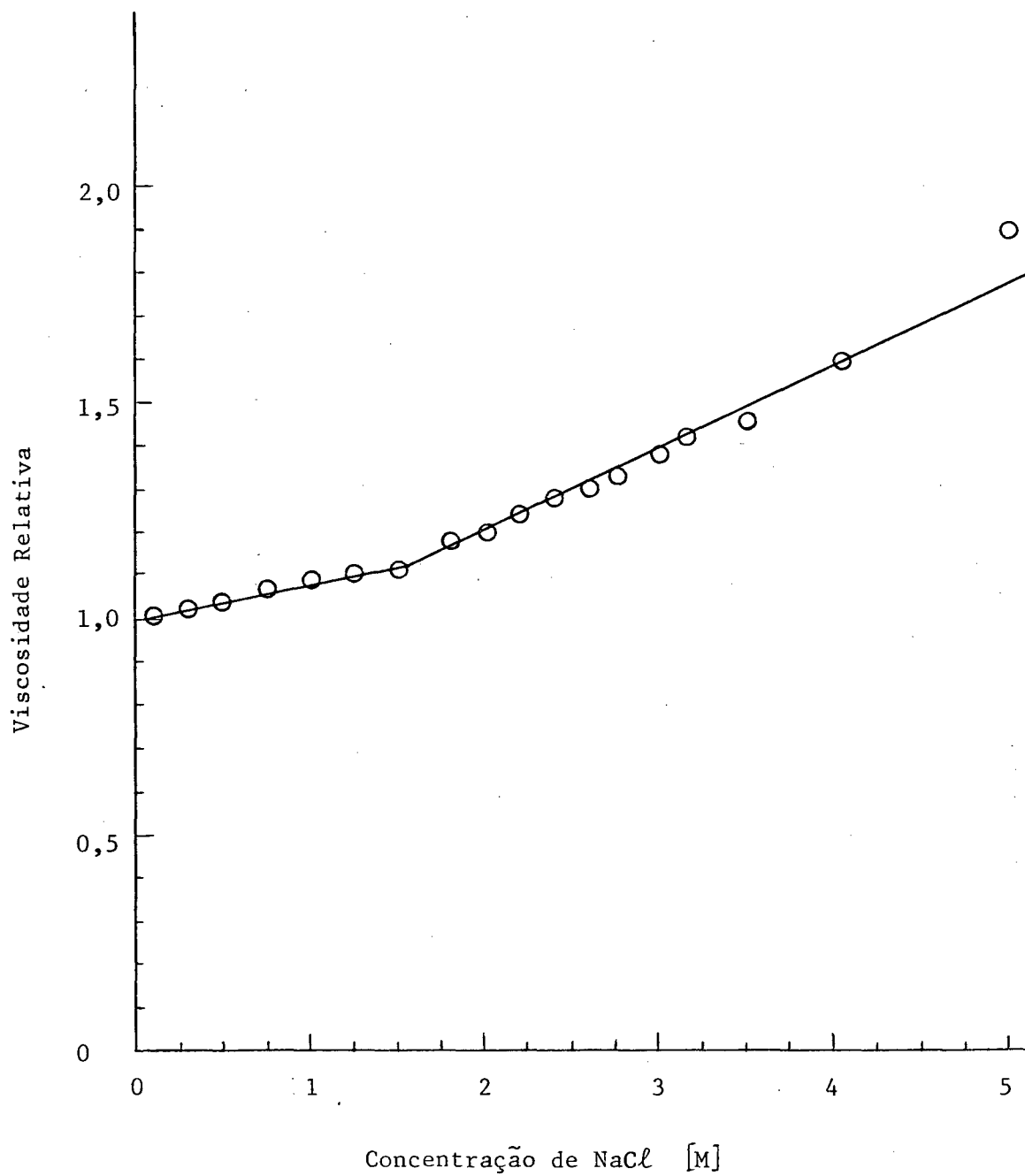


FIGURA 46 - Gráfico da viscosidade relativa versus concentração para soluções aquosas de cloreto de sódio a 25°C.

4.5. Comparação dos Sistemas Ternários CTAB-H₂O-NaBr, CTAB-H₂O-NaCl e CTACl-H₂O-NaCl

A Figura 47 compara de forma gráfica os resultados obtidos para CMC em função da concentração de sal a 25°C para os sistemas CTAB-H₂O-NaBr e CTACl-H₂O-NaCl objetos do presente estudo e o sistema CTAB-H₂O-NaCl já descrito na literatura (40,93,94,104). Como pode ser visto nos três casos o eletrólito NaBr ou NaCl respectivamente, diminuem de forma significativa a concentração micelar crítica.

Uma análise dos resultados obtidos para a energia livre de micelização (ΔG_m^0) a 25°C para os três sistemas acima citados em função da concentração de sal é ilustrada de forma gráfica na Figura 48. Observa-se que a micelização de CTACl (CTACl-H₂O-NaCl) é o processo menos espontâneo do ponto de vista termodinâmico. A micelização de CTAB (CTAB-H₂O-NaBr) é o processo mais espontâneo. Em todos os casos a adição de sal (NaCl ou NaBr) aumenta a espontaneidade da micelização dos agentes tensoativos CTACl ou CTAB. Observa-se também que a adição de sal leva a uma diminuição de ΔG_m^0 até chegar a um patamar, este fenômeno acontecendo primeiramente para o sistema CTACl-H₂O-NaCl quando a concentração de NaCl \approx 0,1 M e ΔG_m^0 atinge valores de -5,22 kcal/mol. Para os outros dois sistemas o valor de ΔG_m^0 no patamar é de aproximadamente -6,25 kcal/mol.

A análise dos dados na Figura 48 juntamente com valores obtidos para os outros parâmetros termodinâmicos e outros resultados obtidos através de métodos de espalhamento quase-elástico de luz (40,80,88,89,104) indicam que as micelas de CTAB e CTACl em soluções aquosas de sais mudam significativamente o tamanho e a forma quando os valores de ΔG_m^0 atingem o patamar. Provavelmente elas passam de micelas esféricas (baixas concentrações de sal) à micelas elípticas, lamelas e cristais líquidos em função da concentração de NaBr e NaCl.

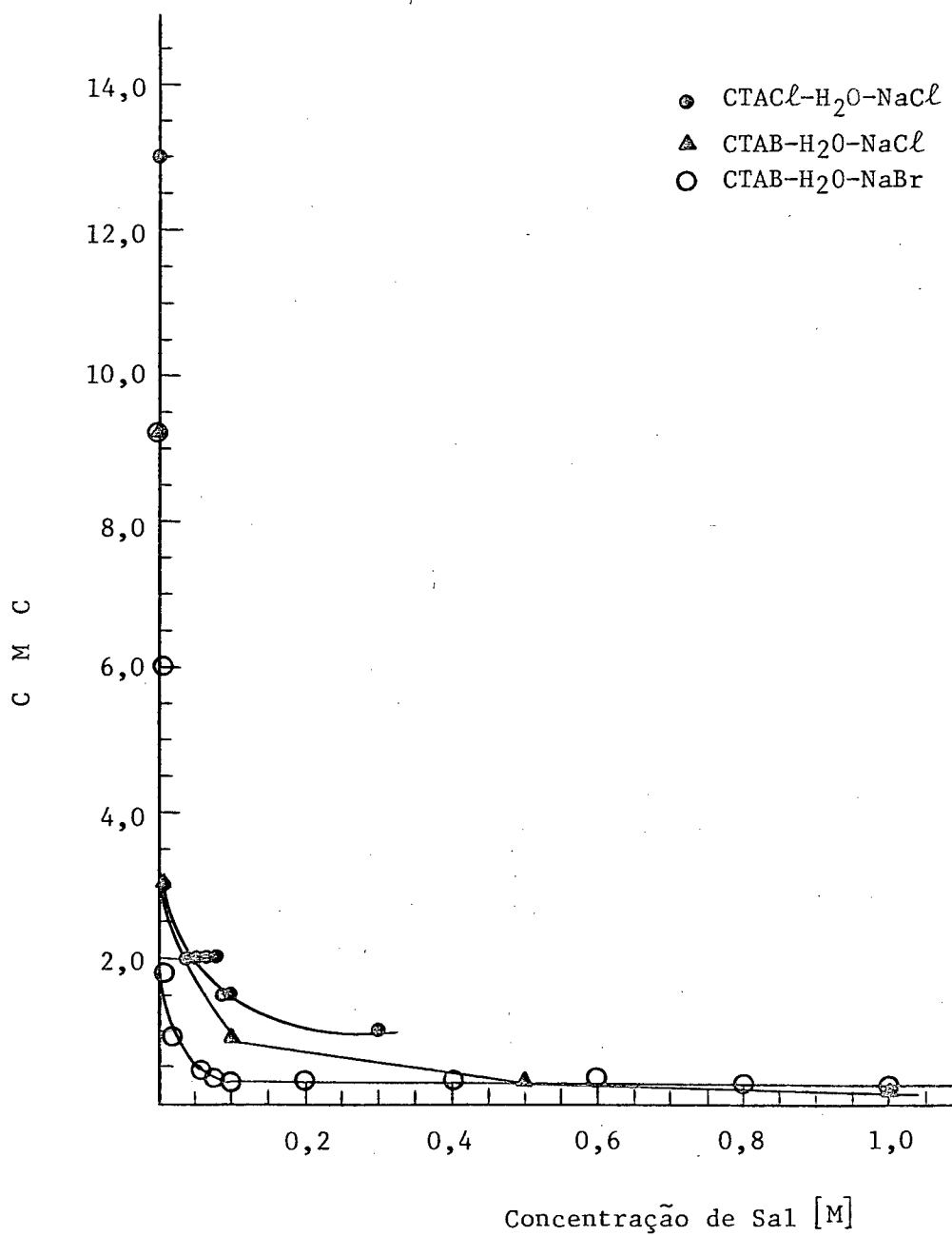


FIGURA 47 - Dependência da concentração micelar crítica CMC de vários sistemas ternários com a função da concentração de sal a 25°C.

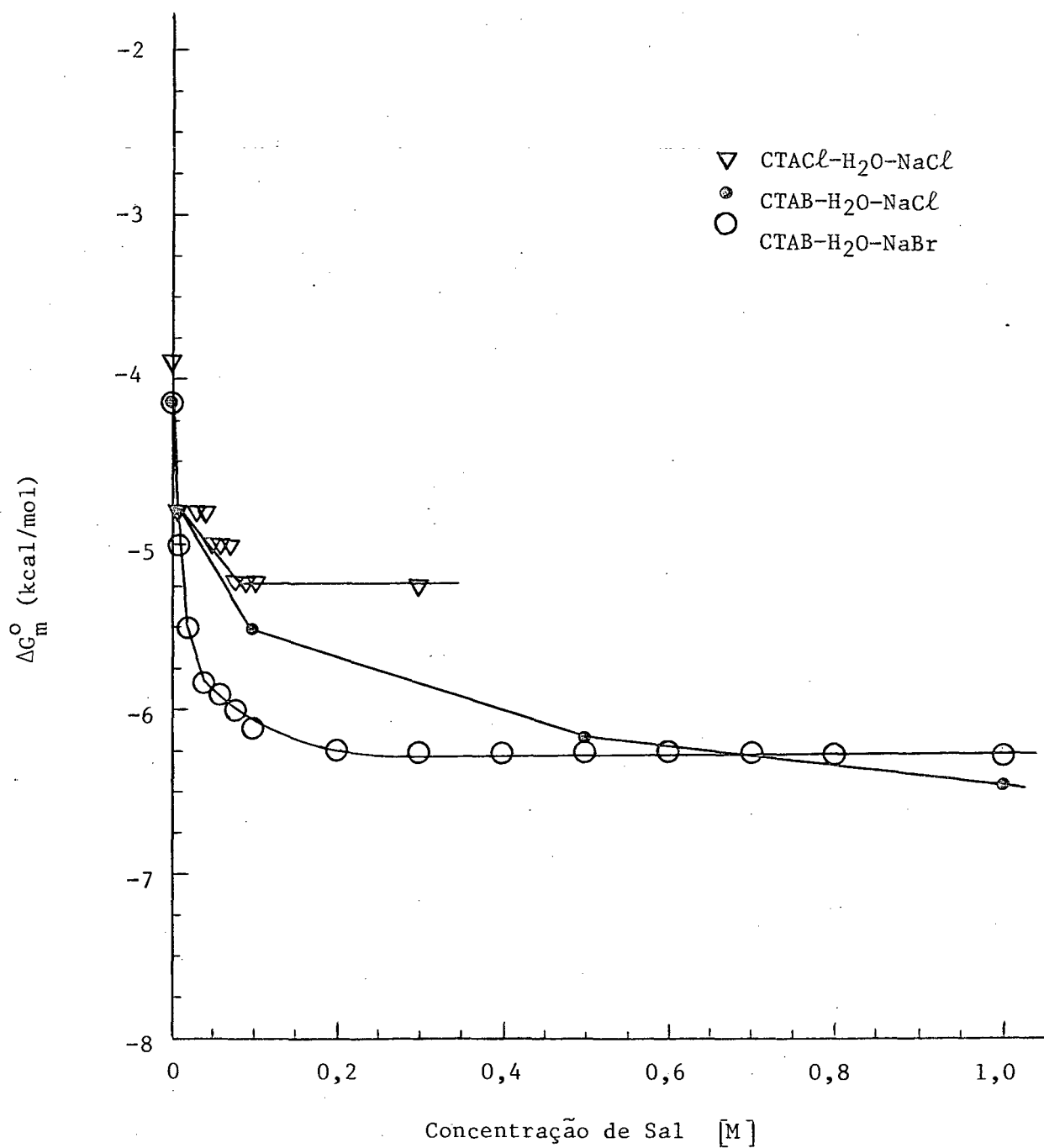


FIGURA 48 - Variação da energia livre de micelização a 25°C em função da concentração de sal para vários sistemas ternários.

Os valores experimentais obtidos para o raio hidrodinâmico da micela ($R_h = KT/G\eta D_0$) no limite de difusibilidade (D_0) são os seguintes: CTABr-H₂O-NaBr, $R_h = 31,0 \text{ \AA}$; CTACl-H₂O-NaCl $R_h = 29,0 \text{ \AA}$ e CTAB-H₂O-NaCl $R_h = 27,9 \text{ \AA}$. Estes resultados comprovam que a adição de NaCl e NaBr altera o tamanho das micelas e sugerem que o sistema CTAB-H₂O-NaCl deveria apresentar mudanças estruturais a terores mais altos de sal.

C A P Í T U L O VCONCLUSÕES

Os resultados experimentais indicam que os eletrólitos fortes estudados (sais e aminoácidos) aumentam a tensão superficial de soluções aquosas. Este aumento, já descrito para alguns casos na literatura é devido a um esvaziamento da camada de superfície. Analisando os valores obtidos para a espessura efetiva da camada vazia pode-se concluir que os aminoácidos e os sais 1:1 esvaziam em menor escala a camada superficial de soluções aquosas.

Os resultados experimentais mostraram que tanto o NaBr quanto o NaCl favorecem o processo de micelização do brometo e cloreto de cetiltrimetilamônio (CTAB e CTACl), respectivamente e que a concentração micelar crítica (CMC) diminui em função da concentração de sal, sendo que o efeito é mais pronunciado a 25°C e para o sistema ternário CTACl-H₂O-NaCl.

A energia livre de micelização ΔG_m^0 torna-se mais negativa com o aumento da concentração de sal, indicando uma maior espontaneidade do processo de micelização.

Os valores experimentais de ΔH_m^0 e ΔS_m^0 indicam que ocorre uma reestruturação nos meios CTAB-H₂O-NaBr e CTACl-H₂O-NaCl, dependente da concentração dos respectivos sais. Verifica-se também que as mudanças ocorridas nos valores de ΔH_m^0 concordam com resultados de espalhamento quase-elástico de luz e sedimentação e viscosimetria.

Considerando os resultados de tensiometria, viscosidade, espalhamento quase-elástico de luz e sedimentação podemos concluir que a agregação de sal nestes sistemas leva a uma diminuição da CMC e altera a forma e tamanho das micelas de brometo e cloreto de cetiltrimetilamônio; as mi-

celas vão de esféricas ou elípticas à baixas concentrações de sal, até lamelas ou cristais líquidos à teores mais elevados de sal.

Os resultados experimentais são importantes porque poderiam levar a um melhor entendimento do processo de micelização. Além disso, são importantes também em termos de processos industriais relacionados com a preparação de vários cosméticos e reações em fluxo e de interesse bioquímico no sentido de desenvolvimento de membranas primordiais.

C A P Í T U L O V IREFERÊNCIAS

1. FRANKS, F. Water a comprehensive treatise. New York. Plenum Press, 1972, Vol. 1-6.
2. FRANKS, F. The solvent properties of water. England. Plenum Press, 1972, Vol. 1,2.
3. BLANDAMER, M.J. Kinetics of organic reactions in water and aqueous mixtures. Adv. Phys. Org. Chem., 14: 202, 1977.
4. TANFORD, C. The hydrophobic effect: formation of micelles and biological membranes. New York. John Wiley and Sons, 1973.
5. FRANK, H.S. Free volume and entropy in condensed systems. I. General principles. Fluctuation entropy and free volume in some monatomic crystals. J. Chem. Phys., 13: 11, 1945.
6. FRANK, H.S. Free volume and entropy in condensed systems. II. Entropy of vaporization in liquids and the pictorial theory of the liquid state. J. Chem. Phys., 13: 11, 1945.
7. NEMETHY, G. & SCHERAGA, H.A. Structure of water and hydrophobic bonding in proteins. I. A model for the thermodynamic properties of liquid water. J. Chem. Phys., 36: 12, 1962.
8. NEMETHY, G. & SCHERAGA, H.A. Structure of water and hydrophobic bonding in proteins. II. Model for the thermodynamic properties of aqueous solutions of hydrocarbons. J. Chem. Phys., 36: 12, 1962.

9. SCHERAGA, H.A. Interactions in aqueous solutions. Acc. Chem. Res., 12: 7, 1979.
10. SEBBA, F. Ion Flotation. Amsterdam. Elsevier, 1962.
11. KOSOWER, E.M. Physical organic chemistry. John Wiley & Sons, Inc. New York, 1972.
12. HAMMETT, P.L. Physical organic chemistry. 2.ed., New York. McGraw-Hill Book, 1970.
13. LAITINEN, H.A. & HARRIS, W.E. "Chemical analysis", 2.ed., New York. MacGraw-Hill, 1975.
14. LEHNINGER, A.L. Bioquímica. São Paulo. Edgard Blucher Ltda., 1976.
15. STRYER, L. Biochemistry. London. W.H. Freeman, 1975.
16. CONN, E.E. & STUMPF, P.K. Introdução à bioquímica. São Paulo. Edgard Blucher, 1975.
17. JONES, M. Biological interfaces. Amsterdam. Elsevier, 1975.
18. MAXWELL, K.E. Chemicals and life. Belmont, California. Dickenson Publishing, 1970.
19. NOKOLAEV, L. Space chemistry. Moscow. MIR, 1976.
20. PARTINGTON, J.R. An advanced treatise in physical chemistry. London. Longmans, 1955. Vol. 2, p.196.
21. ADAMSON, A.W. Physical chemistry of surfaces. New York. Interscience, 1967. p.78.
22. BIKERMAN, J.J. Physical surfaces. Cleveland, Ohio. Academic Press, 1970. p.73-87.

23. HIEMENZ, P.C. Principles of colloid and surface chemistry. New York. Marcel Dekker, 1977.
24. HARKINS, W.D. The physical chemistry of surface films. New York. Reinhold, 1952.
25. OLPHEN, H.Van; Mysels, K.J. Eds. Physical chemistry: Enriching topics from colloid and surface science. California. Theorex La Jolla, 1975.
26. SHAW, D.J. Introduction to colloid and surface chemistry. London. Butterworths, 1980.
27. SHAW, D.J. Introdução à química dos coloides e de superfícies. São Paulo. Edgard Blucher, 1975.
28. GONZALEZ MALDONADO. Química de superfícies e coloides. São Paulo. Indústrias Gessy-Lever Ltda., 1982.
29. RABOCKAI, T. Físico-química de superfícies. Washington. Secretaria General dos Estados Americanos, D.C., 1979.
30. VOYUTSKY, S. Colloid chemistry. Moscow. MIR, 1975.
31. BORSTNIK, B.; JANEZIC, D. & AZMAN, A. Surface tension of water. The fowler model. Z. Naturforsch. 34a: 1239-1242, 1979.
32. PRIGOGINE, I. & DEFAY, R. Tension superficielle dynamique des solutions régulières. J. Chem. Phys., 46: 365, 1949.
33. PAPPENHEIMER, J.R.; LEPIE, M.P. & WYMAN, J., Jr. The surface tension of aqueous solutions of dipolar ions. J. Am. Chem. Soc., 58: 1851,

34. MOORE, W.J. Physical chemistry. 4.ed., New Jersey. Prentice-Hall, 1972.
35. JONES, G. & RAY, W.A. The surface tension of solutions of electrolytes as function of the concentration. I. A differential method for measuring relative surface tension. J. Am. Chem. Soc., 59: 187, 1937.
36. DOLE, M. & SWARTOUT, J.A. A twin - ring surface tensiometer. I. The apparent surface tension of potassium chloride solutions. J. Am. Chem. Soc., 62: 3039, 1940.
37. PASSOTH, G. Über den Jones-Ray - effekt und die oberflächenspannung verdünnter elektrolytlösungen. Z. Physik. Chem., 211: 129, 1959.
38. HARD, S. & JOHANSSON, K. The surface of concentrated aqueous solutions of 1,1 - electrolytes measured by means of wilhelmy and laser light scattering methods. J. Colloid Interface Sci., 60: 467, 1976.
39. OVERBEEK, J. Th. Chemistry, physics and application of surface active substances. London. Gordon & Breach, 1976. Vol.2.
40. 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.
41. HARTLEY, G.S. Aqueous solution of paraffin chain salts. Paris. Hermann, 1936.
42. ELWORTHY, P.H.; FLORENCE, A.T. & Mc FAIRLANE, C.B. Solubilization by surface active agents and its applications in chemistry and biological sciences. London. Chapman and Hall, 1968.
43. FENDLER, J.H. & FENDLER, E.J. Catalysis in micellar and macromolecules systems. New York. Academic Press, 1975.

44. LINDMAN, B. & WENNERSTROM, H. Micelles: amphiphile aggregation in aqueous solution. Topics in Current Chemistry, 87: 1, 1981.
45. MITTAL, K.L. & MUKERJEE, P. The wide world of micelles in micelization, solubilization and microemulsions. New York. Plenum Press, 1977. p.1.
46. STIGTER, D. On density, hydration, shape and charge of sodium dodecyl sulfate ammonium chloride. J. Colloid Interface Sci., 23: 379, 1967.
47. IONESCU, L.G.; TOKUHIRO, T. & CZERNIAWSKI, B.J. Formation of micelles of cetyltrimethylammonium bromide in water - dimethyl sulfoxide solutions, In: Solution Chemistry of Surfactants. New York. Plenum Press, 1979. p.487.
48. TOKUHIRO, T. & IONESCU, L.G. Temperature effect on molecular dynamics in micellar systems. Proton spin - lattice relaxation study of cetyltrimethylammonium bromide in water - dimethylsulfoxide mixtures, In: Solution Chemistry of Surfactants. New York. Plenum Press, 1979. p.497.
49. 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.
50. ANIANSSON, G.E.A. Dynamics and structure of micelles and other amphiphile structures. J. Phys. Chem., 82: 2805, 1978.
51. ANIANSSON, G.E.A. Theory of micelle formation kinetics. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 82: 988, 1978.

52. MENGER, F.M.; JERKUNICA, J.M. & JOHNSTON, J.C. The water content of a micelle interior. The fjord vs. reef models. J. Am. Chem. Soc., 100: 4676, 1978.
53. MENGER, F.M. On the structure of micelles. Acc. Chem. Res., 12: 111, 1979.
54. FROMHERZ, P. Micelles structure: a surfactant - black model. Chem. Phys. Letters, 77: 3, 1981.
55. FUNG, D. Liquid crystals. Seminar. University of Detroit. Department of Chemistry and Chemical Engineering, 1977.
56. GRAY, G.W. Molecular structure and the properties of liquid crystals. New York. Academic Press, 1962.
57. BROWN, G.H. Liquid crystals and their roles in inanimate and animate systems. Am. Scientist, 60: 64, 1972.
58. CASTELLANO, J.A. & BROWN, G.H. Thermotropic liquid crystals. Part I. The underlying science. Chemtech, 47, 1973.
59. CASTELLANO, J.A. & BROWN, G.H. Thermotropic liquid crystals. Part II. Current uses and future ones. Chemtech, 229, 1973.
60. BYATT, D.W.G. Physics committee report of the liquid crystals panel. London. Science Research Council of Great Britain, 1975.
61. PRIESTLEY, E.B.; WOJTOWICZ, P.J. & SHENG, P. Eds. Introduction to liquid crystals. New York. Plenum Press, 1975.
62. MEIER, G.; SACKMANN, E. & GRABMAIER. Applications of liquid crystals. New York. Berlin, Heidelberg, 1975.

63. BROWN, G.H. Ed. Advances in liquid crystals. New York. Academic Press, 1975. Vol.1.
64. VANDEGAER, J.E. Ed. Microencapsulation: processes and applications. New York. Plenum Press, 1974.
65. METER, J.P. Van. Chemistry of liquid crystals. Eastman Organic Chemical Bulletin. 45: 1, 1973.
66. PETRIE, S.E.B.; BUCHER, H.K.; KLINGBIEL, R.T. & ROSE, P.I. Aspects of Physical properties and applications of crystals. Eastman Organic Bulletin. 45: 2, 1973.
67. TARTAR, H.V. A Theory of the structure of the micelles of normal paraffin chain salts in aqueous solution. J. Phys. Chem. 59: 1195, 1955.
68. TARTAR, H.V. The critical concentration for micelle formation of aqueous solutions of paraffin chain salts regarded as a function of the thickness of the ionic atmosphere. J. Colloid Sci., 17: 243, 1962.
69. OVERBEEK, J. Th. G. & STIGTER, D. The energetics of highly charged spherical micelles as applied to sodium dodecyl sulfate. Rec. Trav. Chim., 75: 1263, 1956.
70. TOKIWA, F. & MATSUMOTO, T. Effect of inorganic eletrolytes on the cloud point of polyoxyethylene dodecyl ether. Bull Chem. Soc. Japan, 48: 1645, 1976.
71. SCHOTT, H. & HAN, S.K. Effect of inorganic additives on solutions of nonionic surfactants. III - CMC's and surface properties. J. Pharm. Sci., 65: 975, 1976.

72. ANACKER, E.W.; GERRY, H.E.; JACOB, P.T. & PETRARIU, I. Group VA effects on surfactant aggregation number and dye solubilization efficiency. J. Colloid Interface Sci., 60: 514, 1977.
73. ANACKER, E.W. Electrolyte effect on micellization In: Solution Chemistry of Surfactants. New York. Plenum Press, 1979. p. 247.
74. STIGTER, D. On the adsorption of counterions at the surface of detergent micelles. J. Phys. Chem., 68: 3603, 1964.
75. WAN, L.S.C. & POON, P.K.C. Effect of salts on the surface/interfacial tension and critical micelle concentration of surfactants. J. Pharm. Sci., 58: 1562, 1969.
76. PALUCH, M. Surface properties of aqueous cetylpyridinium bromide solutions. J. Colloid Interface Sci., 66: 582, 1978.
77. SHINODA, K. The effect of chain length, salts and alcohols on the critical micelle concentration. Bull Chem. Soc. Japan, 26: 101, 1953.
78. CORTI, M. & DEGIORGIO, V. Investigation of micelle formation in aqueous solutions by laser - light scattering. Chem. Phys. Lett., 53: 237, 1978.
79. CORTI, M. & DEGIORGIO, V. Investigation of aggregation phenomena in aqueous sodium dodecyl sulfate solutions at high NaCl concentration by quasielastic light scattering. New York. Plenum Press, 1979. p.377.
80. IONESCU, L.G. Estudo de sistemas micelares incluindo ésteres de fosfato usando métodos cinéticos e de espalhamento quase-elástico de luz. Monografia. Laboratório de Química de Superfície, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brasil e Department of Chemistry & Department of Physics University of California, Santa Barbara, U.S.A., Março, 1982.

81. MOREIRA, P.E.B. Formação de micelas de cloreto de cetilpiridínio em soluções aquosas na presença de cossolventes apróticos. Tese de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 1982.
82. MAZER, N.A.; BENEDECK, G.B. & CAREY, M.C. An investigation of the micellar phase of sodium dodecyl sulfate in aqueous sodium chloride solutions using quasielastic light scattering spectroscopy. J. Phys. Chem., 80: 1075, 1976.
83. MISSEL, P.J.; MAZER, N.A.; BENEDEK, G.B.; YONG, C.Y. & CAREY, M.C. Thermodynamic analysis of the growth of sodium dodecyl sulfate micelles. J. Phys. Chem., 84: 1044, 1980.
84. CORTI, M. & DEGIORGIO, V. Laser - light - scattering investigation on the size shape, and polydispersity of ionic micelles. Ann. Phys. 3: 303-308, 1978.
85. BRIGGS, J.; DORSHOW, R.B.; BUNTON, C.A. & NICOLI, D.F. Diffusion of interacting micelles: a general treatment at low salt concentration. J. Chem. Phys., 76: 775, 1982.
86. ROHE, A. & SACKMANN, E. Quasielastic light - scattering studies of ionic micelles. J. Phys. Chem., 81: 1598, 1980.
87. NICOLI, D.F.; ELIAS, J.G. & EDEN, D. Transient electric birefringence study of CTAB micelles. Implications for rodlike growth. J. Phys. Chem., 85: 2866, 1981.
88. DORSHOW, R.; BRIGGS, J.; BUNTON, C.A. & NICOLLI, D.F. Dynamic light scattering from cetyltrimethylammonium bromide micelles: intermicellar interactions at low ionic strengths. J. Phys. Chem., 86: 2388, 1982.

89. DORSHOW, R.; BUNTON, C.A. & NICOLI, D.F. A comparative study of intermicellar interactions using dynamic light scattering. Submitted for Publication. Comunicação reservada.
90. BUNTON, C.A.; ROMSTED, L.S. & SEPULVEDA, L. A quantitative treatment of micellar effects upon deprotonation equilibria. J. Phys. Chemistry, 84, 1980.
91. DANIELS, F.; WILLIAMS, J.W.; BENDER, P.; ALBERTY, R.A. & CORNWELL, C.D. Experimental physical chemistry. 6.ed., New York. Mc Graw-Hill, 1962.
92. SHOEMAKER, D.P.; GARLAND, C.W. & STEIFELD, J.I. Experiments in physical chemistry. New York. Mc Graw-Hill, 1974.
93. IONESCU, L.G. & DO AIDO, T.H.M. Efeito do cloreto de sódio sobre a formação de micelas de brometo de cetiltrimetilamônio |CTAB| em água. Arq. Biol. Tecnol., 24(1): 77, 1981.
94. IONESCU, L.G. & DO AIDO, T.H.M. Efeito do sódio p-toluenosulfatonato sobre a formação de micelas de brometo de cetiltrimetilamônio em água. Supl. Ciência e Cultura, 33(7): 436, 1981.
95. Collection of Physical Chemistry Laboratory Reports, Department of Chemistry and Chemical Engineering University of Detroit, Michigan, U.S.A., 1975 - 1978.
96. KRATOHVIL, J.P. Micellar properties of bile salts. IV. Treatment of sedimentation velocity measurements on ionic micelles. Colloid & Polymer Sci., 253: 251-257, 1975.

97. KRATOHVIL, J.P. The concentration dependence of micelle aggregation and the shape of micelles of sodium dodecyl sulfate and hexadecyltrimethylammonio bromide. Chem. Phys. Lett., 60(2), 1979.
98. KRATOHVIL, J.P. Comments on some novel approaches for the determination of micellar aggregation numbers. J. Col. Interface Sci., 75(1), 1980.
99. HAYASHI, S. & IKEDA, S. Micelle size and shape of sodium dodecyl sulfate in concentrated NaCl solutions. J. Phys. Chem., 84: 744-751, 1980.
100. PORTE, G.; APPELL, J. & POGGI, I. Experimental investigations on the flexibility of elongated cetylpyridinium bromide micelles. J. Phys. Chem.; 84(23), 1980.
101. PORTE, G. & APPELL, J. Growth and size distributions of cetylpyridinium bromide micelles in high ionic strength aqueous solutions. J. Phys. Chem., 85(10), 1981.
102. DORION, F.; GABORIOUD, R. Quantitative treatment of electrolyte effects on micellar solutions in acidic media. J. Chem. Phys., 78: 355, 1981.
103. WEAST, R.C.; Ed. Handbook of chemistry and physics. 53.ed. Cleveland, Ohio. The Chemical Rubber Company, 1972.
104. IONESCU, L.G.; ROMANESCO, L. & DO AIDO, T.H.M. Estudo de sistemas micelares por métodos de espalhamento quase-elástico de luz. Supl. Ciência e Cultura, 34(7): 458, 1982.