

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

FORMAÇÃO DE MICELAS DE CLORETO DE CETILPIRIDINIO
EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE DIMETILSULFÓXIDO, DIMETIL
FORMAMIDA E DIMETILACETAMIDA

Tese submetida à Universidade Federal de Santa Catarina para
obtenção do grau de Mestre em Ciências.

VALMOR ERETIANO DE SOUZA

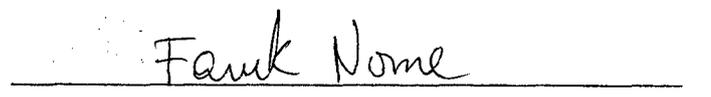
FLORIANÓPOLIS
SANTA CATARINA - BRASIL
Abril - 1981

FORMAÇÃO DE MICELAS DE CLORETO DE CETILPIRIDINIO
EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE DIMETILSULFÓXIDO, DIMETIL
FORMAMIDA E DIMETILACETAMIDA

VALMOR ERETIANO DE SOUZA

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


Prof. Lavinel G. Ionescu, Ph.D.
ORIENTADOR


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

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Lavinel G. Ionescu, Ph.D.


Prof. Gulab Ganapatrao Alange, Ph.D.


Prof. Rosendo Augusto Yunes, Ph.D.

AGRADECIMENTOS

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

Aos colegas do Departamento de Química, e em especial ao grupo de pesquisa do Laboratório de Química de Superfícies, pelas sugestões e críticas.

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

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

B I O G R A F I A

1 - DADOS PESSOAIS

Nome : Valmor Eretiano de Souza

Data de Nascimento : 21 de janeiro de 1938

Local de Nascimento: Ilhota - Santa Catarina

2 - FORMAÇÃO ACADÊMICA

Primário : Colégio Sagrada Família
Blumenau - Santa Catarina

Colégio Estadual Pedro II
Blumenau - Santa Catarina

Ginásial : Colégio Estadual Pedro II
Blumenau - Santa Catarina

Científico: Colégio Catarinense
Florianópolis - Santa Catarina

Superior : Fundação Universidade Regional de Blumenau
Blumenau - Santa Catarina

3 - ATIVIDADE PROFISSIONAL

- Ex-Professor do Colégio Evangélico, Rui Barbosa
Rio do Sul - SC

- Ex-Professor do Colégio Estadual Pedro II
Blumenau - SC

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

R E S U M O

A formação de micelas de cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em soluções aquosas de dimetilsulfóxido (DMSO), dimetilformamida (DMF) e dimetilacetamida (DMA) foi estudada por meio de tensiometria superficial.

Foram realizadas determinações de concentração micelar crítica (CMC) a 25° e 40°C e calcularam-se os parâmetros termodinâmicos ΔG_{mic}^0 , ΔH_{mic}^0 e ΔS_{mic}^0 . As determinações foram efetuadas com soluções do surfactante em água pura e soluções aquosas dos cossolventes a várias frações molares (X_{COSS}). Para água pura a CMC do CPCl variou entre $9,00 \times 10^{-4}$ M a 25°C e $9,80 \times 10^{-4}$ M a 40°C. Para o sistema H₂O-CPCl-DMSO, a CMC variou desde $1,35 \times 10^{-3}$ M ($X_{DMSO} = 0,0135$) até $13,00 \times 10^{-3}$ M ($X_{DMSO} = 0,277$) a 25°C e de $1,55 \times 10^{-3}$ M até $16,5 \times 10^{-3}$ M a 40°C. Para o sistema H₂O-CPCl-DMF a CMC variou desde $1,75 \times 10^{-3}$ M ($X_{DMF} = 0,0130$) até $10,50 \times 10^{-3}$ M ($X_{DMF} = 0,135$) a 25°C e de $2,00 \times 10^{-3}$ M até $13,30 \times 10^{-3}$ M a 40°C. Para o sistema H₂O-CPCl-DMA, a variação de CMC foi desde $1,80 \times 10^{-3}$ M ($X_{DMA} = 0,010$) até $19,0 \times 10^{-3}$ M ($X_{DMA} = 0,163$) a 25°C e de $1,90 \times 10^{-3}$ M até $26,0 \times 10^{-3}$ M a 40°C.

Os valores correspondentes de ΔG_{mic}^0 a 25°C foram de -3,91 kcal/mol a -2,57 kcal/mol a 25°C e -3,86 kcal/mol a -2,55 kcal/mol a 40°C para o sistema H₂O-CPCl-DMSO. Para H₂O-CPCl-DMF a ΔG_{mic}^0 variou de -3,75 kcal/mol a -2,70 kcal/mol a 25°C e -3,86 kcal/mol a -2,68 kcal/mol a 40°C. Ainda para

H₂O-CPCl-DMA, o ΔG_{mic}° variou de -3,74 kcal/mol a -2,35 kcal/mol a 25°C e -3,89 kcal/mol até -2,26 kcal/mol a 40°C.

A variação de ΔH_{mic}° foi de -1,32 kcal/mol a -2,97 kcal/mol para H₂O-CPCl-DMSO, de -1,65 kcal/mol a -2,96 kcal/mol para H₂O-CPCl-DMF e de -0,67 kcal/mol a -4,20 kcal/mol para H₂O-CPCl-DMA.

A entropia de micelização, ΔS_{mic}° , variou desde 8,69 u.e. até -1,34 u.e. para H₂O-CPCl-DMSO, desde 7,05 u.e. até -0,87 u.e. para H₂O-CPCl-DMF e de 10,3 u.e. até -6,00 u.e. para H₂O-CPCl-DMA.

Os resultados experimentais indicam que os três cosolventes exercem um efeito inibidor sobre o processo de micelização do surfactante e que este efeito torna-se maior com o aumento da fração molar do cosolvente. As frações acima de 0,33 onde existe formação de hidratos estequiométricos, o efeito inibitório sobre micelização é total.

A B S T R A C T

The formation of micelles of cetylpyridinium chloride (CPCl) was studied in aqueous solutions of dimethylsulfoxide (DMSO), dimethylformamide (DMF) and dimethylacetamide (DMA) by means of surface tensiometry.

The critical micellar concentration (CMC) was measured at 25° and 40°C and thermodynamic parameters such as ΔG_{mic}° , ΔH_{mic}° and ΔS_{mic}° were determined. The measurements were performed with pure aqueous solutions containing various mole fractions of cosolvent ($X_{COSSOLV}$). For pure water the CMC of CPCl varied from $9,00 \times 10^{-4}$ M at 25°C to $9,80 \times 10^{-4}$ M at 40°C. For the system H₂O-CPCl-DMSO, the CMC varied from $1,35 \times 10^{-3}$ M ($X_{DMSO} = 0,00135$) to $1,300 \times 10^{-3}$ M ($X_{DMSO} = 0,277$) at 25°C and from $1,55 \times 10^{-3}$ M to $16,5 \times 10^{-3}$ M at 40°C. For the system H₂O-CPCl-DMF the CMC varied from $1,75 \times 10^{-3}$ M ($X_{DMF} = 0,0123$) to $10,50 \times 10^{-3}$ M ($X_{DMF} = 0,135$) at 25°C and from $2,00 \times 10^{-3}$ M to $13,30 \times 10^{-3}$ M at 40°C. For the system H₂O-CPCl-DMA the CMC ranged between $1,80 \times 10^{-3}$ M ($X_{DMA} = 0,010$) to $19,0 \times 10^{-3}$ M ($X_{DMA} = 0,163$) at 25°C and from $1,90 \times 10^{-3}$ M to $26,0 \times 10^{-3}$ M at 25°C.

The corresponding values for ΔG_{mic}° at 25°C ranged from -3,91 kcal/mol to -2,57 kcal/mol and from -3,86 kcal/mol to -2,55 kcal/mol at 40°C for the H₂O-CPCl-DMSO system. For the H₂O-CPCl-DMF system, ΔG_{mic}° , varied from -3,75 kcal/mol to -2,70 kcal/mol at 25°C and from -3,86 kcal/mol to -2,68 kcal/

mol at 40°C. For H₂O-CPCl-DMA, ΔG_{mic}° , ranged between -3,74 kcal/mol and -2,35 kcal/mol at 25°C and -3,89 kcal/mol to -2,26 kcal/mol at 40°C.

The variation in ΔH_{mic}° ranged from -1,32 kcal/mol to -2,97 kcal/mol for H₂O-CPCl-DMSO; -1,65 kcal/mol to -2,96 kcal/mol for H₂O-CPCl-DMF and 0,67 kcal/mol to -4,20 kcal/mol for H₂O-CPCl-DMA.

The entropy of micellization at 25°C, ΔS_{mic}° , varied from 8,69 e.u. to -1,34 e.u. for H₂O-CPCl-DMSO; 7,05 e.u. to -0,87 e.u. for H₂O-CPCl-DMF and 10,3 e.u. to -6,00 e.u. for H₂O-CPCl-DMA.

The experimental results show that the three cossolvents have an inhibitory effect on the process of micellization and that this effect increases with the increment in the mole fraction of cossolvent. At mole fractions above 0,33, where there is stoichiometric hydrate formation, the inhibitory effect on micelle formation is total.

ÍNDICE GERAL

	<u>PÁG.</u>
<u>CAPÍTULO I</u> - OBJETIVOS DO TRABALHO	1
<u>CAPÍTULO II</u> - INTRODUÇÃO	2
2.1 - Generalidades sobre Surfactantes e Micelização	2
2.2 - Estrutura das Micelas	6
2.3 - Interações entre Solutos-Solvente em Misturas Binárias H ₂ O-DMSO, H ₂ O-DMF e H ₂ O-DMA	10
2.4 - Surfactantes Estudados nos Sistemas H ₂ O-DMSO, H ₂ O-DMF e H ₂ O-DMA	16
2.5 - Cloreto de Cetilpiridínio e Compostos Relacionados	18
<u>CAPÍTULO III</u> - PARTE EXPERIMENTAL	21
3.1 - Material	21
3.2 - Preparo das Soluções	21
3.3 - Medidas de Tensão Superficial	22
3.4 - Determinação da Concentração Micelar Crítica e dos Parâmetros Termodinâmicos	23
<u>CAPÍTULO IV</u> - RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
4.1 - Tensão Superficial de Soluções Aquosas de DMSO, DMF e DMA	25
4.2 - Parâmetros Termodinâmicos Determinados para os Sistemas Ternários H ₂ O-CPCl-DMSO, H ₂ O-CPCl-DMF e H ₂ O-CPCl-DMA	31

4.2.1 - Sistema H ₂ O-CPCl-DMSO	31
4.2.2 - Sistema H ₂ O-CPCl-DMF	51
4.2.3 - Sistema H ₂ O-CPCl-DMA	70
4.3 - Natureza das Interações H ₂ O-DMSO, H ₂ O-DMF e H ₂ O-DMA	70
4.4 - Concentração Micelar Crítica do Cloreto de Ce- tilpiridínio em Soluções Aquosas na Presença de Cossolventes	92
4.5 - Energia Livre de Micelização (ΔG_{mic}°)	97
4.6 - Entalpia de Micelização (ΔH_{mic}°)	99
4.7 - Entropia de Micelização (ΔS_{mic}°)	99
<u>CAPÍTULO V</u> - CONCLUSÃO	103
<u>CAPÍTULO VI</u> - REFERÊNCIAS	105

ÍNDICE DE FIGURAS

	<u>PÁG.</u>
FIG. 1 - Diagrama ilustrando o arranjo de moléculas de surfactante em soluções aquosas a concentrações baixas	3
FIG. 2 - Diagrama ilustrando a formação de micelas ...	4
FIG. 3 - Estrutura de alguns surfactantes comuns	5
FIG. 4 - Estrutura de uma micela esférica	7
FIG. 5 - Estrutura proposta para uma micela catiônica de CTAB	8
FIG. 6 - Gráfico de tensão superficial versus a fração molar de cossolvente	28
FIG. 7 - Gráfico de tensão superficial de excesso (γ^E) contra a fração molar de cossolvente em soluções de H ₂ O-DMSO; H ₂ O-DMF e H ₂ O-DMA a 25°C ..	30
FIG. 8 - Gráfico de tensão superficial versus a concentração de cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em soluções aquosas de dimetilsulfóxido (DMSO) a 25°C	42
FIG. 9 - Gráfico de tensão superficial versus a concentração de cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em soluções aquosas de dimetilsulfóxido (DMSO) a 40°C	43
FIG. 10 - Gráfico de tensão superficial versus a concentração de cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em soluções aquosas de dimetilsulfóxido (DMSO) a 25°C	44

FIG. 11 - Gráfico de tensão superficial versus a concentração de cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em soluções aquosas de dimetilsulfóxido (DMSO) a 40°C	45
FIG. 12 - Dependência da concentração micelar crítica (CMC) do cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em soluções aquosas como função da fração molar de dimetilsulfóxido (DMSO) a 25° e 40°C	48
FIG. 13 - Dependência da concentração micelar crítica (CMC) do cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em solução aquosa de dimetilsulfóxido (DMSO) como função da temperatura	49
FIG. 14 - Gráfico de energia livre de micelização versus a fração molar de dimetilsulfóxido (DMSO) a 25°C para soluções aquosas de cloreto de cetilpiridínio (CPCl)	50
FIG. 15 - Gráfico de tensão superficial versus a concentração de cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em soluções aquosas de dimetilformamida (DMF) a 25°C	60
FIG. 16 - Gráfico de tensão superficial versus a concentração de cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em soluções aquosas de dimetilformamida (DMF) a 40°C	61
FIG. 17 - Gráfico de tensão superficial versus a concentração de cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em soluções aquosas de dimetilformamida (DMF) a 25°C	62
FIG. 18 - Gráfico de tensão superficial versus a concentração de cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em soluções aquosas de dimetilformamida (DMF) a 40°C	63

- FIG. 19 - Gráfico de tensão superficial versus a concentração de cloreto de cetilpiridínio (CPC1) em solução aquosa de dimetilformamida (DMF) 64
- FIG. 20 - Dependência da concentração micelar crítica (CMC) de cloreto de cetilpiridínio (CPC1) em solução aquosa como função da fração molar de dimetilformamida (DMF) a 25° e 40°C 67
- FIG. 21 - Dependência da concentração micelar crítica (CMC) de cloreto de cetilpiridínio (CPC1) em solução aquosa de dimetilformamida (DMF) como função da temperatura 68
- FIG. 22 - Gráfico de energia livre de micelização versus a fração molar de dimetilformamida (DMF) a 25°C, para soluções aquosas de cloreto de cetilpiridínio (CPC1) 69
- FIG. 23 - Gráfico de tensão superficial versus a concentração de cloreto de cetilpiridínio (CPC1) em soluções aquosas de dimetilacetamida (DMA) a 25°C 81
- FIG. 24 - Gráfico de tensão superficial versus a concentração de cloreto de cetilpiridínio (CPC1) em soluções aquosas de dimetilacetamida (DMA) a 40°C 82
- FIG. 25 - Gráfico de tensão superficial versus a concentração de cloreto de cetilpiridínio (CPC1) em soluções aquosas de dimetilacetamida (DMA) a 25°C 83
- FIG. 26 - Gráfico de tensão superficial versus a concentração de cloreto de cetilpiridínio (CPC1) em soluções aquosas de dimetilacetamida (DMA) a 40°C 84

FIG. 27 - Gráfico de tensão superficial versus a concentração de cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em soluções aquosas de dimetilacetamida (DMA) a 25°C	85
FIG. 28 - Gráfico de tensão superficial versus a concentração de cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em soluções aquosas de dimetilacetamida (DMA) a 40°C	86
FIG. 29 - Dependência da concentração micelar crítica (CMC) do cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em solução aquosa como função da fração molar de dimetilacetamida (DMA) a 25° e 40°C	89
FIG. 30 - Dependência da concentração micelar crítica (CMC) do cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em solução aquosa de dimetilacetamida (DMA) como função da temperatura	90
FIG. 31 - Gráfico de energia da micelização versus a fração molar de dimetilacetamida (DMA) a 25°C para soluções aquosas de cloreto de cetilpiridínio (CPCl)	91
FIG. 32 - Comparação relativa da função tensão superficial de excesso (γ^E) para os sistemas H ₂ O-DMSO, H ₂ O-DMA e H ₂ O-DMF	93
FIG. 33 - Gráfico de entalpia de excesso contra a fração molar de H ₂ O	94
FIG. 34 - Gráfico de energia livre de micelização versus a fração molar de cossolvente a 25°C para soluções aquosas de cloreto de cetilpiridínio (CPCl)	98
FIG. 35 - Gráfico dos parâmetros termodinâmicos para o sistema H ₂ O-CPCl-DMA a 25°C	101

ÍNDICE DE TABELAS

	<u>PÁG.</u>
TAB. I - Tensão superficial de várias soluções aquosas de dimetilsulfóxido (DMSO) a 25 ^o C	26
TAB. II - Tensão superficial de várias soluções aquosas de dimetilformamida (DMF) a 25 ^o C	26
TAB. III - Tensão superficial de várias soluções aquosas de dimetilacetamida (DMA) a 25 ^o C	27
TAB. IV - Tensão superficial de soluções aquosas de cloreto de cetilpiridínio (CPCl) a 25 ^o C	32
TAB. V - Tensão superficial de soluções aquosas de cloreto de cetilpiridínio (CPCl) a 40 ^o C	32
TAB. VI - Tensão superficial de soluções de cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em água-dimetilsulfóxido (DMSO) a 25 ^o C - X = 0,0132	33
TAB. VII - Tensão superficial de soluções de cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em água-dimetilsulfóxido (DMSO) a 40 ^o C - X = 0,0132	33
TAB. VIII - Tensão superficial de soluções de cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em água-dimetilsulfóxido (DMSO) a 25 ^o C - X = 0,0276	34
TAB. IX - Tensão superficial de soluções de cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em água-dimetilsulfóxido (DMSO) a 40 ^o C - X = 0,0276	34
TAB. X - Tensão superficial de soluções de cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em água-dimetilsulfóxido (DMSO) a 25 ^o C - X = 0,0600	35

TAB. XI	- Tensão superficial de soluções de cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em água-dimetilsulfóxido (DMSO) a 40°C - X = 0,0600	35
TAB. XII	- Tensão superficial de soluções de cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em água-dimetilsulfóxido (DMSO) a 25°C - X = 0,0985	36
TAB. XIII	- Tensão superficial de soluções de cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em água-dimetilsulfóxido (DMSO) a 40°C - X = 0,0985	36
TAB. XIV	- Tensão superficial de soluções de cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em água-dimetilsulfóxido (DMSO) a 25°C - X = 0,145	37
TAB. XV	- Tensão superficial de soluções de cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em água-dimetilsulfóxido (DMSO) a 40°C - X = 0,145	37
TAB. XVI	- Tensão superficial de soluções de cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em água-dimetilsulfóxido (DMSO) a 25°C - X = 0,203	38
TAB. XVII	- Tensão superficial de soluções de cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em água-dimetilsulfóxido (DMSO) a 40°C - X = 0,203	39
TAB. XVIII	- Tensão superficial de soluções de cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em água-dimetilsulfóxido (DMSO) a 25°C - X = 0,2767	40
TAB. XIX	- Tensão superficial de soluções de cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em água-dimetilsulfóxido (DMSO) a 40°C - X = 0,2767	40
TAB. XX	- Tensão superficial de soluções de cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em água-dimetilsulfóxido (DMSO) a 25°C - X = 0,3731	41

TAB. XXI	- Tensão superficial de soluções de cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em água-dimetilsulfóxido (DMSO) a 40°C - X = 0,3731	41
TAB. XXII	- Concentração micelar crítica de cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em soluções aquosas de água-dimetilsulfóxido (DMSO)	46
TAB. XXIII	- Algumas propriedades termodinâmicas de micelas de cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em soluções de água-dimetilsulfóxido (DMSO) a 25°C	46
TAB. XXIV	- Algumas propriedades termodinâmicas de micelas de cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em soluções de água-dimetilsulfóxido (DMSO) a 40°C	47
TAB. XXV	- Tensão superficial de soluções de cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em água-dimetilformamida (DMF) a 25°C - X = 0,0123	52
TAB. XXVI	- Tensão superficial de soluções de cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em água-dimetilformamida (DMF) a 40°C - X = 0,0123	52
TAB. XXVII	- Tensão superficial de soluções de cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em água-dimetilformamida (DMF) a 25°C - X = 0,0256	53
TAB. XXVIII	- Tensão superficial de soluções de cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em água-dimetilformamida (DMF) a 40°C - X = 0,0256	53
TAB. XXIX	- Tensão superficial de soluções de cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em água-dimetilformamida (DMF) a 25°C - X = 0,0401	54
TAB. XXX	- Tensão superficial de soluções de cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em água-dimetilformamida (DMF) a 40°C - X = 0,0401	54

TAB. XXXI	- Tensão superficial de soluções de cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em água-dimetilformamida (DMF) a 25°C - X = 0,0558	55
TAB. XXXII	- Tensão superficial de soluções de cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em água-dimetilformamida (DMF) a 40°C - X = 0,0558	55
TAB. XXXIII	- Tensão superficial de soluções de cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em água-dimetilformamida (DMF) a 25°C - X = 0,0731	56
TAB. XXXIV	- Tensão superficial de soluções de cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em água-dimetilformamida (DMF) a 40°C - X = 0,0731	56
TAB. XXXV	- Tensão superficial de soluções de cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em água-dimetilformamida (DMF) a 25°C - X = 0,0920	57
TAB. XXXVI	- Tensão superficial de soluções de cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em água-dimetilformamida (DMF) a 40°C - X = 0,0920	57
TAB. XXXVII	- Tensão superficial de soluções de cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em água-dimetilformamida (DMF) a 25°C - X = 0,135	58
TAB. XXXVIII	- Tensão superficial de soluções de cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em água-dimetilformamida (DMF) a 40°C - X = 0,135	58
TAB. XXXIX	- Tensão superficial de soluções de cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em água-dimetilformamida (DMF) a 25°C - X = 0,1890	59
TAB. XL	- Tensão superficial de soluções de cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em água-dimetilformamida (DMF) a 40°C - X = 0,1890	59

TAB. XLI	- Concentração micelar crítica de cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em soluções aquosas de água-dimetilformamida (DMF)	65
TAB. XLII	- Algumas propriedades termodinâmicas de micelas de cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em soluções de água-dimetilformamida (DMF) a 25°C	65
TAB. XLIII	- Algumas propriedades termodinâmicas de micelas de cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em soluções de água-dimetilformamida (DMF) a 40°C	66
TAB. XLIV	- Tensão superficial de soluções de cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em água-dimetilacetamida (DMA) a 25°C - X = 0,0122	71
TAB. XLV	- Tensão superficial de soluções de cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em água-dimetilacetamida (DMA) a 40°C - X = 0,0122	71
TAB. XLVI	- Tensão superficial de soluções de cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em água-dimetilacetamida (DMA) a 25°C - X = 0,0220	72
TAB. XLVII	- Tensão superficial de soluções de cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em água-dimetilacetamida (DMA) a 40°C - X = 0,0220	72
TAB. XLVIII	- Tensão superficial de soluções de cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em água-dimetilacetamida (DMA) a 25°C - X = 0,0334	73
TAB. XLIX	- Tensão superficial de soluções de cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em água-dimetilacetamida (DMA) a 40°C - X = 0,0334	73
TAB. L	- Tensão superficial de soluções de cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em água-dimetilacetamida (DMA) a 25°C - X = 0,0468	74

TAB. LI	- Tensão superficial de soluções de cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em água-dimetilacetamida (DMA) a 40°C - X = 0,0468	74
TAB. LII	- Tensão superficial de soluções de cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em água-dimetilacetamida (DMA) a 25°C - X = 0,0614	75
TAB. LIII	- Tensão superficial de soluções de cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em água-dimetilacetamida (DMA) a 40°C - X = 0,0614	75
TAB. LIV	- Tensão superficial de soluções de cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em água-dimetilacetamida (DMA) a 25°C - X = 0,0776	76
TAB. LV	- Tensão superficial de soluções de cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em água-dimetilacetamida (DMA) a 40°C - X = 0,0776	76
TAB. LVI	- Tensão superficial de soluções de cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em água-dimetilacetamida (DMA) a 25°C - X = 0,0956	77
TAB. LVII	- Tensão superficial de soluções de cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em água-dimetilacetamida (DMA) a 40°C - X = 0,0956	77
TAB. LVIII	- Tensão superficial de soluções de cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em água-dimetilacetamida (DMA) a 25°C - X = 0,115	78
TAB. LIX	- Tensão superficial de soluções de cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em água-dimetilacetamida (DMA) a 40°C - X = 0,115	78
TAB. LX	- Tensão superficial de soluções de cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em água-dimetilacetamida (DMA) a 25°C - X = 0,1628	79

TAB. LXI	- Tensão superficial de soluções de cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em água-dimetilacetamida (DMA) a 40°C - X = 0,1628	79
TAB. LXII	- Tensão superficial de soluções de cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em água-dimetilacetamida (DMA) a 25°C - X = 0,218	80
TAB. LXIII	- Tensão superficial de soluções de cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em água-dimetilacetamida (DMA) a 40°C - X = 0,218	80
TAB. LXIV	- Concentração micelar crítica de cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em soluções aquosas de água-dimetilacetamida (DMA)	87
TAB. LXV	- Algumas propriedades termodinâmicas de micelas de cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em soluções de água-dimetilacetamida (DMA) a 25°C	87
TAB. LXVI	- Algumas propriedades termodinâmicas de micelas de cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em soluções de água-dimetilacetamida (DMA) a 40°C	88

C A P Í T U L O I

OBJETIVOS DO TRABALHO

O propósito do presente trabalho é estudar o processo de micelização do surfactante cloreto de cetilpiridínio $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14} - \text{CH}_2 - \text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+ \text{Cl}^-$, CPCl em soluções aquosas de solventes apróticos dipolares. Os cossolventes a serem utilizados são: dimetilsulfóxido $(\text{CH}_3)_2 \text{S} = \text{O}$, DMSO, N,N-dimetilformamida $(\text{CH}_3)_2 - \text{N} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{H}$, DMF e N,N-dimetilacetamida $(\text{CH}_3)_2 \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{N}}\text{C} - \text{CH}_3$, DMA.

O estudo consiste da determinação de parâmetros termodinâmicos tais como a concentração micelar crítica (CMC) a 25° e 40°C, energia livre de micelização (ΔG_{mic}^0), entalpia (ΔH_{mic}^0) e entropia de micelização (ΔS_{mic}^0), principalmente através de métodos de tensiometria superficial. Além disso procurar-se-á relacionar e explicar os valores experimentais obtidos para as propriedades termodinâmicas em termos de interações intermoleculares nos sistemas ternários.

C A P Í T U L O I I

INTRODUÇÃO

2.1 - Generalidades sobre Surfactantes e Micelização

Surfactantes, detergentes ou agentes tensoativos com põem um grupo de compostos orgânicos que por suas características químicas e suas próprias estruturas merecem um estudo mais acurado. O surfactante, reunindo em uma só molécula dois agrupamentos de tendências opostas entre si, tais sejam - uma cadeia carbônica comumente parafínica, que por suas características tem "horror à água", e um grupamento polar ou iônico que "gosta de água" - ao ser colocado em um meio aquoso estará sujeito a ação de duas forças contrárias e, por sua vez, reagirá em busca de um acomodamento entre essas duas forças.

A hidrofilicidade do grupo polar ou iônico agirá no sentido da solubilização da molécula no meio enquanto que a cadeia carbônica, hidrofóbica agirá no sentido de fugir da água, insolubilizando a molécula. Dessa forma, quando pequenas quantidades desses compostos são dissolvidas em água, inicialmente, suas moléculas tendem a se colocar na superfície com suas "cabeças" polares ou iônicas solubilizadas enquanto que as cadeias carbônicas apontam para fora da superfície do líquido (Figura 1).

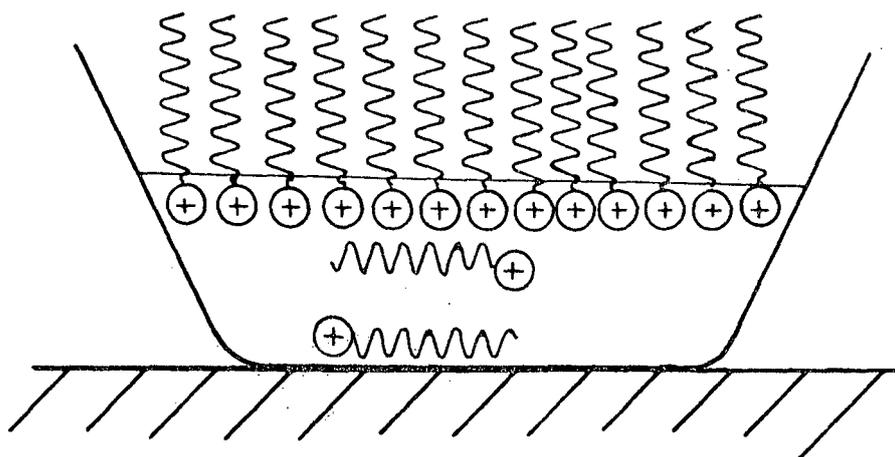


FIG. 1 - DIAGRAMA ILUSTRANDO O ARRANJO DE MOLÉCULAS DE SURFACTANTE EM SOLUÇÕES AQUOSAS A CONCENTRAÇÕES BAIXAS.

A medida, no entanto, que a concentração do surfactante aumenta a população de moléculas na superfície alcança o limite de disponibilidade superficial, havendo necessidade então, de outro mecanismo que satisfaça à anfifilicidade das moléculas do surfactante. Tal mecanismo é conhecido hoje como "micelização",⁽¹⁻⁶⁾ quer dizer ocorre a formação natural de um sistema em que as próprias moléculas do surfactante criam, pela formação de agregados semelhantes aos agregados coloidais, um meio em que possam exercer sua lipofilicidade e fugir a lipofilicidade da água. Tais agregados são conhecidos pelo nome de micelas⁽¹⁻⁷⁾ e sua formação esquemática é mostrada no diagrama a seguir (Figura 2).

O número de monômeros necessários para a formação de uma micela varia de um surfactante para outro, e com a tempera

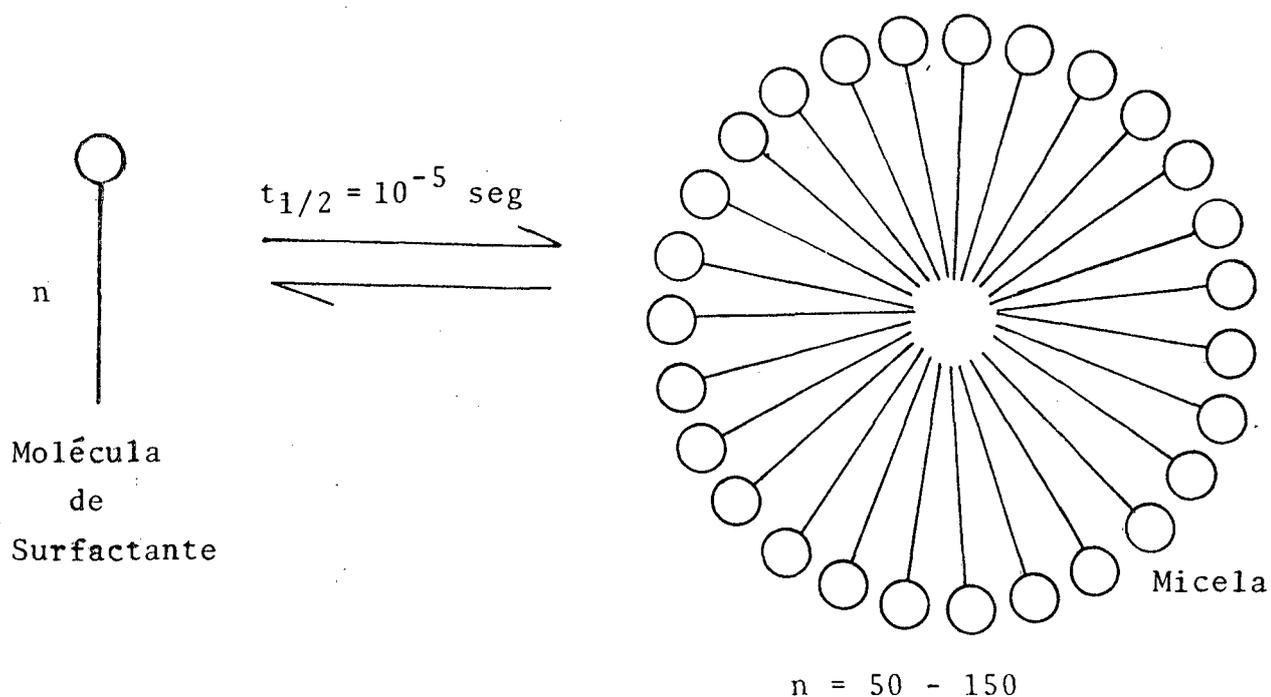


FIG. 2 - DIAGRAMA ILUSTRANDO A FORMAÇÃO DE MICELAS

tura, situando-se aproximadamente entre 50 a 150 ⁽⁵⁾. Os surfactantes mais comuns podem ser divididos em cinco grupos principais: os aniônicos, os catiônicos, os zwitteriônicos, os simplesmente polares e os poliêteres. Alguns exemplos de surfactantes estão representados na Figura 3.

Quando a concentração do surfactante atinge o ponto em que ocorre a formação dos agregados coloidais de micelas, qualquer propriedade física que se esteja medindo para o sistema, em função da concentração do surfactante, sofre um desvio acentuado sendo que este ocorre sempre à mesma concentração para um mesmo surfactante, conservando-se a temperatura. Tal concentração é chamada, então, "Concentração Micelar Crítica" (CMC) do surfactante.

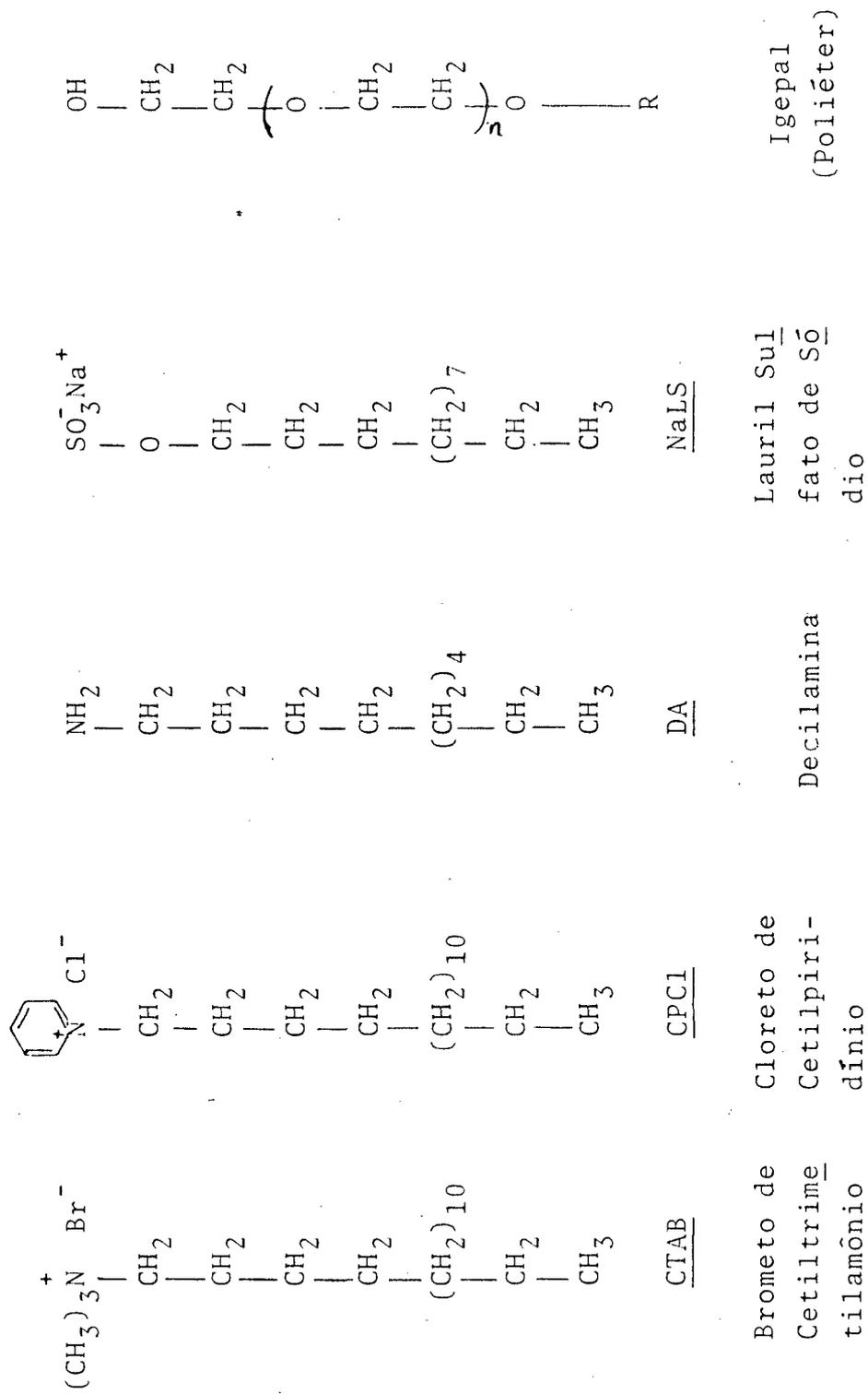


FIG. 3 - ESTRUTURA DE ALGUNS SURFACTANTES COMUNS

2.2 - Estrutura das Micelas

A Figura 4 representa um dos primeiros modelos de uma estrutura micelar, a qual, consta basicamente de três partes (1-7):

- 1) A parte central ou interior, hidrofóbica, semelhante a um hidrocarboneto líquido em suas propriedades;
- 2) A parte externa do agregado de monômeros - hidrofílica - constituídas pelas suas cabeças, muito ordenada e compacta e que recebe o nome de dupla camada elétrica de Stern;
- 3) A terceira região consiste de uma camada difusa de íons que recebe o nome de camada de Gouy-Chapman.

Este modelo, ainda que sirva para se entender a estrutura básica de uma micela, é, no entanto, muito rígido em sua estrutura e não é utilizável quando se leva em consideração aspectos dinâmicos envolvidos no processo de micelização.

Outros modelos tem sido apresentados para explicar tais aspectos, e um desses modelos, para micelas de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) é o que se apresenta na Figura 5. Este modelo está baseado em estudos executados por L.G. Ionescu e colaboradores sobre efeitos de interações moleculares na formação de micelas e na dinâmica molecular do surfactante através de medidas de relaxamento de spin da rede cristalina por meio de ressonância nuclear magnética (8-11).

Novamente encontramos três regiões: 1) Uma região é a superfície relativamente rígida constituída de grupos N-me-

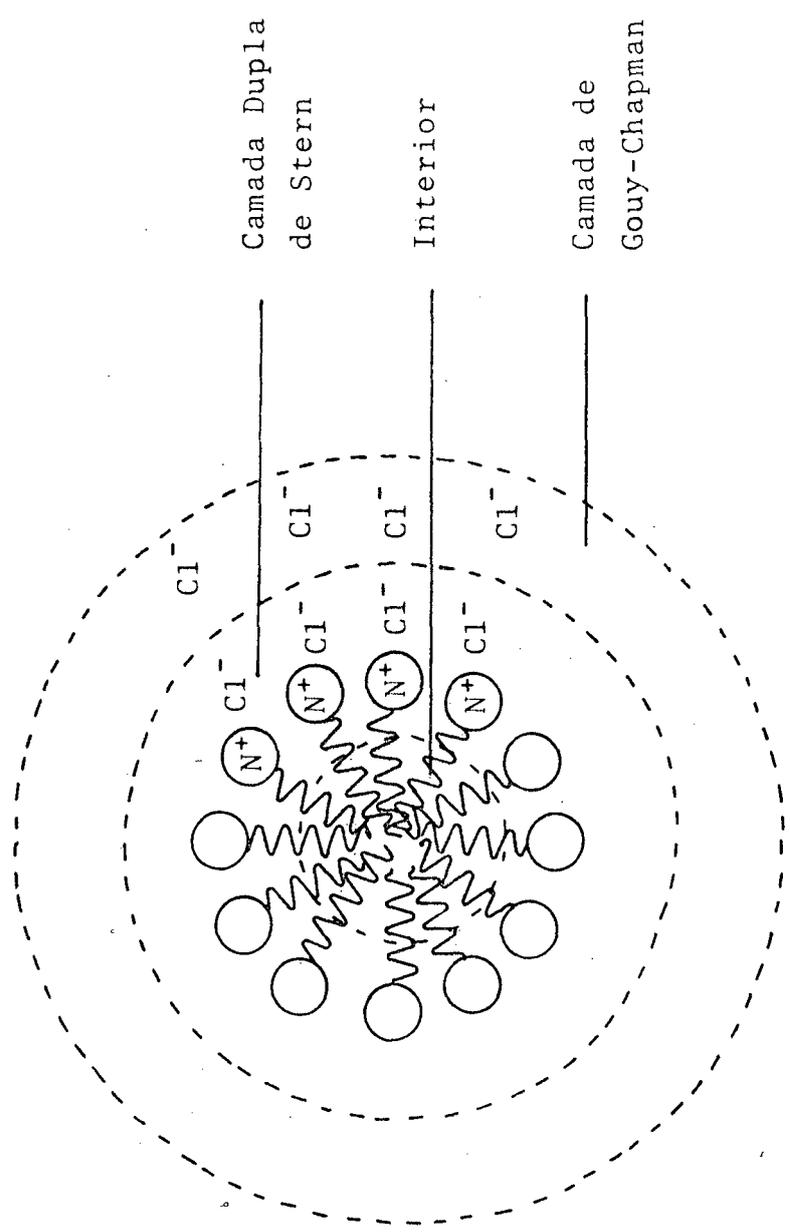
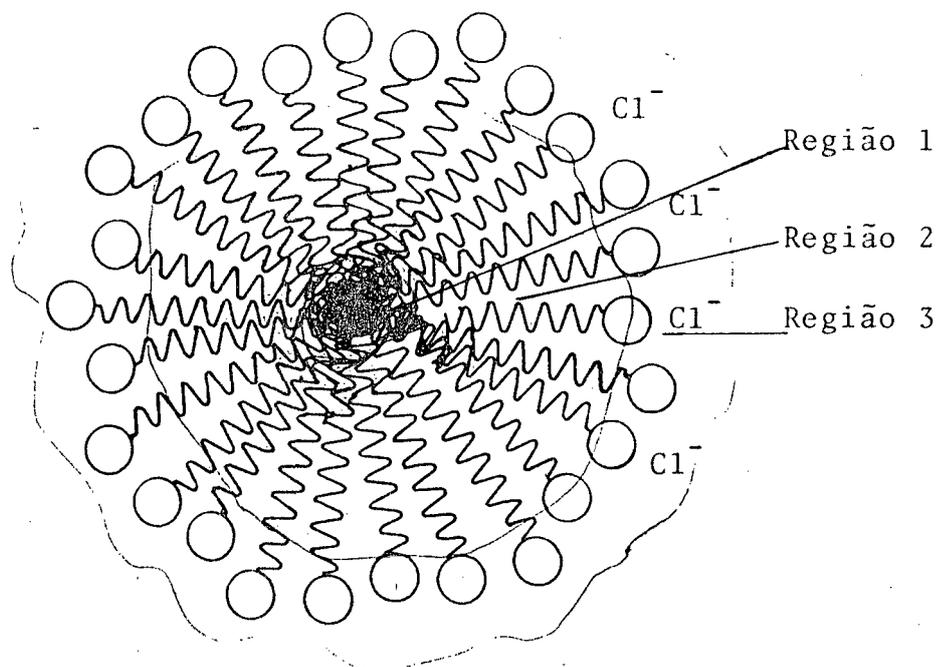


FIG. 4 - - ESTRUTURA DE UMA MICELA ESFÉRICA.



- (1) Centro relativamente rívido, contendo os grupos metila terminais;
- (2) Região fluida, contendo a maioria dos grupos metilênicos;
- (3) Superfície relativamente rívida, consistindo principalmente dos grupos N-metila e os contraíons (Br^-).

FIG. 5 - ESTRUTURA PROPOSTA PARA UMA MICELA CATIONICA DE CTAB (8-11).

til com os correspondentes contra-íons, em que a mobilidade do grupo de cabeça do monômero é limitada; 2) Uma região mediana interna constituída de grupos metilênicos ($-\text{CH}_2-$) totalmente fluida com o comportamento semelhante a hidrocarbonetos líquidos; e finalmente 3) Região centro-interior constituída dos grupos terminais metila ($-\text{CH}_3$) muito rígida.

Este modelo prevê que monômeros possam abandonar a micela e voltar a ela ou que realizem movimentos parciais de saída, concordando bastante bem com os estudos realizados por Gunnar E.A. Aniansson (12-14) sobre a dinâmica e estrutura de micelas, através de análise cinética de dados de relaxamento de sistemas micelas. Os estudos de Aniansson concluem pela movimentação dos monômeros e além disso fornecem a energia (média) que cada grupo $-\text{CH}_2-$ requer para abandonar a superfície micelar. Para um monômero constituído com 12 átomos de carbono a energia é kT e o tempo necessário é da ordem de 10^{-5} segundos.

Outros trabalhos de Menger e colaboradores (15-16), baseados em modelos moleculares de micelas de dodeciltrimetilamônio possibilitaram calcular que a região centro-interior da micela (rígida) ocupa um volume de apenas 15 a 20% do total e que na região mediana-interior há predominância de hidrocarbonetos e água, sendo que a quantidade de água aumenta nas proximidades da cabeça do monômero mostrando, dessa forma, que a camada de Stern, a qual sugere chamar "região de Stern", penetra nas micelas e ocupa grande parte do sistema micelar.

2.3 - Interações entre Solutos-Solvente em Misturas Binárias

H₂O-DMSO , H₂O-DMF e H₂O-DMA.

Se dois líquidos, completamente miscíveis, se misturarem formando uma solução ideal e for efetuada a medida de uma propriedade física (P) qualquer da solução e dos seus constituintes, tal propriedade física para a solução seria a soma da mesma propriedade física de cada um de seus constituintes multiplicada pelas suas frações molares; assim teríamos ⁽¹⁷⁻¹⁸⁾:

$$P_{1,2} = X_1 P_1 + X_2 P_2 \quad (I)$$

As soluções verdadeiramente ideais, no entanto, se porventura existem, serão muito raras, uma vez que quase sempre que dois líquidos se misturam haverá interação entre suas moléculas, com a formação de quase-ligações e mesmo ligações verdadeiras que levarão a uma reestruturação do meio, fazendo com que ocorram desvios entre valores da propriedade P calculados pela equação acima e os valores medidos experimentalmente para a mesma propriedade.

O estudo quantitativo desses desvios poderá fornecer evidências sobre a natureza dessas interações e, através de relações convenientes se poderá também calcular o número de moléculas de cada um dos componentes capazes de interagir.

Entre as propriedades físicas e métodos comumente usados no estudo de soluções binárias são: densidade, fluidez, viscosidade, índice de refração, condutividade, constante dielétrica, tensão superficial, ressonância magnética nuclear, es

pectroscopia, calorimetria e outros (17-18).

Tais estudos foram executados por uma série de pesquisadores para um sem número de misturas binárias e felizmente a literatura nos fornece trabalhos bastante elucidativos a respeito de algumas das misturas (DMSO-H₂O, DMF-H₂O e DMA-H₂O) que foram utilizadas para a execução do presente trabalho.

Em 1959, Milton Tamres e Scott Searles deram a publicação um artigo a respeito da habilidade de sulfóxidos e cetonas cíclicas em formar ligações por pontes de hidrogênio, apresentando resultados obtidos através de medidas calorimétricas e métodos espectroscópicos (19). Entre os sulfóxidos estudados estava o DMSO o qual apresentou valores negativos de calor de solução com tetracloreto de carbono e demonstrou ser bom doador de elétrons, podendo formar pontes de hidrogênio com compostos apropriados.

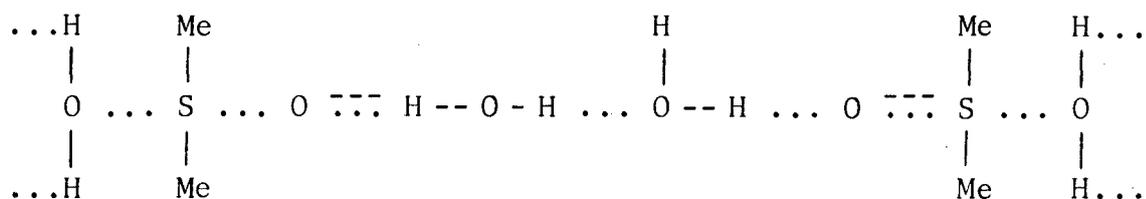
Em 1961, Cowie e Toporowski em estudos sobre densidade e viscosidade de misturas binárias de dimetilsulfóxido e água, complementados com calores de solução e índices de refração, comprovaram a existência de associação H₂O-DMSO e verificaram que o grau de associação entre moléculas de dimetilsulfóxido-água é maior que entre as próprias moléculas de água pura. O ponto máximo de associação acontece no momento em que a fração molar de DMSO (X_{DMSO}) alcança o valor 0,33 (20).

William Drinkard e Daniel Kivelson (1962), baseados em experimentos de ressonância magnética nuclear e estudos térmicos sobre pontes de hidrogênio em soluções, reportam dados sobre misturas de dimetilsulfóxido-água pelos quais concluem da

existência de ligações por pontes de hidrogênio entre o dimetilsulfóxido e a água, com o que se conclui pela existência de associações entre moléculas das duas substâncias formando hidratos (21).

Em 1962, J. Johann Lindberg e colaboradores propuseram a existência de interações dipolo-dipolo não específicas nas misturas de dimetilsulfóxido e água ou mesmo ligações do tipo iônico ao invés da formação de um complexo definido (22).

Da mesma forma, A.J. Parker (23,24), Tchoubar (25), Agami (26) e Blandamer (27), em artigos sobre efeitos de solvatação e aplicações de solventes apróticos dipolares, discorrem sobre a formação de pontes de hidrogênio nas interações dimetilsulfóxido-água resultando na seguinte estrutura:



ou seja, um hidrato com estequiometria $Me_2SO \cdot 2H_2O$.

Em 1964, Robert Philippe e Claude Jambon publicaram um trabalho sobre a variação das funções termodinâmicas de excesso com a temperatura, pela análise das quais, se poderá concluir pela existência de uma associação entre água e dimetilsulfóxido (28).

D. Jannakoudakis, P.G. Mavridis e G. Papanastasiou, em 1973, realizaram um estudo sobre o complexo formado entre o dimetilsulfóxido e a água através de medidas de coeficientes

de viscosidade, densidade, índice de refração e constante dielétrica em misturas entre 10 a 90% em volume de DMSO a temperaturas de 25, 30, 35 e 40°C ⁽²⁹⁾. Tais estudos levam à conclusão de que misturas de DMSO-H₂O formam complexos de composição (CH₃)₂SO.2H₂O, sendo que o efeito de tal associação atinge sua intensidade máxima quando a fração molar de DMSO (X_{DMSO}) atinge o valor 0,33. Então toda a quantidade de água existente é exigida para a formação do complexo.

O.D. Bonner e Y.S. Choi ⁽³⁰⁾, em 1974 publicaram um trabalho sobre um estudo da ligação por pontes de hidrogênio e solventes apróticos visando determinar as mudanças de estrutura com a composição do solvente. Eles ressaltam mais uma vez a intensidade máxima das interações entre H₂O e DMSO quando a fração molar de DMSO atinge 0,33.

Ainda em 1974, T. Tokuiro e colaboradores ⁽³¹⁾ publicaram um trabalho sobre estudos de relaxamento de spin e medidas de deslocamento químico de misturas de DMSO-água em que constatam que quando a fração molar do DMSO alcança o valor 0,35 o sistema alcança também a sua maior estruturação.

Uma prova, talvez definitiva, com respeito à formação do complexo (CH₃)₂SO.2H₂O é fornecida pelo trabalho de Ivan Bulla, Pertti Törmälä e J. Johan Lindberg, com base em estudos da estrutura dinâmica de misturas H₂O-DMSO por meio de sondas de spin, no qual concluem que nenhuma dúvida da formação de um complexo com a fórmula acima e que corresponde, na mistura, a uma fração molar de DMSO de 0,33 ($X_{\text{DMSO}} = 0,33$).

Ulrich Mayer, Wolfgang Gerger e Victor Gutmann, em 1977 apresentam um estudo de espectroscopia por ressonância magnética nuclear sobre propriedades eletrofílicas de sistemas incluindo água e solventes não-aquosos (33). A mistura DMSO-H₂O é também estudada. O DMSO aparece com uma característica de doador de elétrons bastante acentuada, significando por tanto uma nucleofilicidade correspondente e explicando a sua habilidade em formar complexos através de ligações por pontes de hidrogênio. Uma descrição mais detalhadas das propriedades e usos do DMSO pode ser encontrada na literatura (34).

A dissolução da N,N-dimetilformamida (DMF) em água foi estudada em detalhe por J. Bougard e R. Jadot (35). Através de medidas calorimétricas eles determinaram a entalpia (H) de diversas misturas de DMF-H₂O e sugeriam uma fórmula para cálculo de um comportamento linear ideal de uma mistura que seria composta de três componentes: H₂O + DMF + DMF.2H₂O. O diagrama de fase teórico concorda, bastante bem, com os resultados experimentais. Pode-se assim assumir que a DMF e a água formam também um hidrato de fórmula DMF.2H₂O situando-se a entalpia do processo em torno de -560 cal/mol.

Da mesma forma, para medidas de densidade e capacidade calorífica de misturas de DMF-H₂O, os resultados encontrados por Cees de Visser, Gerald Perron e Jacques Desnoyers (36) só serão explicáveis para o caso de haver interações entre os dois líquidos, apesar de não haver definido o número de moléculas de cada um deles que concorrem para a formação do hidrato.

Com respeito à dimetilacetamida não se conseguiu en

contrar na literatura qualquer trabalho que fornecesse claramente a estequiometria do hidrato que, certamente, se forma pela interação DMA-H₂O. Pode-se, no entanto, chegar a uma conclusão a respeito analisando algumas publicações onde são reportados dados sobre o comportamento dessa mistura tratados de maneira semelhante as misturas de DMSO-H₂O e DMF-H₂O.

Assim, Cees de Visser, Wim J. Heuvelsland, Lawrence A. Dunn e Gus Somsen ⁽³⁷⁾ em um trabalho publicado em 1977, a respeito de propriedades de misturas líquidas binárias fornece dados pelos quais se pode concluir que a DMA forma um complexo do mesmo tipo que o DMSO. Ainda em 1977, Visser e colaboradores publicaram artigo sobre a hidratação de brometo de tetra-alquilamônio em soluções binárias DMA-H₂O, cujos dados levam a mesma conclusão ⁽³⁸⁾.

Da mesma forma a análise do estudo de Benjamin Czerniawski, Tadashi Tokuhiro e Lavinel Ionescu (1977), a respeito do efeito da N,N-dimetilacetamida sobre a formação de micelas de brometo de cetiltrimetilamônio reforça essa conclusão ⁽³⁹⁻⁴¹⁾.

Essas evidências, em conjunto com resultados do presente estudo a serem apresentados e discutidos posteriormente, levam a concluir que a N,N-dimetilacetamida (DMA) forma com a água um hidrato cuja fórmula tem a mesma estequiometria do DMSO e DMF, ou seja, DMA . 2H₂O .

2.4 - Surfactantes estudados nos sistemas H₂O-DMSO, H₂O-DMF e H₂O-DMA.

Até a presente data inúmeros pesquisadores têm apresentado séries de trabalhos de solubilização de espécies iônicas nos sistemas acima indicados. Destacam-se entre eles os trabalhos de Cees de Visser (42-45) e colaboradores, Ram Gopal (46-48) e colaboradores, D.K. Agarwal (49) e colaboradores, A.K. Unni (50) e colaboradores, além de outros que, seria muito extenso enumerar.

A maioria desses trabalhos guardam semelhança com a solubilização de surfactantes nesses sistemas, uma vez que os solutos utilizados nas experiências são todos constituídos de uma parte polar (cabeça) e uma "cauda" constituída de uma ou mais cadeias carbônicas. Infelizmente, no entanto, as cadeias carbônicas de tais compostos são de tamanho inferior àquelas onde, de acordo com a literatura e o que se sabe a respeito dos surfactantes, se manifesta o fenômeno da micelização.

Não existem muitos estudos sobre formação de micelas em misturas de H₂O e DMSO, DMF ou DMA. Fendler e seus colaboradores estudaram a formação de micelas de propionato de hexilamônio em misturas de H₂O-DMSO e benzeno-DMSO por meio de deslocamento de RMN. Eles sugeriram que o propionato de hexilamônio forma micelas normais de água e que estas mudam de estrutura como função da concentração de DMSO. Em benzeno puro e misturas de benzeno e composição baixa de DMSO, as micelas reversas predominam (51).

Lavinel G. Ionescu e colaboradores realizaram uma série de estudos com CTAB em misturas de H₂O-DMSO, H₂O-DMF, H₂O - DMA e outros cossolventes (6-11; 39-41; 52).

As propriedades físicas medidas foram, principalmente, tensão superficial (γ) e relaxamento de spin de próton. De uma maneira geral tais estudos levaram à conclusão de que os três cossolventes inibem a formação de micelas de maneira bem semelhante entre si e que o efeito inibitório atinge seu valor máximo no momento em que a fração molar do cossolvente se aproxima e ultrapassa a fração molar (X) 0,33 para o cossolvente.

Verificaram também que o aumento da temperatura exerce influência nos valores de CMC (aumenta) para todos os três cossolventes. Os parâmetros termodinâmicos: ΔG_{mic}° , ΔH_{mic}° e ΔS_{mic}° foram determinados, verificando-se que os valores de ΔG_{mic}° nos três casos diferem pouco dos valores para os mesmos surfactantes em água pura (aproximadamente -1 kcal/mol) e que aumentam linearmente com a fração molar do cossolvente.

Para a maioria das misturas estudadas, a ΔH_{mic}° é exotérmico (aproximadamente -1 kcal/mol) e permanece relativamente constante a concentrações baixas de cossolvente.

Já com respeito a ΔS_{mic}° , entretanto, observam-se variações bastante mais drásticas, da ordem de 10 a 15 u.e., os quais começam por valores da ordem de +10 u.e. para as soluções em água pura, passando posteriormente, em alguns casos, a valores negativos.

Esses dados combinados com resultados de estudos de relaxamento de spin de próton levaram os autores a propor que o processo de inibição da micelização é completo quando a fração molar do cossolvente atinge o valor aproximado de 0,33. Este processo de inibição se deve a uma reestruturação do meio através da formação de pontes de hidrogênio entre a água e os cossolventes.

H.N. Sing, Syed M. Saleem, R.P. Sing e Birdi ⁽⁵³⁾ publicaram em 1980 um artigo que, apesar de não tratar da formação de micelas em misturas da água com solventes apróticos, relata dados de valores de CMC e outros parâmetros termodinâmicos para a micelização de sódio-laurilsulfato e brometo de cetiltrimetilamônio em alguns solventes não aquosos, entre os quais o DMSO e DMF.

Seus resultados são interessantes, uma vez que até o presente momento não havia sido constatada a formação de micelas nesses dois solventes puros.

2.5 - Cloreto de Cetilpiridínio e Compostos Relacionados

Os haletos de alquilpiridínio são compostos bastante conhecidos pela sua capacidade germicida e fazem parte da composição de uma série de medicamentos utilizados para realizar a assepsia de locais com infestação moderada de germes. O mais conhecido deles talvez seja o "Cepacol" utilizado no tratamento de irritações bucais causadas por infestações benignas.

Ultimamente as aplicações do cloreto de cetilpiridí-
nio tem-se alargado e algumas das empresas que o comercializam
anunciam seus novos usos que incluem: matador de algas, aditi-
vo anti-estático para produtos de aplicações capilares, desodo-
rantes, detergentes sanitários, desinfetantes, reagente de la-
boratório, preparações para toilette e aplicações veterinárias
entre outras.

Apesar do seu uso corrente em farmacologia e em pro-
dutos de limpeza, a literatura química não está fartamente ser-
vida de comunicações de seu emprego nos diversos campos em que
haveria possibilidades de sua utilização. Um dos motivos, tal-
vez, seja a grande variedade de surfactantes à disposição dos
químicos.

Alguns trabalhos, porém, podem ser encontrados e for-
necem alguns dados sobre o comportamento desses compostos no
que concerne à sua atividade em soluções aquosas e suas pro-
priedades de surfactante.

H. Hoffmann e colaboradores publicaram entre 1976 e 1979 uma série de artigos em que tratam da cinética de miceli-
zação de haletos de alquilpiridínio. Nesses estudos realiza-
dos com técnicas de relaxamento de spin foram utilizados hale-
tos de piridínio com cadeias de 8, 12, 14 e 16 carbonos e ain-
da com alguns em que o contraíon halogênio foi substituído por
um agrupamento hidrofóbico (54-57). Verificou-se que nestes
casos os valores de CMC sofriam uma diminuição cuja grandeza
dependia, então, do comprimento da cadeia do contraíon.

Em 1978 foi publicada por Maria Paluch (58) uma comu

nicação sobre o efeito de diferentes quantidades de brometo de potássio sobre a tensão superficial, potencial elétrico de superfície e espessura de equilíbrio de películas finas de soluções aquosas de brometo de cetilpiridínio, verificando que ocorre uma significativa redução da tensão superficial e que a influência sobre o potencial elétrico era menos acentuada.

Um estudo sobre a efetividade do brometo de cetilpiridínio, atuando como catalizador de reação entre p-nitrofenil fosfato de lítio e com os íons hidróxido e fluoreto, foi publicado em 1973 por Lavinel G. Ionescu e A.D. Martinez (59-61), o qual conclui que o CPB acelera a reação com o íon fluoreto por um fator de aproximadamente 9. Com o íon hidróxido porém seu efeito (semelhante ao produzido pelo brometo de cetiltrimetilamônio) verifica-se apenas a baixas concentrações de íons hidróxido, uma vez que a altas concentrações ocorre uma reação paralela em que o OH^- ataca diretamente o átomo de nitrogênio (N) positivamente carregado do íon alquil piridínio, impossibilitando de verificar-se a efetividade catalítica do CPBr.

C A P Í T U L O I I I

PARTE EXPERIMENTAL

3.1 - Material

O cloreto de cetilpiridínio (CPCl) utilizado foi fornecido por Aldrich Chemical Company, Inc. Milwaukee, Wis., U.S.A. Foi purificado por recristalização (cinco vezes) em álcool absoluto, seguido de secagem a vácuo em presença de CaCl_2 .

A água usada foi bidestilada em aparelho elétrico, em larga escala e posteriormente em aparelho comum de laboratório para destilação lenta.

O DMSO, de grau analítico, fornecido por Malinkrodt Inc., St. Louis, Missouri, U.S.A., foi dessecado com PCl_5 e destilado sob pressão reduzida.

DMA e DMF empregadas, fornecidas pela Merck, Darmstadt, Alemanha, eram de grau analítico e foram utilizadas sem tratamento prévio.

3.2 - Preparo das Soluções

A partir de duas soluções estoque de concentração $1,00 \times 10^{-1}$ M e $1,00 \times 10^{-2}$ M de CPCl, foram preparadas para cada sistema ternário, CPCl-água-cossolvente, a uma dada

fração molar, em balões volumétricos de 10 ml, aferidos, entre 10 e 20 soluções, dependendo da necessidade.

A concentração de CPCl variou aproximadamente entre $1,00 \times 10^{-4}$ M e $30,0 \times 10^{-4}$ M. Foram as seguintes as frações molares de cossolvente utilizadas:

- Para DMSO: X = 0; 0,0132; 0,0275; 0,0985; 0,145; 0,203; 0,276; 0,373.
- Para DMF : X = 0; 0,0122; 0,0256; 0,0400; 0,0558; 0,0730; 0,0920; 0,135; 0,189.
- Para DMA : X = 0; 0,0102; 0,0220; 0,0334; 0,0468; 0,0614; 0,0776; 0,0956; 0,115; 0,162; 0,218.

3.3 - Medidas de Tensão Superficial

As medidas de tensão superficial foram executadas a duas temperaturas: 25^o e 40^oC em tensiometro manual De Nouy, modelo nº 70.530. A placa de Petri (com diâmetro de 6 cm), onde se introduziam as soluções para executar as medidas tensiométricas, era colocado em recipiente de vidro acoplado a um termostato Haake Fj para o controle da temperatura. Antes de transferir as soluções para a placa de Petri, estas eram previamente termostatizadas às temperaturas desejadas em banhos a temperatura constante pelo tempo necessário.

Em cada série de medidas executadas inicialmente media-se, para controle, a tensão superficial da água pura utilizada para o preparo das soluções e uma solução de água - cossolvente à fração molar correspondente. Para cada valor de tensão superficial registrado nas tabelas que se seguem foram executadas três medidas das quais se calculou a média que era, então, registrada como valor mais provável.

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

Através do ponto de inflexão de gráficos de tensão superficial versus a concentração do surfactante, foi possível determinar as CMC em água pura e em misturas água-cossolvente para as diversas frações molares às duas temperaturas dos experimentos.

A energia livre de micelização ΔG_{mic}^0 para vários sistemas ternários foi calculada dos dados experimentais utilizando-se a equação (II).

$$\Delta G_{mic}^0 = RT \ln CMC \quad (II)$$

A entalpia de micelização ΔH_{mic}^0 , foi obtida a partir dos valores de CMC determinados a 25° e 40°C segundo a equação (III).

$$\Delta H_{mic}^0 = RT^2 \frac{d}{dt} \ln CMC \quad (III)$$

A entropia de micelização, ΔS_{mic}^0 , foi determinada usando a relação de Gibbs-Helmholtz, equação (IV).

$$\Delta S_{mic}^0 = \frac{\Delta H_{mic}^0 - \Delta G_{mic}^0}{T} \quad (IV)$$

Os valores experimentais de CMC contêm um erro médio de $\pm 1,0 \times 10^{-4}$ M e os valores de ΔG_{mic}^0 contêm um erro de aproximadamente $\pm 0,10$ kcal/mol. Conseqüentemente o erro nos valores experimentais de ΔS_{mic}^0 de aproximadamente $\pm 0,30$ u.e. Es-

tes erros devem ser considerados na análise dos resultados apresentados.

C A P Í T U L O I V
=====

RESULTADOS E DISCUSSÃO

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

Dados experimentais de medidas de tensão superficial obtidos para diversas soluções aquosas de dimetilsulfóxido, dimetilformamida e dimetilacetamida, a temperatura de 25°C, compõem as Tabelas I, II e III, respectivamente, e foram utilizados para a confecção do gráfico de tensão superficial contra a fração molar do cossolvente representado na Figura 6.

Como se verifica pela análise dos gráficos, as curvas não se adaptam à representação de uma mistura ideal que geraria uma reta em que em qualquer ponto seria dado pela equação (I), mas uma curva que segundo Prigogine e Defay corresponderia à equação

$$\gamma_{12} = \gamma_1 N_1 + \gamma_2 N_2 - \beta N_1 N_2$$

onde γ é a tensão superficial da solução; γ_1 é a tensão superficial da água pura e γ_2 a tensão superficial do cossolvente e β uma constante semi-empírica.

A equação de Prigogine e Defay ⁽¹⁷⁾, no entanto é aplicável a sistemas em que as interações entre os componentes na mistura não sejam muito importantes, o que não parece ser o caso das três soluções utilizadas aqui. A interação entre os

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

Percentagem de DMSO (% vol)	Fração Molar de DMSO	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	0,000	72,5
10,0	0,027	67,5
20,0	0,059	67,1
30,0	0,098	65,0
40,0	0,145	63,0
50,0	0,203	61,0
60,0	0,276	58,5
70,0	0,373	55,9
80,0	0,505	52,7
90,0	0,696	49,6
100,0	1,000	46,8

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

Percentagem de DMF (% vol)	Fração Molar de DMF	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	0,000	72,5
10,0	0,025	63,3
20,0	0,055	61,2
30,0	0,092	58,6
40,0	0,112	56,5
50,0	0,189	53,3
60,0	0,260	52,5
70,0	0,353	50,0
80,0	0,483	46,2
90,0	0,677	44,5
100,0	1,000	41,7

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

Percentagem de DMA (% vol)	Fração Molar de DMA	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	0,000	72,5
10,0	0,022	60,8
20,0	0,046	57,5
30,0	0,077	55,2
40,0	0,115	52,5
50,0	0,162	51,0
60,0	0,218	48,5
70,0	0,309	47,0
80,0	0,418	43,1
90,0	0,636	40,3
100,0	1,000	37,0

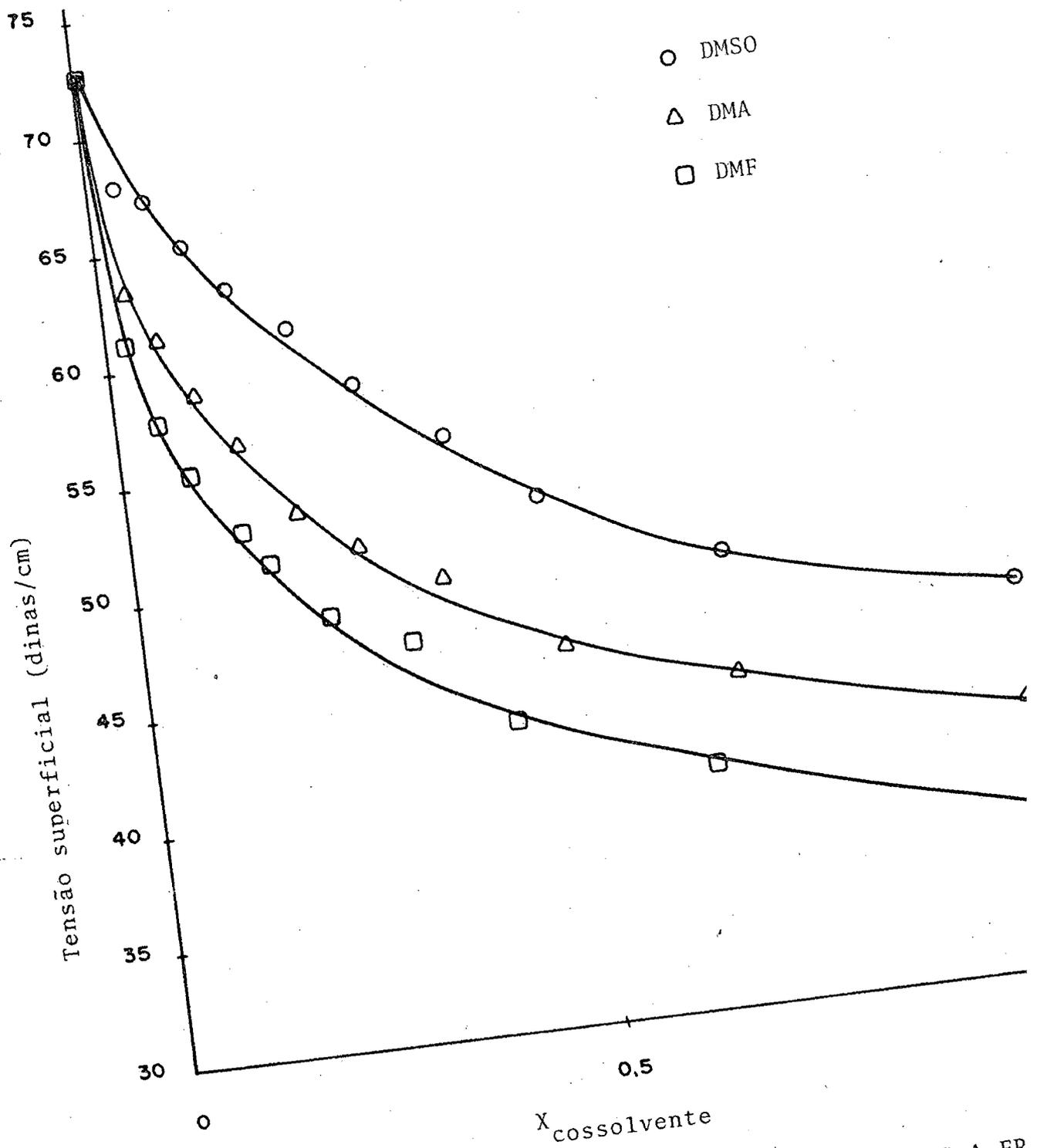


FIGURA 6 - GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS A FR
MOLAR DE COSSOLVENTE.

dois componentes, nestes casos, é tão importante que influencia rá diretamente no processo de micelização, ocasionando mesmo sua inibição total.

Para se ter uma idéia da grandeza desse efeito é conveniente utilizar-se do chamado "parâmetro termodinâmico de excesso". Utilizando-se os resultados experimentais de medidas de tensão superficial constantes das Tabelas I, II e III, calculam-se os valores de tensão superficial de excesso (γ^E) para as diversas frações molares. Estes valores estão apresentados em forma gráfica na Figura 7.

Verifica-se que a interação entre os três cosolventes e a água cresce com a fração molar de cada um deles, alcançando um máximo que é praticamente idêntico para os três, no momento em que suas frações molares atingem um valor de aproximadamente 0,33 caindo, depois, bruscamente. Tal comportamento tem, no entanto, diferenças significativas nas grandezas dos valores de γ^E para os três cosolventes e sua análise nos mostra que o maior efeito inicial sobre a tensão superficial é ocasionado pela dimetilacetamida, seguida da dimetilformamida e do dimetilsulfóxido.

Quando se consultou a literatura no que concerne ao tipo de interação entre a água e os três cosolventes utilizados, verificou-se que ocorria a formação de um hidrato (18-40). Para o dimetilsulfóxido e a dimetilformamida a estequiometria foi demonstrada claramente ser de 2:1, ou seja, $\text{DMSO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (18-40).

Para o caso da dimetilacetamida a estequiometria foi

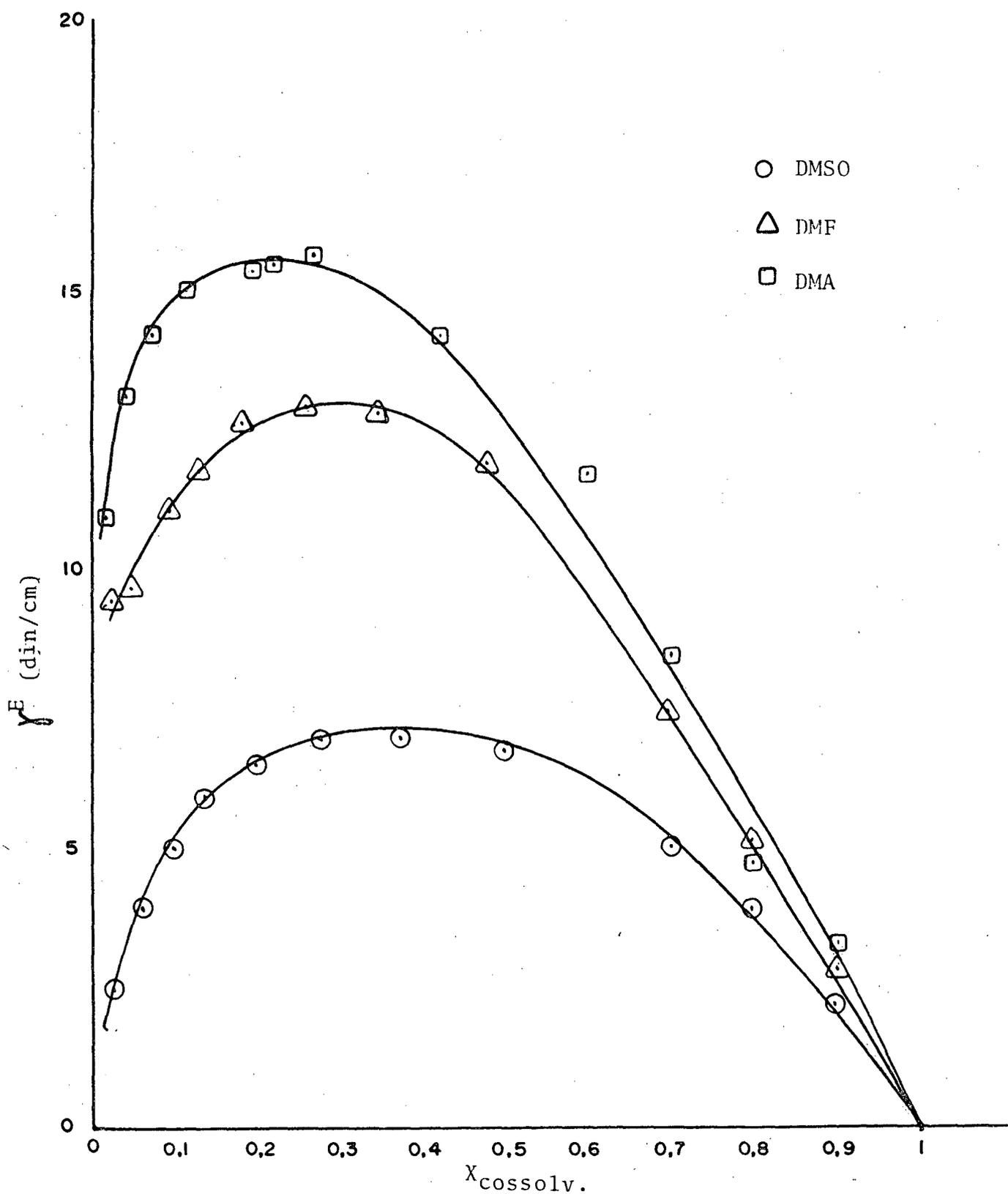


FIGURA 7 - GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL DE EXCESSO (γ^E) CONTRA A FRAÇÃO MOLAR DE COSSOLVENTE EM SOLUÇÕES DE H_2O - DMSO; H_2O - DMF E H_2O - DMA A 25°C .

somente sugerida mas nunca comprovada.

A análise dos dados apresentados na Figura 7 levou-nos a concluir que no caso da dimetilacetamida a estequiometria é a mesma, ou seja, $\text{DMA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

4.2 - Parâmetros Termodinâmicos Determinados para os Sistemas Ternários H_2O -CPCl-DMSO, H_2O -CPCl-DMF e H_2O -CPCl-DMA.

4.2.1 - Sistema H_2O -CPCl-DMSO

Os resultados experimentais de medidas de tensão superficial de soluções de cloreto de cetilpiridínio em água pura a 25° e 40°C estão registrados nas Tabelas IV e V.

Para o sistema ternário H_2O -CPCl-DMSO tais registros se iniciam na Tabela VI estendendo-se até a Tabela XXI, às quais foram utilizadas para a confecção dos gráficos componentes das Figuras 8 até 11. Através de seus pontos de inflexão foram determinados os valores de CMC(s).

Como pode ser observado nas Figuras 10 e 11, para $X_{\text{DMSO}} = 0,366$ os gráficos de tensão superficial versus concentração de CPCl apresentam uma linearidade. Esta linearidade foi tomada como indicação de ausência de formação de micelas.

Na Tabela XXII registram-se diversos valores de CMC encontrados para as temperaturas de 25° e 40°C . Os resultados da dependência da CMC com a fração molar estão ilustrados na Figura 12 e a dependência da CMC com a temperatura está repre-

TABELA IV - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE CLORETO DE CETILPIRIDINIO (CPCl) A 25°C.*

Concentração de CPCl (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CPCl (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,10	59,0	0,95	45,1
0,20	54,2	0,98	44,9
0,50	51,0	1,00	44,4
0,70	48,2	1,10	44,5
0,80	48,1	1,30	44,2
0,90	45,4	1,50	44,3
0,91	45,2	2,00	44,2
0,93	45,1		

* - Dados fornecidos por Paulo E. de B. Moreira

TABELA V - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE CLORETO DE CETILPIRIDINIO (CPCl) A 40°C.*

Concentração de CPCl (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CPCl (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,10	58,1	0,98	45,0
0,20	48,7	1,00	44,8
0,50	48,6	1,10	44,7
0,80	46,3	1,30	44,6
0,90	46,1	1,50	44,7
0,93	46,0	2,00	44,7
0,95	45,8		

* - Dados fornecidos por Maria José B. Miguez

TABELA VI - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE CLORETO DE CETILPIRIDINIO (CPCl) EM ÁGUA-DIMETILSULFÓXIDO (DMSO) A 25°C. - DMSO: % Vol. = 5% X = 0,0132

Concentração de CPCl (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CPCl (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	69,3	1,9	45,2
0,1	66,2	2,0	45,2
0,5	57,4	2,1	45,0
0,7	52,9	2,3	45,2
0,9	50,6	2,5	45,2
1,1	47,9	3,0	45,2
1,3	45,7	4,0	44,8
1,4	44,9	6,0	44,7
1,7	45,0	8,0	44,6

TABELA VII - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE CLORETO DE CETILPIRIDINIO (CPCl) EM ÁGUA-DIMETILSULFÓXIDO (DMSO) a 40°C. - DMSO: % Vol. = 5% X = 0,0132

Concentração de CPCl (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CPCl (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	66,2	1,9	42,8
0,1	58,0	2,0	42,8
0,5	55,0	2,1	42,7
0,7	51,0	2,3	42,0
0,9	50,3	2,5	42,8
1,1	46,3	3,0	42,8
1,3	45,7	4,0	40,6
1,5	43,0	6,0	42,6
1,6	42,8	8,0	42,6

TABELA VIII - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE CLORETO DE CE
TILPIRIDINIO (CPCl) EM ÁGUA-DIMETILSULFÓXIDO (DMSO)
A 25°C. - DMSO: % Vol. = 10% X = 0,0276

Concentração de CPCl (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CPCl (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	63,4	2,4	45,2
0,1	60,0	2,6	45,2
0,5	56,0	2,8	45,2
1,0	51,9	3,0	45,2
1,5	47,8	3,2	45,2
1,7	44,5	4,0	45,2
1,8	45,3	6,0	45,2
2,0	45,2	8,0	45,2
2,2	45,2		

TABELA IX - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE CLORETO DE CE
TILPIRIDINIO (CPCl) EM ÁGUA-DIMETILSULFÓXIDO (DMSO)
A 40°C. - DMSO: % Vol. = 10% X = 0,0276

Concentração de CPCl (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CPCl (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	58,2	2,4	43,0
0,1	56,0	2,6	43,0
0,5	50,5	2,8	43,0
1,0	49,6	3,0	43,0
1,5	47,0	3,2	43,0
1,8	44,3	4,0	43,2
2,0	42,3	6,0	43,2
2,2	42,5	8,0	42,8

TABELA X - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE CLORETO DE CETILPIRIDINIO (CPCl) EM ÁGUA-DIMETILSULFÓXIDO (DMSO) A 25°C. - DMSO: % Vol. = 20% X = 0,0600

Concentração de CPCl (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CPCl (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	58,5	2,8	44,2
0,1	60,0	3,0	44,2
0,5	57,5	3,2	44,2
1,0	54,6	3,4	44,2
1,5	50,5	3,6	44,2
2,0	47,7	4,0	44,2
2,2	45,6	6,0	44,2
2,4	44,5	8,0	44,2
2,6	44,2		

TABELA XI - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE CLORETO DE CETILPIRIDINIO (CPCl) EM ÁGUA-DIMETILSULFÓXIDO (DMSO) a 40°C. - DMSO: % Vol. = 20% X = 0,0600

Concentração de CPCl (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CPCl (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	55,5	2,8	42,5
0,1	56,0	2,9	42,2
0,5	52,1	3,2	42,5
1,0	51,0	3,4	42,5
1,5	49,7	3,6	42,5
2,0	47,0	4,0	42,5
2,2	45,0	6,0	42,5
2,4	43,9	8,0	42,5
2,6	43,5		

TABELA XII - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE CLORETO DE CE
TILPIRIDINIO (CPCl) EM ÁGUA-DIMETILSULFÓXIDO (DMSO)
A 25°C. - DMSO: % Vol. = 30% X = 0,0985

Concentração de CPCl (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CPCl (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	60,3	3,0	45,2
0,1	61,0	3,2	44,5
0,5	57,2	3,4	43,9
1,0	54,4	3,6	43,8
1,5	52,7	3,8	43,8
2,0	51,1	4,0	43,8
2,5	48,4	6,0	43,8
2,8	46,0	8,0	43,8

TABELA XIII - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE CLORETO DE CE
TILPIRIDINIO (CPCl) EM ÁGUA-DIMETILSULFÓXIDO (DMSO)
A 40°C. - DMSO: % Vol. = 30% X = 0,0985

Concentração de CPCl (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CPCl (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	55,6	3,0	46,8
0,1	56,0	3,2	45,5
0,5	54,9	3,4	44,4
1,0	47,7	3,6	44,5
1,5	52,0	4,0	42,6
2,0	51,2	4,5	42,7
2,5	48,0	6,0	43,5
2,8	47,2	8,0	43,0

TABELA XIV - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE CLORETO DE CE
TILPIRIDINIO (CPCl) EM ÁGUA-DIMETILSULFÓXIDO (DMSO)
A 25°C. - DMSO: % Vol. = 40% X = 0,145

Concentração de CPCl (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CPCl (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	61,0	4,6	44,3
0,1	60,5	4,8	44,4
1,0	59,4	5,0	44,4
1,5	47,3	5,2	44,4
2,0	53,3	5,4	44,4
2,5	51,0	5,6	44,4
3,0	49,6	6,0	44,4
3,5	47,7	8,0	44,4
4,0	46,7	10,0	44,4
4,5	46,4		

TABELA XV - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE CLORETO DE CE
TILPIRIDINIO (CPCl) EM ÁGUA-DIMETILSULFÓXIDO (DMSO)
a 40°C. - DMSO: % Vol. = 40% X = 0,145

Concentração de CPCl (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CPCl (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	55,5	4,6	46,0
0,1	55,4	4,8	45,4
1,0	54,0	5,0	44,6
1,5	46,4	5,2	45,0
2,0	50,5	5,4	45,0
2,5	50,3	5,6	44,4
3,0	47,3	6,0	43,7
3,5	47,0	8,0	43,3
4,0	46,5	10,0	41,6
4,5	46,0		

TABELA XVI - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE CLORETO DE CETILPIRIDINIO (CPCl) EM ÁGUA-DIMETILSULFÓXIDO (DMSO) A 25°C. - DMSO: % Vol. = 50% X = 0,203

Concentração de CPCl (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CPCl (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	58,2	6,6	45,2
1,0	53,5	7,0	44,1
2,0	51,6	8,0	43,5
3,0	49,6	9,0	42,7
3,5	50,0	10,0	43,6
4,0	49,6	12,0	43,2
4,5	48,8	14,0	42,8
5,0	48,2	16,0	43,4
5,2	48,0	18,0	43,6
5,4	48,0	20,0	43,5
5,6	47,4	25,0	43,3
5,8	47,2	30,0	42,8
6,0	46,4	35,0	42,8
6,2	46,0	40,0	42,2

TABELA XVII - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE CLORETO DE CE
TILPIRIDINIO (CPCl) EM ÁGUA-DIMETILSULFÓXIDO (DMSO)

A 40°C. - DMSO: % Vol. = 50% X = 0,203

Concentração de CPCl (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CPCl (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	55,5	6,6	46,0
1,0	52,5	7,0	45,2
2,0	50,5	8,0	44,5
3,0	45,3	9,0	42,8
3,5	50,0	10,0	42,3
4,0	49,3	11,0	41,0
4,5	48,3	12,0	41,5
5,0	48,3	14,0	42,2
5,2	47,8	18,0	42,3
5,4	47,8	20,0	42,3
5,6	47,4	25,0	42,3
5,8	47,1	30,0	42,3
6,0	47,0	35,0	42,2
6,2	46,6	40,0	42,2
6,4	46,4		

TABELA XVIII - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE CLORETO DE CE
TILPIRIDINIO (CPCI) EM ÁGUA-DIMETILSULFÓXIDO (DMSO)
A 25°C. - DMSO: % Vol. = 60%. X = 0,277.

Concentração de CPCI (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CPCI (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	58,3	12,0	45,0
1,0	56,8	13,0	43,8
3,0	53,2	14,0	43,7
5,0	50,5	16,0	43,8
8,0	48,4	18,0	43,5
9,0	47,9	20,0	43,5
10,0	46,8	25,0	43,5
11,0	46,0	30,0	43,5

TABELA XIX - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE CLORETO DE CE
TILPIRIDINIO (CPCI) EM ÁGUA-DIMETILSULFÓXIDO (DMSO)
A 40°C. - DMSO: % Vol. = 60% X = 0,277

Concentração de CPCI (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CPCI (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	55,5	15,0	43,6
1,0	52,2	16,0	42,8
3,0	51,2	17,0	42,6
5,0	49,5	18,0	42,6
8,0	47,5	20,0	42,0
10,0	46,4	25,0	41,8
12,0	45,0	30,0	41,7
14,0	44,0		

TABELA XX - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE CLORETO DE CE
TILPIRIDINIO (CPCl) EM ÁGUA-DIMETILSULFÓXIDO (DMSO)
A 25°C. - DMSO: % Vol. = 70% X = 0,373

Concentração de CPCl (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CPCl (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	55,2	17,0	45,0 *
1,0	53,8	18,0	
3,0	53,2	19,0	
5,0	51,0	20,0	
8,0	50,7	22,0	
10,0	48,5	25,0	
12,0	46,0	27,0	
14,0	45,5	29,0	
16,0	44,0	30,0	

* - Acima desta concentração o CPCl precipita.

TABELA XXI - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE CLORETO DE CE
TILPIRIDINIO (CPCl) EM ÁGUA-DIMETILSULFÓXIDO (DMSO)
A 40°C. - DMSO: % Vol.=70% X = 0,373

Concentração de CPCl (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CPCl (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	54,3	17,0	46,2
1,0	53,5	18,0	45,2
3,0	52,0	19,0	44,6
5,0	51,2	20,0	44,0
8,0	50,4	22,0	45,1
10,0	50,0	25,0	45,0
12,0	49,0	27,0	43,2
14,0	48,4	29,0	41,4
16,0	47,3	30,0	41,2

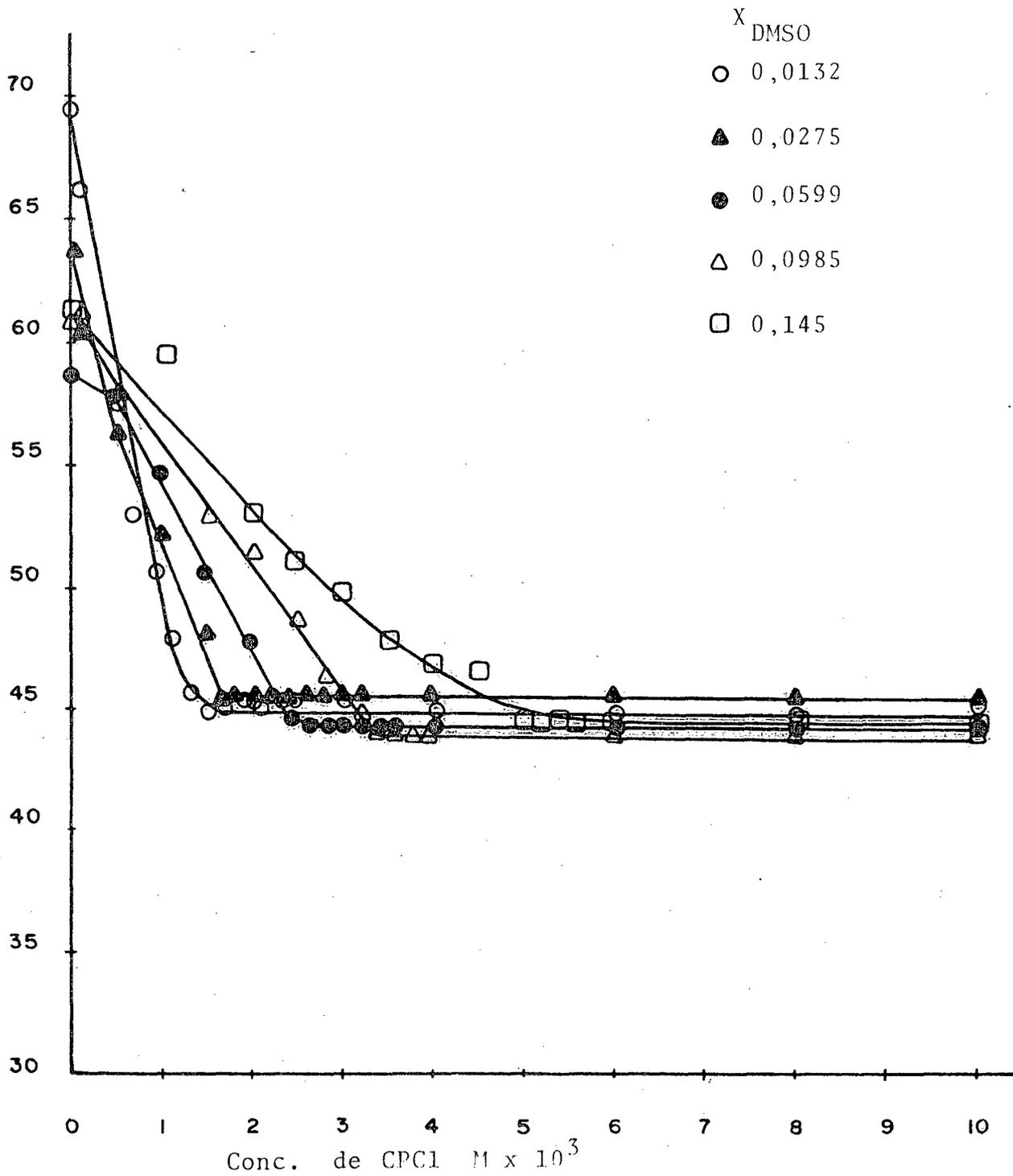


FIGURA 8 - GRÁFICO DE TENÇÃO SUPERFICIAL VERSUS A CONCENTRAÇÃO DE CLORETO DE CETILPIRIDÍNIO (CPC1) EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE DIMETILSULFÓXIDO (DMSO) A 25°C.

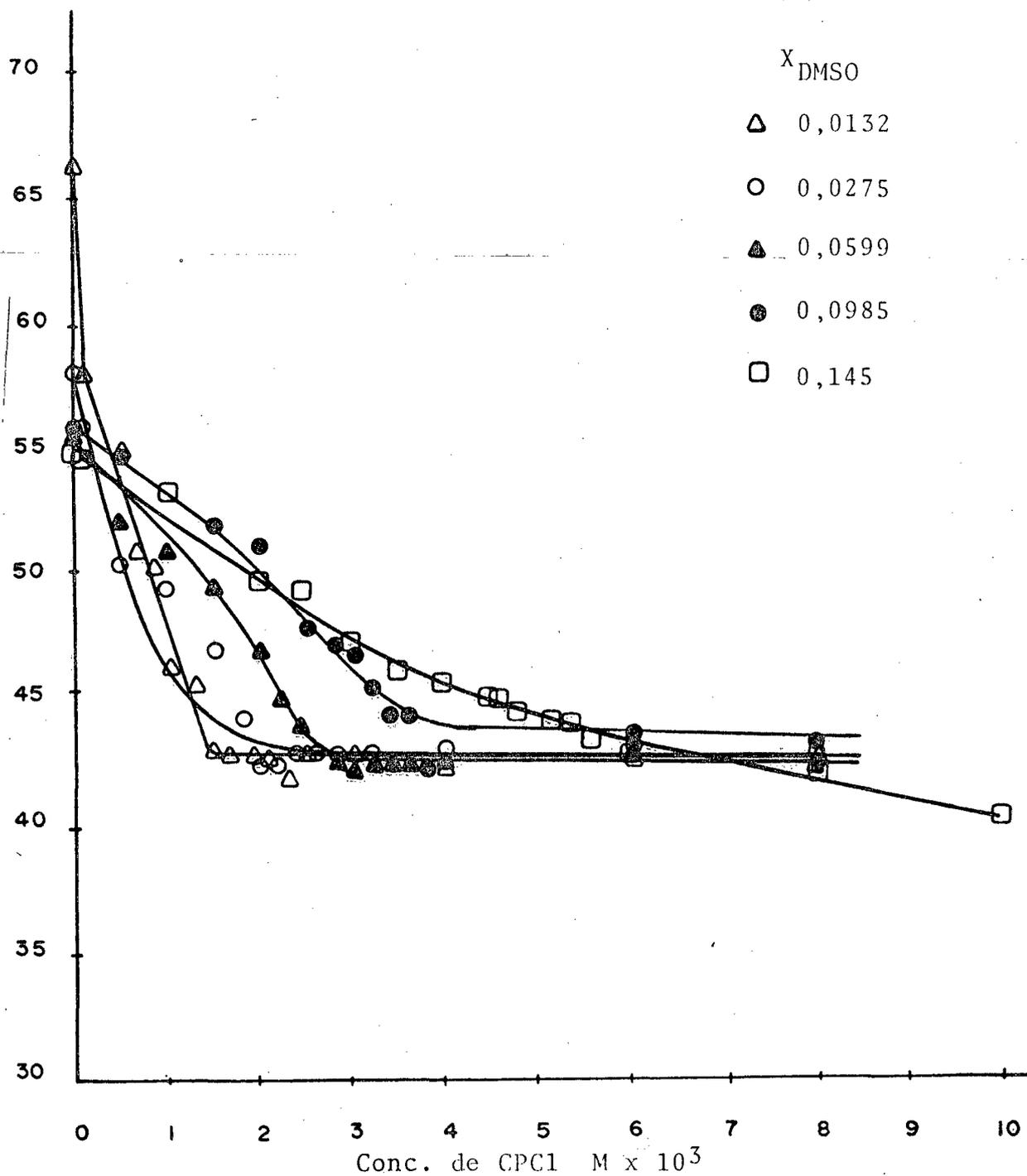


FIGURA 9 - GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS A CONCENTRAÇÃO DE CLORETO DE CETILPIRIDÍNIO (CPC1) EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE DIMETILSULFÓXIDO (DMSO) A 40°C.

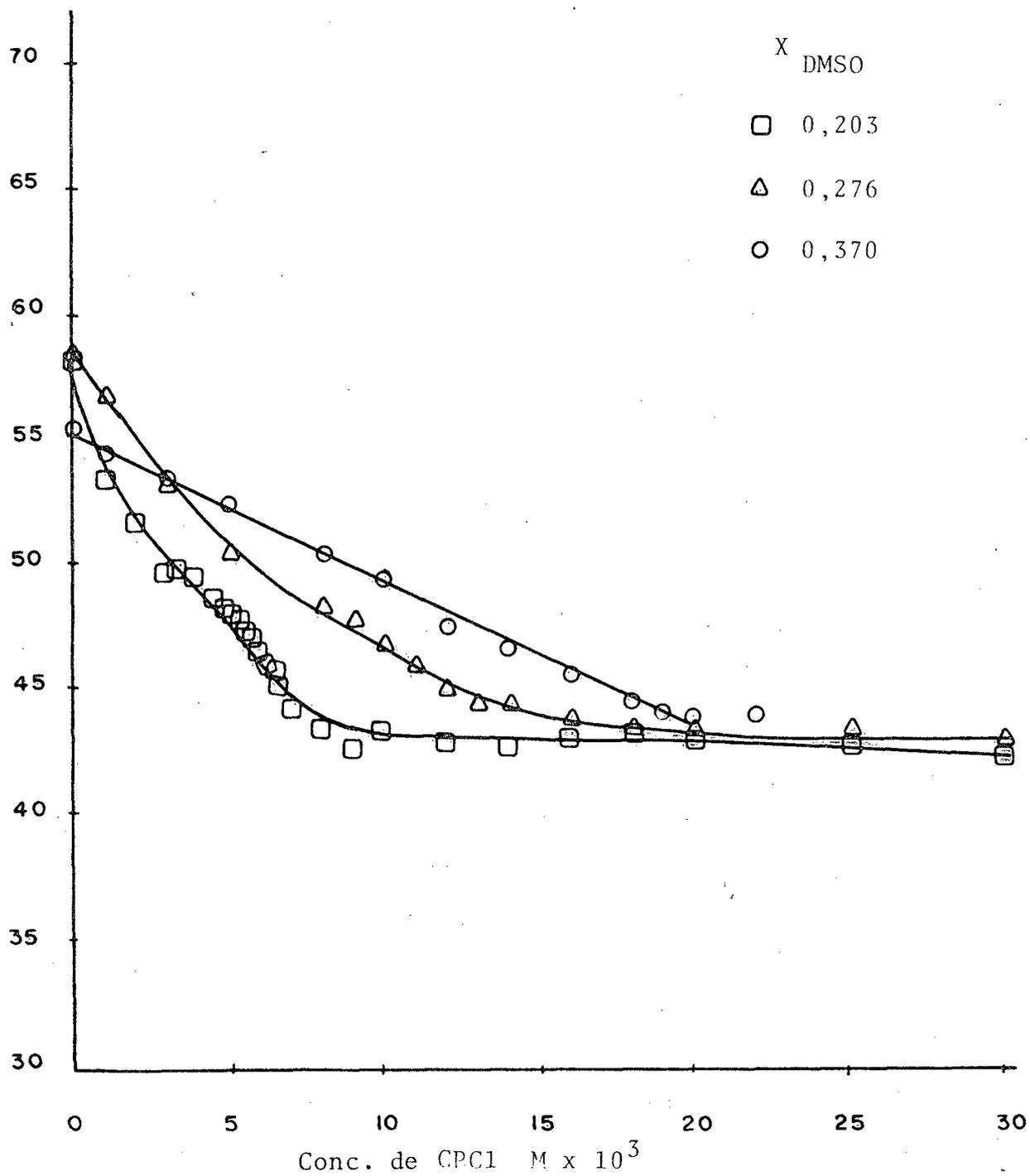


FIGURA 10 - GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS A CONCENTRAÇÃO DE CLORETO DE CETILPIRIDÍNIO (CPC1) EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE DIMETILSULFÓXIDO (DMSO) A 25°C.

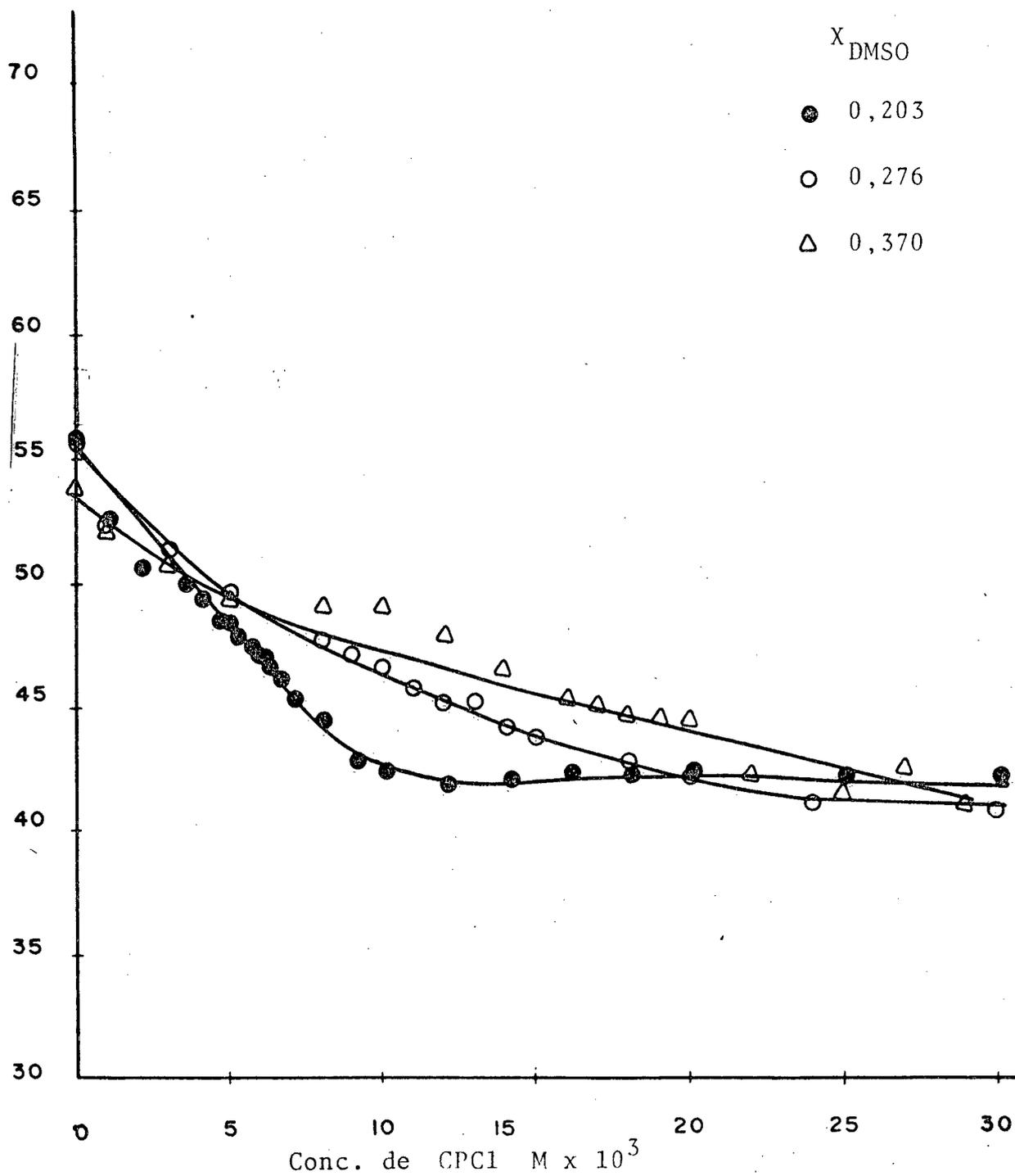


FIGURA 11 - GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS CONCENTRAÇÃO DE CLORETO DE CETILPIRIDÍNIO (CPCl) EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE DIMETILSULFÓXIDO (DMSO) A 40°C.

TABELA XXII - CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA DE CLORETO DE CETIL
PIRIDINIO (CPC1) EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE ÁGUA-DI
METILSULFÓXIDO (DMSO).

%	Fração Molar ($X_{\text{DMSO}} \times 10^3$)	CMC 25°C ($M \times 10^3$)	CMC 40°C ($M \times 10^3$)
0,0	0,0	0,90	0,98
5,0	13,2	1,35	1,55
10,0	27,6	1,70	2,00
20,0	60,0	2,40	2,85
30,0	98,5	3,30	4,00
40,0	145,3	4,55	5,50
50,0	203,2	8,00	10,00
60,0	276,7	13,00	16,50
70,0	-	-	-

TABELA XXIII - ALGUMAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE MICELAS
DE CLORETO DE CETILPIRIDINIO (CPC1) EM SOLUÇÕES
DE ÁGUA-DIMETILSULFÓXIDO (DMSO) A 25°C.

Fração Molar ($X_{\text{DMSO}} \times 10^3$)	Energia livre de micelização $\Delta G_{\text{mic}}^{\circ}$ (kcal/mol)	Entalpia de micelização $\Delta H_{\text{mic}}^{\circ}$ (kcal/mol)	Entropia de micelização $\Delta S_{\text{mic}}^{\circ}$ u.e.
0,0	- 4,14	- 1,03	+10,62
13,2	- 3,91	- 1,32	+ 8,70
27,6	- 3,77	- 2,01	+ 5,90
60,0	- 3,57	- 2,12	+ 4,86
98,5	- 3,38	- 2,37	+ 3,38
145,3	- 3,19	- 2,34	+ 2,72
203,2	- 2,86	- 2,72	+ 0,47
276,7	- 2,57	- 2,97	- 1,34

TABELA XXIV - ALGUMAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE MICELAS DE CLORETO DE CETILPIRIDINIO (CPC1) EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-DIMETILSULFÓXIDO (DMSO) A 40°C.

Fração Molar ($X_{\text{DMSO}} \times 10^3$)	Energia livre de micelização $\Delta G_{\text{mic}}^{\circ}$ (kcal/mol)	Entalpia de micelização $\Delta H_{\text{mic}}^{\circ}$ (kcal/mol)	Entropia de micelização $\Delta S_{\text{mic}}^{\circ}$ u.e.
0,0	- 4,36	- 1,03	+10,63
13,2	- 4,03	- 1,32	+ 8,70
27,6	- 3,86	- 2,01	+ 5,91
60,0	- 3,64	- 2,12	+ 4,85
98,5	- 3,43	- 2,37	+ 3,40
145,3	- 3,23	- 2,34	+ 2,84
203,2	- 2,86	- 2,72	+ 0,44
276,7	- 2,55	- 2,97	- 1,34

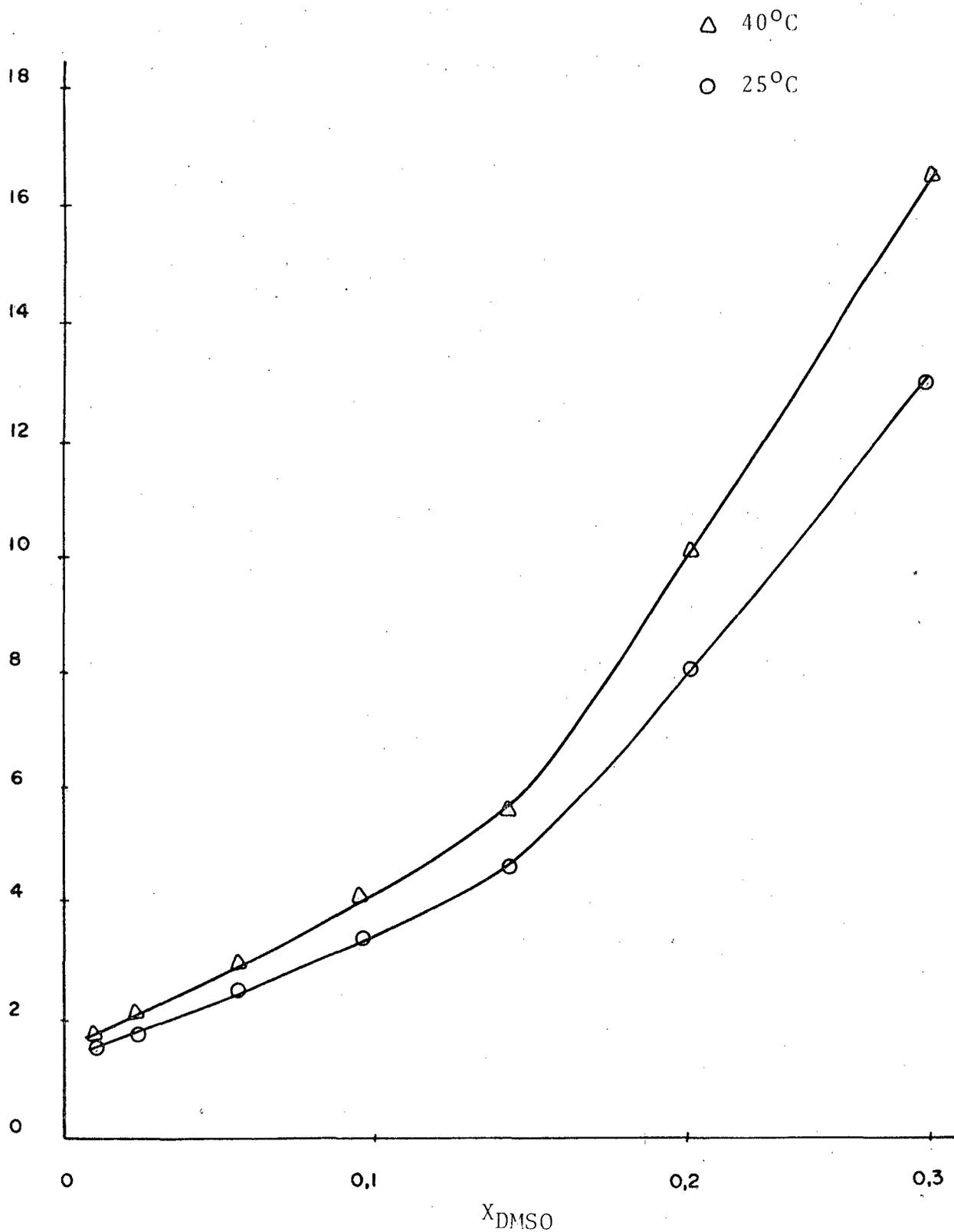


FIG. 12 - DEPENDÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA (CMC) DO CLORETO DE CETILPIRIDINIO (CPC1) EM SOLUÇÕES AQUOSAS COMO FUNÇÃO DA FRAÇÃO MOLAR DE DIMETILSULFÓXIDO (DMSO) A 25° E 40°C.

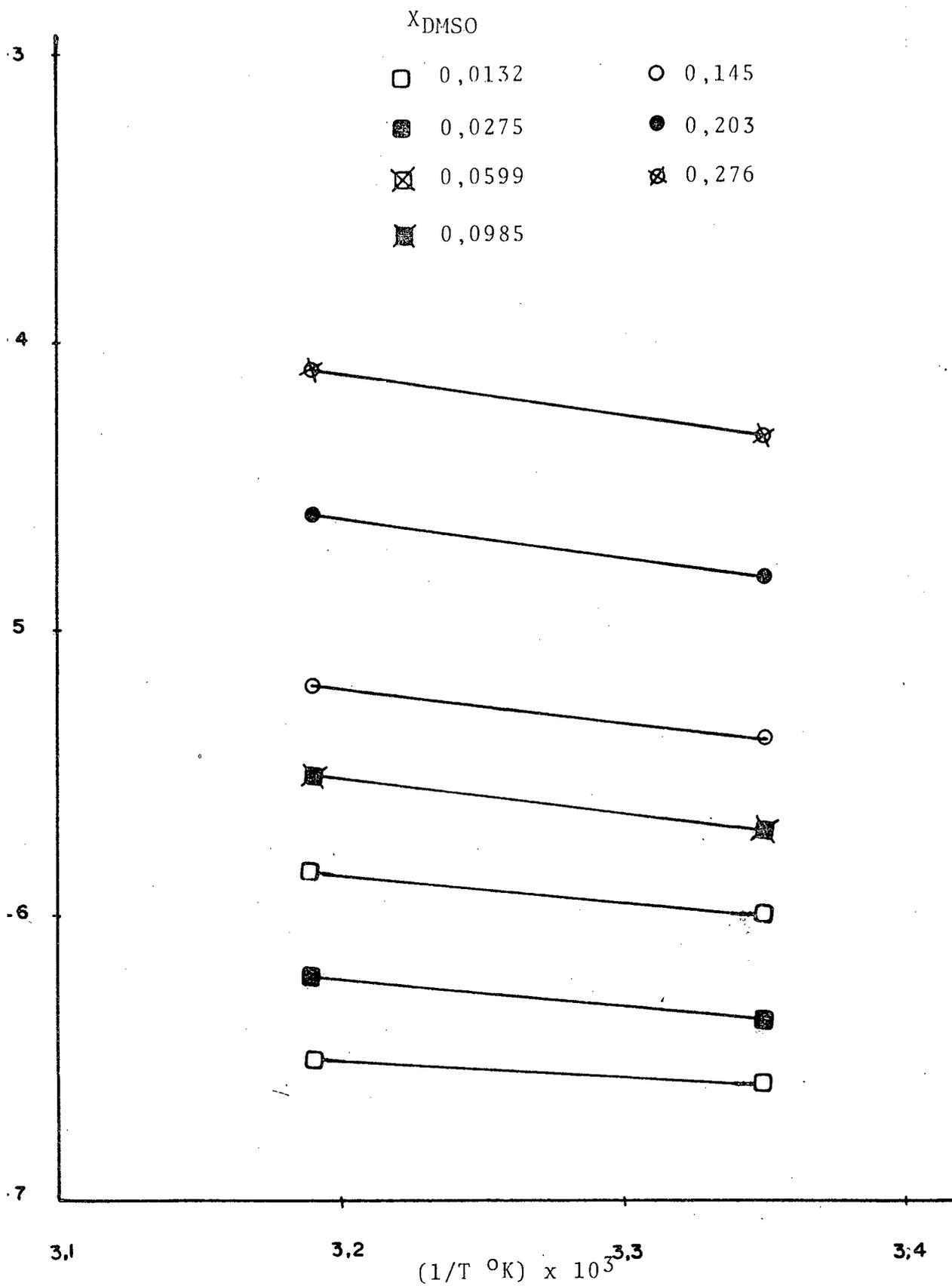


FIGURA 13 - DEPENDÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA (CMC) DE CLORETO DE CETILPIRIDÍNIO (CPC1) EM SOLUÇÃO AQUOSA DE DIMETILSULFÓXIDO (DMSO) COMO FUNÇÃO DA TEMPERATURA.

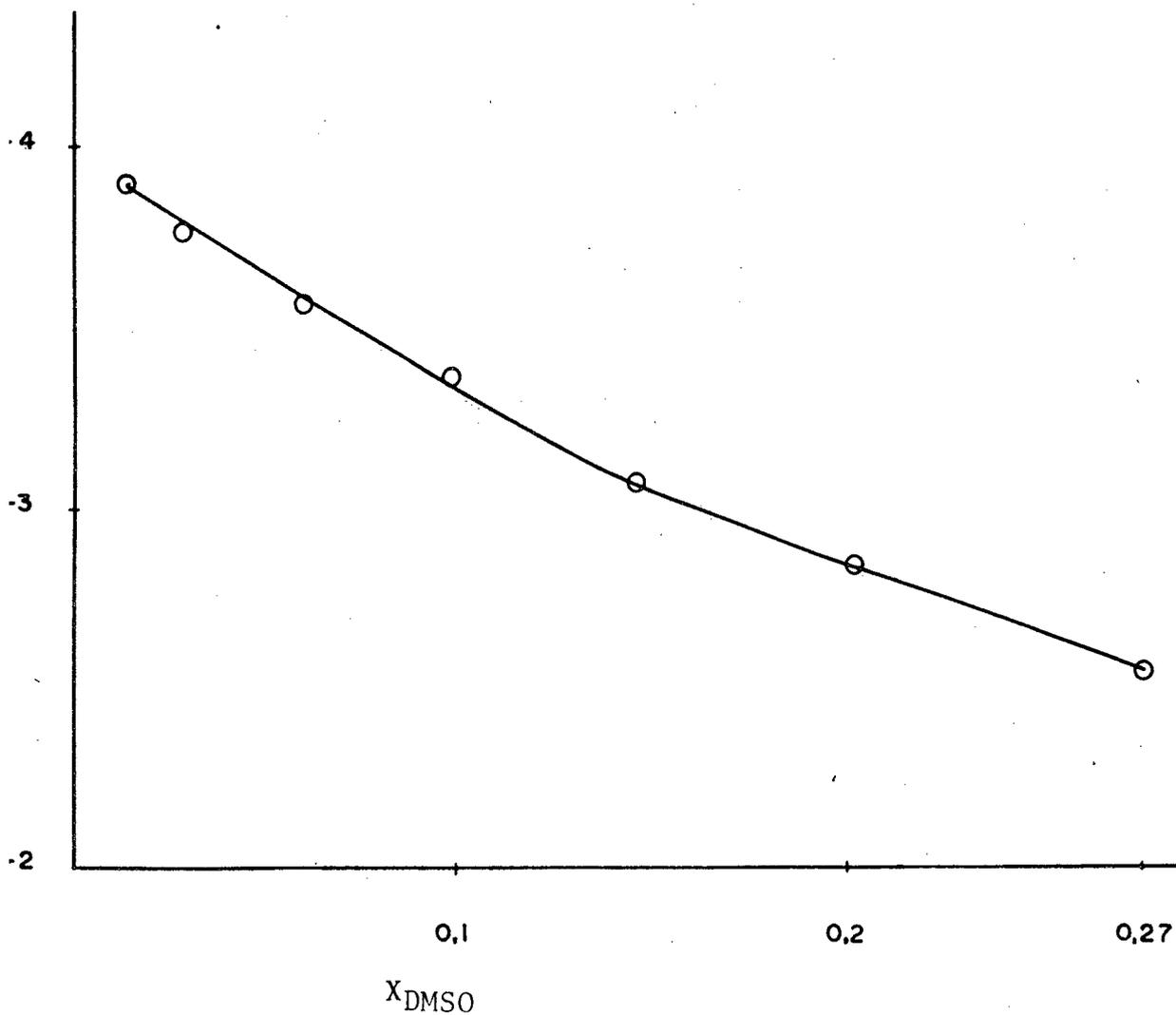


FIGURA 14 - GRÁFICO DE ENERGIA LIVRE DE MICELIZAÇÃO VERSUS A FRAÇÃO MOLAR DE DIMETILSULFÓXIDO (DMSO) A 25°C PARA SOLUÇÕES AQUOSAS DE CLORETO DE CETILPIRIDINIO (CPC1).

sentada na Figura 13.

Os valores de energia livre de micelização (ΔG_{mic}^0), para as diversas frações molares de DMSO constantes das Tabelas XXIII e XXIV, 25° e 40°C respectivamente, calculadas de acordo com a Equação (II), configuram o gráfico de variação de G^0 com a fração molar ilustrada na Figura 14.

Das Tabelas XXIII e XXIV constam também os valores de ΔH_{mic}^0 , calculados de acordo com a Equação (III), bem como os valores de entropia de micelização (ΔS_{mic}^0) calculada de acordo com a Equação (IV).

4.2.2 - Sistema H₂O-CPCl-DMF.

As sequências de registro para esse sistema é a mesma que para o anterior. Assim, as Tabelas de XXV a XL registram os valores de medidas de tensão superficial para as várias frações molares utilizadas e os respectivos gráficos utilizados para a determinação da CMC constam das Figuras 15 a 19.

Os valores de CMC a várias frações molares de DMF a 25° e 40°C encontram-se registrados na Tabela XLI. Os gráficos da dependência da CMC com a fração molar de DMF e com a temperatura compõem as Figuras 20 e 21, respectivamente.

Os valores de ΔG_{mic}^0 , ΔH_{mic}^0 e ΔS_{mic}^0 para as temperaturas de 25° e 40°C encontram-se registrados às Tabelas XLII e XLIII, respectivamente.

Um gráfico da variação da energia livre de miceliza

TABELA XXV - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE CLORETO DE CETILPIRIDINIO (CPCI) EM ÁGUA-DIMETILFORMAMIDA (DMF) A 25^oC. - DMF: % Vol. = 5% X = 0,0123

Concentração de CPCI (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CPCI (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	65,0	2,1	45,7
0,1	63,0	2,2	45,7
0,5	57,0	2,3	45,7
1,0	51,0	2,4	45,7
1,5	47,3	3,0	45,7
1,7	46,0	5,0	45,7
1,8	46,2	6,0	45,7
2,0	45,7	8,0	45,7

TABELA XXVI - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE CLORETO DE CETILPIRIDINIO (CPCI) EM ÁGUA-DIMETILFORMAMIDA (DMF) A 40^oC. - DMF: % Vol. = 5% X = 0,0123

Concentração de CPCI (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CPCI (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	64,5	2,1	43,3
0,1	59,4	2,2	42,2
0,5	54,0	2,3	43,2
1,0	48,6	2,4	43,0
1,5	45,5	3,0	43,0
1,8	43,4	5,0	43,0
1,9	43,4	6,0	43,0
2,0	43,2	8,0	43,0

TABELA XXVII - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE CLORETO DE CETILPIRIDINIO (CPC1) EM ÁGUA - DIMETILFORMAMIDA (DMF) A 25°C. - DMF: % Vol. = 10% X = 0,0256

Concentração de CPC1 (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CPC1 (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	62,5	2,9	45,5
0,1	60,5	3,0	45,2
0,5	57,2	3,1	45,4
1,0	53,2	3,2	45,4
2,0	47,4	3,3	45,4
2,2	46,3	3,4	45,3
2,3	46,2	3,5	45,4
2,5	46,0	4,0	45,5
2,6	45,8	6,0	45,5
2,7	45,8	8,0	
2,8	45,8		

TABELA XXVIII - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE CLORETO DE CETILPIRIDINIO (CPC1) EM ÁGUA - DIMETILFORMAMIDA (DMF) A 40°C. - DMF: % Vol. = 10% X = 0,0256

Concentração de CPC1 (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CPC1 (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	60,2	2,9	44,7
0,1	57,7	3,0	44,3
0,5	55,2	3,1	44,3
1,0	52,0	3,2	44,2
2,0	47,2	3,3	44,5
2,3	46,0	3,4	44,0
2,4	45,7	3,5	44,0
2,5	45,2	4,0	43,8
2,6	45,3	6,0	43,8
2,7	45,5	8,0	43,8
2,8	44,7		

TABELA XXIX - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE CLORETO DE CE
TILPIRIDINIO (CPCl) EM ÁGUA-DIMETILFORMAMIDA (DMF)
A 25°C. - DMF: % Vol. = 15% X = 0,0401

Concentração de CPCl (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CPCl (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	60,3	2,8	46,9
0,1	58,7	2,9	46,9
0,5	57,3	3,0	46,7
1,0	54,5	3,1	46,0
2,0	49,5	3,2	45,5
2,5	47,5	4,0	45,2
2,6	47,3	6,0	44,8
2,7	46,8	8,0	44,0

TABELA XXX - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE CLORETO DE CE
TILPIRIDINIO (CPCl) EM ÁGUA-DIMETILFORMAMIDA (DMF)
A 40°C. - DMF: % Vol. = 15% X = 0,0401

Concentração de CPCl (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CPCl (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	58,6	2,8	47,0
0,1	56,2	2,9	46,6
0,5	54,4	3,0	46,8
1,0	53,0	3,1	46,0
2,0	50,0	3,4	46,0
2,5	48,0	4,0	44,7
2,6	47,8	6,0	44,5
2,7	47,1	8,0	44,0

TABELA XXXI - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE CLORETO DE CE
TILPIRIDINIO (CPCI) EM ÁGUA - DIMETILFORMAMIDA
(DMF) A 25°C. - DMF: % Vol. = 20% X = 0,0558

Concentração de CPCI (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CPCI (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	59,2	3,5	45,1
0,1	57,5	4,0	45,0
0,5	55,8	5,0	44,3
1,1	53,8	6,0	44,3
1,7	51,9	6,5	44,0
2,0	51,1	7,0	44,6
2,5	49,6	8,0	44,3
2,7	48,5	10,0	44,0
3,0	47,3	12,0	43,9
3,3	46,5	14,0	43,9

TABELA XXXII - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE CLORETO DE CE
TILPIRIDINIO (CPCI) EM ÁGUA - DIMETILFORMAMIDA
(DMF) A 40°C. - DMF: % Vol. = 20% X = 0,0558

Concentração de CPCI (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CPCI (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	55,0	4,5	43,9
0,1	53,2	5,0	43,8
0,5	51,8	5,5	43,7
0,9	50,0	6,0	43,5
1,5	49,0	6,5	43,4
2,0	47,4	7,0	42,8
2,5	46,3	8,0	42,7
3,0	45,7	10,0	43,2
3,5	45,5	14,0	43,0
4,0	45,0	16,0	43,0

TABELA XXXIII - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE CLORETO DE CETILPIRIDINIO (CPC1) EM ÁGUA - DIMETILFORMAMIDA (DMF) A 25°C. - DMF: % Vol. = 25% X = 0,0731

Concentração de CPC1 (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CPC1 (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	57,0	6,0	43,7
0,1	54,5	7,0	43,5
0,5	53,7	7,5	44,0
0,9	53,2	9,0	44,0
1,5	51,8	9,5	43,9
2,0	50,6	10,0	43,4
2,5	49,5	12,0	43,3
3,0	48,5	14,0	43,3
3,5	48,0	16,0	43,3
4,0	46,9	20,0	43,3
5,0	45,0		

TABELA XXXIV - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE CLORETO DE CETILPIRIDINIO (CPC1) EM ÁGUA - DIMETILFORMAMIDA (DMF) A 40°C. - DMF: % Vol. = 25% X = 0,0731

Concentração de CPC1 (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CPC1 (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0		5,0	43,1
0,1	52,0	6,0	42,5
0,5	51,5	7,0	41,5
0,9	50,5	8,0	40,4
1,5	50,0	10,0	40,0
2,0	49,3	12,0	39,7
2,5	47,6	14,0	40,4
3,0	47,0	16,0	40,4
3,5	46,1	20,0	40,0
4,0	43,2		

TABELA XXXV - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE CLORETO DE CETILPIRIDINIO (CPCl) EM ÁGUA-DIMETILFORMAMIDA (DMF) A 25°C. - DMF: % Vol. = 30% X = 0,0920

Concentração de CPCl (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CPCl (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	55,8	8,0	44,0
1,0	53,0	8,5	43,5
2,0	52,0	9,0	43,6
3,0	51,0	9,5	43,5
4,0	47,8	10,0	43,5
5,0	49,0	12,0	43,5
6,0	46,6	14,0	43,5
6,5	45,5	16,0	43,5
7,0	44,7	20,0	43,5
7,5	44,1		

TABELA XXXVI - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE CLORETO DE CETILPIRIDINIO (CPCl) EM ÁGUA-DIMETILFORMAMIDA (DMF) A 40°C. - DMF: % Vol. = 30% X = 0,0920

Concentração de CPCl (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CPCl (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	54,0	8,0	43,0
1,0	51,0	8,5	42,0
2,0	50,0	9,0	40,6
3,0	46,0	9,5	40,7
4,0	47,6	10,0	40,7
5,0	46,0	12,0	41,2
6,0	45,0	14,0	41,6
6,5	44,7	16,0	41,6
7,0	44,4	20,0	41,6
7,5	43,5		

TABELA XXXVII - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE CLORETO DE CETILPIRIDINIO (CPCI) EM ÁGUA-DIMETILFORMAMIDA (DMF) A 25°C - DMF: % Vol. = 40% X = 0,135

Concentração de CPCI (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CPCI (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	53,0	10,0	43,3
1,0	51,4	10,5	41,5
2,0	50,6	11,0	41,3
4,0	48,2	11,5	41,5
6,0	47,1	12,0	41,5
7,0	46,0	13,0	41,5
8,0	44,6	14,0	41,5
9,0	44,4	16,0	41,5
9,5	43,5	20,0	41,5

TABELA XXXVIII - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE CLORETO DE CETILPIRIDINIO (CPCI) EM ÁGUA-DIMETILFORMAMIDA (DMF) A 40°C. - DMF: % Vol. = 40% X = 0,135

Concentração de CPCI (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CPCI (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	51,4	10,5	42,0
1,0	49,2	11,0	41,7
2,0	48,2	11,5	41,5
4,0	44,1	12,0	41,1
6,0	45,5	13,0	40,8
7,0	44,7	13,5	40,4
8,0	43,3	14,0	40,3
9,0	44,0	16,0	40,3
9,5	42,6	20,0	40,3

TABELA XXXIX - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE CLORETO DE CETILPIRIDINIO (CPCI) EM ÁGUA-DIMETILFORMAMIDA (DMF) A 25°C. - DMF: % Vol. = 50% X = 0,1890

Concentração de CPCI (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CPCI (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	51,4	12,0	44,6
1,0	49,5	12,5	44,5
2,0	49,0	13,0	44,5
5,0	47,5	13,5	44,3
7,0	46,5	14,0	43,7
9,0	46,6	15,0	43,6
10,0	45,7	16,0	43,5
11,0	45,1	18,0	42,7
11,5	44,8	20,0	41,7

TABELA XL - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE CLORETO DE CETILPIRIDINIO (CPCI) EM ÁGUA-DIMETILFORMAMIDA (DMF) A 40°C. - DMF: % Vol. = 50% X = 0,1890

Concentração de CPCI (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CPCI (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	50,4	12,0	45,0
1,0	48,1	12,5	44,7
2,0	47,7	13,0	45,0
5,0	47,0	13,5	44,1
7,0	46,7	14,0	44,0
9,0	45,7	15,0	43,7
10,0	45,5	16,0	43,8
11,0	45,5	18,0	42,7
11,5	44,6	20,0	41,7

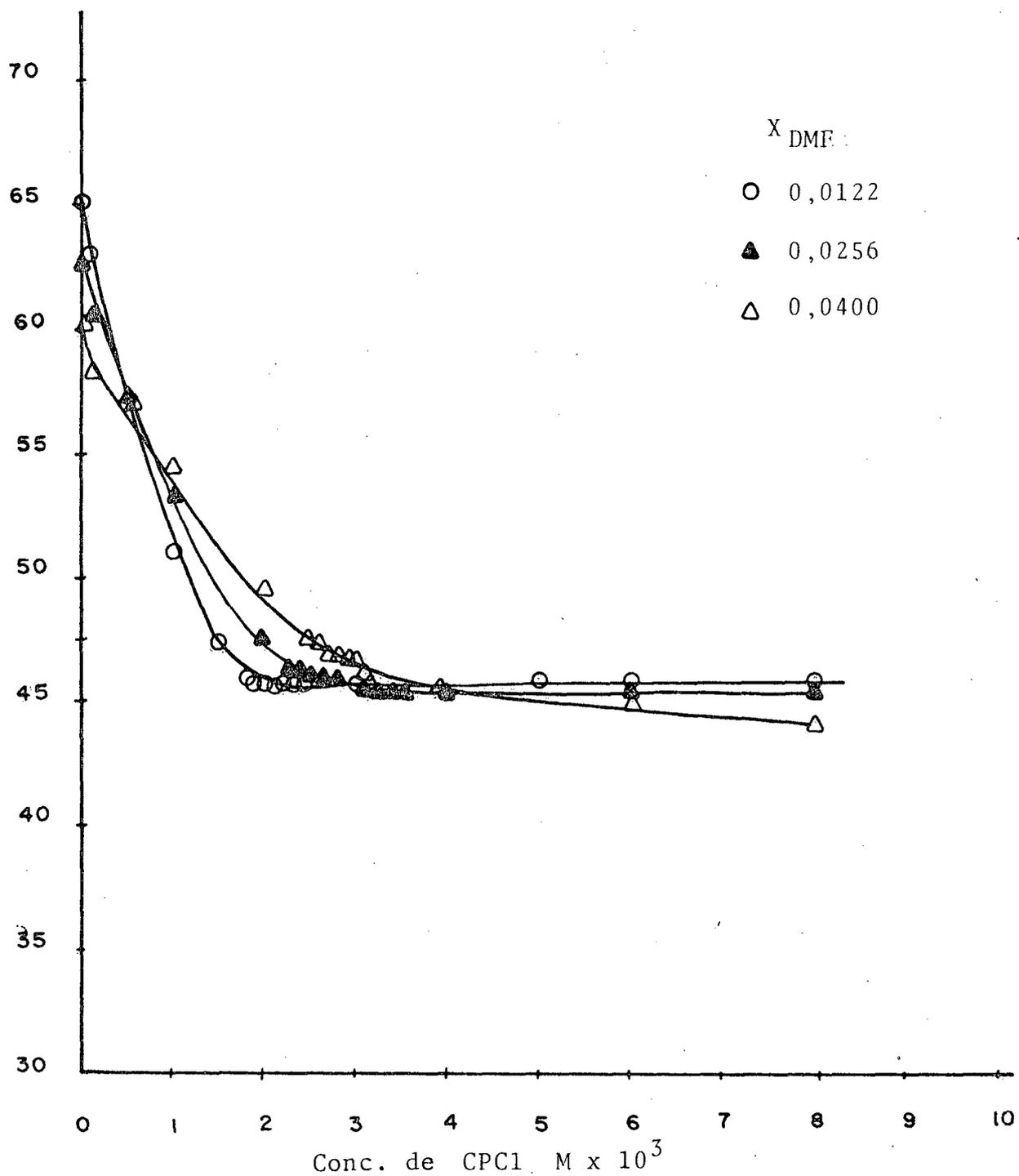


FIGURA 15 - GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS A CONCENTRAÇÃO DE CLORETO DE CETILPIRIDÍNIO (CPC1) EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE DIMETILFORMAMIDA (DMF) A 25°C.

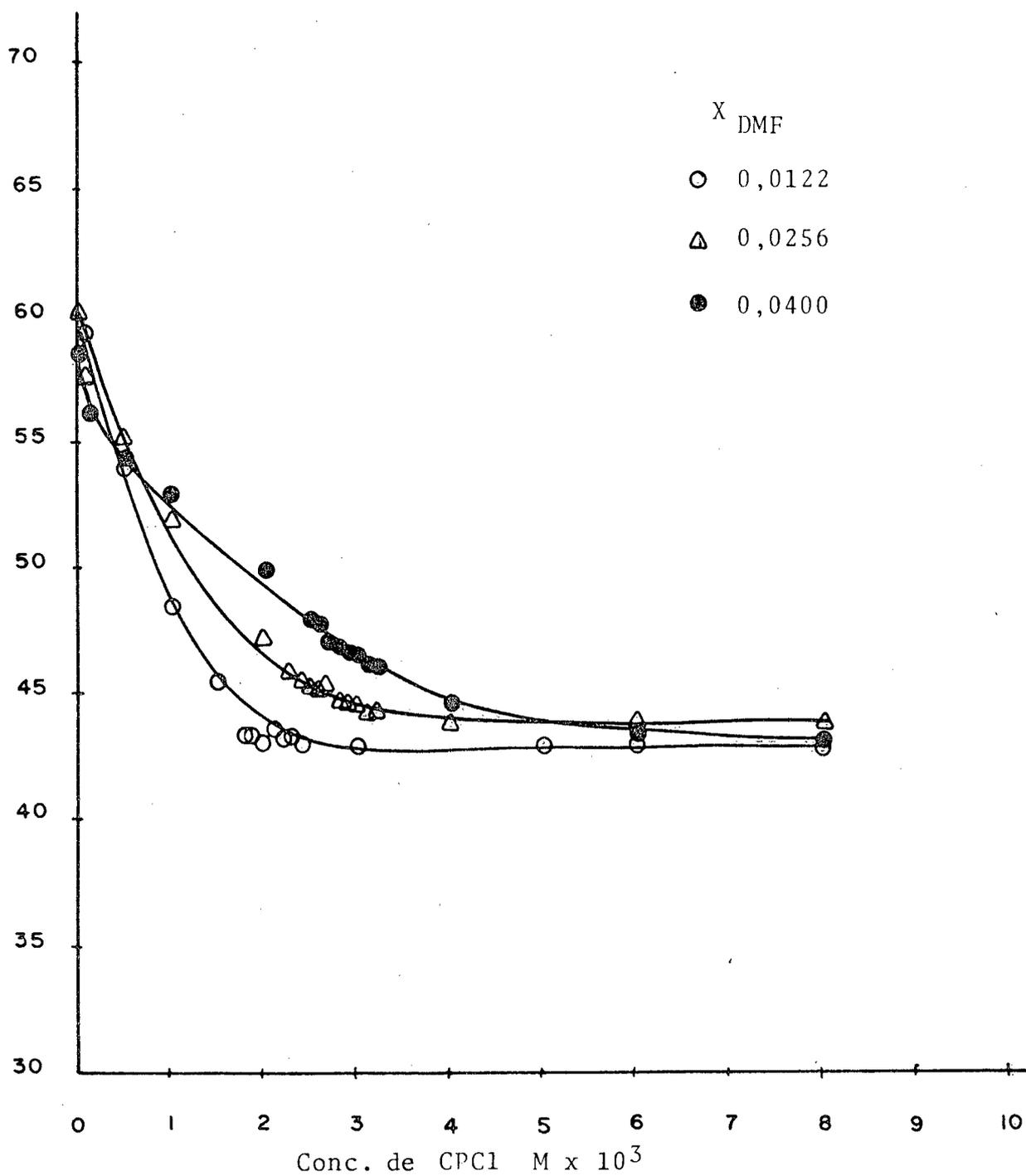


FIGURA 16 - GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS A CONCENTRAÇÃO DE CLORETO DE CETILPIRIDÍNIO (CPC1) EM SOLUÇÕES A QUOSAS DE DIMETILFORMAMIDA (DMF) A 40°C.

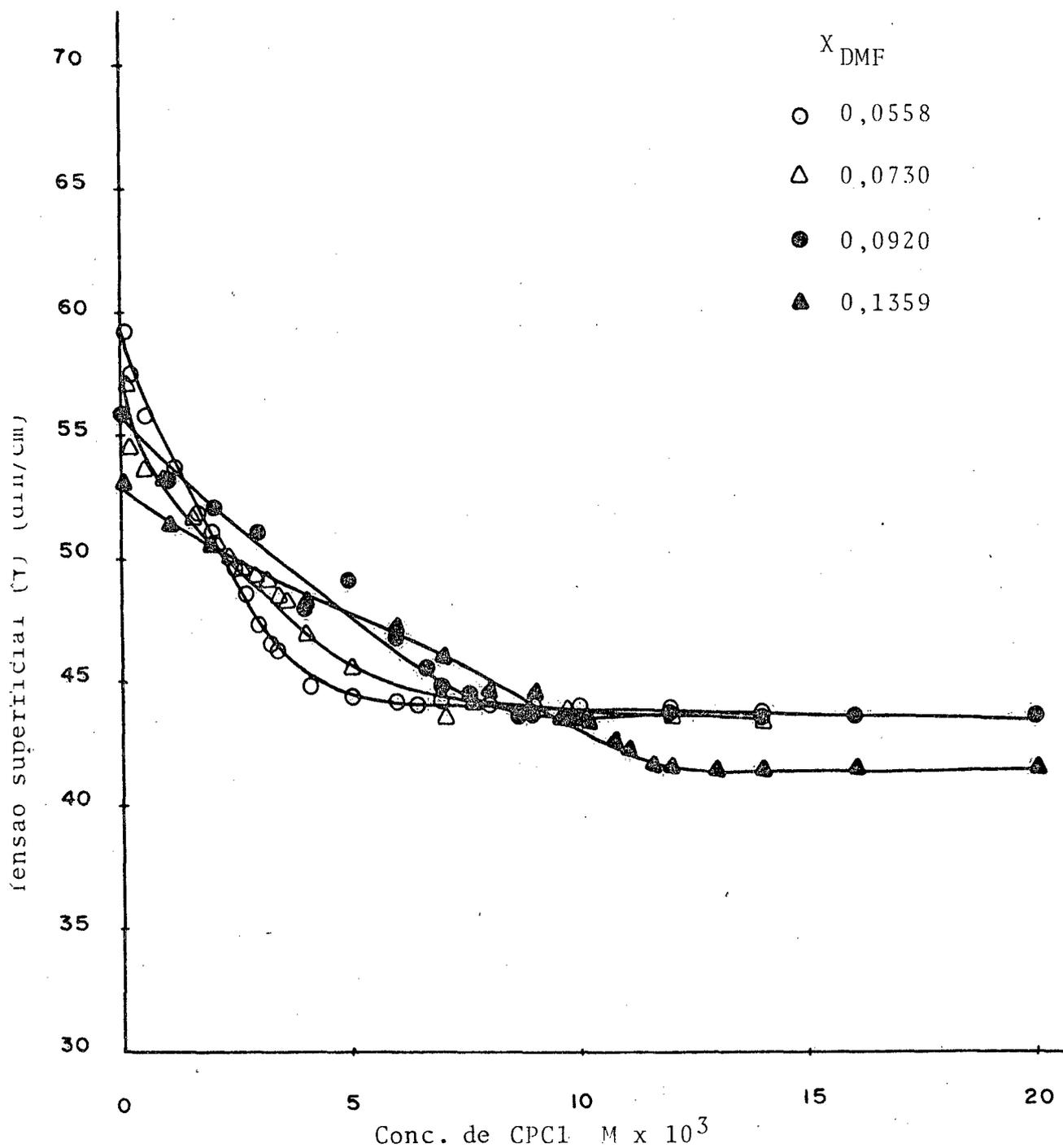


FIGURA 17 - GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS A CONCENTRAÇÃO DE CLORETO DE CETILPIRIDÍNIO (CPC1) EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE DIMETILFORMAMIDA (DMF) A 25°C.

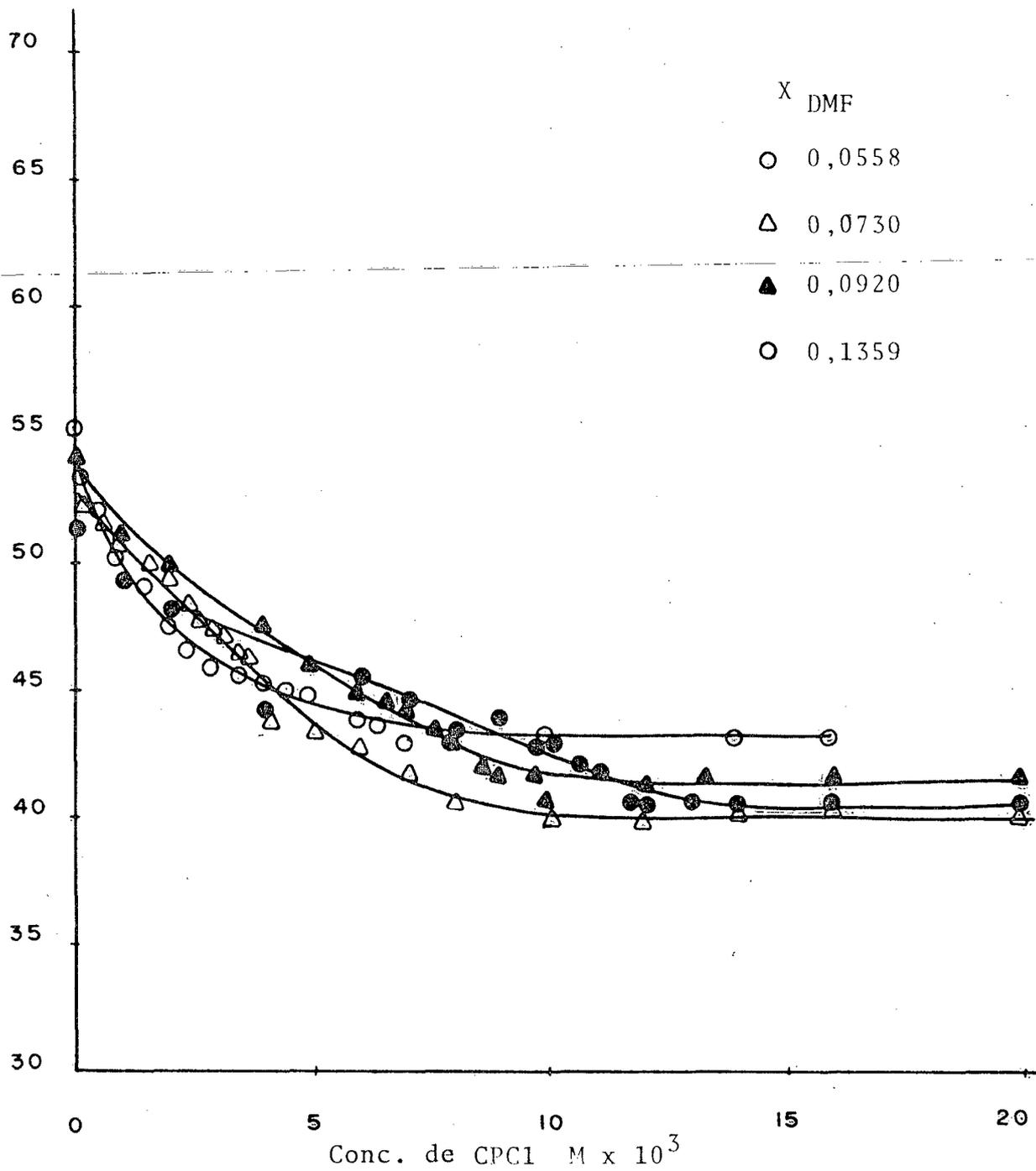


FIGURA 18 - GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS A CONCENTRAÇÃO DE CLORETO DE CETILPIRIDÍNIO (CPC1) EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE DIMETILFORMAMIDA (DMF) A 40°C.

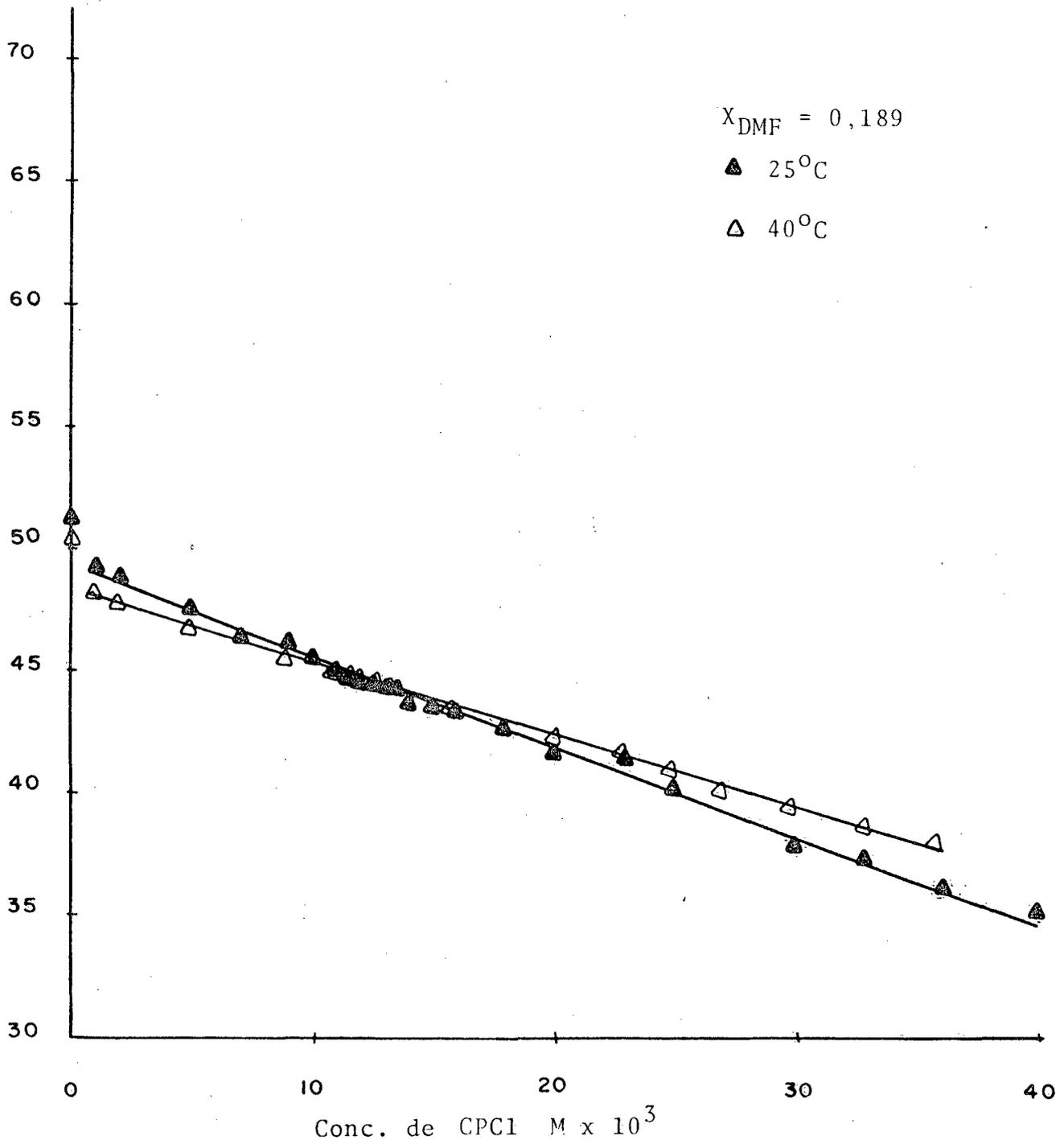


FIGURA 19 - GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS A CONCENTRAÇÃO DE CLORETO DE CETILPIRIDÍNIO (CPCl) EM SOLUÇÃO AQUOSA DE DIMETILFORMAMIDA (DMF).

TABELA XLI - CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA DE CLORETO DE CETILPIRIDINIO (CPC1) EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE ÁGUA-DIMETILFORMAMIDA (DMF).

%	Fração Molar ($X_{DMF} \times 10^3$)	CMC 25°C ($M \times 10^3$)	CMC 40°C ($M \times 10^3$)
0,0	0,0	0,90	0,98
5,0	12,3	1,75	2,00
10,0	25,6	2,25	2,65
15,0	40,0	2,70	3,20
20,0	55,8	3,85	4,50
25,0	73,1	5,50	6,50
30,0	92,0	7,50	9,00
40,0	135,0	10,50	13,30
50,0	-	-	-

TABELA XLII - ALGUMAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE MICELAS DE CLORETO DE CETILPIRIDINIO (CPC1) EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-DIMETILFORMAMIDA (DMF) A 25°C.

Fração Molar ($X_{DMF} \times 10^3$)	Energia livre de micelização ΔG_{mic}° (kcal/mol)	Entalpia de micelização ΔH_{mic}° (kcal/mol)	Entropia de micelização ΔS_{mic}° u.e.
0,0	- 4,14	- 1,03	+10,62
12,3	- 3,75	- 1,65	+ 7,05
25,6	- 3,61	- 2,02	+ 5,33
40,0	- 3,50	- 2,10	+ 4,70
55,8	- 3,34	- 2,19	+ 3,96
73,1	- 3,08	- 2,06	+ 3,42
92,0	- 2,89	- 2,22	+ 2,25
135,0	- 2,70	- 2,96	- 0,87

TABELA XLIII - ALGUMAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE MICELAS DE CLORETO DE CETILPIRIDINIO (CPC1) EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-DIMETILFORMAMIDA (DMF) A 40°C.

Fração Molar ($X_{DMF} \times 10^3$)	Energia livre de micelização ΔG_{mic}° (kcal/mol)	Entalpia de micelização ΔH_{mic}° (kcal/mol)	Entropia de micelização ΔS_{mic}° u.e.
0,0	- 4,36	- 1,03	+10,63
12,3	- 3,86	- 1,65	+ 7,06
25,6	- 3,69	- 2,02	+ 5,33
40,0	- 3,57	- 2,10	+ 4,70
55,8	- 3,43	- 2,19	+ 3,96
73,1	- 3,13	- 2,06	+ 3,41
92,0	- 2,93	- 2,22	+ 2,26
135,0	- 2,68	- 2,96	- 0,89

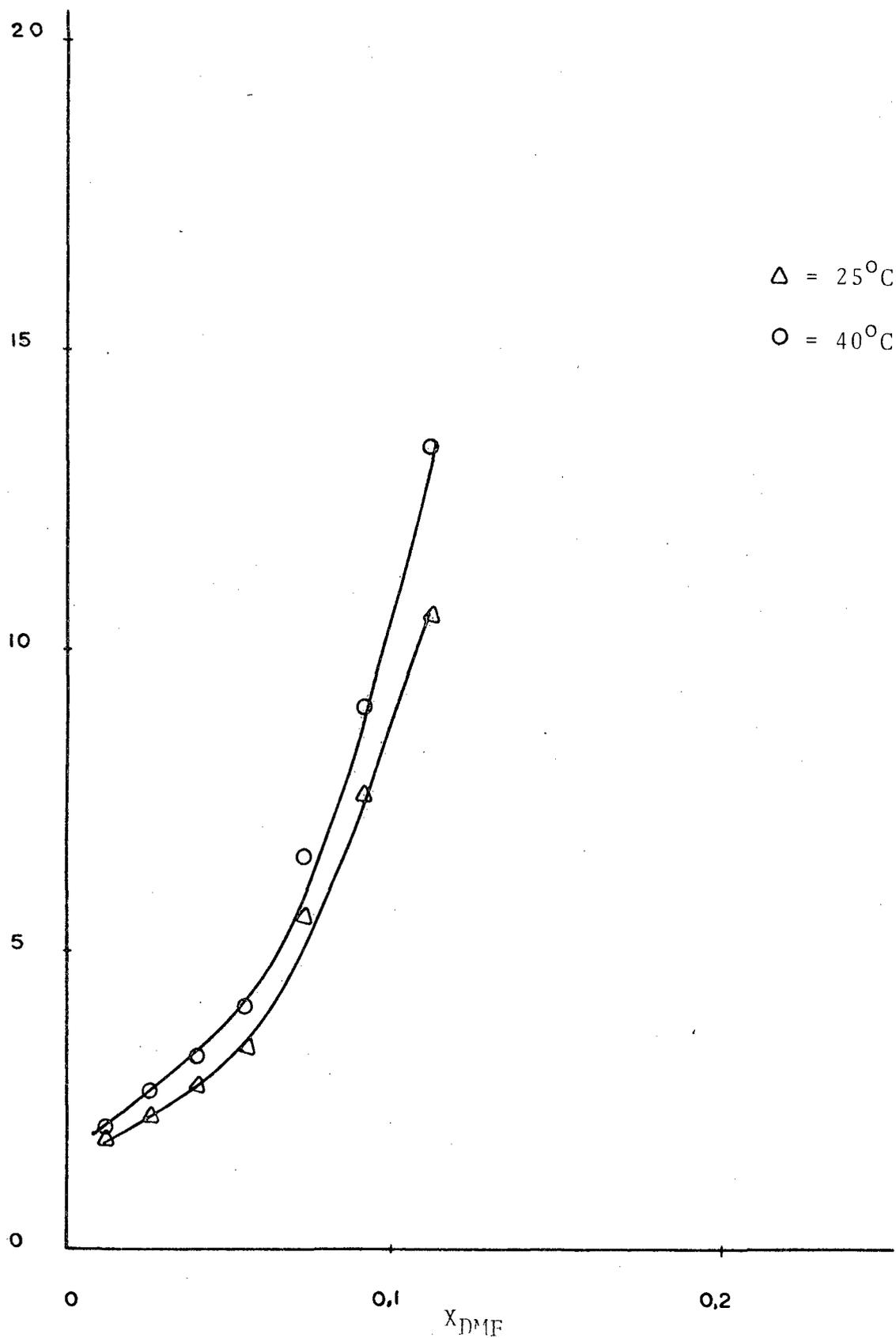


FIGURA 20 - DEPENDÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA (CMC) DO CLORETO DE CETILPIRIDINIO (CPC1) EM SOLUÇÃO AQUOSA COMO FUNÇÃO DA FRAÇÃO MOLAR DE DIMETILFORMA MIDA (DMF) A 25° E 40°C .

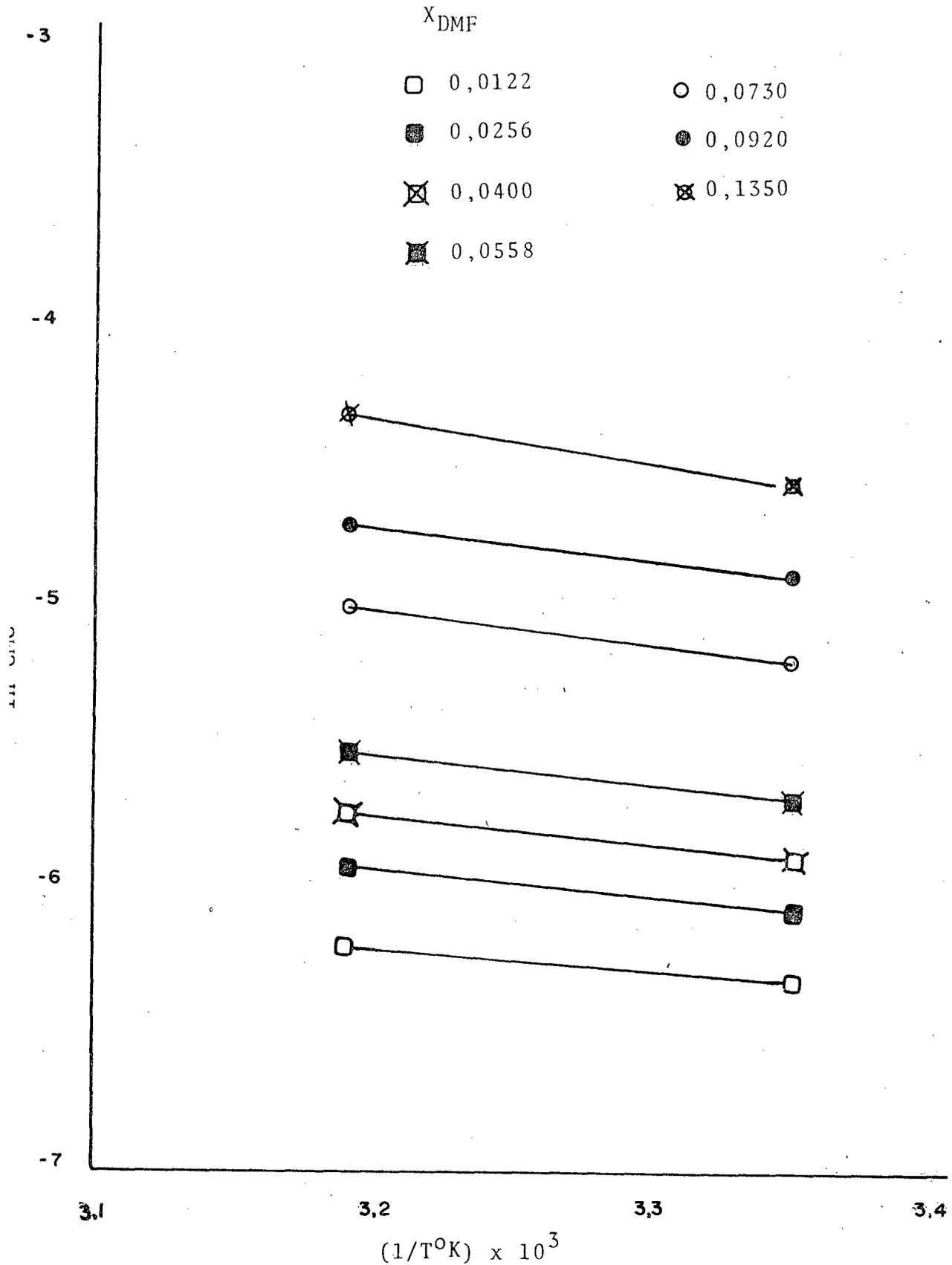


FIGURA 21 - DEPENDÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA (CMC) DO CLORETO DE CETILPIRIDINIO (CPC1) EM SOLUÇÃO AQUOSA DE DIMETILFORMAMIDA (DMF) COMO FUNÇÃO DA TEMPERATURA.

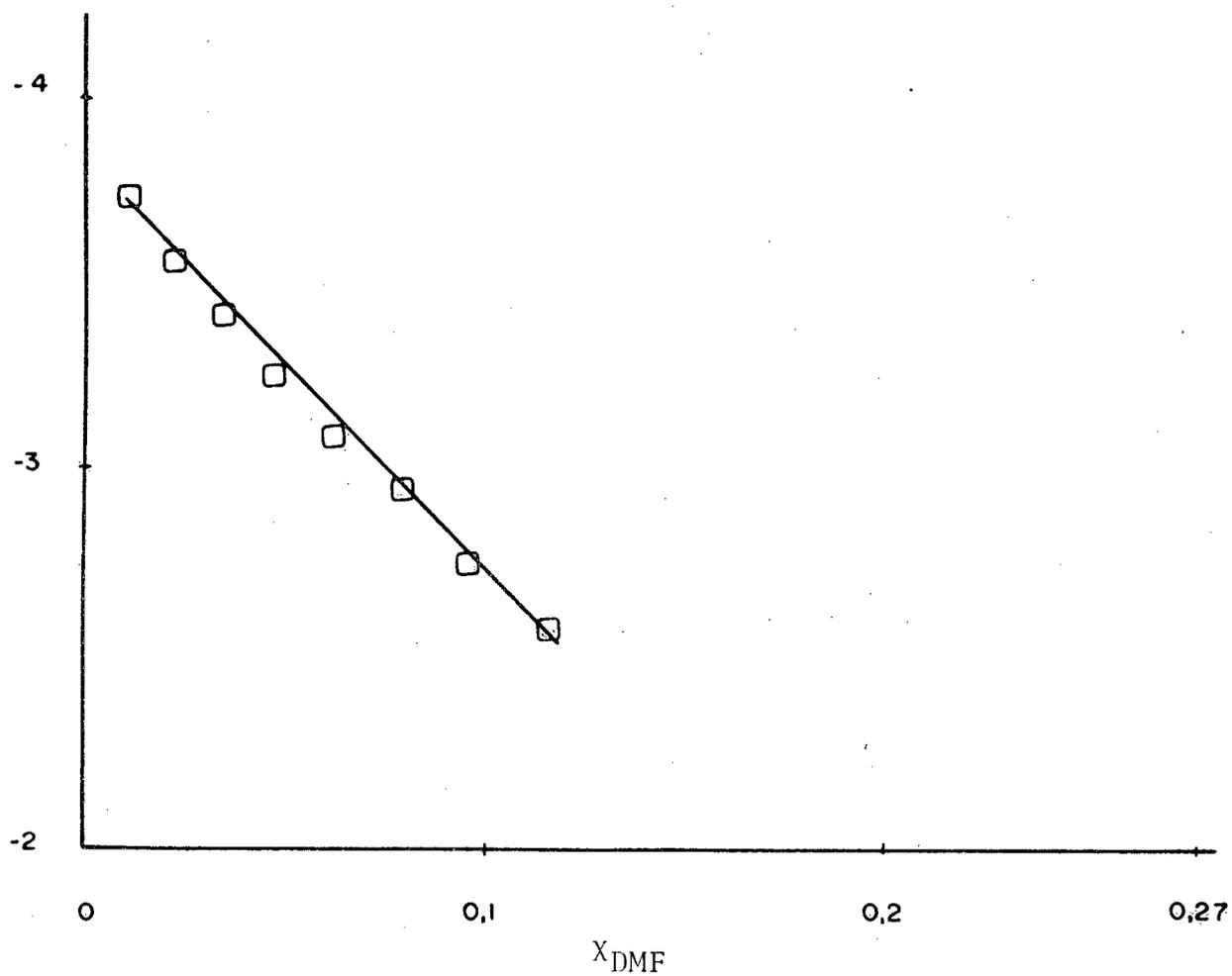


FIGURA 22 - GRÁFICO DE ENERGIA LIVRE DE MICELIZAÇÃO VERSUS A FRAÇÃO MOLAR DE DIMETILFORMAMIDA (DMF) A 25°C, PARA SOLUÇÕES AQUOSAS DE CLORETO DE CETILPIRIDÍNIO (CPC1).

ção (ΔG_{mic}^0) com a fração molar é mostrado na Figura 22.

4.2.3 - Sistema H₂O-CPCl-DMA

Os resultados de medidas de tensão superficial para esse sistema encontram-se nas Tabelas de XLIV a LXIII e os gráficos correspondentes nas Figuras 23 a 28. A Tabela LXIV registra os valores de CMC a 25^o e 40^oC a várias frações molares de DMA e a Figura 29 mostra a dependência da CMC com a fração molar do cossolvente para as mesmas temperaturas. Na Figura 30 está representada a dependência da CMC com a temperatura.

Os valores de ΔG_{mic}^0 , ΔH_{mic}^0 e ΔS_{mic}^0 para 25^o e 40^oC, estão registrados nas Tabelas LXV e LXVI, respectivamente, sendo que a Figura 31 mostra um gráfico de ΔG_{mic}^0 contra a fração molar do cossolvente a 25^oC.

4.3 - Natureza das Interações H₂O-DMSO, H₂O-DMF e H₂O-DMA

A natureza das interações entre o DMSO-H₂O e DMF-H₂O já foi suficientemente esclarecida por uma série de pesquisadores, cujos trabalhos principais já se encontram citados nos capítulos anteriores e relacionados na bibliografia (18-40). Desse conjunto de publicações consegue-se demonstrar com clareza a natureza das "ligações" que se estabelecem entre os componentes da mistura binária - ligações por pontes de hidrogênio - para a formação de um hidrato de estequiometria DMSO . 2H₂O e DMF . 2H₂O . Permanece, no entanto, pouco clara a estequiome-

TABELA XLIV - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE CLORETO DE CE
TILPIRIDINIO (CPCl) EM ÁGUA-DIMETILACETAMIDA (DMA)
A 25°C. - DMA: % Vol. = 5% X = 0,0122

Concentração de CPCl (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CPCl (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	62,8	2,0	45,0
0,1	61,5	2,2	45,0
0,5	57,6	2,4	45,0
1,0	52,0	2,6	45,0
1,5	47,6	2,8	45,0
1,7	45,7	3,0	45,0
1,75	45,4	4,0	45,0
1,8	45,1	6,0	44,2
1,85	45,0	8,0	44,2
1,9	45,0		

TABELA XLV - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE CLORETO DE CE
TILPIRIDINIO (CPCl) EM ÁGUA-DIMETILACETAMIDA (DMA)
A 40°C. - DMA: % Vol. = 5% X = 0,0122

Concentração de CPCl (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CPCl (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	59,4	2,0	42,8
0,1	59,4	2,2	42,8
0,5	55,0	2,4	43,0
1,0	50,1	2,6	43,0
1,5	45,0	2,8	43,0
1,7	44,5	3,0	43,0
1,75	44,0	4,0	43,0
1,8	43,5	6,0	43,0
1,85	43,3	8,0	42,3
1,9	42,9		

TABELA XLVI - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE CLORETO DE CE
TILPIRIDINIO (CPCI) EM ÁGUA-DIMETILACETAMIDA (DMA)
A 25°C. - DMA: % Vol. = 10% X = 0,0220

Concentração de CPCI (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CPCI (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	51,2	2,8	45,5
0,1	60,0	3,0	45,3
0,5	57,4	3,2	45,5
1,0	53,5	3,4	45,1
1,5	50,7	3,6	45,1
2,0	48,0	3,8	45,1
2,3	46,5	4,0	44,8
2,4	45,9	6,0	44,6
2,5	45,2	8,0	44,5
2,6	45,4		

TABELA XLVII - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE CLORETO DE CE
TILPIRIDINIO (CPCI) EM ÁGUA-DIMETILACETAMIDA (DMA)
A 40°C. - DMA: % Vol. = 10% X = 0,0200

Concentração de CPCI (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CPCI (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	54,0	2,8	42,5
0,1	55,6	3,0	42,5
0,5	53,6	3,2	42,5
1,0	52,3	3,4	42,4
1,5	49,7	3,6	42,4
2,0	47,6	3,8	42,3
2,3	46,3	4,0	42,2
2,4	45,7	6,0	41,7
2,5	41,8	8,0	42,0
2,6	44,7		

TABELA XLVIII - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE CLORETO DE CE
TILPIRIDINIO (CPCl) EM ÁGUA-DIMETILACETAMIDA (DMA)
A 25°C. - DMA: % Vol. = 15% X = 0,0334

Concentração de CPCl (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CPCl (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	57,0	3,2	44,2
0,1	57,5	3,4	44,2
1,0	54,1	3,6	44,2
1,5	51,5	3,8	44,2
2,0	49,2	4,0	44,2
2,5	47,2	5,0	44,0
2,8	45,5	6,0	43,8
3,0	44,5	8,0	43,5

TABELA XLIX - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE CLORETO DE CE
TILPIRIDINIO (CPCl) EM ÁGUA-DIMETILACETAMIDA (DMA)
A 40°C. - DMA: % Vol. = 15% X = 0,0334

Concentração de CPCl (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CPCl (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	56,0	3,2	45,0
0,1	56,0	3,4	44,2
1,0	52,5	3,6	44,3
1,5	51,0	3,8	43,5
2,0	49,5	4,0	42,8
2,5	47,4	5,0	43,0
2,8	45,6	6,0	42,6
3,0	45,4	8,0	42,7

TABELA L - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE CLORETO DE CETILPIRIDINIO (CPCl) EM ÁGUA-DIMETILACETAMIDA (DMA)
A 25°C. - DMA: % Vol. = 20% X = 0,0468

Concentração de CPCl (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CPCl (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	53,0	3,8	45,7
0,1	57,3	4,0	45,2
1,0	54,6	4,2	44,7
1,5	53,0	4,5	44,7
2,0	51,5	4,8	43,8
2,5	49,9	5,0	43,8
3,0	48,2	5,5	43,2
3,2	47,5	6,0	44,0
3,4	47,3	8,0	42,3
3,6	46,8	10,0	42,4

TABELA LI - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE CLORETO DE CETILPIRIDINIO (CPCl) EM ÁGUA-DIMETILACETAMIDA (DMA)
A 40°C. - DMA: % Vol. = 20% X = 0,0468

Concentração de CPCl (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CPCl (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	50,6	3,8	44,1
0,1	54,2	4,0	43,7
1,0	51,8	4,2	44,0
1,5	51,8	4,5	43,8
2,0	50,3	4,8	43,5
2,5	48,5	5,0	43,0
3,0	47,5	5,5	41,5
3,2	47,3	6,0	41,5
3,4	46,8	8,0	41,5
3,6	46,3	10,0	41,6

TABELA LII - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE CLORETO DE CE
TILPIRIDINIO (CPCl) EM ÁGUA-DIMETILACETAMIDA (DMA)
A 25°C. - DMA: % Vol. = 25% X = 0,0614

Concentração de CPCl (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CPCl (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	55,9	5,0	45,0
0,1	55,0	5,2	43,8
1,0	53,3	5,5	43,5
1,5	52,7	6,0	43,5
2,0	51,4	7,0	42,8
3,0	48,8	7,5	42,3
3,5	47,5	8,0	42,4
4,0	45,8	8,5	42,4
4,2	45,5	9,0	42,3
4,4	45,6	9,5	42,3
4,6	45,0	10,0	42,4
4,8	45,0	12,0	42,4

TABELA LIII - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE CLORETO DE CE
TILPIRIDINIO (CPCl) EM ÁGUA-DIMETILACETAMIDA (DMA)
A 40°C. - DMA: % Vol. = 25% X = 0,0614

Concentração de CPCl (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CPCl (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	53,7	5,0	45,1
0,1	53,2	5,2	44,6
1,0	51,2	5,4	44,0
1,5	50,5	6,0	43,5
2,0	50,0	7,0	43,0
3,0	48,5	7,5	41,9
3,5	46,6	8,0	41,9
4,0	45,3	8,5	41,3
4,2	43,7	9,0	41,3
4,4	45,2	9,5	41,3
4,6	44,8	10,0	41,0
4,8	44,7	12,0	41,2

TABELA LIV - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE CLORETO DE CE
TILPIRIDINIO (CPCI) EM ÁGUA-DIMETILACETAMIDA (DMA)
A 25°C. - DMA: % Vol. = 30% X = 0,0776

Concentração de CPCI (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CPCI (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	49,4	8,0	42,2
0,1	54,6	8,5	41,7
1,0	53,1	9,0	41,5
2,0	51,7	9,5	41,5
3,0	49,8	10,0	41,5
4,0	48,0	11,0	41,5
4,5	49,0	12,0	41,5
5,0	56,7	14,0	41,5
5,5	46,6	16,0	41,5
6,0	44,6	18,0	41,3
7,0	42,6	20,0	41,8
7,4	42,3		

TABELA LV - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE CLORETO DE CE
TILPIRIDINIO (CPCI) EM ÁGUA-DIMETILACETAMIDA (DMA)
A 40°C. - DMA: % Vol. = 30% X = 0,0776

Concentração de CPCI (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CPCI (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	48,0	7,5	43,6
0,1	52,0	8,0	43,0
1,0	48,0	8,5	42,8
2,0	50,0	9,0	42,6
3,0	49,0	9,5	42,5
4,0	48,0	10,0	41,6
4,5	47,1	11,0	41,6
5,0	46,5	12,0	41,4
5,5	45,0	14,0	41,4
6,0	45,2	16,0	41,4
7,0	43,5	18,0	40,2
		20,0	40,5

TABELA LVI - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE CLORETO DE CE
TILPIRIDINIO (CPCl) EM ÁGUA-DIMETILACETAMIDA (DMA)
A 25°C. - DMA: % Vol. = 35% X = 0,0956

Concentração de CPCl (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CPCl (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	54,2	11,0	42,3
1,0	52,1	11,2	42,4
2,0	51,0	11,5	42,4
3,0	49,6	12,0	42,4
5,0	47,3	12,5	42,3
7,0	44,8	14,0	42,0
9,0	43,0	16,0	42,3
10,0	42,2	18,0	41,8
10,5	42,3	20,0	41,7

TABELA LVII - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE CLORETO DE CE
TILPIRIDINIO (CPCl) EM ÁGUA-DIMETILACETAMIDA (DMA)
A 40°C. - DMA: % Vol. = 35% X = 0,0956

Concentração de CPCl (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CPCl (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	52,8	11,0	42,0
1,0	50,7	11,2	42,0
2,0	50,5	11,5	42,2
3,0	49,5	12,0	42,2
5,0	47,6	12,5	42,2
7,0	45,6	14,0	41,0
9,0	43,6	16,0	41,0
10,0	42,5	18,0	41,1
10,5	42,2	20,0	41,0

TABELA LVIII - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE CLORETO DE CE
TILPIRIDINIO (CPCI) EM ÁGUA-DIMETILACETAMIDA (DMA)
A 25°C. - DMA: % Vol. = 40% X = 0,115

Concentração de CPCI (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CPCI (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	55,0	14,0	42,7
1,0	53,4	15,0	42,5
3,0	50,6	16,0	42,7
5,0	48,7	17,0	42,2
8,0	46,0	18,0	42,3
10,0	44,0	20,0	42,3
11,0	43,5	22,0	42,2
12,0	42,8	25,0	42,3
13,0	43,0	30,0	42,2

TABELA LIX - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE CLORETO DE CE
TILPIRIDINIO (CPCI) EM ÁGUA-DIMETILACETAMIDA (DMA)
A 40°C. - DMA: % Vol. = 40% X = 0,115

Concentração de CPCI (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CPCI (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	53,4	18,0	42,0
1,0	51,6	20,0	42,2
3,0	49,6	22,0	41,5
5,0	47,9	23,0	41,5
8,0	45,0	24,0	41,0
10,0	42,7	25,0	41,0
12,0	42,3	28,0	41,1
15,0	42,3	30,0	41,0
17,0	42,2		

TABELA LX - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE CLORETO DE CETILPIRIDINIO (CPCI) EM ÁGUA-DIMETILACETAMIDA (DMA) A 25°C. - DMA: % Vol. = 50% X = 0,1628

Concentração de CPCI (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CPCI (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	53,3	18,0	43,6
1,0	52,2	19,0	43,3
3,0	50,2	20,0	43,2
5,0	50,1	23,0	42,9
8,0	47,8	25,0	42,6
10,0	47,1	27,0	42,6
12,0	44,5	30,0	42,5
14,0	44,7	33,0	42,4
15,0	44,3	35,0	42,3
16,0	44,1	37,0	42,2
17,0	43,8	40,0	42,3

TABELA LXI - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE CLORETO DE CETILPIRIDINIO (CPCI) EM ÁGUA-DIMETILACETAMIDA (DMA) A 40°C. - DMA: % Vol. = 50% X = 0,1628

Concentração de CPCI (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CPCI (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	51,0	18,0	43,8
1,0	50,0	19,0	43,1
3,0	49,0	20,0	42,9
5,0	49,0	23,0	42,7
8,0	47,2	25,0	42,4
10,0	47,4	27,0	42,0
12,0	44,7	30,0	41,7
14,0	45,2	33,0	41,2
15,0	43,2	35,0	41,2
16,0	44,6	37,0	41,1
17,0	40,0	40,0	41,1

TABELA LXII - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE CLORETO DE CETILPIRIDINIO (CPCl) EM ÁGUA-DIMETILACETAMIDA (DMA)
A 25°C. - DMA: % Vol. = 60% X = 0,218

Concentração de CPCl (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CPCl (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	51,0	20,0	45,1
1,0	50,2	23,0	44,3
5,0	49,0	25,0	44,1
10,0	48,0	27,0	43,5
14,0	46,4	30,0	43,0
16,0	45,4	33,0	42,7
17,0	45,3	35,0	42,4
18,0	45,4	37,0	42,1
19,0	45,1	40,0	41,9

TABELA LXIII - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE CLORETO DE CETILPIRIDINIO (CPCl) EM ÁGUA-DIMETILACETAMIDA (DMA)
A 40°C. - DMA: % Vol. = 60% X = 0,218

Concentração de CPCl (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CPCl (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	49,0	20,0	44,5
1,0	48,0	23,0	43,9
5,0	47,0	25,0	43,7
10,0	46,2	27,0	43,2
14,0	45,7	30,0	42,8
16,0	45,0	33,0	42,3
17,0	44,8	35,0	41,5
18,0	44,4	37,0	41,2
19,0	44,7	40,0	41,0

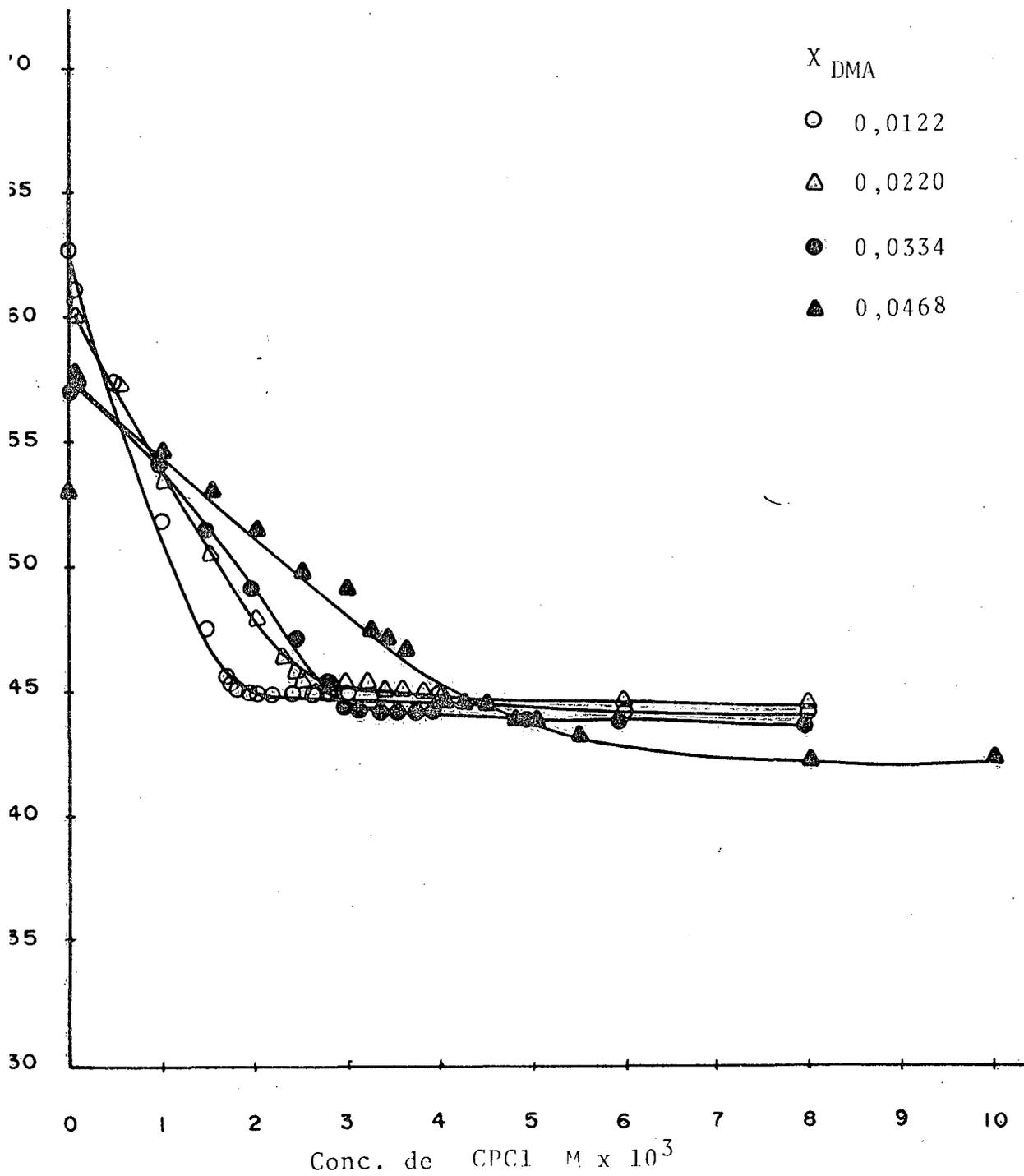


FIGURA 23 - GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS A CONCENTRAÇÃO DE CLORETO DE CETILPIRIDÍNIO (CPC1) EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE DIMETILACETAMIDA (DMA) A 25°C.

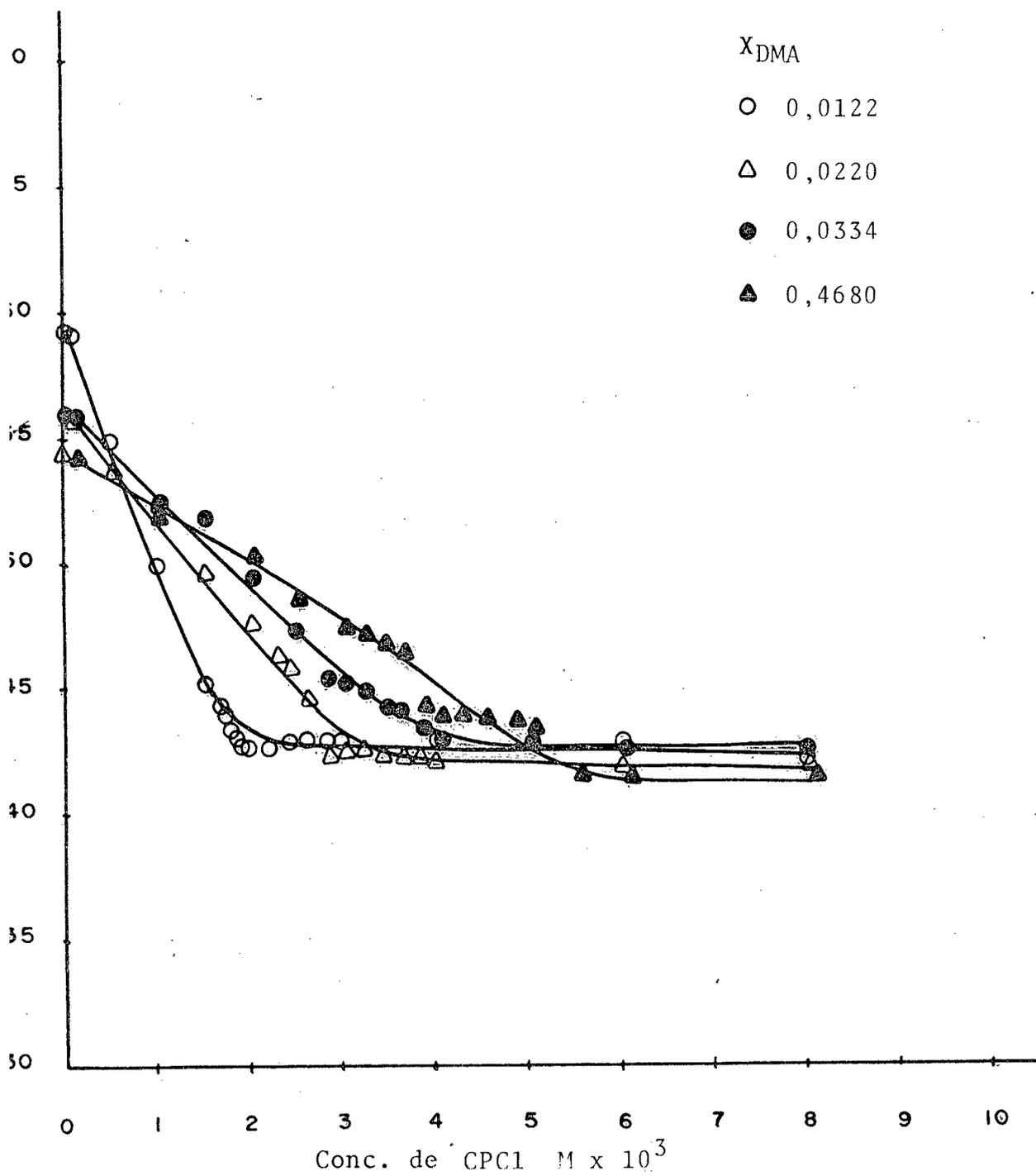


FIGURA 24 - GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS A CONCENTRAÇÃO DE CLORETO DE CETILPIRIDÍNIO (CPC1) EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE DIMETILACETAMIDA (DMA) A 40°C.

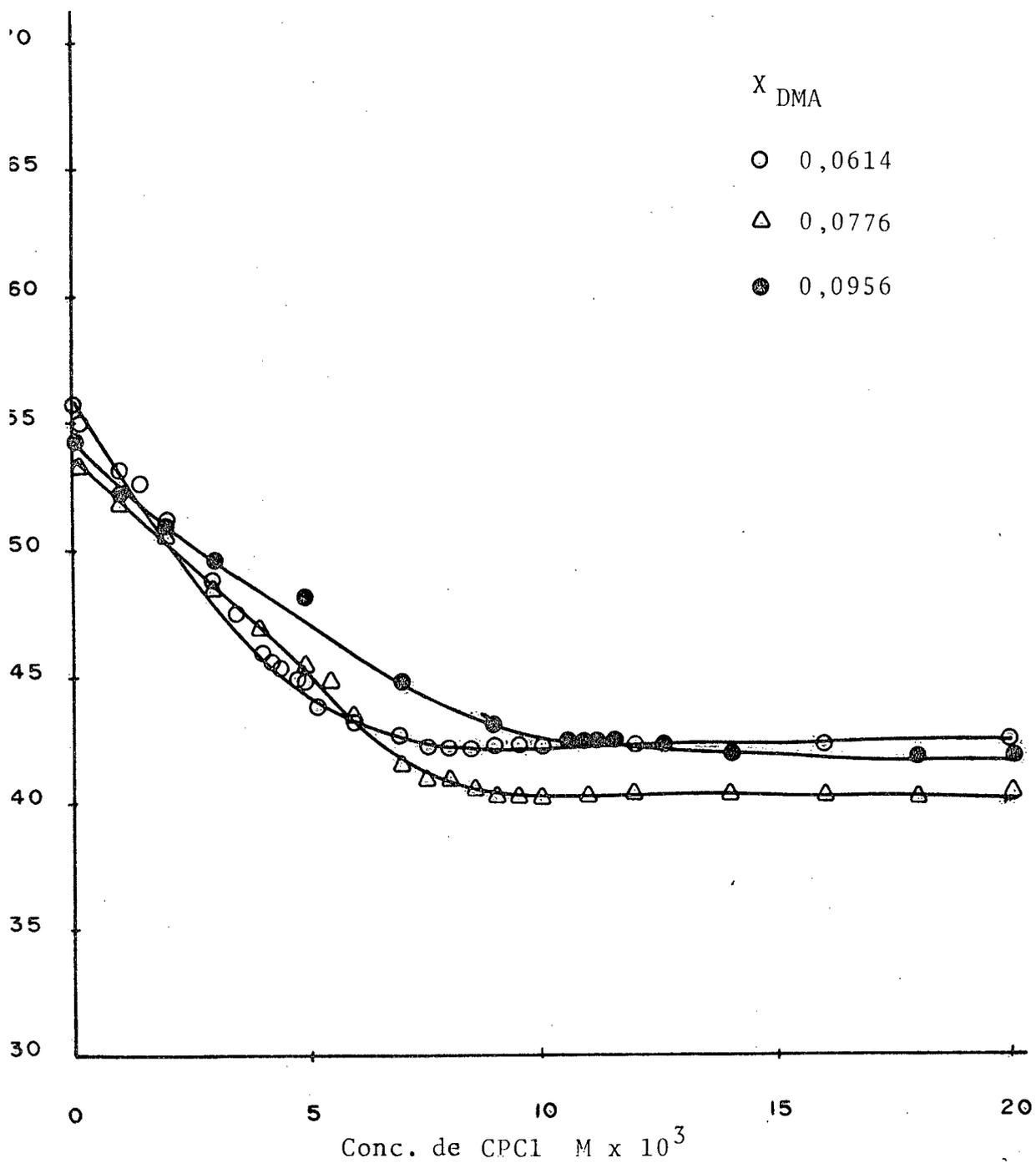


FIGURA 25 - GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS A CONCENTRAÇÃO DE CLORETO DE CETILPIRIDÍNIO (CPC1) EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE DIMETILACETAMIDA (DMA) A 25°C.

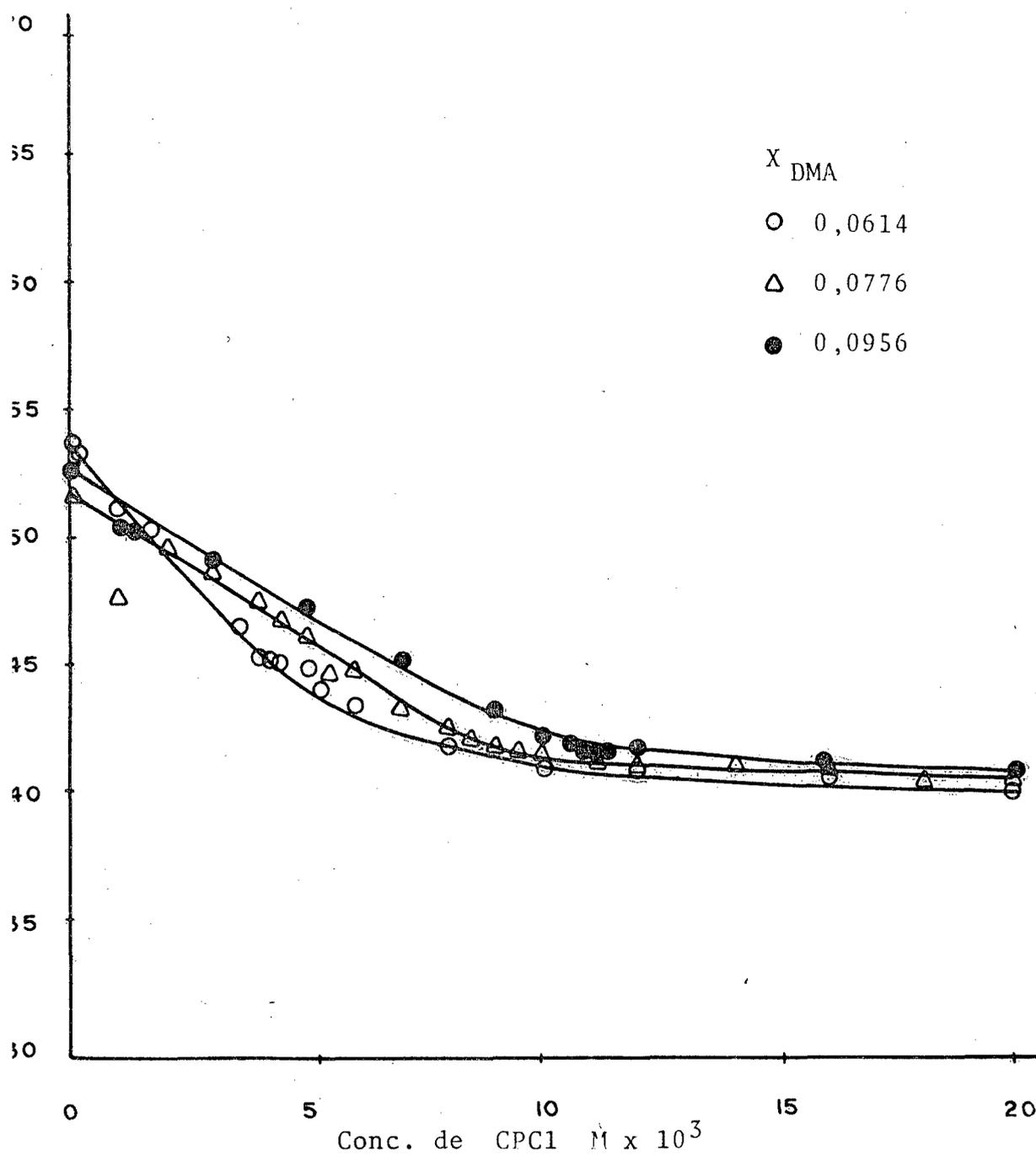


FIGURA 26 - GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS A CONCENTRAÇÃO DE CLORETO DE CETILPIRIDÍNIO (CPC1) EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE DIMETILACETAMIDA (DMA) A 40°C.

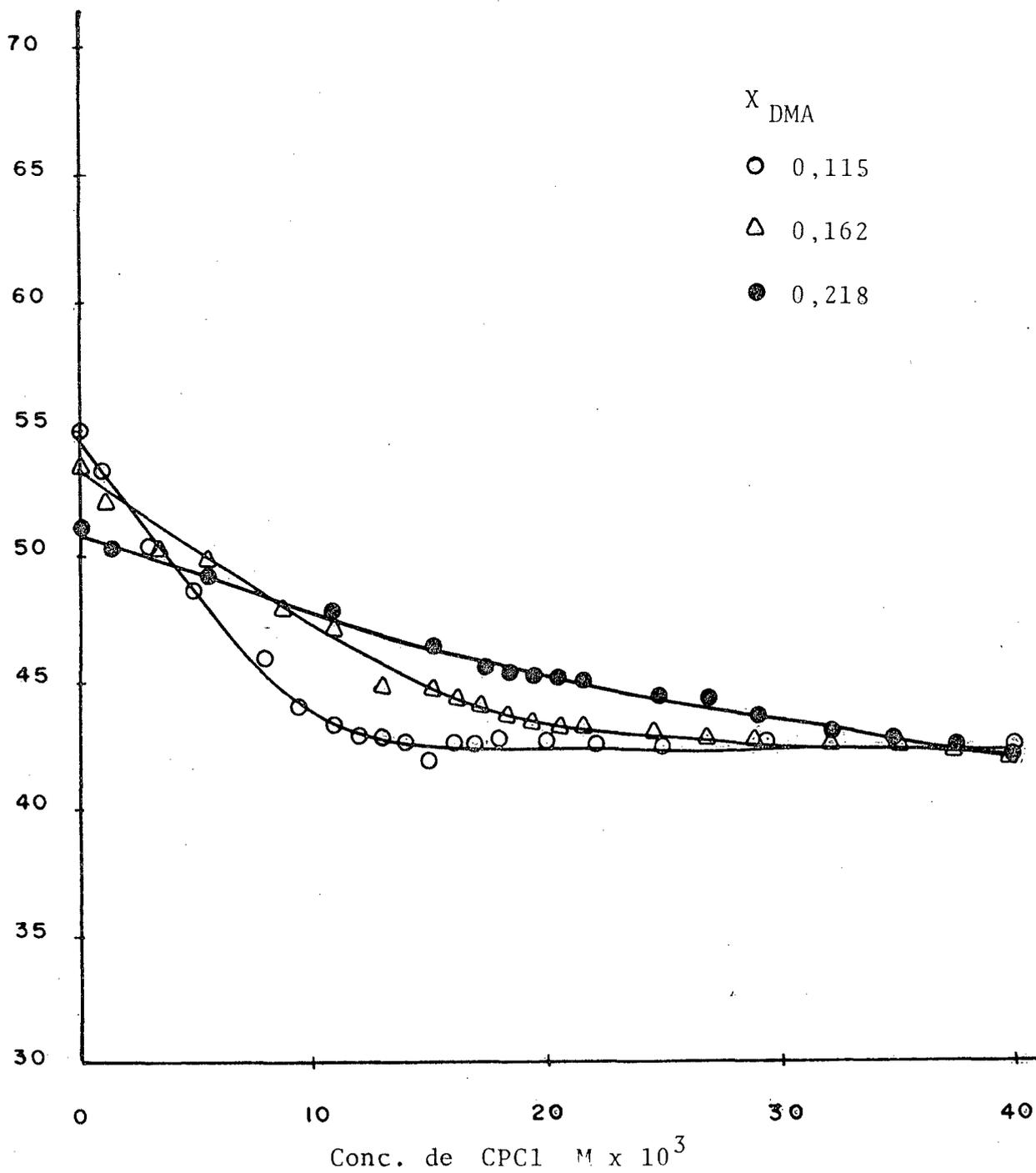


FIGURA 27 - GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS A CONCENTRAÇÃO DE CLORETO DE CETILPIRIDÍNIO (CPC1) EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE DIMETILACETAMIDA (DMA) A 25°C.

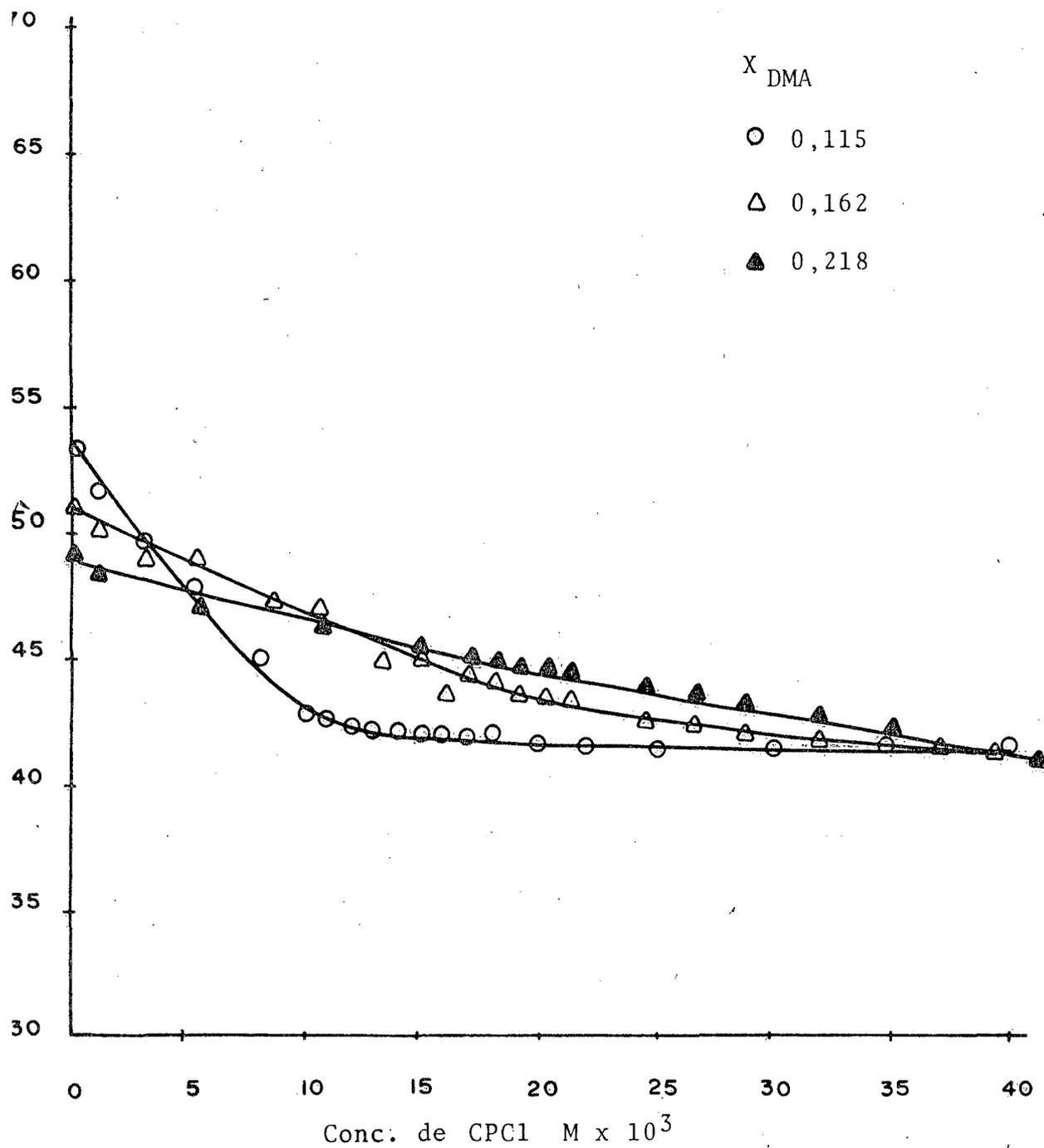


FIGURA 28 - GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS A CONCENTRAÇÃO DE CLORETO DE CETILPIRIDÍNIO (CPC1) EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE DIMETILACETAMIDA (DMA) A 40°C.

TABELA LXIV - CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA DE CLORETO DE CETILPIRIDINIO (CPC1) EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE ÁGUA-DIMETILACETAMIDA (DMA).

%	Fração Molar ($X_{DMA} \times 10^3$)	CMC 25°C ($M \times 10^3$)	CMC 40°C ($M \times 10^3$)
0,0	0,0	0,90	0,98
5,0	10,2	1,80	1,90
10,0	22,0	2,50	2,80
15,0	33,5	3,20	4,00
20,0	46,8	4,20	5,50
25,0	61,4	5,50	7,50
30,0	77,6	7,20	10,00
35,0	95,6	10,00	14,00
40,0	115,8	13,00	18,00
50,0	162,9	19,00	26,00
60,0	-	-	-

TABELA LXV - ALGUMAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE MICELAS DE CLORETO DE CETILPIRIDINIO (CPC1) EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-DIMETILACETAMIDA (DMA) A 25°C.

Fração Molar ($X_{DMA} \times 10^3$)	Energia livre de micelização ΔG_{mic}^0 (kcal/mol)	Entalpia de micelização ΔH_{mic}^0 (kcal/mol)	Entropia de micelização ΔS_{mic}^0 u.e.
0,0	- 4,14	- 1,03	+10,62
10,2	- 3,74	- 0,67	+10,30
22,0	- 3,55	- 1,40	+ 7,21
33,5	- 3,40	- 2,76	+ 2,14
46,8	- 3,24	- 3,33	- 0,30
61,4	- 3,08	- 3,83	- 2,51
77,6	- 2,92	- 4,06	- 3,82
95,6	- 2,72	- 4,16	- 4,83
115,8	- 2,57	- 4,07	- 5,03
162,9	- 2,35	- 4,20	- 6,00

TABELA LXVI - ALGUMAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE MICELAS DE CLORETO DE CETILPIRIDINIO (CPC1) EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-DIMETILACETAMIDA (DMA) A 40°C.

Fração Molar ($X_{DMA} \times 10^3$)	Energia livre de micelização ΔG_{mic}° (kcal/mol)	Entalpia de micelização ΔH_{mic}° (kcal/mol)	Entropia de micelização ΔS_{mic}° u.e.
0,0	- 4,36	- 1,03	+10,63
10,2	- 3,89	- 0,67	+10,28
22,0	- 3,66	- 1,40	+ 7,22
33,5	- 3,43	- 2,76	+ 2,14
46,8	- 3,23	- 3,33	- 3,20
61,4	- 3,04	- 3,83	- 2,52
77,6	- 2,86	- 4,06	- 3,83
95,6	- 2,65	- 4,16	- 4,82
115,8	- 2,50	- 4,07	- 5,01
162,9	- 2,26	- 4,20	- 6,00

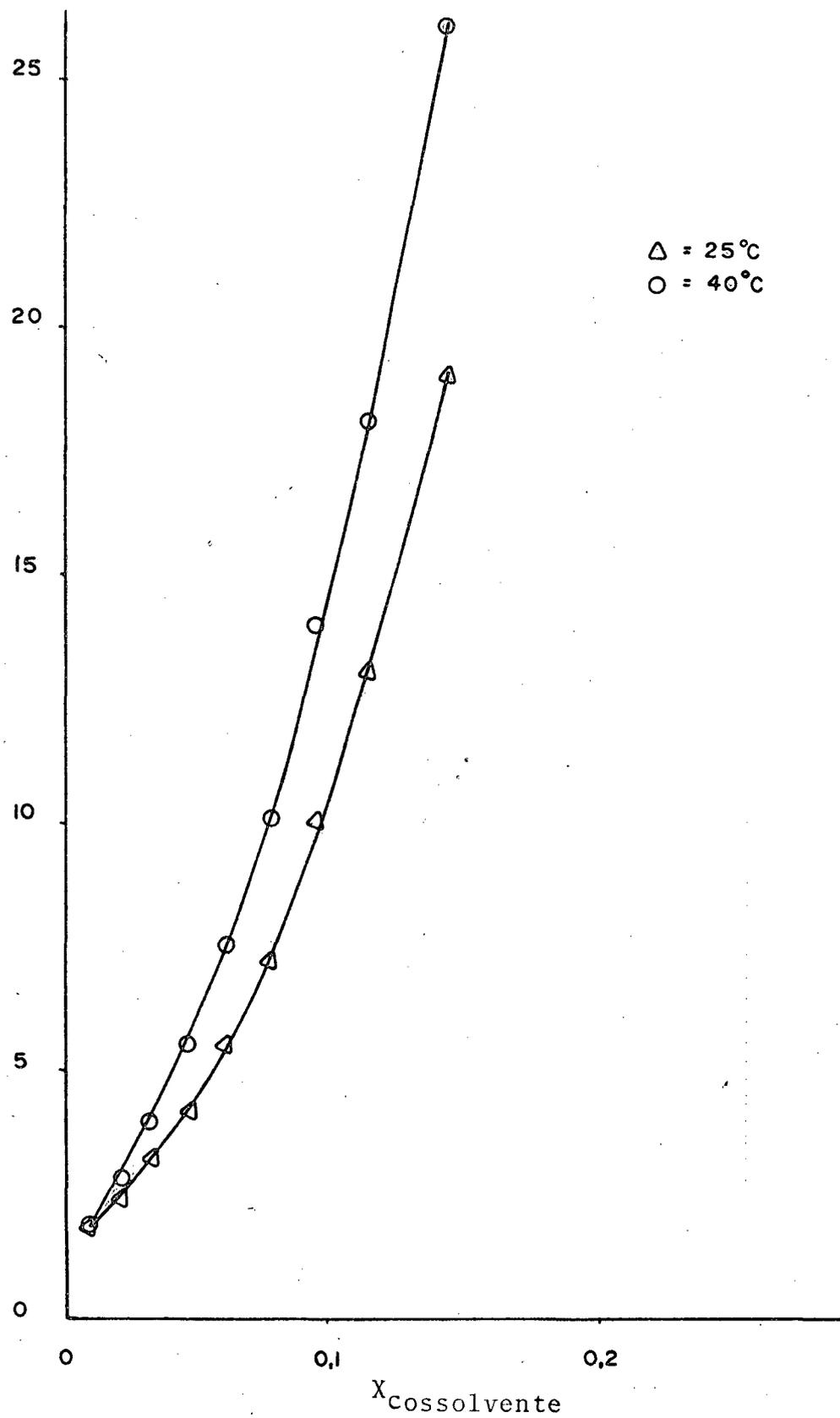


FIGURA 29 - DEPENDÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA (CMC) DO CLORETO DE CETILPIRIDÍNIO (CPC1) EM SOLUÇÃO AQUOSA COMO FUNÇÃO DA FRAÇÃO MOLAR DE DIMETILACETAMIDA (DMA) A 25° E 40°C .

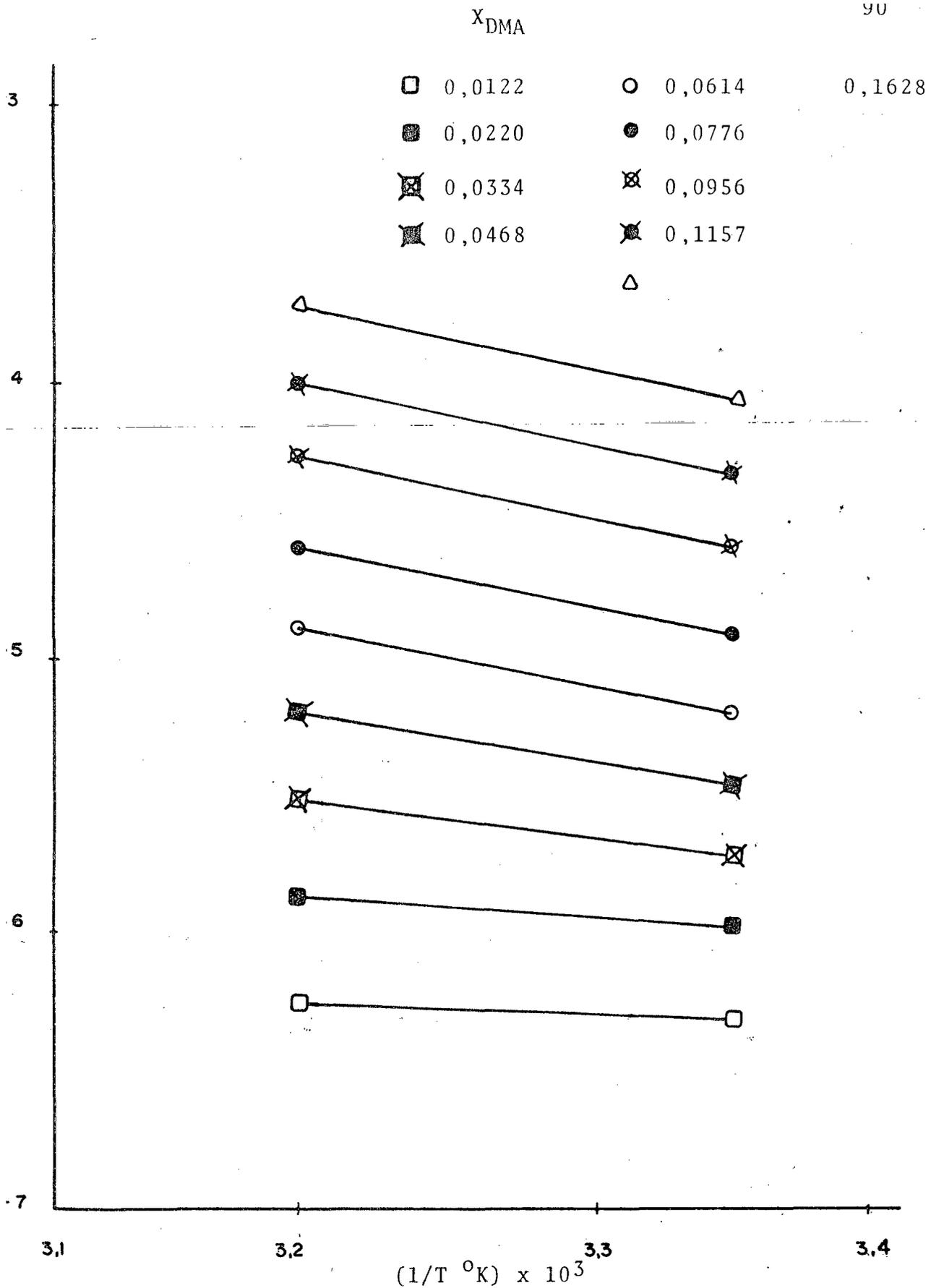


FIGURA 30 - DEPENDÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA (CMC) DO BROMETO DE CETILPIRIDINIO (CPC1) EM SOLUÇÃO AQUOSA DE DIMETILACETAMIDA (DMA) COMO FUNÇÃO DA TEMPERATURA.

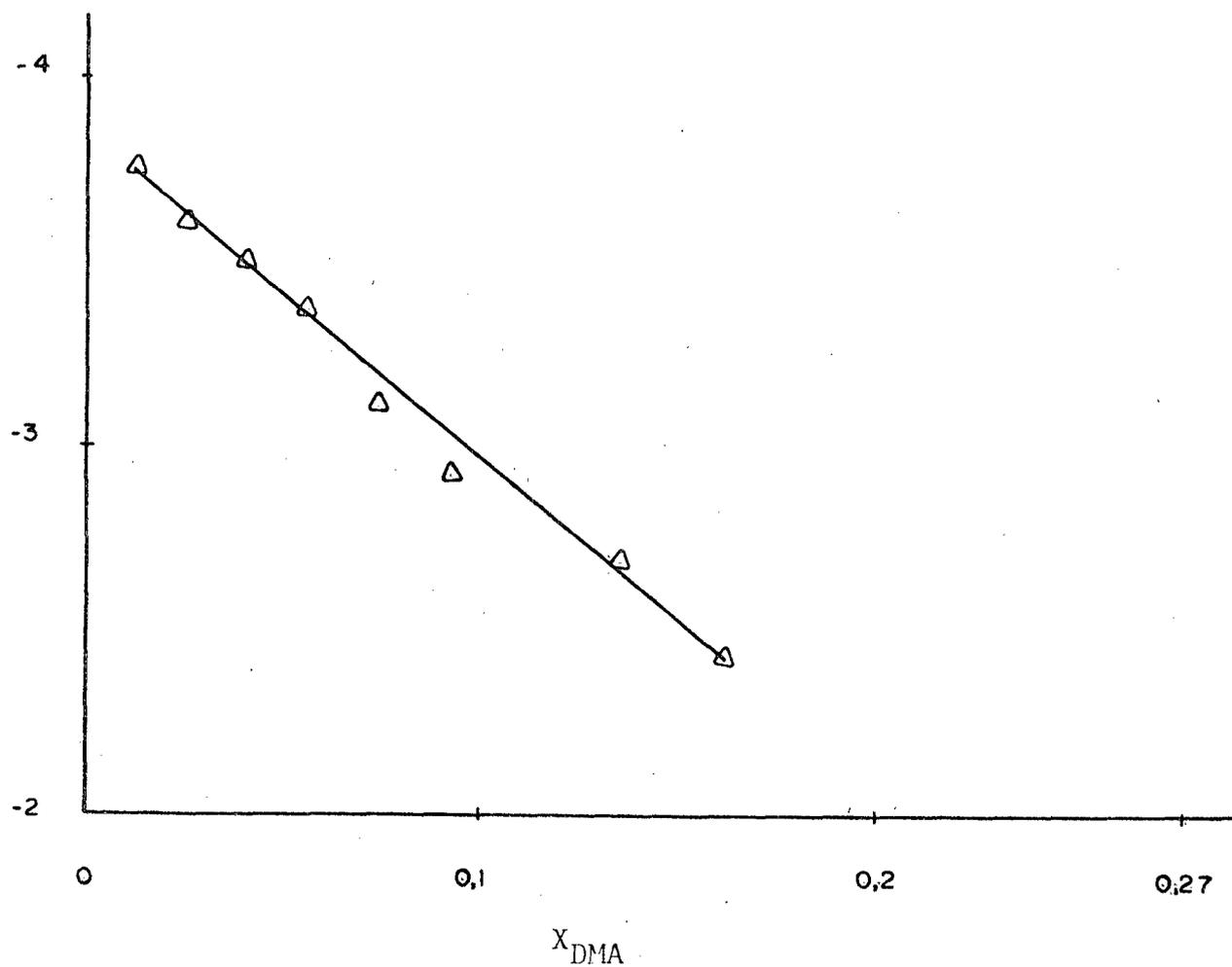


FIGURA 31 - GRÁFICO DE ENERGIA DE MICELIZAÇÃO VERSUS A FRAÇÃO MOLAR DE DIMETILACETAMIDA (DMA) A 25°C PARA SOLUÇÕES AQUOSAS DE CLORETO DE CETILPIRIDÍNIO (CPCl).

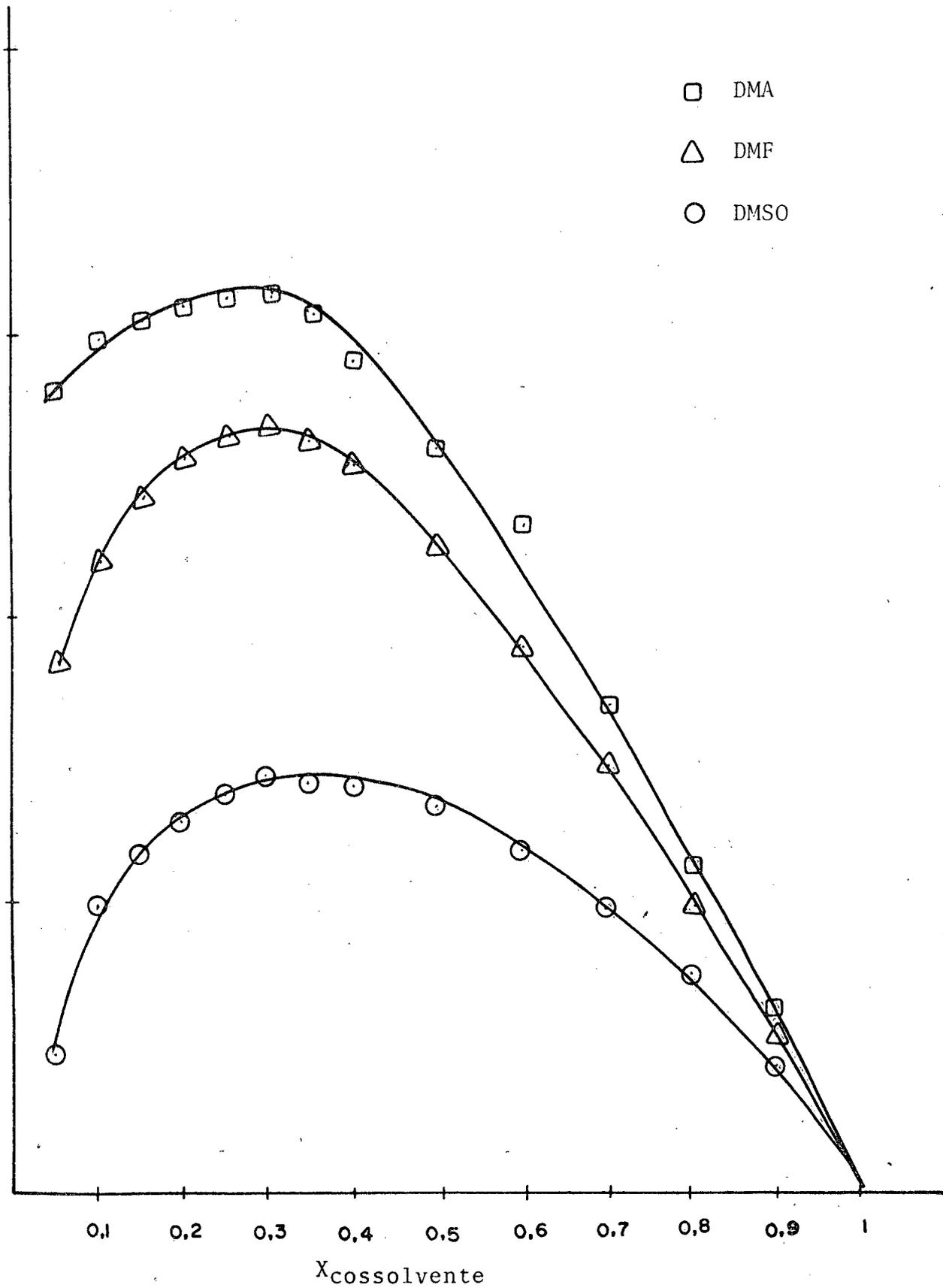
tria do hidrato formado na mistura DMA - H₂O.

Para esclarecer este ponto, além da análise feita na secção 4.1 usando propriedades de excesso de tensão superficial (γ^E) medidas neste estudo, também decidimos analisar outros parâmetros de excesso, como por exemplo ΔH^E usando valores experimentais de entalpia provenientes da literatura (38). A Figura 32 apresenta um gráfico idealizado de γ^E e a Figura 33 um gráfico de ΔH^E para os três cossolventes em água. A análise dos dois gráficos mostra que a partir do momento em que a fração molar do cossolvente alcança 0,33 os valores de γ^E e H^E , respectivamente, assumem um decréscimo linear que é atribuído à formação de um complexo cossolvente - H₂O.

No momento em que a fração molar de DMA atinge o valor de 0,33, toda a água existente ($X_{H_2O} = 0,66$) é exigida para a formação do complexo da mesma forma como afirmaram D. Janakoudakis, P.G. Mavridis e G. Papanastasiou em seu estudo a respeito da interação DMSO - H₂O (29). Assim, podemos concluir que na formação do complexo DMA - H₂O a água e a dimetilacetamida interagem na proporção de 2:1, respectivamente, e o complexo formado tem a estequiometria DMA . 2H₂O.

4.4 - Concentração Micelar Crítica do Cloreto de Cetilpiridínio em Soluções Aquosas na Presença de Cossolventes.

Os dados experimentais aqui apresentados e os disponíveis na literatura indicam que de forma geral a CMC de surfactantes em misturas aquosas é dependente da fração molar do



IG. 32 - COMPARAÇÃO RELATIVA DA FUNÇÃO TENSÃO SUPERFICIAL DE EXCESSO (E) PARA OS SISTEMAS H_2O -DMSO; H_2O -DMA E H_2O -DMF.

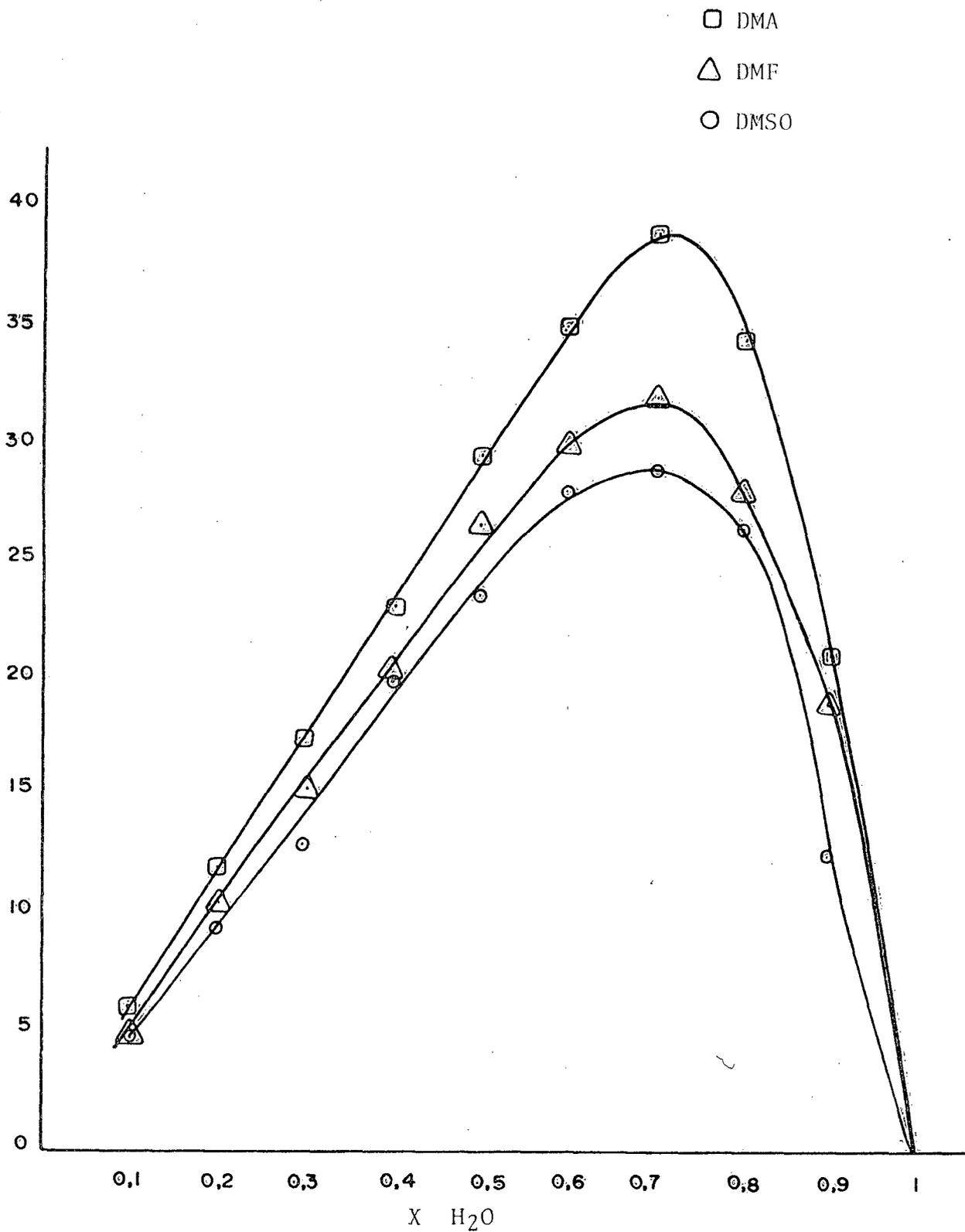


FIG. 33 - GRÁFICO DE ENTALPIA DE EXCESSO CONTRA A FRAÇÃO MOLAR DE H₂O. EXTRAPOLADO DE "ENTHALPIES OF SOLUTION OF SOME ELECTROLYTES WITH A LARGE CATION IN MIXTURES OF WATER WITH SOME APROTIC SOLVENTES" (38)

cossolvente e da temperatura. O cloreto de cetilpiridínio sob este ponto de vista apresenta um comportamento esperado com os valores de CMC, aumentando à medida que a fração molar do cossolvente aumenta. A CMC também aumenta com o acréscimo da temperatura.

A análise dos presentes dados experimentais confirma o fato, verificado em outros trabalhos, de que o aumento da CMC com a fração molar do cossolvente apresenta um fator limitante representado pela relação estequiométrica da interação água-cossolvente que promove a reestruturação do meio de uma forma que em determinado ponto inibe totalmente o fenômeno de micelização (6-11, 39-41).

No sistema H₂O-CPCl-DMSO, de acordo com a Tabela XXII, a CMC varia de $1,35 \times 10^{-3}$ até $13,00 \times 10^{-3}$ a 25°C, e de $1,55 \times 10^{-3}$ até $1,65 \times 10^{-3}$ a 40°C, não ocorrendo a formação de micelas em frações molares de DMSO maiores que 0,277.

Nos gráficos das Figuras 12, 22 e 29 verifica-se que o efeito inibitório não é linear, sendo, no entanto, mais pronunciado a frações molares mais altas.

O sistema H₂O-CPCl-DMF apresenta uma variação da CMC entre os valores $1,75 \times 10^{-3}$ e $10,50 \times 10^{-3}$ a 25°C e $2,0 \times 10^{-3}$ e $13,30 \times 10^{-3}$ a 40°C, de acordo com a Tabela XLI apresentando um efeito inibitório total a frações molares maiores que 0,135. A Figura 20 ilustra o efeito da fração molar de cossolvente sobre a CMC a 25°C e 40°C.

O comportamento do sistema H₂O-CPCl-DMA é semelhante variando a CMC entre $1,80 \times 10^{-3}$ e $19,0 \times 10^{-3}$ a 25°C e

$1,90 \times 10^{-3}$ até $26,0 \times 10^{-3}$ a 40°C , não ocorrendo a formação de micelas em frações molares acima de 0,1628. O gráfico da Figura 29 mostra um comportamento semelhante aos dois sistemas anteriores.

Se compararmos o comportamento do CPC1 ao do CTAB (8-11, 39-41) para as mesmas misturas de água-cossolvente, verificamos que o efeito inibidor do cossolvente parece mais acentuado sobre a micelização do CPC1 que sobre o CTAB. Senão vejamos:

Para o sistema H_2O -CTAB-DMF o maior valor de CMC - $29,5 \times 10^{-3}$ M (25°C) e alcançado quando a fração molar tem um valor de 0,258 com inibição completa somente acima desse ponto, enquanto que no sistema H_2O -CPC1-DMF a maior CMC encontrada é $10,50 \times 10^{-3}$ M (40°C) para uma fração molar de 0,135 sendo o processo inibido completamente a partir daí um fenômeno semelhante observa-se para o sistema H_2O -CTAB-DMA comparado com H_2O -CPC1-DMA onde as concentrações críticas micelares são comparáveis nas frações molares limites, sendo que no primeiro a inibição total só aparece para frações molares acima de 0,225 e no segundo para frações molares acima de 0,163.

Essa diferenciação de comportamento não é tão notável nos dois sistemas seguintes, onde para H_2O - CTAB - DMSO e H_2O - CPC1 - DMSO encontramos CMC(s) comparáveis e efeito inibitório total praticamente a partir das mesmas frações molares.

4.5 - Energia Livre de Micelização (ΔG_{mic}^0)

As Tabelas XXIII, XXIV, XLII, XLIII, LXVI e LXVII registram os valores de energia livre de micelização para os sistemas estudados às temperaturas de 25° e 40°C. As variações de energia livre entre os valores em água pura e até fração molar mais alta em que ainda ocorre o fenômeno (antes da inibição total), são aproximadamente de 1 kcal/mol, crescendo a partir da solução em água pura até à fração molar mais alta, mostrando que o processo de micelização em ausência de cossolvente é mais favorecido.

O gráfico da Figura 34 mostra que o processo de micelização em misturas de cossolvente apresenta a seguinte ordem de inibição: DMA > DMF > DMSO.

Uma comparação com os sistemas H₂O-CTAB-DMSO, H₂O-CTAB-DMF e H₂O-CTAB-DMA nos mostra que tal ordem se reproduz nesses sistemas.

Pela análise das tabelas acima mencionadas, pode-se compreender também a influência da temperatura sobre o fenômeno da micelização, uma vez que para as frações molares mais baixas os valores a 40°C são mais negativos que a 25°C, mostrando que a temperatura favorece o processo. À medida, porém, que a fração molar do cossolvente cresce, os valores de ΔG_{mic}^0 a 25°C tornam-se mais negativos que a 40°C, mostrando que o efeito da temperatura é complexo.

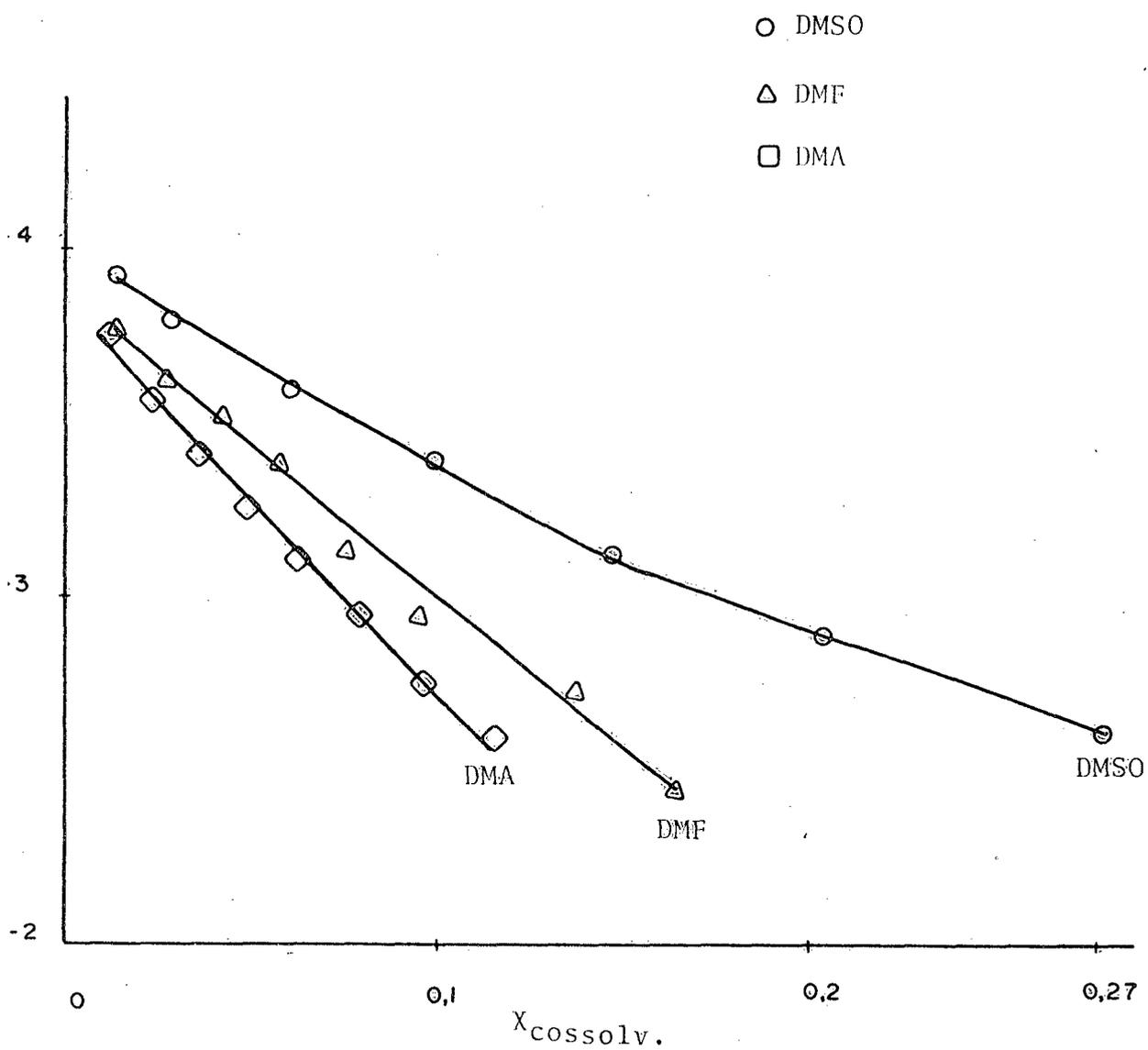


FIG. 34 - GRÁFICO DE ENERGIA LIVRE DE MICELIZAÇÃO VERSUS A FRAÇÃO MOLAR DE COSSOLVENTE A 25°C PARA SOLUÇÕES AQUOSAS DE CLORETO DE CETILPIRIDÍNIO (CPC1).

4.6 - Entalpia de Micelização (ΔH_{mic}^0)

Os dados registrados na Tabela XXIII mostram que a variação de entalpia para o sistema H₂O - CPC1 - DMSO situa-se entre os valores de -1,32 kcal/mol e -2,97 kcal/mol.

Para o sistema H₂O - CPC1 - DMF, de acordo com a Tabela XLII, tal variação vai desde -1,65 kcal/mol a -2,96 kcal/mol.

O terceiro sistema, H₂O - CPC1 - DMA, já apresenta uma variação, registrada à Tabela LXV, inicia-se a -0,68 kcal/mol a té alcançar um valor de -4,20 kcal/mol.

Em geral os valores de ΔH_{mic}^0 para os três sistemas ternários permanecem relativamente constante a concentrações baixas de cossolventes, porém a concentrações mais elevadas, onde a reestruturação do meio é importante ΔH_{mic}^0 torna-se consideravelmente mais negativo. O mesmo tipo de comportamento tem sido observado para os sistemas ternários contendo CTAB.

4.7 - Entropia de Micelização (ΔS_{mic}^0)

A entropia de micelização do CPC1 em água pura é +10,6 u.e., cujo valor significa um processo considerável de desordenação na estrutura do meio.

Os valores limites de ΔS_{mic}^0 a 25°C para os sistemas estudados são os seguintes: -1,34 u.e. para o sistema H₂O - CPC1 - DMSO; -0,87 u.e. para o sistema H₂O - CPC1 - DMF e -6,00

u.e. para o sistema $H_2O - CPCl - DMA$.

A tendência verificada nos três sistemas, uma diminuição da entropia, até alcançar valores negativos aliado, confirma claramente um aumento na ordem dos sistemas com o acrêscimo de cossolvente. Os valores para as entropias de micelização para os três sistemas encontram-se registrados nas Tabelas XXIII, XXIV, XLII, XLIII, LXV e LXVI.

O aumento da ordem dos sistemas é mais acentuada para o caso $H_2O - CPCl - DMA$, seguido de $H_2O - CPCl - DMF$ e $H_2O - CPCl - DMSO$.

Esse comportamento da entropia está de pleno acordo com a formação de hidratos estequiométricos entre a água e os cossolventes.

Os resultados obtidos para a entropia nos sistemas ternários contendo CTAB são comparáveis. Uma análise simultânea de ΔG_{mic}^0 , ΔH_{mic}^0 e ΔS_{mic}^0 para o sistema $H_2O - CPCl - DMA$ é a apresentada na Figura 35.

É preciso salientar que o método experimental usado no presente estudo para determinar a variação da CMC com a temperatura é o mais simples e comumente usado, porém não necessariamente o mais exato.

O método de medidas diretas de propriedades termodinâmicas de surfactantes em água desenvolvido por Desnoyers e seus colaboradores (62-64) é mais preciso e tem aplicações mais amplas porque não depende da forma e do tamanho das micelas e de uma CMC bem definida.

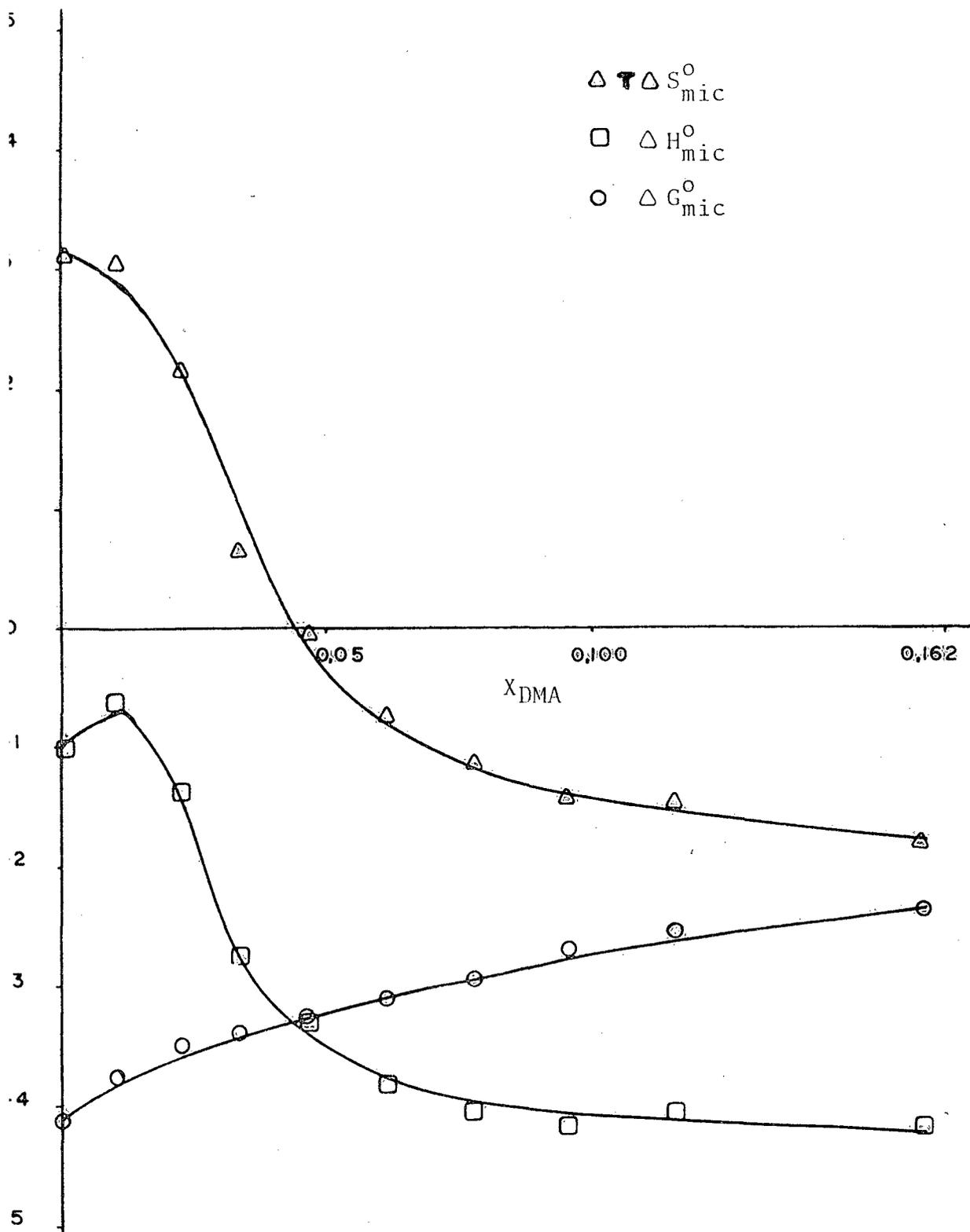


FIG. 35 - GRÁFICO DOS PARÂMETROS TERMODINÂMICOS PARA O SISTEMA $H_2O-CPCl-DMA$ A $25^{\circ}C$.

O método de Desnoyers, porém, normalmente requer téc
nicas e instrumentação sofisticada que são dificilmente aces-
síveis.

tcc

C A P Í T U L O V

CONCLUSÃO

A análise dos resultados experimentais, como se viu no capítulo anterior, mostra que os três cossolventes utilizados exercem efeito inibitório sobre o processo de micelização do cloreto de cetilpiridínio. O efeito inibidor pode ser explicado em termos de interação entre a água e os cossolventes com a formação de hidratos estequiométricos aliados a outros efeitos.

Os parâmetros experimentais determinados CMC, ΔG_{mic}^0 , ΔH_{mic}^0 e ΔS_{mic}^0 estão de acordo com esta conclusão que é reforçada pelo estudo comparativo efetuado com o CTAB para os mesmos três cossolventes.

A tendência para a diminuição da energia livre do sistema aliada à pequena variação da entalpia às concentrações baixas de cossolvente bem como a tendência de ΔH_{mic}^0 a aumentar com o aumento da concentração do cossolvente juntamente com a tendência à diminuição da entropia dos sistemas (começa com valores positivos e ao final torna-se negativa) dão-nos uma certeza de que o processo é basicamente de desorganização inicial (baixas concentrações de cossolvente) seguido de reorganização (altas concentrações).

Na primeira parte há uma quebra da estrutura da água e na segunda a formação dos hidratos dos cossolventes.

Apesar dos resultados deste trabalho não terem a a cuidade que seria desejável são, no entanto, importantes como estudo do comportamento dos três cossolventes em soluções aquos de surfactante, uma vez que todos os três são de largo em prego como solventes em Química Orgânica. Além disso, o DMSO é de muita importância em farmacologia como solvente de drogas em vista de sua ação sobre a permeabilidade de membranas.

Os efeitos catalíticos das micelas sobre determinadas reações químicas pode ser mais racionalmente empregado quando se conhece os valores das CMC dos surfactantes nos diversos sistemas solventes empregados.

Como já foi dito anteriormente seria recomendável a repetição do presente estudo empregando métodos de microcalorimetria com os quais os valores de ΔH_{mic}° , pelos menos e consequentemente ΔS_{mic}° e ΔG_{mic}° , seriam medidos com mais precisão. Este tipo de estudo deveria ser acoplado a uma investigação am pla a nível de interações inter e intramoleculares por meio de técnicas de relaxamento de spin de ressonância magnética nuclear.

C A P Í T U L O VI
=====

R E F E R Ê N C I A S

- (1) HARTLEY, G.S. - Aqueous Solution of Paraffin Chain Salts. Hermann, Paris, 1936.
- (2) ELWORTHY, P.H.; FLORENCE, A.T. & MCFAIRLANE, C.B. - Solubilization by Surface Active Agents and its Application in Chemistry and Biological Sciences. Chapman & Hall, London, 1968.
- (3) FENDLER, J.H. & FENDLER, E.J. - Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems. Academic Press, New York, 1975.
- (4) TANFORD, C. - The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes. John Wiley and Sons, New York, 1973.
- (5) IONESCU, L.G. - Surfactants and Micelles. Monograph, University of Detroit, Detroit, Michigan, 1976.
- (6) DE FÁVERE, V.T. - Formação de Micelas de Brometo de Cetiltrimetilamônio em Soluções Aquosas de Acetona, Dioxano, Tetrahidrofurano e Acetonitrila. Tese de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 1980.
- (7) DE PAULA SOARES MOL FILHO, F. - Formação de Micelas de Brometo de Cetiltrimetilamônio em Soluções Aquosas de Álcoois. Tese de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 1980.
- (8) TOKUHIRO, T.; FUNG, D.S. & IONESCU, L.G. - Study of Intermolecular Interactions in the DMSO - H₂O System and Their Effects on the Formation of Micelles of Cetyl-

trimethylammonium Bromide. Paper presented at 174th National Meeting of the American Chemical Society, Chicago, Illinois, 1977, Abstr. Phys. 39.

- (9) TOKUHIRO, T.; IONESCU, L.G. & FUNG, D.S. - Proton Spin-Lattice Relaxation Measurement in Aqueous Micellar Systems, Containing Dimethylsulfoxide. Proceedings 52nd Colloid and Surface Science Symposium, Knoxville, Tenn., p. 163, 1978.
- (10) 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.
- (11) TOKUHIRO, T. & IONESCU, L.G. - Temperature Effect on Molecular Dynamics in Micellar System. Proton Spin-Lattice Relaxation Study of Cetyltrimethylammonium Bromide in Water-Dimethylsulfoxide Mixtures, in Solution Chemistry of Surfactants, K.L. Mittal, ed. Plenum Press, New York, p. 497, 1979.
- (12) ANIANSSON, E.A.G. - Dynamics and Structure of Micelles and Other Amphiphile Structures. J. Phys. Chem., 82: 981, 1978.
- (13) ANIANSSON, E.A.G. - Theory of Micelle Formation Kinetics. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 82: 981, 1978.
- (14) ANIANSSON, E.A.G.; WALL, S.N.; ALMGREN, M.; HOFFMANN, H.; KIELMANN, I.; ULBRICHT, W.; ZANA, R.; LANG, J. & TONDRE, C. - Theory of the Kinetics of Micellar Equilibria and Quantitative Interpretation of Chemical Relaxation Studies of Micellar Solutions of Ionic Surfactants. J. Phys. Chem., 80: 905, 1976.
- (15) MENDER, F.M. - On the Structure of Micelles. Acc. Chem. Res., 12: 111, 1979.
- (16) MENDER, F.M.; JERKUNICA, J.M. & JOHNSTON, J.C. - The Wa

- ter Content of a Micelle Interior. The Fjord vs. Reef Models. J. Am. Chem. Soc., 100: 4676, 1978.
- (17) PRIGOGINE, I. & DEFAY, R. - Tension Superficielle Dynamique des Solutions Regulieres. J. Chim. Phys., 46 : 367, 1949.
- (18) LEWIS, G.N. & RANDALL, M. - Thermodynamics, revised by K.S. Pitzer e L. Brewer. 2nd Ed., McGraw-Hill Book Company, New York, 1962.
- (19) TAMRES, M. & SEARLES, S. - Hydrogen Bonding Abilities of Cyclic Sulfoxides and Cyclic Ketones. J. Amer. Chem. Soc., 81: 2100 (1959).
- (20) COWIE, J.M.G. & TOPOROWSKI, P.M. - Association in the Binary Liquid System Dimethylsulfoxide-Water. Can. J. Chem., 39: 2240-2243, 1971.
- (21) DRINKARD, W. & KIVELSON, D. - Nuclear Resonance and Thermal Studies on Hydrogen Bonds in Solution. J. Phys. Chem., 62: 1494, 1962.
- (22) LINDBERG, J. - Dimethylsulfoxide Structure and Physicochemical Properties. Finska Kem., 70: 33, 1961.
- (23) PARKER, J. - The Effects of Solvation on the Properties of Anions in Dipolar Aprotic Solvents. Quart. Rev., 16: 163, 1962.
- (24) PARKER, A.J. - Protic-Dipolar Aprotic Solvent Effects on Rates of Bimolecular Reactions. Chem. Rev., 69: 1, 1969.
- (25) TCHOUBAR, B. - Quelques Aspects du Role de Solvants en Chimie Organique. Bull. Soc. Chim. France, p. 2069, 1964.

- (26) AGAMI, C. - Le Diméthylsulfoxyde en Chimie Organique .
Bull. Soc. Chim. France, p. 1021, 1965 .
- (27) BLANDAMER, M.J. - Kinetics of Organic Reactions in Water
and Aqueous Mixtures. Advan. Phys. Org. Chem., 14 :
204, 1977.
- (28) PHILIPPE, R. & JAMBON, C. - Variation de Grandeurs Ther-
modynamiques d'excès avec la Temperature. Application
au systeme dimethylsulfoxyde eau . J. Chim. Phys. ,
71: 1041, 1974.
- (29) JANNAKOUDAKIS, D.; MAVRIDIS, P.G. & PAPANASTASIOU, G. -
Etude Sur le Complexe Forme entre le Parametres Physi-
co-Chimiques. Chim. Chron., New Series, 2: 139-152 ,
1973.
- (30) BONNER, O.D. & CHOI, Y.S. - Hydrogen Bonding of Water in
Organic Solvents. I & II. The Change of Water Structu-
re with Composition. J. Phys. Chem., 78: 1723-1727 ,
1974.
- (31) TOKUHIRO, T.; MENAFRA, C. & SZMANT, H.H. - Contribution
of Relaxation and Chemical Shift Results to the Eluci-
dation of the Structure of Water-DMSO Liquid System .
J. Chem. Phys., 61: 2275, 1974.
- (32) BULLA, I.; TORMALA, P. & LINDBERG, J. - Spin Probe Stu-
dies on the Dynamic Structure of Dimethylsulfoxyde-Wa-
ter Mixtures. Acta Chem. Scand., 29: 89, 1975.
- (33) MAYER, W.; GERGER, W. & GUTMANN, V. - NMR - Spectroscopic
Studies on Solvent Eletrophilic Properties, Part II :
Binary Aqueous - Non Aqueous Solvent Systems. Monatsh.
Chem., 108: 489, 1977:
- (34) JACOBS, S.W.; ROSENBAUM, E.E. & WOOD, D.C. - Eds. Dime-
thylsulfoxyde, Marcel Dekker Inc., New York, 1971.

- (35) BOUGARD, J. & JADOT, R. - Solvation in Aqueous N,N-Dimethylformamide. J. Chem. Thermodyn., 7: 1185, 1975.
- (36) VISSER, C. de; PERRON, Ferald & DESNOYERS, J.E. - Volumes and Heat Capacities of Mixtures of N,N-Dimethylformamide and Water at 298,15 K. J. Chem. Eng. Data, 22: 74, 1977.
- (37) VISSER, C.; HEUVELSLAND, W.J.; DUNN, L.A. & SOMSEN, G. - Some Properties of Binary Aqueous Liquid Mixtures. J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 74, 1978.
- (38) VISSER, C.; HEUVELSLAND, W.J. & SOMSEN, G. - Enthalpies of Solution of Some Electrolytes with a Large Cation in Mixtures of Water with Aprotic Solvents. In Advances in Chemistry, Vol. 177, Furter, W.F., Ed. Amer. Chem. Soc., Washington, p. 99, 1979.
- (39) CZERNIAWSKI, B.J. & IONESCU, L.G. - Effects of N,N-Dimethylacetamide on the Formation of Micelles of Cetyltrimethylammonium Bromide in Water. Research Report, Department of Chemistry and Chemical Engineering, University of Detroit, Detroit, Michigan, 1977.
- (40) IONESCU, L.G.; TOKUHIRO, T. & CZERNIAWSKI, B.J. - Effect of Polar Solvents on the Formation of Micelles of Cetyltrimethylammonium Bromide in Aqueous Solutions, Proceedings 52nd Colloid and Surface Science Symposium, Knowville, Tenn., p. 162, 1978.
- (41) IONESCU, L.G.; TOKUHIRO, T.; CZERNIAWSKI, B.J. & SMITH, E.S. - Formation of Micelles of Cetyltrimethylammonium Bromide in Water-Dimethylsulfoxide Solutions, in Solution Chemistry of Surfactants, K.L. Mittal, Ed. Plenum Press, New York, p. 487, 1979.
- (42) VISSER, C. & SOMSEN, G. - Enthalpies of Solution of Several Solutes in Aqueous-Organic Mixed Solvents. in Advances in Chemistry, Vol. 155, Furter, N.F., Ed., Am.

Chem. Soc., Washington, p. 289, 1976.

- (43) HEUVELSLAND, W.J.; VISSER, C.; SOMSEN, G.; LOSURDO, A. & WEN, W.Y. - Hydrofobic Hidration of Some Different Types of Quaternary Ammonium Bromides in Mixtures of Water and N,N-Dimethylformamide. J.Solution Chem., 8 : 25, 1979.
- (44) HEUVELSLAND, W.J.M.; VISSER, C. de & SOMSEN, G. - Hydrofobic Hidration of Tetra-alkylammonium Bromides in Mixtures of Water and Some Aprotic Solvents. J. Phys. Chem., 82: 29, 1978.
- (45) VISSER, C. de & SOMSEN, G. - Enthalpies of Solution of Tetra-n-Butylammonium Bromide in Binary Mixtures of Water, Formamide, N-Methylformamide and N,N-Dimethylformamide. J. Solution Chem., 3: 847, 1974.
- (46) GOPAL, R. & AGARWAL, D.K. - Properties of Colloidal Electrolytes in Solvents of High Dielectric Constants: Part I - Viscosity of Some Colloidal Electrolytes in Formamide. Indian J. Chem., 11: 800, 1973.
- (47) GOPAL, R. & SINGH, J.R. - Studies on the Properties of Large Ions in Solvents of High Dielectric Constants - Part II - Electrical Conductance of Some Salts Containing an Ion with a Long Alkyl Chain in NMA, DMA and DMA. J. Indian Chem. Soc., 49: 667, 1972.
- (48) GOPAL, R. & SINGH, J.R. - Studies on the Properties of Large Ions in Solvents of High Dielectric Constants - Part III - Refractive Index of Solutions of Some Salts Containing an Ion with a Long Alkyl Chain in Formamide, N-Methylacetamide, N,N-Dimethylformamide and N,N-Dimethylacetamide. J. Phys. Chem., 77: 554, 1973.
- (49) AGARWAL, D.K. & SINGH, K. - A Study of Ion-Dipole Interaction Energy of Some Common and Tetraalkylammonium

- Ions in Different Solvents. J. Indian Chem. Soc., 53: 482, 1976.
- (50) UNNI, A.K.R.; MENON, V.K.C. & SITARAMAN, N. - Solubilities of Sodium Chloride and Ion Solvent Interaction in Dimethylsulfoxide-Water Mixtures at 25°C. J. Indian Chem. Soc., 56: 888, 1979.
- (51) FENDLER, E.J.; CONSTIEN, V.G. & FENDLER, J.H. - Proton Magnetic Resonance Investigations of Alkylammonium Carboxylate Micelles in Nonaqueous Solvents. VI. Aggregation of Hexylammonium Propionate in Dimethyl Sulfoxide-Benzene and Dimethyl Sulfoxide-Water Mixed Solvent Systems. J. Phys. Chem., 79: 917, 1975.
- (52) IONESCU, L.G.; TOKUHIRO, T. & CZERNIAWSKI, B.J. - Formation of Hexadecyltrimethylammonium Bromide in Water N,N-Dimethylformamide Solutions. Bull. Chem. Soc. Japan, 52: 922, 1979.
- (53) SINGH, H.N.; SALEEM, S.M.; SINGH, R.P. & BIRDI, K.S. - Micelle Formation of Ionic Surfactants in Polar Nonaqueous Solvents. J. Phys. Chem., 84: 2191, 1980.
- (54) HOFFMANN, H.; NAGEL, R.; PLATZ, G. & ULBRICHT, W. - Zur Kinetik der Mizellbildung von Alkylpyridiniumhalogeniden. Colloid & Polymer Sci., 254: 812-834, 1976.
- (55) HOFFMANN, H. - The Dynamics of Micelle Formation. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 82: 988-1001, 1978.
- (56) HOFFMANN, H. - Das Dynamische Verhalten von Mizellen. Progr. Colloid & Polymer Sci., 65: 140-157, 1978.
- (57) HOFFMANN, H.; TAGESSON, B. & ULBRICHT, W. - Der Einfluss Perfluorierter Gegenionen auf die Thermodynamik und Kinetik der Mizellbildung Kationischen Tenside. Ber. Bunsenges Phys. Chem., 83: 148-155, 1979.

- (58) PALUCH, M. - Surface Properties of Aqueous Cetylpyridinium Bromide Solutions. J. Colloid and Interface Sci., 66-3, 1978.
- (59) IONESCU, L.G. - Micellar Catalyzed Reactions of Ethyl p-Nitrophenyl Phosphate. Bull. N. Mex. Acad. Sci., 14 (2): 65, 1973.
- (60) IONESCU, L.G. & MARTINEZ, A.D. - Micellar Catalyzed Reactions of Phosphate Esters. J. Colo. Wyoming Acad. Sci., 7(5): 13, 1974.
- (61) IONESCU, L.G. - Micellar Catalyzed Reactions. Paper presented at 2nd Rocky Mountain Regional Meeting of the American Chemical Society, Albuquerque, N. México, July 8-9, 1974, Abstr. 96.
- (62) DESNOYERS, J.E.; LISI, R. de; OSTIGUY, C. & PERRON, G. - Direct Measurements of the Thermodynamic Properties of Surfactants in Solution Chemistry of Surfactants, Vol. 1, Ed. K.L. Mittal, Plenum Press, New York, 1979, p. 221.
- (63) LISI, R. de; OSTIGUY, C.; PERRON, G. & DESNOYERS, J.E. - Complete Thermodynamic Properties of Nonyl- and Decyltrimethylammonium Bromides in Water. J. Colloid Interface Sci., 71: 147, 1978.
- (64) DESNOYERS, J.E.; LISI, R. de & PERRON, G. - Thermochemistry of Aqueous Micellar Systems. Pure and Appl. Chem., 52: 443, 1980.