

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICO-QUÍMICA

FORMAÇÃO DE MICELAS DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLU
ÇÕES AQUOSAS NA PRESENÇA DE SAIS

TESE SUBMETIDA A UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA PARA
OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS

TEREZINHA MATTOS HENRIQUES DO

AIDO

FLORIANÓPOLIS

SANTA CATARINA - BRASIL

1981

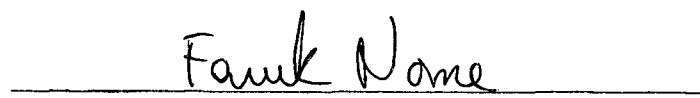
FORMAÇÃO DE MICELAS DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLU
ÇÕES AQUOSAS NA PRESENÇA DE SAIS

TEREZINHA MATTOS HENRIQUES DO AIDO

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA E APROVADA EM SUA FORMA FINAL PE
LO ORIENTADOR E MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA

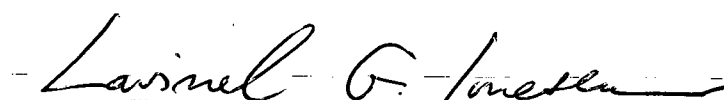


PROF. LAVINEL G. IONESCU, PH. D.
ORIENTADOR

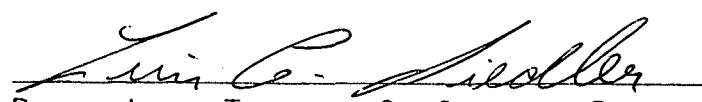


PROF. FARUK J. NOME AGUILERA, PH. D.
COORDENADOR

BANCA EXAMINADORA:



PROF. LAVINEL G. IONESCU, PH. D.



PROF. LUIZ TAYLOR S. SIEDLER, PH. D.



PROF. ROSENDO AUGUSTO YUNES, PH. D.

AOS MEUS PAIS

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Lavinel G. Ionescu pela sua orienta
ção e seu apoio constante.

Ao Curso de Pós-Graduação em Físico-Química da
Universidade Federal de Santa Catarina.

Ao CNPq, à CAPES e ao FINEP pelo auxílio finance*ir*
ro.

À todos que direta ou indiretamente contribuíram
na realização deste trabalho.

B I O G R A F I A

1 - DADOS PESSOAIS

NOME: TEREZINHA MATTOS HENRIQUES DO AIDO

DATA DE NASCIMENTO: 15 DE OUTUBRO DE 1952

NATURALIDADE: ESTADO DO RIO DE JANEIRO

2 - FORMAÇÃO ACADÊMICA

PRIMÁRIO: COLÉGIO NOSSA SENHORA DO ROSÁRIO

CIDADE: RIO DE JANEIRO - RJ.

GINASIAL: GINÁSIO ESTADUAL CHARLES DICKENS

CIDADE: RIO DE JANEIRO - RJ.

CIENTÍFICO: COLÉGIO METROPOLITANO

CIDADE: RIO DE JANEIRO - RJ.

SUPERIOR: UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO

TITULAÇÃO: ENGENHEIRA QUÍMICA

CIDADE: ITAGUAÍ - RJ.

3 - ATIVIDADE PROFISSIONAL

- Supervisora de Produção de Águas Minerais Naturais Ltda.

Cidade: Nova Iguaçu-RJ.

R E S U M O

A formação de micelas de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosas na presença de cloreto de sódio (NaCl) e tosilato de sódio ou p-tolueno sulfonato de sódio (NaOTs) foi estudada a 25°C e a 40°C por meio de tensiometria superficial.

A concentração micelar crítica (CMC) foi medida a 25°C e a 40°C e, foram determinados parâmetros termodinâmicos tais como, energia livre de micelização (ΔG_m°), entalpia de micelização (ΔH_m°), e entropia de micelização (ΔS_m°).

A 25°C, a CMC do CTAB variou de $9,20 \times 10^{-4} M$ para água pura até $0,090 \times 10^{-4} M$ para NaCl (1,50M) e, até $0,25 \times 10^{-4} M$ para NaOTs (0,20M). A 40°C, nas mesmas condições, a variação da CMC foi de $10,0 \times 10^{-4} M$ para água pura à $0,080 \times 10^{-4} M$ para NaCl e, à $0,200 \times 10^{-4} M$ para NaOTs.

Os valores correspondentes de ΔG_m° a 25°C, nas mesmas condições, variaram de -4,14 kcal/mol (água pura) até -6,88 kcal/mol (NaCl) e, -6,28 kcal/mol (NaOTs).

Para ΔH_m° os valores variaram de -1,03 kcal/mol para água pura, passando por zero a 0,50M de NaCl, atingindo um valor máximo de +10,70 kcal/mol para 1,00M de NaCl. No caso do NaOTs, a entalpia variou de -1,03 kcal/mol para água pura, passando por zero, atingindo um valor máximo de +5,81 kcal/mol a 0,010M de NaOTs.

A entropia de micelização apresentou um aumento aproximadamente gradual nos dois casos e variou entre +10,4 u.e.

e +57,5 u.e. para NaCl e, +10,4 u.e. e +39,6 u.e. para NaOTs.

Estas variações na entalpia e entropia estão relacionadas com mudanças significativas na estrutura da água como consequência da adição de sal.

Estudos adicionais da formação de micelas de CTAB nos sistemas $H_2O - CH_3CH_2OH$ e $H_2O - NaOTs - DMSO$ mostraram que, em todos os casos, o NaCl e o NaOTs tendem a contrabalançar o efeito inibitório do etanol e do dimetilsulfóxido e favorecem a micelização.

ABSTRACT

The formation of micelles of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) in aqueous solutions was studied by means of surface tensiometry at 25°C and 40°C in the presence of sodium chloride (NaCl) and sodium tosylate or sodium p-toluene sulfonate (NaOTs).

The critical micellar concentration (CMC) was measured at 25°C and 40°C and thermodynamic parameters such as the free energy (ΔG_m°), enthalpy (ΔH_m°) and entropy of micellization (ΔS_m°) were determined.

At 25°C, the CMC of CTAB varied from $9,20 \times 10^{-4} M$ for pure water to $0,090 \times 10^{-4} M$ for NaCl (1,50M) and to $0,25 \times 10^{-4}$ for NaOTs (0,20M).

At the same conditions at 40°C the variation of CMC was from $10,0 \times 10^{-4}$ for pure water to $0,080 \times 10^{-4}$ for NaCl and $0,200 \times 10^{-4} M$ for NaOTs.

For the same conditions, the corresponding values of ΔG_m° at 25°C ranged from - 4,14 kcal/mol (pure water) to -6,88 kcal/mol (NaCl) and - 6,28 kcal/mol (NaOTs).

For ΔH_m° the values varied from - 1,03 kcal/mol for pure water, passed through zero at 0,50M NaCl and reached a maximum of + 10,7 kcal/mol for 1,00M NaCl. In the case of tosylate, the enthalpy varied from - 1,03 kcal/mol for pure water, passed through zero and reached a maximum of +5,81 kcal/mol at 0,010M NaOTs.

The entropy of micellization showed a gradual increase in both cases and varied from +10,4 e.u. to +57,5 e.u.

for NaCl and from +10,4 e.u. to +39,6 e.u. for NaOTs.

The variations in ΔH_m° and ΔS_m° are related to a significant changes of the water structure as the result of the addition of salt.

Additional studies for the formation of micelles of CTAB in the systems H_2O -NaCl- CH_3CH_2OH , H_2O -NaCl-DMSO, H_2O -NaOTs - CH_3CH_2OH and H_2O - NaOTs-DMSO showed that in all cases NaCl and NaOTs tend to counterbalance the inhibitory effect of ethanol and dimethyl sulfoxide and favor micellization.

ÍNDICE GERAL

	<u>PÁG.</u>
<u>CAPÍTULO I</u> - OBJETIVO DO ESTUDO	1
<u>CAPÍTULO II</u> - INTRODUÇÃO	2
2.1 - Surfactantes e micelas em geral	2
2.2 - Tamanho e forma da micela	3
2.3 - Modelos de micelas	10
2.4 - Efeito salino sobre micelas	19
2.4.1 - Efeito salino sobre concentração micelar crítica e tensão superficial	19
2.4.2 - Efeito salino sobre tamanho e forma	22
2.4.3 - Ligação de contra-íons	23
2.4.4 - Efeitos do grupo polar	25
2.5 - Tensão superficial de soluções aquosas de eletrólitos	27
<u>CAPÍTULO III</u> - PARTE EXPERIMENTAL	29
3.1 - Materiais	29
3.2 - Preparação das soluções	29
3.3 - Medidas de tensão superficial por tensiometria ..	30
3.4 - Medidas de tensão superficial por capilaridade ..	31
3.5 - Determinação da concentração nuclear crítica e dos parâmetros termodinâmicos de micelização ...	32
3.6 - Determinação da viscosidade de soluções aquosas de brometo de cetiltrimetilamônio na presença e ausência de sal	33
<u>CAPÍTULO IV</u> - RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
4.1 - Tensão superficial de vários compostos em água ..	34
4.2 = Sistema CTAB - H ₂ O - Na Cl	35
4.3 = Sistema CTAB - H ₂ O - Na Cl - Et OH	64

4.4 - Sistema CTAB - H ₂ O - Na Cl - DMSO	79
4.5 - Sistema CTAB - H ₂ O - Na O Ts	79
4.6 - Sistemas CTAB - H ₂ O - Na O Ts - E t O H e CTAB - H ₂ O - Na O Ts - D M S O	92
4.7 - Viscosidade de soluções aquosas de brometo de ce- tiltrimetilamônio (CTAB) na presença e ausência de sal	105
CAPÍTULO V - CONCLUSÕES	115
CAPÍTULO VI - REFERÊNCIAS	117

ÍNDICE DE TABELAS

	<u>PÁG.</u>
Tabela I - Tensão superficial de soluções de cloreto de sódio em água a 25°C	36
Tabela II - Tensão superficial de soluções de cloreto de potássio em água a 25°C	36
Tabela III - Tensão superficial de soluções de glicina em água a 25°C	36
Tabela IV - Tensão superficial de soluções aquosas de cloreto de sódio determinada por ascensão capilar a 25°C	37
Tabela V - Tensão superficial de soluções aquosas de cloreto de potássio determinada por ascensão capilar a 25°C	37
Tabela VI - Tensão superficial de soluções aquosas de glicina determinada por ascensão capilar a 25°C	37
Tabela VII - Tensão superficial de soluções de tosilato de sódio em água a 25°C	- 38
Tabela VIII - Tensão superficial de soluções de tosilato de sódio em água a 40°C	38
Tabela IX - Tensão superficial de várias soluções aquosas de etanol (EtOH) a 25°C	39
Tabela X - Tensão superficial de várias soluções aquosas de dimetilsulfóxido (DMSO) a 25°C	39
Tabela XI - Tensão superficial de soluções água-cloreto de sódio-etanol a 25°C e a 40°C (NaCl: conc. = 0,001 M)	40

Tabela XII	- Tensão superficial de soluções água-cloreto de sódio-etanol a 25°C e a 40°C (NaCl: conc. = 0,100 M)	40
Tabela XIII	- Tensão superficial de soluções água-cloreto de sódio-dimetilsulfóxido a 25°C e a 40°C (NaCl: conc. = 0,001 M)	41
Tabela XIV	- Tensão superficial de soluções água-cloreto de sódio-dimetilsulfóxido a 25°C e a 40°C (NaCl: conc. = 0,100 M)	41
Tabela XV	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água a 25°C	49
Tabela XVI	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água a 40°C	49
Tabela XVII	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-cloreto de sódio a 25°C (Conc. de NaCl = 0,001 M)	50
Tabela XVIII	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-cloreto de sódio a 40°C (Conc. de NaCl = 0,001 M)	50
Tabela XIX	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-cloreto de sódio a 25°C (Conc. de NaCl = 0,010 M)	51
Tabela XX	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-cloreto de sódio a 40°C (Conc. de NaCl = 0,010 M)	51
Tabela XXI	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-cloreto de sódio a 25°C (Conc. de NaCl = 0,100 M)	52

Tabela XXII	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-cloreto de sódio a 40°C (Conc. de NaCl = 0,100M)	52
Tabela XXIII	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-cloreto de sódio a 25°C (Conc. de NaCl = 0,500 M)	53
Tabela XXIV	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-cloreto de sódio a 40°C (Conc. de NaCl = 0,500 M)	53
Tabela XXV	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-cloreto de sódio a 25°C (Conc. de NaCl = 1,000 M)	54
Tabela XXVI	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-cloreto de sódio a 40°C (Conc. de NaCl = 1,000 M)	54
Tabela XXVII	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-cloreto de sódio a 25°C (Conc. de NaCl = 1,500 M)	55
Tabela XXVIII	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-cloreto de sódio a 40°C (Conc. de NaCl = 1,500 M)	55
Tabela XXIX	- Variação da concentração micelar crítica (CMC) do brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) como função da concentração de cloreto de sódio a 25°C e a 40°C	56
Tabela XXX	- Algumas propriedades termodinâmicas para a formação de micelas de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em soluções água-cloreto de sódio a 25°C	56

Tabela XXXI	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-cloreto de sódio-etanol a 25°C (NaCl: conc. = 0,001 M; EtOH: % vol. = 2,50%)	65
Tabela XXXII	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-cloreto de sódio-etanol a 40°C (NaCl: conc. = 0,001 M; EtOH: % vol. = 2,50%)	65
Tabela XXXIII	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-cloreto de sódio-etanol a 25°C (NaCl: conc. = 0,001 M; EtOH: % vol. = 15,0%)	66
Tabela XXXIV	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-cloreto de sódio-etanol a 40°C (NaCl: conc. = 0,001 M; EtOH: % vol. = 15,0%)	66
Tabela XXXV	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-cloreto de sódio-etanol a 25°C (NaCl: conc. = 0,001 M; EtOH: % vol. = 20,0%)	67
Tabela XXXVI	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-cloreto de sódio-etanol a 40°C (NaCl: conc. = 0,001 M; EtOH: % vol. = 20,0%)	67
Tabela XXXVII	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-cloreto de sódio-etanol a 25°C (NaCl: conc. = 0,001 M; EtOH: % vol. = 30,0%)	68
Tabela XXXVIII	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-cloreto de sódio-etanol a 40°C (NaCl: conc. = 0,001 M; EtOH: % vol. = 30,0%)	68

Tabela XXXIX	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-cloreto de sódio-etanol a 25°C (NaCl: conc. = 0,100 M; EtOH: % vol. = 2,50%)	69
Tabela XL	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-cloreto de sódio-etanol a 40°C (NaCl: conc. = 0,100 M; EtOH: % vol. = 2,50%)	69
Tabela XLI	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-cloreto de sódio-etanol a 25°C (NaCl: conc. = 0,100 M; EtOH: % vol. = 15,0%)	70
Tabela XLII	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-cloreto de sódio-etanol a 40°C (NaCl: conc. = 0,100 M; EtOH: % vol. = 15,0%)	70
Tabela XLIII	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-cloreto de sódio-etanol a 25°C (NaCl: conc. = 0,100 M; EtOH: % vol. = 20,0%)	71
Tabela XLIV	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-cloreto de sódio-etanol a 40°C (NaCl: conc. = 0,100 M; EtOH: % vol. = 20,0%)	71
Tabela XLV	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-cloreto de sódio-etanol a 25°C (NaCl: conc. = 0,100 M; EtOH: % vol. = 30,0%)	72
Tabela XLVI	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-cloreto de sódio-etanol a 40°C (NaCl: conc. = 0,100 M; EtOH: % vol. = 30,0%)	72

Tabela XLVII	-	Concentração micelar crítica do brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em soluções de água-etanol a 25°C e a 40°C	73
Tabela XLVIII	-	Variação da concentração micelar crítica do brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) como função das concentrações de cloreto de sódio e etanol a 25°C e a 40°C (NaCl: conc.= 0,001 M)	74
Tabela XLIX	-	Variação da concentração micelar crítica do brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) como função das concentrações de cloreto de sódio e etanol a 25°C e a 40°C (NaCl: conc.= 0,100 M)	74
Tabela L	-	Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-cloreto de sódio-dimetilsulfóxido a 25°C (NaCl: conc. = 0,001 M; DMSO: % vol. = 10,0%)	80
Tabela LI	-	Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-cloreto de sódio-dimetilsulfóxido a 40°C (NaCl: conc. = 0,001 M; DMSO: % vol. = 10,0%)	80
Tabela LII	-	Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-cloreto de sódio-dimetilsulfóxido a 25°C (NaCl: conc. = 0,001 M; DMSO: % vol. = 20,0%)	81
Tabela LIII	-	Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-cloreto de sódio-dimetilsulfóxido a 40°C (NaCl: conc. = 0,001 M; DMSO: % vol. = 20,0%)	81
Tabela LIV	-	Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-cloreto de sódio-dimetilsulfóxido a 25°C (NaCl: conc. = 0,100 M; DMSO: % vol. = 10,0%)	82

Tabela LV	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-cloreto de sódio-dimetilsulfóxido a 40°C (NaCl: conc. = 0,100 M; DMSO: % vol. = 10,0%)	82
Tabela LVI	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-cloreto de sódio-dimetilsulfóxido a 25°C (NaCl: conc. = 0,100 M; DMSO: % vol. = 20,0%)	83
Tabela LVII	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-cloreto de sódio-dimetilsulfóxido a 40°C (NaCl: conc. = 0,100 M; DMSO: % vol. = 20,0%)	83
Tabela LVIII	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-cloreto de sódio-dimetilsulfóxido a 25°C (NaCl: conc. = 0,100 M; DMSO: % vol. = 50,0%)	84
Tabela LIX	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-cloreto de sódio-dimetilsulfóxido a 40°C (NaCl: conc. = 0,100 M; DMSO: % vol. = 50,0%)	84
Tabela LX	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-cloreto de sódio-dimetilsulfóxido a 25°C (NaCl: conc. = 0,100 M; DMSO: % vol. = 70,0%)	85
Tabela LXI	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-cloreto de sódio-dimetilsulfóxido a 40°C (NaCl: conc. = 0,100 M; DMSO: % vol. = 70,0%)	85
Tabela LXII	- Concentração micelar crítica de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em soluções aquosas contendo diferentes concentrações de dimetilsulfóxido	86

Tabela LXIII	- Variação da concentração micelar crítica do brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) como função das concentrações de cloreto de sódio e dimetilsulfóxido a 25°C e a 40°C (Na Cl: conc. = 0,001 M)	86
Tabela LXIV	- Variação da concentração micelar crítica do brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) como função das concentrações de cloreto de sódio e dimetilsulfóxido a 25°C e a 40°C (Na Cl : conc. = 0,100 M)	86
Tabela LXV	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em água - tosilato de sódio a 25°C (NaOTs : conc. = 0,0001 M)	93
Tabela LXVI	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água - tosila to de sódio a 40°C (NaOTs: conc. = 0,0001 M)	93
Tabela LXVII	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água - tosila to de sódio a 25°C (NaOTs: conc. = 0,0004 M)	94
Tabela LXVIII	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-tosilato de sódio a 40°C. (NaOTs: conc. = 0,0004 M) .	94
Tabela LXIX	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-tosilato de sódio a 25°C. (NaOTs: conc. = 0,001 M) ..	95
Tabela LXX	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-tosilato de sódio a 40°C. (NaOTs: conc. = 0,001 M) ..	95
Tabela LXXI	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-tosilato de sódio a 25°C (NaOTs: conc. = 0,010 M) ...	96

Tabela LXXII - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-tosilato de sódio a 40°C. (NaOTs: conc.= 0,010 M) ..	96
Tabela LXXIII - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-tosilato de sódio a 25°C. (NaOTs: conc.= 0,100 M) ..	97
Tabela LXXIV - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-tosilato de sódio a 40°C. (NaOTs: conc.= 0,100 M) ..	97
Tabela LXXV - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-tosilato de sódio a 25°C. (NaOTs: conc.= 0,2000 M) .	98
Tabela LXXVI - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-tosilato de sódio a 40°C. (NaOTs: conc.= 0,200 M) ..	98
Tabela LXXVII - Variação da concentração micelar crítica do brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) como função da concentração de tosilato de sódio a 25°C e a 40°C	99
Tabela LXXVIII - Algumas propriedades termodinâmicas para a formação de micelas de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em soluções de água-tosilato de sódio a 25°C	99
Tabela LXXIX - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-tosilato de sódio - etanol a 25°C. (NaOTs: conc.=0,100M; EtOH: % vol.=2,50%)	106
Tabela LXXX - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-tosilato de sódio-etanol a 25°C. (NaOTs:conc.=0,100 M ;	

EtOH: % vol. = 15,0%)	106
Tabela LXXXI - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-tosilato de sódio-etanol a 25°C. (NaOTs:conc.=0,100 M ; EtOH: % vol. = 20,0%)	107
Tabela LXXXII - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-tosilato de sódio-etanol a 25°C. (NaOTs: conc.=0,100 M ; EtOH: % vol. = 30,0%)	107
Tabela LXXXIII - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-tosilato de sódio - dimetilsulfóxido a 25°C. (NaOTs: conc.=0,100 M; DMSO: %vol.=10,0%) .	108
Tabela LXXXIV - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-tosilato de sódio - dimetilsulfóxido a 25°C. (NaOTs: conc.=0,100 M; DMSO: % vol.=20,0%)	108
Tabela LXXXV - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-tosilato de sódio - dimetilsulfóxido a 25°C. (NaOTs: conc.=0,100 M; DMSO: % vol.=50,0%)	109
Tabela LXXXVI - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-tosilato de sódio - dimetilsulfóxido a 25°C. (NaOTs: conc.=0,100 M; DMSO: % vol.=70,0%)	109
Tabela LXXXVII - Variação da concentração micelar crítica do brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) como função das concentrações de tosilato de sódio e etanol a 25°C. (NaOTs: conc.=0,100 M)	110
Tabela LXXXVIII - Variação da concentração micelar crítica do	

brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) como função das concentrações de tosilato de sódio e dimetilsulfóxido a 25°C. (NaOTs: conc.=0,100 M)	110
---	-----

Tabela LXXXIX - Viscosidade de soluções de brometo de cetil trimetilamônio (CTAB) na presença de água - NaCl a 25°C	114
---	-----

ÍNDICE DE FIGURAS

	<u>PÁG.</u>
Figura 1 - Variação geral das propriedades físicas em função da concentração de surfactante	4
Figura 2 - Primeira estrutura proposta para micela esférica	11
Figura 3 - Estrutura proposta para uma micela catiônica de CTAB em base de tempo de relaxamento de spin de ressonância magnética nuclear	13
Figura 4 - Modelo dinâmico de Aniansson para uma micela..	15
Figura 5 - Modelos para micelas de íons de dodeciltrimetilamônio segundo Menger	18
Figura 6 - Tensão superficial para soluções de vários compostos em água a 25°C	42
Figura 7 - Gráfico da tensão superficial de soluções aquosas de NaOTs versus o logaritmo da concentração de NaOTs a 25°C e a 40°C	43
Figura 8 - Gráfico da tensão superficial de soluções aquosas de etanol versus a concentração de etanol a 25°C	44
Figura 9 - Gráfico da tensão superficial de soluções aquosas de etanol versus a concentração de etanol a 40°C	45
Figura 10 - Gráfico da tensão superficial de soluções aquosas de dimetilsulfóxido versus concentração de dimetilsulfóxido a 25°C	46
Figura 11 - Gráfico da tensão superficial de soluções aquosas de dimetilsulfóxido versus concentração de dimetilsulfóxido a 40°C	47

Figura 12 - Gráfico da tensão superficial versus concentração de soluções aquosas de brometo de cetiltrimetilamônio na presença de NaCl a 25°C	57
Figura 13 - Gráfico da tensão superficial versus concentração de soluções aquosas de brometo de cetiltrimetilamônio na presença de NaCl a 40°C	58
Figura 14 - Gráfico da tensão superficial versus concentração de soluções aquosas de brometo de cetiltrimetilamônio na presença de NaCl a 25°C	59
Figura 15 - Gráfico da tensão superficial versus concentração de soluções aquosas de brometo de cetiltrimetilamônio na presença de NaCl a 40°C	60
Figura 16 - Gráfico da tensão superficial versus concentração de soluções aquosas de brometo de cetiltrimetilamônio na presença de 1,50 M de NaCl a 25°C e a 40°C	61
Figura 17 - Gráfico da concentração micelar crítica do brometo de cetiltrimetilamônio versus concentração de NaCl a 25°C	62
Figura 18 - Gráfico da concentração micelar crítica do brometo de cetiltrimetilamônio versus concentração de NaCl a 40°C	63
Figura 19 - Gráfico da tensão superficial versus concentração de soluções aquosas de brometo de cetiltrimetilamônio na presença de NaCl (0,001 M) e etanol a 25°C	75
Figura 20 - Gráfico da tensão superficial versus concentração de soluções aquosas de brometo de cetiltrimetilamônio na presença de NaCl (0,001 M) e etanol a 40°C	76

- Figura 21 - Gráfico da tensão superficial versus concentração de soluções aquosas de brometo de cetiltrimetilamônio na presença de NaCl (0,100 M) e etanol a 25°C 77
- Figura 22 - Gráfico da tensão superficial versus concentração de soluções aquosas de brometo de cetiltrimetilamônio na presença de NaCl (0,100 M) e etanol a 40°C 78
- Figura 23 - Gráfico da tensão superficial versus concentração de soluções aquosas de brometo de cetiltrimetilamônio na presença de NaCl (0,001 M) e dimetilsulfóxido a 25°C 87
- Figura 24 - Gráfico da tensão superficial versus concentração de soluções aquosas de brometo de cetiltrimetilamônio na presença de NaCl (0,001 M) e dimetilsulfóxido a 40°C 88
- Figura 25 - Gráfico da tensão superficial versus concentração de soluções aquosas de brometo de cetiltrimetilamônio na presença de NaCl (0,100 M) e dimetilsulfóxido a 25°C 89
- Figura 26 - Gráfico da tensão superficial versus concentração de soluções aquosas de brometo de cetiltrimetilamônio na presença de NaCl (0,100 M) e dimetilsulfóxido a 40°C 90
- Figura 27 - Gráfico da tensão superficial versus concentração de soluções aquosas de brometo de cetiltrimetilamônio na presença de NaCl (0,100 M) e dimetilsulfóxido (70,0% vol.) a 25°C e a 40°C... 91
- Figura 28 - Gráfico da tensão superficial versus concentração de soluções aquosas de brometo de cetiltrimetilamônio na presença de NaOTs a 25°C 100

Figura 29 - Gráfico da tensão superficial versus concentração de soluções aquosas de brometo de cetiltrimetilamônio na presença de NaOTs a 40°C	101
Figura 30 - Gráfico da tensão superficial versus concentração de soluções aquosas de brometo de cetiltrimetilamônio na presença de NaOTs a 25°C	102
Figura 31 - Gráfico da tensão superficial versus concentração de soluções aquosas de brometo de cetiltrimetilamônio na presença de NaOTs a 40°C	103
Figura 32 - Gráfico da concentração micelar crítica do brometo de cetiltrimetilamônio versus logaritmo decimal da concentração de NaOTs a 25°C e a 40°C	104
Figura 33 - Gráfico da tensão superficial versus concentração de soluções aquosas de brometo de cetiltrimetilamônio na presença de NaOTs (0,100 M) e etanol a 25°C	111
Figura 34 - Gráfico da tensão superficial versus concentração de soluções aquosas de brometo de cetiltrimetilamônio na presença de NaOTs (0,100 M) e etanol a 40°C	112
Figura 35 - Gráfico da tensão superficial versus concentração de soluções aquosas de brometo de cetiltrimetilamônio na presença de NaOTs (0,100 M) e dimetilsulfóxido a 25°C	113

CAPITULO I - OBJETIVO DO ESTUDO

Este trabalho tem como objetivo estudar o processo de micelização do brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em soluções aquosas na presença de sais a 25° e 40°C através de medidas de tensão superficial.

Especificamente, o estudo pretende determinar a concentração micelar crítica e alguns parâmetros termodinâmicos, tais energia livre de micelização (ΔG_m°), entalpia de micelização (ΔH_m°) e entropia de micelização (ΔS_m°), para o CTAB na presença de diferentes concentrações de cloreto de sódio (Na Cl) e tosilato de sódio (Na O Ts).

O efeito dos sais no processo de micelização será interpretado em termos de reestruturação da água.

CAPÍTULO II - INTRODUÇÃO

2.1. SURFACTANTES E MICELAS EM GERAL

Detergentes, também conhecidos como surfactantes ou agentes tenso-ativos, pertencem ao grupo de compostos chamados anfifílicos. Em geral são formados por duas partes: a cauda, uma longa cadeia de hidrocarboneto, que é hidrofóbica, e a cabeça, um grupo polar ou iônico, que é hidrofílica. Dependendo da sua estrutura química, os surfactantes podem ser classificados como catiônicos, aniônicos, não iônicos e zwitteriônicos.

Em água, a concentração relativamente baixa, os surfactantes atuam como eletrólitos fortes. Quando a concentração é aumentada, eles tendem a formar agregados coloidais chamados micelas. A micelização de surfactantes é controlada pelos grupos hidrofóbicos e hidrofílicos. Em soluções aquosas, o grupo hidrofóbico é geralmente considerado responsável pela força de atração entre moléculas de surfactantes que favorece a agregação, e o grupo hidrofílico é responsável pelo fator oposto (1 - 5).

A concentração mínima de surfactante na qual começa a haver formação de micelas é chamada concentração micelar crítica (CMC). Sua determinação pode ser feita através de medidas de propriedades físicas tais como tensão superficial, densidade, força eletromotriz, condutância elétrica, calor específico, viscosidade, ressonância magnética nuclear (R.M.N.), espalhamento de luz e outras (1 - 6). Ao plotar uma destas propriedades versus a concentração de surfactante, pode-se no

tar uma mudança abrupta no gráfico, o que caracteriza a C.M.C. (Figura 1).

O tamanho da micela e seu número de agregação são geralmente determinados pelo estudo do volume efetivo, espalhamento de luz e outras técnicas. A micela representa um sistema dinâmico e um monômero dentro da micela tem um tempo de meia vida na ordem de 10^{-5} segundos. Sua estrutura varia com a concentração de surfactante.

Em concentrações perto da CMC as micelas são geralmente esféricas; em altas concentrações elas tendem a tornar-se elípticas e cilíndricas (1 - 6).

As micelas apresentam várias aplicações. Podem ser utilizadas como "sistema modelo" na ciência dos colóides, no estudo das interações hidrofóbicas, nos processos de adsorção. Seu uso como modelo para membranas é de grande importância em biologia ou fisiologia. Também são usadas para catalizar um grande número de reações orgânicas e inorgânicas. Entre as muitas aplicações industriais e tecnológicas destacam-se de tergência, flotação de minérios, inibição de corrosão, lubrificação, processamento de papel e têxteis, e preparação de emulsões nas indústrias de alimentos e farmacêutica (7).

2.2. TAMANHO E FORMA DA MICELA

O tamanho e forma, como também a carga das micelas e o número de agregação têm sido estudados por uma variedade de métodos tais como espalhamento de luz, raio-x, viscosidade, condutância elétrica, difusão, eletroforese e outros (8 - 10):

O mecanismo de formação, o tamanho e a forma das

micelas são assunto de considerável debate e estudo. Acredita-se que próximo à CMC a maioria das micelas são esféricas e têm um raio em torno de 25\AA . Também foi observado que surfactantes iônicos e zwitteriônicos, em soluções aquosas, podem formar agregados de diferentes tamanhos e formas. Estes podem variar de pequenas micelas esféricas ou globulares à cilíndricas ou elípticas, ou podem ser lamelares ou bicamadas vesiculares (7). Arranjos de micelas esféricas parecem ser favorecidos sobre todos os outros, pois neste caso não há limitação geométrica ao empacotamento de moléculas de surfactante.

O centro da micela é hidrofóbico pois ele contém as cadeias de hidrocarboneto. Os grupos polares do surfactante estão localizados próximo à superfície do agregado, na interface micela-água. O volume da parte central, v , a área da superfície da interface micela-água, a , e o número de agregação são importantes na determinação do tamanho e forma das micelas. O fator mais importante que determina a forma da micela é o fato que a menor dimensão do centro da micela deve ser igual a duas vezes ao comprimento, b , de uma cadeia alquil. O comprimento b pode ser expresso como $b = \rho l$, onde l é o comprimento da cadeia completamente estendida e ρ é um fator de flexibilidade ($\rho \leq 1$).

Partindo deste tipo de considerações e estimando ρ de dados experimentais de polímeros, Tanford (11) concluiu que micelas na faixa de tamanhos normalmente observados não podem ser esféricas. Assumindo ser o centro da micela um elipsoide de revolução com eixo menor b , os dados experimentais para o peso molecular da micela na CMC, M_0 , e o coeficiente de difusão translacional na CMC, D_0 , pode-se determinar se o elipsoide é alongado ou achatado nos pólos.

Um dos melhores métodos para determinação do tamanho das micelas é o número de agregação é o espalhamento de luz. O procedimento foi desenvolvido por Debye e tem sido descrito em detalhe na literatura (12). Supondo que o peso micelar, M, não varia como função da concentração de solução e que a interação entre as micelas é desprezada, a teoria do espalhamento de luz para soluções coloidais diluídas é dada pela seguinte equação (13):

$$\frac{KC}{R_{90}} = \frac{1}{M} + 2A_2(C) \quad (I)$$

C = Concentração de surfactante em gm/cc.

M = Peso molecular médio das partículas coloidais.

R₉₀ = Intensidade reduzida da luz espalhada em um ângulo de 90°

A₂ = Segundo coeficiente virial

$$K = \frac{2 n^2 n_0 (dn/dc)^2}{N \lambda^4}$$

onde n₀ = Índice de refração do solvente

n = Índice de refração da solução

c = Velocidade de propagação da radiação no vácuo

N = Número de Avogadro

λ = Comprimento de onda da radiação no vácuo.

A equação (I) pode ser expressa em termos da turbidez da solução, τ.

$$\frac{HC}{\tau} = \frac{1}{M} + 2A_2C \quad (II)$$

onde H = $32 n^3 n_0^2 \cdot (dn/dc)^2 / 3 \lambda^4 N$

Se a concentração de surfactante é tomada como constante acima da CMC, então a equação (II) pode ser escrita na forma

$$\frac{H(C - CMC)}{\tau - \tau_{CMC}} = \frac{1}{M} + 2A_2(C - CMC) \quad (III)$$

τ_{CMC} = Turbidez da solução na CMC.

Um plote de $K(C - CMC) / R^{\circ}$ ou $H(C - CMC) / (\tau - \tau_{CMC})$ versus $(C - CMC)$ deveria dar uma linha reta. O peso micelar, M , e o segundo coeficiente virial, A_2 , podem ser determinados da interseção e da declividade da linha. A CMC pode ser obtida de R° versus a curva de concentração ou pela variedade de métodos descritos.

As equações (I - III) tomam como suposição que o peso micelar não varia com a concentração da solução. Entretanto o valor aparente A_2 variará consideravelmente, mas o peso micelar, M , não variará muito.

O tratamento teórico para a formação de micelas envolve essencialmente a análise termodinâmica de auto-associação ou auto-agregação de surfactantes (14,15). A auto-associação pode ser entendida em termos de efeito hidrofóbico. Este efeito inclui uma variedade de interações de atração tais como forças de Van der Waals, efeito da estrutura da água ou mudanças da energia livre interfacial. Uma maneira de quantificar a hidrofobicidade é em termos de energia livre de transferência de moléculas de surfactantes da água fase não aquosa.

Israelachvili, Mitchell e Ninham (15) recentemente desenvolveram uma teoria que explica as propriedades observadas de micelas globulares e cilíndricas e bicamadas vesiculares formadas por surfactantes iônicos e zwitteriônicos. Além das interações de energia livre, eles também consideram a função de restrições geométricas no processo de auto-agregação. Em geral, o tratamento sugere que na agregação de surfactan

tes, a formação de estruturas menores \bar{c} favorecida pela entropia. Por outro lado, o empacotamento restringe o tamanho e forma das micelas. Surfactantes com uma cadeia ou cauda tendem a formar, principalmente, micelas esféricas ou cilíndricas, enquanto que surfactantes com cadeia dupla formam bicamadas lamelares ou vesiculares. A introdução de restrição no empacotamento, quando a concentração de surfactante é aumentada, leva a restrições nas formas permitidas. Assim, a baixas concentrações - micelas esféricas são termodinamicamente favorecidas. A altas concentrações micelas elípticas ou cilíndricas são preferencialmente formadas (13 - 15).

Para um sistema contendo um surfactante em solução diluída (15), o equilíbrio termodinâmico leva à expressão:

$$\mu_N^0 + \frac{k T}{N} \ln (X_N/N) = \mu_1^0 + k T \ln X_1 \quad (IV)$$

onde μ_N^0 = potencial químico da molécula de surfactante na micela.

μ_1^0 = potencial químico da molécula de surfactante isolada.

N = número de agregação

k = constante de Boltzmann

X_N = fração molar de surfactante incorporado na micela.

T = temperatura

X_1 = fração molar de surfactante isolado.

Esta equação pode também ser escrita na forma

$$XN = N X_1^N \exp\left[N (\mu_1^0 - \mu_1^N) / k T\right] \quad (V)$$

O número de agregação médio, \bar{N} , e o desvio, σ , que mede o tamanho de distribuição micelar, são dados pelas equações (VI) e (VII), respectivamente.

$$\bar{N} = \frac{\partial \ln (S - X_1)}{\partial \ln X_1} \quad (VI)$$

$S = \sum_{N=1}^{\infty} X_N$ = concentração total de surfactante medida em unidade de fração molar

$$\sigma^2 = \langle N - \bar{N} \rangle^2 = \frac{\sum_{N>1} N^2 X_N}{\sum_{N>1} X_N} - \bar{N}^2 \quad (VII)$$

A equação (VI) relaciona a taxa de troca da concentração micelar com a concentração do monômero ao número de agregação médio. Tem se observado que números de agregação médios tendem a ser grandes ($\bar{N} > 40$) desde que surfactantes podem diminuir suas energias livre pela formação de agregados grandes.

A equação que relaciona o desvio à taxa de troca do número de agregação médio com respeito à concentração micelar ($S - X_1$) é a seguinte:

$$\sigma^2 = \frac{\partial \bar{N}}{\partial \ln X_1} = \bar{N} \frac{\partial \bar{N}}{\partial \ln (S - X_1)} \quad (VIII)$$

Considerando a energia livre de interação, isto é, a energia livre do surfactante na micela e o estado livre disperso, para micelas esféricas, chega-se às equações (IX) e (X).

$$N = \frac{4 \pi}{3} \frac{r^3}{v} \quad (IX)$$

$$a = \frac{4 \pi r^2}{N} = \frac{3v}{r} \quad (X)$$

r = raio da micela

v = volume da micela

a = área da superfície do surfactante na interface micela-água

Estas equações indicam claramente que o tamanho da micela depende de a e v. A forma das micelas também é dependente da relação entre a e v.

Isto é dado em termos do raio de curvatura e da equação do empacotamento geométrico.

A ressonância magnética nuclear parece ser de

uso limitado no estudo do tamanho e forma das micelas, particularmente porque a técnica não diferencia bem algumas propriedades macroscópicas e microscópicas. Entretanto é muito útil para a investigação de interações mais localizadas, como aquelas entre grupos vizinhos. Por exemplo, a associação de contra-íons na superfície micelar e suas hidratações e as interações entre moléculas de surfactantes têm sido estudadas pela técnica de relaxação e ressonância magnética nuclear (16 - 19).

2.3. MODELOS DE MICELAS

Um dos primeiros modelos de micelas é ilustrado na Figura 2.

Neste modelo de micela iônica podemos distinguir três regiões (1 - 6):

A parte central ou interior, formada pela associação das cadeias parafínicas, que é hidrofóbica e semelhante aos hidrocarbonetos líquidos nas suas propriedades. Envolvendo o centro está a segunda região que consiste dos grupos carregados da cabeça e de contra-íons. Esta parte que é hidrofílica, altamente ordenada e compactada é chamada também dupla camada elétrica de Stern. Stigter (8,20 - 26) define a camada de Stern como sendo a camada entre o centro-interface da água e a superfície de cisalhamento hidrodinâmico da micela. Estudos de viscosidade e difusão (8) identificam a superfície de cisalhamento como a que envolve os grupos polares hidratados. O centro e a camada de Stern formam a "micela cinética". A carga da micela cinética é neutralizada por uma camada difusa de íons, chamada camada de Gouy=Chapman, que constitui a terceira região.

Este modelo é muito rígido em sua estrutura e

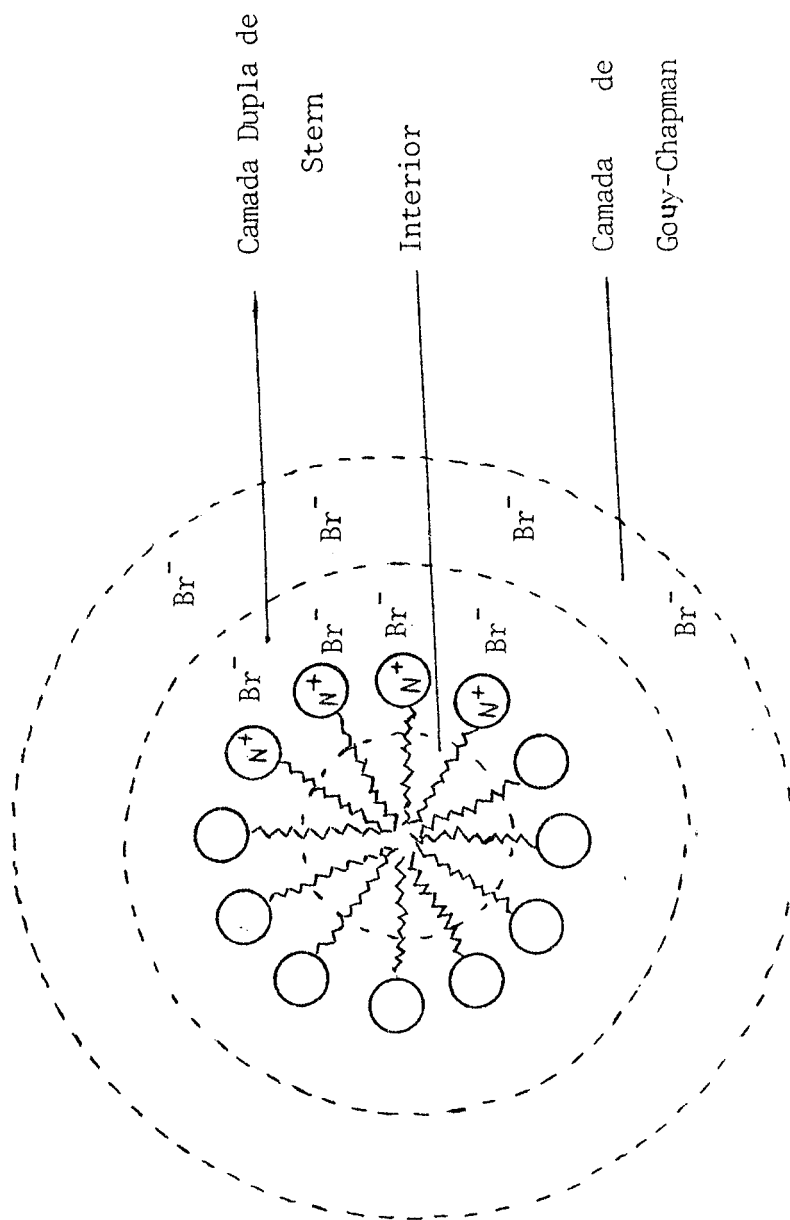
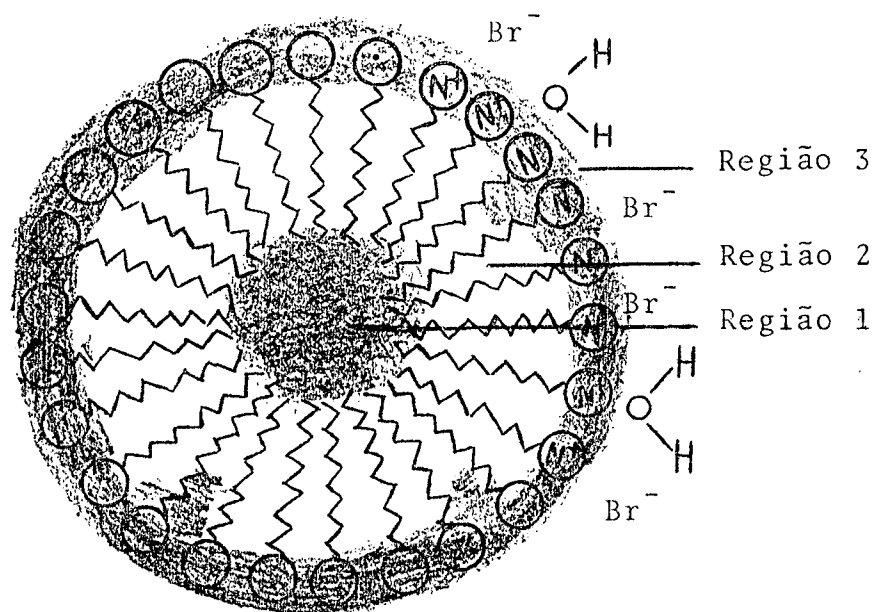


FIGURA 2. PRIMEIRA ESTRUTURA PROPOSTA PARA MICELA ESFÉRICA.

não considera aspectos dinâmicos envolvidos nos processos de micelização. Para um melhor entendimento da estrutura das micelas, foram feitos novos estudos e propostos outros modelos.

L. G. Ionescu e colaboradores estudaram o efeito de interações intermoleculares na formação de micelas e dinâmica molecular de surfactantes (16 - 18). O estudo foi feito através de medidas do tempo de relaxamento do spin do arranjo molecular, usando ressonância nuclear magnética de H, para os grupos metil, N - metil e metileno do brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água e misturas de água-dimetilsulfóxido, em concentrações abaixo e acima da concentração micelar crítica. Com base nos resultados experimentais, a imagem generalizada que surge para a estrutura de micelas de CTAB consiste em três regiões (Figua 3): (1) um centro rígido que contém o grupo terminal metila das moléculas do CTAB; (2) uma região interior fluída, formada principalmente por grupos metileno, semelhante a hidrocarbonetos líquidos e (3) uma superfície relativamente rígida consistindo de grupos N - metil e contra-íons.

Aniansson (27,28) estudou a dinâmica e estrutura das micelas através da análise cinética de dados de relaxamento de sistemas micelares. O modelo que surge é o de monômeros com movimento difuso em ângulo reto à superfície micelar, entrando e saindo da micela em um campo de energia livre composto pela energia de ligação hidrofóbica e pela energia do grupo terminal hidrofílico, quando carregado, na dupla camada elétrica. Cada grupo metileno requer $1 k T$ de energia para abandonar a superfície da micela. O tempo médio requerido para um monômero com cadeia composta por 12 átomos de carbono deixar a micela é da ordem de 10^{-5} segundos, quando o campo elétrico está ausente. Uma representação diagramática deste modelo é da



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

FIGURA 3. ESTRUTURA PROPOSTA PARA UMA MICELA CATIÔNICA DE CTAB EM BASE DE TEMPO DE RELAXAMENTO DE SPIN DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (16-18).

da na Figura 4.

Desde que o movimento é difuso, haverá movimento parcial de entrada e saída da micela, sem que o monômero deixe a mesma. O tempo para este processo estende-se da faixa de picosegundos, para 1 grupo CH_2 , a microsegundos, para 12 grupos CH_2 . Para cadeias com 16 átomos de carbono, o tempo poderia ser estendido à faixa de milisegundos, etc. Este movimento parcial de entrada e saída dos monômeros levará a um aumento do tamanho efetivo da micela. Para micelas de dodecilsulfato de sódio, com número de agregação médio igual a 62, em média 8 monômeros saíram mais que 4 Å e 3 monômeros mais que 6 Å (27, 28).

Foram calculados, para as micelas acima, o volume e a área de superfície do interior hidrofóbico e o número de grupos de cabeça carregados por unidade de área do interior. Para um valor correspondente a 10 mM de solução micelar foi encontrado que a concentração de contra-íons livres poderia ser maior que a CMC = 8,1 mM a 25°C e a dupla camada de Gouy-Chapman teria o valor de 43 Å de espessura a 25°C.

Os primeiros grupos metilenos ligados ao grupo terminal hidrofílico estão em contato com a água. O movimento de entrada e saída destes grupos é muito rápido; assim, ressonância magnética nuclear e outros métodos semelhantes não distinguem se os grupos estão completamente no interior hidrofóbico ou fora, na água, mas dão um sinal correspondente a um estado médio.

Menger (29, 30) resumindo os estudos sobre a estrutura de micelas descritos na literatura até 1978 reduziu-os a dois modelos simples: "fiorde" e "recife". O primeiro representa micelas nas quais a água penetra a grandes profundidades

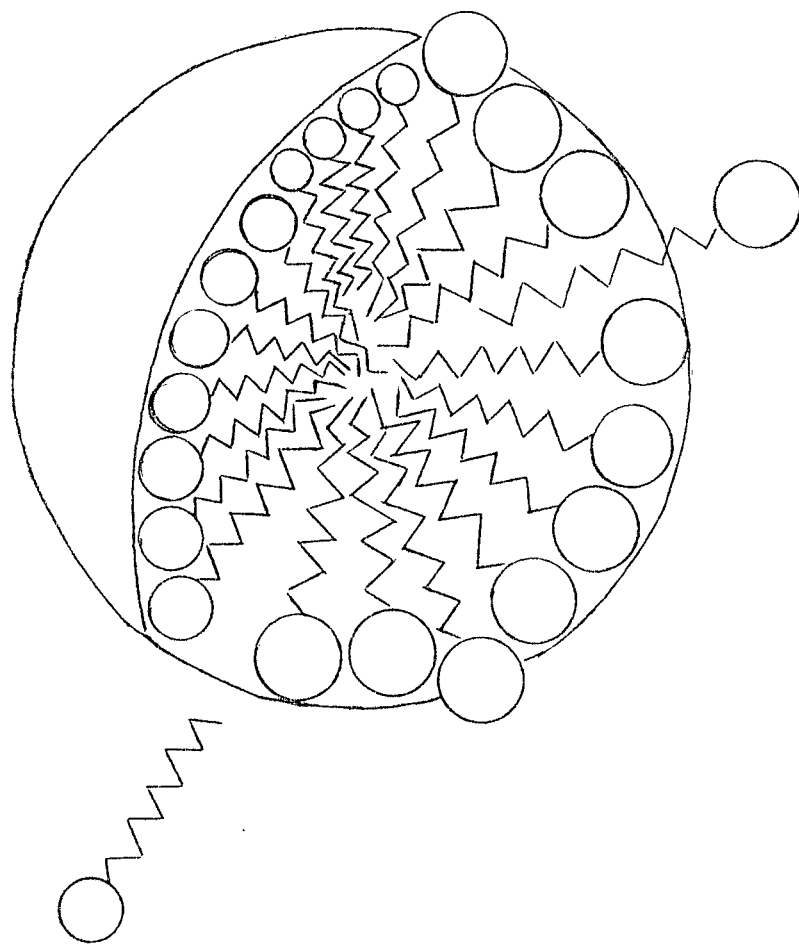


FIGURA 4. MODELO DINÂMICO DE ANIANSSON PARA UMA MI
CELA (27).

e o segundo representa agregados que possuem uma interface abrupta e definida com o meio aquoso. Baseado em modelos moleculares, considerando critérios de simetria, minimizando o espaço livre e tomando somente as configurações trans para as cadeias de hidrocarbonetos, e considerando também dados experimentais, ele construiu modelos de micelas de íons de dodeciltrimetilamônio (DTA) usando números de agregação de 14, 30 e 58 e chegou às seguintes conclusões:

(a) Uma micela com número de agregação igual a 14 é esférica, com raio pouco maior que o comprimento da molécula de DTA estendida. O contato mínimo entre as cadeias de hidrocarboneto explica porque surfactantes lineares resistem à formação de micelas pequenas. Em uma geometria não esférica, pode haver um aumento das interações hidrofóbicas, mas a maioria das cadeias estão expostas à água. Pequenos agregados, provavelmente, envolvem associação lateral.

(b) A micela formada por 30 monômeros tem um raio 20% maior que o da micela com 14 monômeros. O contato direto entre as cadeias continua pequeno. A micela tem uma estrutura aberta com cavidades de 10 - 15 Å.

(c) A micela com número de agregação 58 a qual corresponde a situações reais também apresenta estrutura esférica e sulcos profundos como nas micelas menores. A maioria das cadeias parafínicas têm seis ou mais carbonos fora da parte central ou do "núcleo". O termo "núcleo" neste contexto significa a região de contato direto entre as cadeias. Entre algumas das cadeias as moléculas de água podem atingir os primeiros seis carbonos. É provável que o "núcleo" da micela não contenha água e possua constante dielétrica semelhante à do hidrocarboneto puro. O núcleo possui apenas 15 - 20% do volume da micela. Fora do

centro predominam hidrocarboneto e água, sendo que a última - apresenta-se em maiores proporções próximo às cabeças iônicas. Segundo Menger (30) a camada de Stern seria chamada região de Stern e ela penetraria nas micelas e ocuparia uma grande proporção do volume micelar. Somente a parte terminal das cadeias, ou seja, o núcleo, mantém o agregado unido. Esta maneira de visualizar a camada de Stern não concorda com as idéias prevalentes de química de superfícies, pois por definição, a camada de Stern é uma dupla camada compacta.

Como resultado da sua análise, Menger (30) propõe um modelo novo chamado "enxame poroso" o qual combina algumas das características dos modelos "fiorde" e "recife". Uma representação do "enxame poroso" é dada na Figura 5. Este modelo concorda com a capacidade das micelas de acumular moléculas adicionais de surfactantes quando há um aumento da força iônica do meio. Geralmente é conhecido o fato das micelas tornarem-se alongadas com o aumento de seus números de agregação (31, 32). A questão esfera vs. elipsóide, neste caso, não tem muita importância porque não existe evidência de que as duas formas diferem fundamentalmente em seu comportamento com respeito à penetração da água.

O modelo de Menger sugere que micelas de DTA devem suportar em torno de 90 - 100 monômeros e podem ter muitos grupos de cabeça completamente ocultos em cadeias de monômeros que podem situar-se entre estes grupos, sustentando uma estrutura aproximadamente esférica. Também explica a penetração de água nas micelas até os sete primeiros carbonos da cadeia.

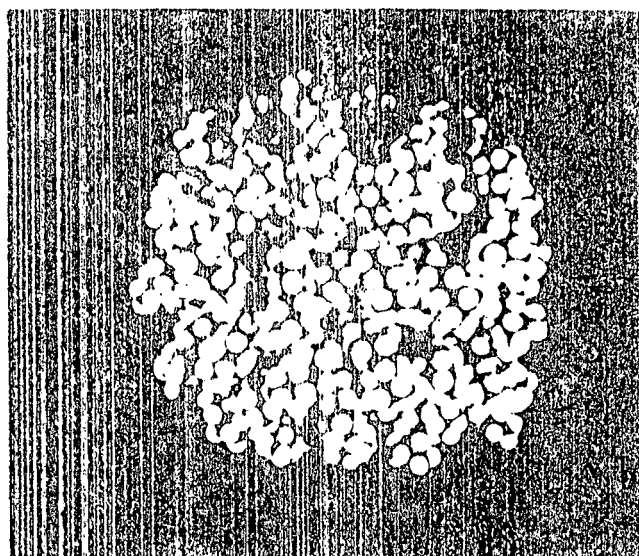
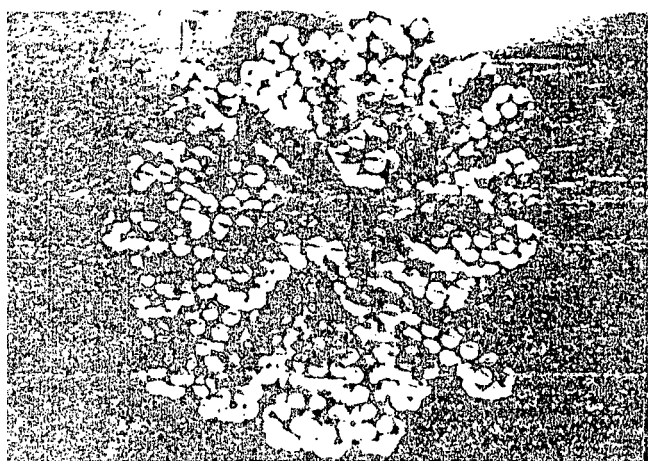
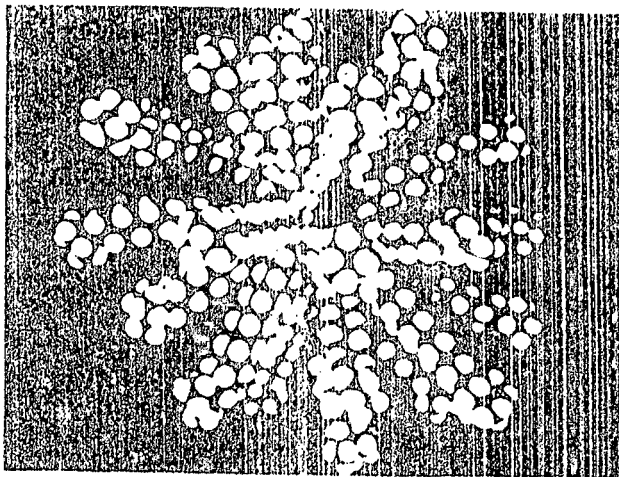
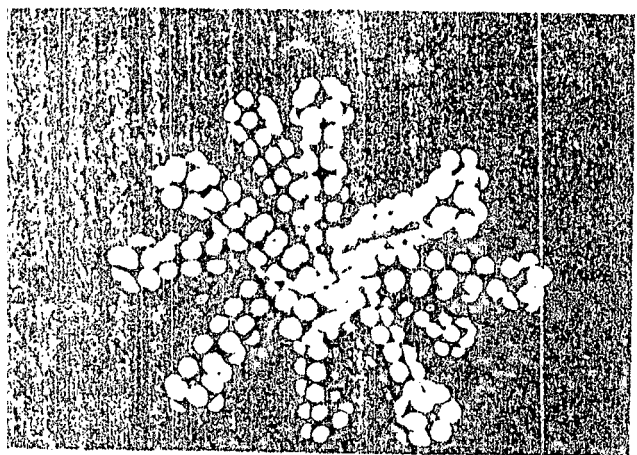


FIGURA 5. MODELOS PARA MICELAS DE ÍONS DE DODECILTRI
METILAMÔNIO SEGUNDO MENDER (30).

2.4. EFEITO SALINO SOBRE MICELAS

Há muitos anos é conhecida a habilidade dos eletrólitos para diminuir a concentração micelar crítica e alterar o tamanho e a forma das micelas em soluções aquosas de surfactantes (3). Entretanto, ainda existem muitos desses processos a serem bem entendidos.

Continuam os debates sobre os efeitos dos eletrólitos sobre o tamanho da cadeia de hidrocarbonetos, interface micela-água, forma das micelas, importância relativa das forças hidrofóbica e elétrica na determinação da forma da micela, e penetração da água no interior da micela. Conhecimentos continuam aumentando com respeito à ligação de contra-íons, distribuição das cabeças polares e contra-íons na dupla camada elétrica, polidispersidade, efeitos da estrutura do grupo polar, solubilização, etc. (35).

2.4.1. EFEITO SALINO SOBRE CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA E TENSÃO SUPERFICIAL

Geralmente os sais reduzem a concentração micelar crítica e a tensão superficial de surfactantes iônicos e não iônicos. A grandeza da redução depende da concentração do sal, da valência e da natureza química do surfactante.

Lucy Wane Philip Poom (36) estudaram o efeito de sais sobre os surfactantes iônicos sódio Lauril sulfato (SDS) e brometo de tetradeciltrimetilamônio (TTAB) e sobre o surfactante não iônico polioxietileno (20 - 24) hexadecanol (Cetomacrogol 1000). A ordem de eficiência dos sais, para diminuir a CMC do SDS, para os cloretos é de: $Mg^{2+} > NH_4^+ > Na^+ > Li^+$, e

para os sulfatos: $Zn^{2+} > Mg^{2+} > NH_4^+ > Na^+ > Li^+$. Usando cations semelhantes, mas anions diferentes, a ordem de eficiência na troca da CMC é a mesma para sais de sódio e de amônio: $Br^- > Cl^- > SO_4^{2-}$. Para sais de magnésio o íon sulfato é mais efetivo que o íon cloreto. Os surfactantes aniônicos mostram ser influenciados pelo tipo, grandeza da carga e grau de hidratação dos contra-íons. Cations divalentes produzem maior redução da CMC do que cations monovalentes. Em geral, os cations são mais efetivos que os anions na diminuição da CMC de surfactantes aniônicos.

Para TTAB a ordem de eficiência, na redução da CMC, para sais de sódio é: $Br^- > C_6H_5O_7^{3-}$ (citrato) $> Cl^- > SO_4^{2-}$, e para sais de amônio: $Br^- > Cl^- > SO_4^{2-}$. A eficiência dos brometos segue a ordem $Na^+ > NH_4^+ > K^+$; para cloretos e sulfatos $Mg^{2+} = Li^+ = NH_4^+ = Na^+ = K^+$. Os surfactantes catiônicos parecem ser influenciados apenas pelo tamanho iônico ou grau de hidratação dos contra-íons. Geralmente, os anions são mais efetivos do que os cations para abaixar a CMC de surfactantes catiônicos.

No caso do poliéter cetomacrogol 1000 a ordem de eficiência dos sais de sódio na redução da CMC, é: $PO_4^{3-} > Br^- > Cl^- > SO_4^{2-}$. Os cloretos não produzem troca apreciável da CMC apresentando $Mg^{2+} = NH_4^+ = Na^+$. Surfactantes não iônicos, embora não carregados, podem formar íons hidroxônio - com fracas propriedades catiônicas e suas CMC são afectadas - por anions. Embora praticamente não afetados pela adição de sal, nota-se que os anions apresentam maior efeito que os cations sobre a CMC deste tipo de surfactante.

M. Paluch num trabalho recente (37) do efeito do KBr sobre a tensão superficial e o potencial superficial - elétrico em soluções aquosas de brometo de cetilpiridinio (CPB)

observou que a CMC do surfactante a 20°C diminui de 6.6×10^{-4} M (água pura) até $1,0 \times 10^{-4}$ M (0,10M KBr).

O efeito salino sobre o processo de micelização foi estudo na década de 1950 por Shinoda e seus colaboradores (38, 39) e pelo grupo de Harkins e Corrin (40). Todos eles observaram um decréscimo da CMC de vários surfactantes na presença de sais.

Além do efeito sobre a CMC, a adição de eletrólitos geralmente causa uma diminuição da tensão superficial. Gershfeld (41) atribui a diminuição da tensão superficial à formação de uma monocamada de monômeros não dissociados. Tartar (42, 43) diz que a adição de eletrólito poderia reduzir a espessura da atmosfera iônica que envolve o monômero do surfactante.

Os eletrólitos promovem processos de adsorção e agregação, possivelmente pela diminuição da repulsão eletrocinética devida à proteção da dupla camada elétrica. Os sais diminuem a dissociação de micelas em monômeros e causam um decréscimo na velocidade de dessorção (42).

Os fatores que influem em soluções de surfactantes iônicos (36), com tendência a retardar a migração das moléculas da superfície, podem ser:

- a - o potencial electrocinético, na dupla camada elétrica envolvendo uma espécie iônica, que se desenvolve na dissociação do composto.
- b - a ligação hidrofóbica entre a parte não polar do surfactante e a água em estrutura de "iceberg".

Estes fatores também podem influir no grau de micelização do surfactante a altas concentrações.

A solubilidade de surfactantes não iônicos em

soluções de eletrólitos (44, 45) pode ser discutida em termos de dois fatores:

- a - hidratação dos íons, com uma consequente troca na estrutura da água nas proximidades, que afeta a afinidade das moléculas da água pelos oxigênios do surfactante, podendo haver formação de pontos de hidrogênio.
- b - ligação dos íons dos sais ao oxigênio do surfactante via complexação do cátion em altas concentrações, resultando um acréscimo da solubilidade do surfactante.

A estrutura da água em soluções de eletrólitos tem sido discutida por dados de viscosidade (46) e NMR (47), com a conclusão que a efetividade de destruição da água em torno dos anions é na ordem $I^- > NO_3^- > Cl^- > SO_4^{2-} > CO_3^{2-}$. Provavelmente eletrólitos, principalmente seus anions, afetam a solubilidade dos surfactantes não-iônicos através de trocas na estrutura da água em torno das moléculas de detergente.

2.4.2. EFEITO SALINO SOBRE TAMANHO E FORMA

O efeito da adição de um eletrólito simples sobre o tamanho e forma da micela tem sido objeto de discussão e investigação. Tem sido questionado o fato de alguns sais aumentarem o tamanho das micelas. Geralmente é aceito que o número de agregação aumenta com a concentração do eletrólito adicionado. Existem controvérsias quanto à forma das micelas muito grandes.

Schott (31) concluiu, por considerações geométricas, que números de agregação obtidos experimentalmente, com poucas exceções, foram muito grandes para serem consistentes com a forma esférica. Zografi e Yalkowski (33) questiona

ram a estimacão de Schott quanto ao tamanho do in de surfac - tante com a cadeia alquil completamente estendida e disseram que em um pequeno erro no comprimento da cadeia produz gran de erro no cálculo do número de agregao.

Existem evidências para a presença de micelas cilíndricas em soluções de surfactantes. Na maioria dos casos, para a formao de micelas cilíndricas  preciso de concentrao de surfactante bem acima da CMC ou de uma grande quantidade de eletrólito.

Tanford (11), a partir de cálculos baseados em relações de equilíbrio e energia livre de micelizao, con cluiu que as micelas em forma de disco parecem ser mais está veis que micelas em forma de haste. Corti e Degiorgio (48) usan do espalhamento de luz e baseados na teoria de Tanford verifi caram que as micelas em forma de esferóide achatada nos p los são mais estáveis que as micelas alongadas, próximo  CMC.

Tartar (42) adotou o conceito "mínima superfície para o volume", concluindo que formas de esferóides achatadas nos plos são termodinamicamente mais estáveis que formas de esferóides alongadas. Leibner e Jacobus (49) baseados em "maior superfície para o volume" concluíram o contrário.

As conclusões obtidas estão baseadas, na maioria dos casos, em apenas um dos fatores determinantes.  necessário uma teoria mais detalhada que permita avaliar a importância relativa dos vários fatores que afetam a micelizao.

2.4.3. LIGAO DE CONTRA-INS

Usando método envolvendo volume parcial molal , Mukerje (50) concluiu que a ligao dos contra-ins às mice

las é principalmente de natureza eletrostática.

Métodos de ressonância magnética nuclear, condutividade e polarografia têm sido usados para o estudo de emparelhamento de íons em soluções aquosas. Embora os resultados das diferentes técnicas nem sempre concordem, há um acordo geral que o emparelhamento de íons tende a aumentar com o aumento da valência e redução do raio dos íons envolvidos.

As moléculas de água são consideradas, às vezes, mais ordenadas na camada de Stern de uma micela do que na fase aquosa. Assim poderia esperar-se que se um íon está ligado na camada de Stern, a velocidade de troca das moléculas de água entre a solução e a esfera de hidratação do íon poderia diminuir.

Por técnicas de RMN foi possível estudar as trocas no movimento de íons e suas camadas de hidratação, quando eles são adsorvidos da fase aquosa para a camada de Stern de uma micela (19). Mostrou-se que o processo de adsorção altera esses movimentos em uma pequena extensão. A força da ligação de um contra-íon à superfície da micela foi encontrada ser proporcional à habilidade de emparelhamento ("ion-pairing") do íon na solução.

Outras conclusões obtidas por experiências com cetiltrimetilamônio por meio de RMN foram:

a - íons brometo são adsorvidos na camada de Stern mais fortemente que íons cloreto, e como resultado a forma das micelas é alterada. Nas soluções de brometo de cetiltrimetilamônio as micelas são esféricas a baixas concentrações e cilíndricas a altas concentrações de surfactante. Por outro lado, as micelas de cloreto de cetiltrimetilamônio parecem ser esféricas em todas as concentrações. Isto talvez

seja devido à alta polarizabilidade dos íons brometo; assim eles podem deslocar-se mais próximo à superfície que os íons cloreto (51).

- b - íons haleto interagem mais fortemente com micelas compostas por íons alquilamônio do que com micelas compostas de íons alquiltrimetilamônio (52).
- c - contra-íons ligados às micelas são hidratados (52, 53).
- d - a transformação de pequenas micelas globulares de brometo de cetiltrimetilamônio a grandes micelas cilíndricas leva a um aumento no grau de associação do contra-íon (54-57).
- e - a mobilidade de ligação de contra-íons diminui quando a distância entre as cabeças polares diminui (53).
- f - para soluções aquosas de octanoato de sódio observa-se uma interação forçada da ligação do contra-íon quando há um aumento na concentração do surfactante (58).

2.4.4. EFEITOS DO GRUPO POLAR

Anacker e colaboradores (59 - 65) têm voltado sua atenção para os efeitos de trocas sistemáticas na estrutura das cabeças polares dos íons de surfactante sobre o número de agregação e solubilização de surfactantes.

Algumas conclusões são:

- a - o número de agregação diminui quando o acesso do contra-íon ao centro de carga do grupo polar é reduzido.
- b - a interação grupo polar - solvente pode ser importante fator na micelização.
- c - a localização da carga no grupo polar tem influência significativa no tamanho da micela.
- d - a eficiência de solubilização aumenta com o número de

agregação para surfactantes contendo cabeças polares de tamanho e forma semelhantes, e também aumenta quando o grupo polar adquire habilidade de servir como um sítio para solubilização.

Como pode ser visto acima, o estudo das propriedades de contra-íons em micelas está numa fase incipiente e usa um número grande de técnicas experimentais.

As conclusões obtidas nem sempre concordam entre si ou com outras explicações e modelos já existentes. Parece ser preciso de um esforço concertado e de um estudo bem mais detalhado para entender melhor a natureza e função dos contra-íons no processo de micelização.

2.5. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE ELETRÓLITOS

A maioria dos estudos de eletrólitos em solução aquosa mostraram que a tensão superficial diminui em função da concentração de soluto. Em alguns casos porém, particularmente para sais como NaCl, KCl e vários aminoácidos, a tensão superficial tem um comportamento contrário e aumenta em função da concentração de eletrólito (66, 67).

Jones e Ray (68) estudaram a tensão superficial relativa de soluções de eletrólitos como função da concentração e natureza do sal, com atenção especial para as soluções muito diluídas, que mostraram adsorção positiva de soluto na superfície. Em concentrações mais altas os sais aumentaram a tensão superficial da água, mostrando serem adsorvidas negativamente na camada da superfície.

Passoth (69) estudou o efeito de Jones e Ray para soluções diluídas de NaCl e KBr. Ele mediu a tensão superficial através de métodos de capilaridade e o potencial elétrico das soluções.

Dole e Swartout (70) desenvolveram um novo tipo de tensiômetro com dois anéis idênticos que permitia medidas de tensão superficial com erros de menos de 0,002% e estudaram soluções de KCl a 25°C entre 0,001M e 1,000M.

Hard e Johansson (71) usaram soluções concentradas de eletrólitos simples e mediram o desvio da tensão superficial em relação à água pura. Os resultados encontrados variam quase linearmente como função da concentração. Os compostos KF, KCl e KI aumentam a tensão superficial da água, enquanto que HCl e HNO₃ diminuem.

Pappenheimer e colaboradores (72) estudaram a tensão superficial de soluções de íons dipolares, tais como glicina e outros aminoácidos, e verificaram que alguns deles comportam-se como sais inorgânicos, aumentando a tensão superficial da água.

Em soluções de qualquer composto considera-se a superfície como uma camada unimolecular de moléculas de solvente. Quando um soluto diminui a tensão superficial de um solvente puro, ele tende a passar para a superfície e assim a concentração na superfície é maior que no seio do líquido. Quando o soluto aumenta a tensão superficial, a concentração na camada da superfície é menor que no seio da solução (66, 67). Este fenômeno de "esvaziamento" da superfície é medido através de um parâmetro chamado de espessura efetiva da camada vazia (67).

A diminuição da tensão superficial em soluções de certos eletrólitos, como por exemplo NaCl, em água é o resultado de atração eletrostática interiônica que tende a puxar os íons da superfície para o meio da solução. Isto acontece porque os íons tendem a ser envolvidos por íons de cargas opostas. Na superfície porém existem íons que não são uniformemente envolvidos; assim há uma força eletrostática não balanceada que tende a puxar esses íons da superfície para o interior da solução (67, 73).

CAPÍTULO III - PARTE EXPERIMENTAL

3.1. MATERIAIS

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

Os sais utilizados foram cloreto de sódio (NaCl) cristalizado, para análise, fornecido pela Merck do Brasil, Rio de Janeiro, e tosilato de sódio ou p-tolueno sulfonato de sódio (NaOTs) fornecido pela Eastman Kodak Company, Rochester, New York, U.S.A.. O cloreto de potássio (KCl), com alto grau de pureza, foi fornecido por J.T. Baker Chemical Company, Phillipsburg, New Jersey, U.S.A..

Também foi usada glicina fornecida pela E. Merck, Darmstadt, Alemanha.

Foram utilizados os solventes etanol (EtOH) e dimetilsulfóxido (DMSO), ambos reagentes analíticos, sendo o primeiro fornecido pela Merck do Brasil, Rio de Janeiro, e o último fornecido pela Eastman Kodak Company, Rochester, New York, U.S.A..

A água usada foi bi-destilada.

3.2. PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES

As soluções água-CTAB - sal foram preparadas em balões volumétricos de 10ml a partir de soluções estoque de

CTAB de concentrações $1,00 \times 10^{-1}M$ e $1,00 \times 10^{-2}M$, adicionando a solução de sal por métodos volumétricos e diluindo as soluções a 10ml com água bi-destilada. A concentração de CTAB variou entre $1,00 \times 10^{-6}M$ e $15,0 \times 10^{-4}M$. As concentrações dos sais usados foram as seguintes:

Para NaCl: 0,001M; 0,010M; 0,100M; 0,500M; 1,000M e 1,500M.

Para NaOT_S: 0,0001M; 0,0004M; 0,0010M; 0,0100M; 0,1000M e 0,2000M.

As soluções água-CTAB-sal-cossolvente foram preparadas de modo semelhante às anteriores, com adição de cossolvente. A concentração de CTAB variou entre $0,50 \times 10^{-4}M$ a $24,0 \times 10^{-4}M$.

As concentrações de sais utilizadas foram 0,001M e 0,100M, tanto para NaCl quanto para NaOTs.

As concentrações de cossolvente foram as seguintes:

Para EtOH (% Vol.) : 2,50%; 15,0%; 20% e 30,0%.

Para DMSO (% Vol.) : 10,0%; 20,0%; 50,0% e 70,0%.

Foram preparadas soluções aquosas de cloreto de sódio variando entre 0,10M e 5,00M; cloreto de potássio variando entre 0,40M e 4,00M e glicina variando entre 0,20M e 2,00M.

3.3. MEDIDAS DE TENSÃO SUPERFICIAL POR TENSIOMETRIA

A tensão superficial das soluções foi medida a 25°C e a 40°C por meio de tensiômetro semi-automático Fisher - Modelo 21; e um tensiômetro manual "CENCO" DuNolly Modelo 70540.

A placa de Petri (6 cm de diâmetro), onde eram introduzidas as soluções a serem medidas, era colocada em um recipiente de vidro acoplado a um termostato Haake Fj para controle da temperatura. Antes das soluções serem transferidas para a placa de Petri, estas foram previamente termostatizadas às temperaturas desejadas por meio de dois banhos de temperatura constante. Foi usado um anel de platina-irídio com circunferência média de 5,980 cm.

A primeira medida, para cada série de soluções, foi sempre a da água bi-destilada pura seguida da solução água-sal e depois a solução cossolvente-sal. A seguir era determinada a tensão superficial das soluções contendo surfactante, em ordem crescente de concentração. Cada medida de tensão superficial foi feita no mínimo três vezes e os valores experimentais tabelados representam uma média dos resultados obtidos.

3.4. MEDIDAS DE TENSÃO SUPERFICIAL POR CAPILARIDADE

A tensão superficial para cada um dos sistemas água-sal foi determinada a partir dos dados experimentais pela equação (XI):

$$\gamma = \frac{1}{2} \left(h + \frac{r}{3} \right) r \rho g \quad (XI)$$

onde:

γ = tensão superficial.

h = altura de líquido no capilar.

r = raio do capilar.

ρ = densidade do líquido.

$g = \text{aceleração da gravidade} = 980,67 \text{ cm/seg}^2.$

Foi determinada a altura de ascensão capilar para a água pura a 25°C através da média de quatro leituras, e deste resultado calculou-se o raio do capilar usando-se os valores de $\gamma = 72,0 \text{ dina/cm}$ e $\rho = 0,9970 \text{ g/cm}^3$ para água pura a 25°C . O valor para o raio foi de $0,0160 \text{ cm}$.

As soluções a serem estudadas foram termostatizadas e colocadas em tudo de ensaio, que foi mantido a uma temperatura em torno de 25°C , no qual era introduzido o capilar e feitas no mínimo três leituras.

As densidades foram medidas a 25°C através de balança de Westphal.

3.5. DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA (CMC) E DOS PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DE MICELIZAÇÃO

A CMC do CTAB em água pura, em soluções contendo sal, e sal cossolvente, a 25°C e a 40°C , foi obtida de gráficos da tensão superficial versus a concentração de surfactante. O ponto de inflexão da curva no gráfico foi considerado correspondente à concentração micelar crítica.

A variação da energia livre de micelização (ΔG_m°) a 25°C para cada sistema foi calculada a partir dos dados experimentais usando-se a equação (XII):

$$\Delta G_m^\circ = RT \ln \text{CMC} \quad (\text{XII})$$

A entalpia de micelização (ΔH_m°) foi calculada através da equação (XIII):

$$\Delta H_m^\circ = -RT^2 \frac{d}{dT} \ln \text{CMC} \quad (\text{XIII})$$

A variação da entropia de micelização a 25°C foi obtida pela equação (XIV):

$$\Delta G_m^\circ = \Delta H_m^\circ - T \Delta S_m^\circ \quad (\text{XIV})$$

3.6. DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE PROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DE SAL.

A viscosidade de várias soluções H₂O-CTAB e H₂O CTAB-NaCl foi medida a 25°C usando viscosímetro de Ostwald. Especificamente, as soluções estudadas continham 2,0 x 10⁻²M de CTAB e 0,00M; 0,10M e 1,00M de NaCl.

A viscosidade das soluções (73) foi calculada, a partir dos dados experimentais, pela equação (XV):

$$\eta = A \rho t \quad (\text{XV})$$

onde:

η = viscosidade da solução

A = constante para o viscosímetro

ρ = densidade da solução

t = tempo de escoamento

A determinação da constante (A) para o viscosímetro foi feita com água pura a 25°C usando-se os seguintes dados: $\rho = 0,997 \text{g/cm}^3$ e $\eta = 0,008737$ poise. O tempo necessário para o escoamento das soluções no viscosímetro de Ostwald foi medido com um cronômetro e os valores usados no cálculo da viscosidade representam médias de três medidas.

CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. TENSÃO SUPERFICIAL DE VÁRIOS COMPOSTOS EM ÁGUA

As Tabelas I, II e III ilustram dados experimentais de tensão superficial obtidos por meio de tensiometria superficial para soluções aquosas de cloreto de sódio (NaCl), cloreto de potássio (KCl) e glicina ($\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$), respectivamente, a 25°C . As Tabelas IV, V e VI mostram o mesmo tipo de dados obtidos por meio de capilaridade para as mesmas soluções, na mesma ordem. Os resultados estão representados na Figura 6, num gráfico de tensão superficial versus a concentração de sal.

Em geral, o efeito da adição de sal é aumentar a tensão superficial da água de 72,0 dinas/cm para valores em torno de 80,0 dinas/cm para soluções concentradas de sal.

Os valores obtidos por métodos de tensiometria superficial são menores do que os resultados obtidos por método de ascensão capilar. As curvas construídas com estes resultados são relativamente paralelas.

Este aumento da tensão superficial para soluções aquosas em função da concentração de NaCl, KCl e glicina está de acordo com resultados já descritos na literatura (66-73) e foi explicado em termos de um esvaziamento de moléculas do soluto da superfície da solução. O assunto foi tratado na Seção 2.5..

Valores experimentais de tensão superficial para soluções aquosas de tosilato de sódio (NaOTs) são ilustrados nas Tabelas VII e VIII às temperaturas de 25°C e 40°C , respectivamente. A Figura 7 representa os resultados obtidos, num

gráfico de tensão superficial versus o logarítmo decimal da concentração de NaOTs. As baixas concentrações do sal a tensão superficial diminui pouco; em concentrações mais altas a diminuição é mais pronunciada. Este comportamento é o mais comumente observado para soluções aquosas.

Nas Tabelas XI e XII estão os resultados obtidos para tensão superficial de soluções aquosas de etanol na presença de NaCl a duas diferentes concentrações e, nas Tabelas XIII e XIV estão os resultados obtidos para soluções aquosas de dimetilsulfóxido na presença de NaCl nas mesmas concentrações anteriores. Estes valores podem ser comparados com valores obtidos em estudos anteriores (74, 75), para soluções dos dois cossolventes na ausência de sal (Tabelas IX e X). Os resultados ilustrados nas Figuras 8-11. Pode-se notar que a adição de sal geralmente diminui a tensão superficial das referidas soluções.

4.2. SISTEMA CTAB - H₂O - NaCl

As Tabelas XV e XVI mostram valores experimentais obtidos para tensão superficial de soluções de CTAB em água pura a 25 °C e a 40 °C.

Resultados semelhantes para o sistema CTAB - H₂O - NaCl com várias concentrações de sal são dados nas Tabelas XVII - XXVIII. A análise gráfica usada para a determinação da concentração micelar crítica (CMC) do CTAB deste sistema é ilustrada nas Figuras 12-16. A CMC foi tomada no ponto de inflexão das curvas. A Tabela XXIX mostra os valores da CMC determinados para as várias concentrações de NaCl e as Figuras 17 e 18 mostram os resultados em forma gráfica.

TABELA I. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE CLORETO DE SÓDIO EM
ÁGUA A 25° C.

CONCENTRAÇÃO DE Na Cl (M)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)	CONCENTRAÇÃO DE Na Cl (M)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)
0,1	72,6	2,5	75,8
0,5	72,6	3,0	76,7
1,0	73,2	3,5	77,8
1,5	73,9	4,0	78,7
2,0	74,8	5,0	80,6

TABELA II. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE CLORETO DE POTÁSSIO-
EM ÁGUA A 25° C.

CONCENTRAÇÃO DE K Cl (M)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)	CONCENTRAÇÃO DE K Cl (M)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)
0,4	72,6	2,4	75,9
0,8	72,8	2,8	76,4
1,2	74,0	3,2	77,2
1,6	75,1	3,6	78,2
2,0	75,3	4,0	79,0

TABELA III. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE GLICINA EM ÁGUA A
25° C.

CONCENTRAÇÃO DE GLICINA (M)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)	CONCENTRAÇÃO DE GLICINA (M)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)
0,2	73,5	1,2	73,7
0,4	73,2	1,4	74,0
0,6	73,1	1,6	74,2
0,8	73,3	1,8	74,6
1,0	73,5	2,0	74,7

TABELA IV.

TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE CLORETO DE SÓDIO DETERMINADA POR ASCENÇÃO CAPILAR, A 25° C.

CONCENTRAÇÃO DE Na Cl (M)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)	CONCENTRAÇÃO DE Na Cl (M)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)
0,1	74,9	2,5	78,2
0,5	75,8	3,0	79,6
1,0	75,9	3,5	80,7
1,5	76,4	4,0	81,5
2,0	78,0	5,0	83,7

TABELA V.

TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE CLORETO DE POTÁSSIO DETERMINADA POR ASCENÇÃO CAPILAR, A 25° C.

CONCENTRAÇÃO DE K Cl (M)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)	CONCENTRAÇÃO DE K Cl (M)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)
0,4	77,2	2,4	81,4
0,8	78,1	2,8	82,2
1,2	79,8	3,2	83,5
1,6	80,1	3,6	83,6
2,0	80,8	4,0	84,3

TABELA VI.

TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE GLICINA DETERMINADA POR ASCENÇÃO CAPILAR, A 25° C.

CONCENTRAÇÃO DE GLICINA (M)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)	CONCENTRAÇÃO DE GLICINA (M)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)
0,2	77,8	1,2	79,0
0,4	78,0	1,4	79,1
0,6	77,6	1,6	79,5
0,8	78,1	1,8	79,8
1,0	78,1	2,0	80,3

TABELA VII.

TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE TOSILATO DE SÓDIO EM

ÁGUA A 25° C.

CONCENTRAÇÃO DE Na OTs (M)	LOGARÍTIMO DE CONCEN- TRAÇÃO	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)
0,0001	-4,00	72,0
0,0004	-3,40	72,0
0,0010	-3,00	71,5
0,0100	-2,00	71,7
0,1000	-1,00	68,8
0,2000	-0,70	68,0

TABELA VIII.

TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE TOSILATO DE SÓDIO A

40° C.

CONCENTRAÇÃO DE Na OTs (M)	LOGARÍTIMO DA CONCEN- TRAÇÃO	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)
0,0001	-4,00	69,9
0,0004	-3,40	70,0
0,0010	-3,00	69,7
0,0100	-2,00	70,0
0,1000	-1,00	67,5
0,2000	-0,70	63,3

TABELA IX. TENSÃO SUPERFICIAL DE VÁRIAS SOLUÇÕES AQUOSAS DE ETA
NOL (Et OH) A 25° C (74).

CONCENTRAÇÃO DE Et OH (% Vol.)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)	CONCENTRAÇÃO DE Et OH (% Vol.)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)
0,0	71,8	9,0	52,3
1,0	67,7	10,0	51,2
2,0	64,7	20,0	42,4
3,0	62,3	30,0	36,5
4,0	59,9	40,0	32,7
5,0	58,1	60,0	28,6
6,0	56,5	80,0	26,2
7,0	55,0	100,0	22,4
8,0	53,5		

TABELA X. TENSÃO SUPERFICIAL DE VÁRIAS SOLUÇÕES AQUOSAS DE DIME
TILSULFÓXIDO (DM S0) A 25° C (75).

CONCENTRAÇÃO DE DM S0 (% Vol.)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)	CONCENTRAÇÃO DE DM S0 (% Vol.)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)
0,0	72,5	60,0	58,5
10,0	67,5	70,0	55,9
20,0	67,1	80,0	52,7
30,0	65,0	90,0	49,6
40,0	63,0	100,0	46,8
50,0	61,0		

TABELA XI. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES ÁGUA - CLORETO DE SÓDIO
ETANOL A 25° C E A 40° C.
(Na Cl: Conc. = 0,001M)

CONCENTRAÇÃO DE Et OH (% Vol.)	TENSÃO SUPERFICIAL (25°C) (dina/cm)	TENSÃO SUPERFICIAL (40°C) (dina/cm)
0,0	71,3	68,7
1,0	67,4	63,3
2,5	63,1	60,9
5,0	57,6	54,8
10,0	50,6	48,5
15,0	44,7	43,5
20,0	40,8	40,2
30,0	35,5	35,1

TABELA XII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES ÁGUA - CLORETO DE SÓDIO
ETANOL A 25° C E A 40° C.
(Na Cl: Conc. = 0,100M)

CONCENTRAÇÃO DE Et OH (% Vol.)	TENSÃO SUPERFICIAL (25°C) (dina/cm)	TENSÃO SUPERFICIAL (40°C) (dina/cm)
0,0	72,4	69,3
1,0	66,9	63,7
2,5	61,3	58,7
5,0	58,1	55,6
10,0	50,7	48,6
15,0	44,3	43,8
20,0	40,6	40,8
25,0	39,5	38,1
30,0	35,8	35,3

TABELA XIII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES ÁGUA - CLORETO DE SÓDIO
DIMETILSULFÓXIDO A 25° C E A 40° C.

(Na Cl: Conc. = 0,001M)

CONCENTRAÇÃO DE DM SO (% Vol.)	TENSÃO SUPERFICIAL (25° C) (dina/cm)	TENSÃO SUPERFICIAL (40° C) (dina/cm)
0	71,3	68,7
10	67,9	64,8
20	65,4	63,7
30	63,4	61,5
40	61,5	59,5
50	59,9	57,8
60	57,6	56,2
70	55,7	54,2
80	50,4	48,9
100	45,6	44,4

TABELA XIV. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES - CLORETO DE SÓDIO DIME
TILSULFÓXIDO A 25° C E A 40° C.

(Na Cl: Conc. = 0,100M).

CONCENTRAÇÃO DE DM SO (% Vol.)	TENSÃO SUPERFICIAL (25°C) (dina/cm)	TENSÃO SUPERFICIAL (40°C) (dina/cm)
0	72,4	69,3
10	67,4	66,3
20	64,5	63,7
30	61,5	61,4
40	59,9	59,5
50	59,0	57,8
60	57,0	55,9
70	55,5	53,6
80	52,2	51,5
90	49,6	48,6
100	45,6	44,4

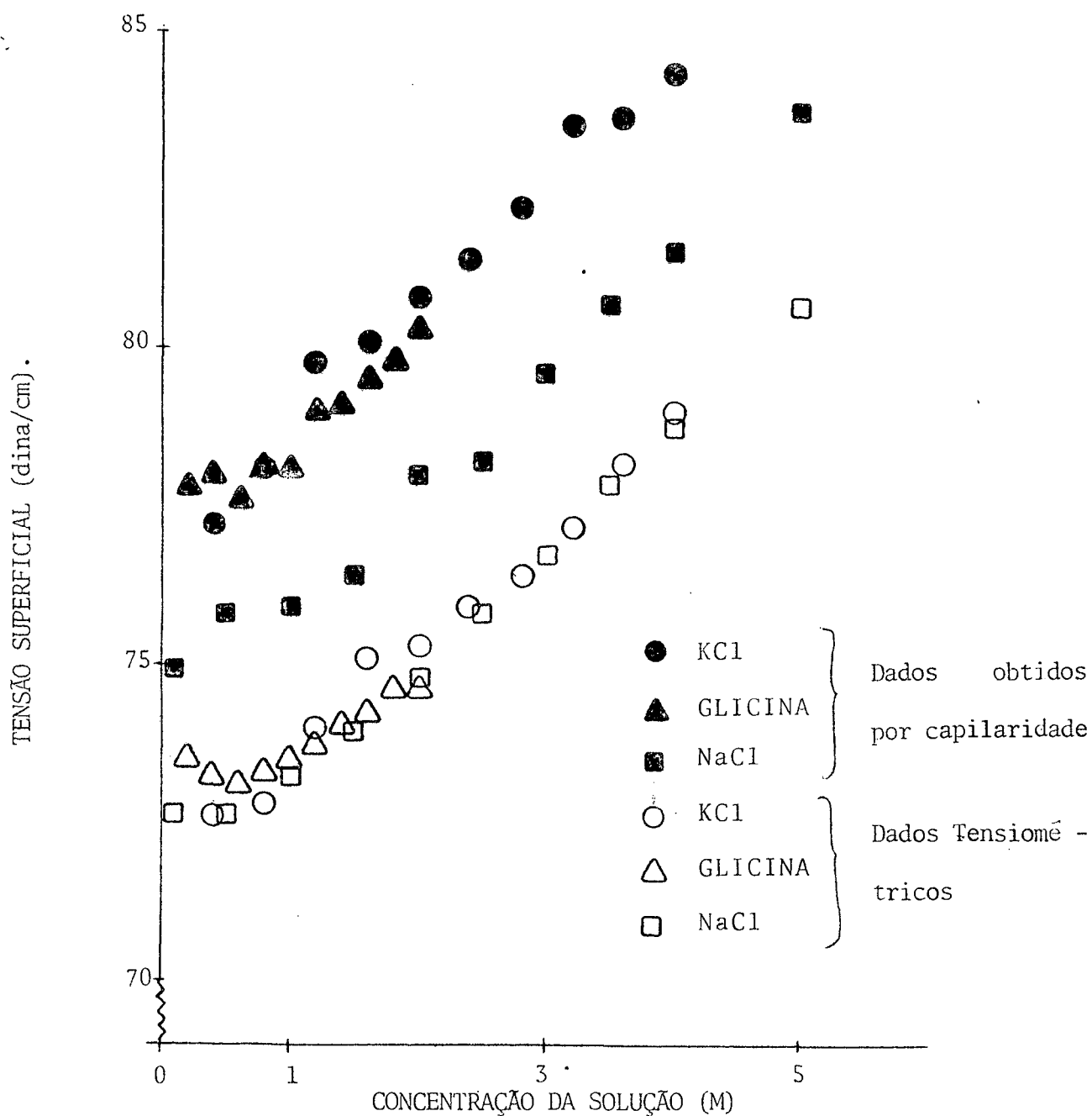


FIGURA 6. TENSÃO SUPERFICIAL PARA SOLUÇÕES DE VÁRIOS COMPOSTOS EM ÁGUA A 25° C.

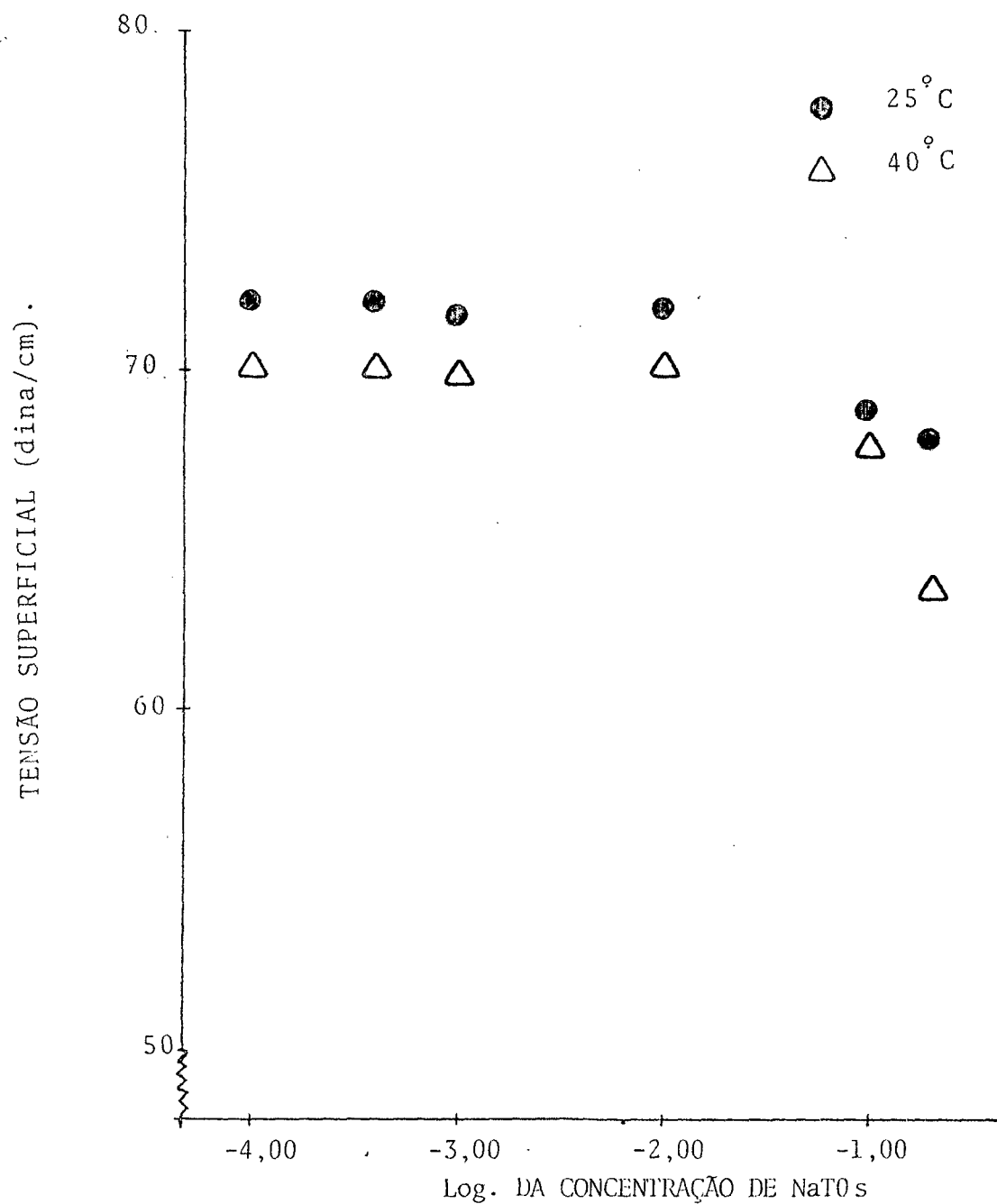


FIGURA 7. GRÁFICO DA TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE NaOTs VERSUS O LOGARÍTMO DA CONCENTRAÇÃO DE NaOTs A 25°C E A 40°C.

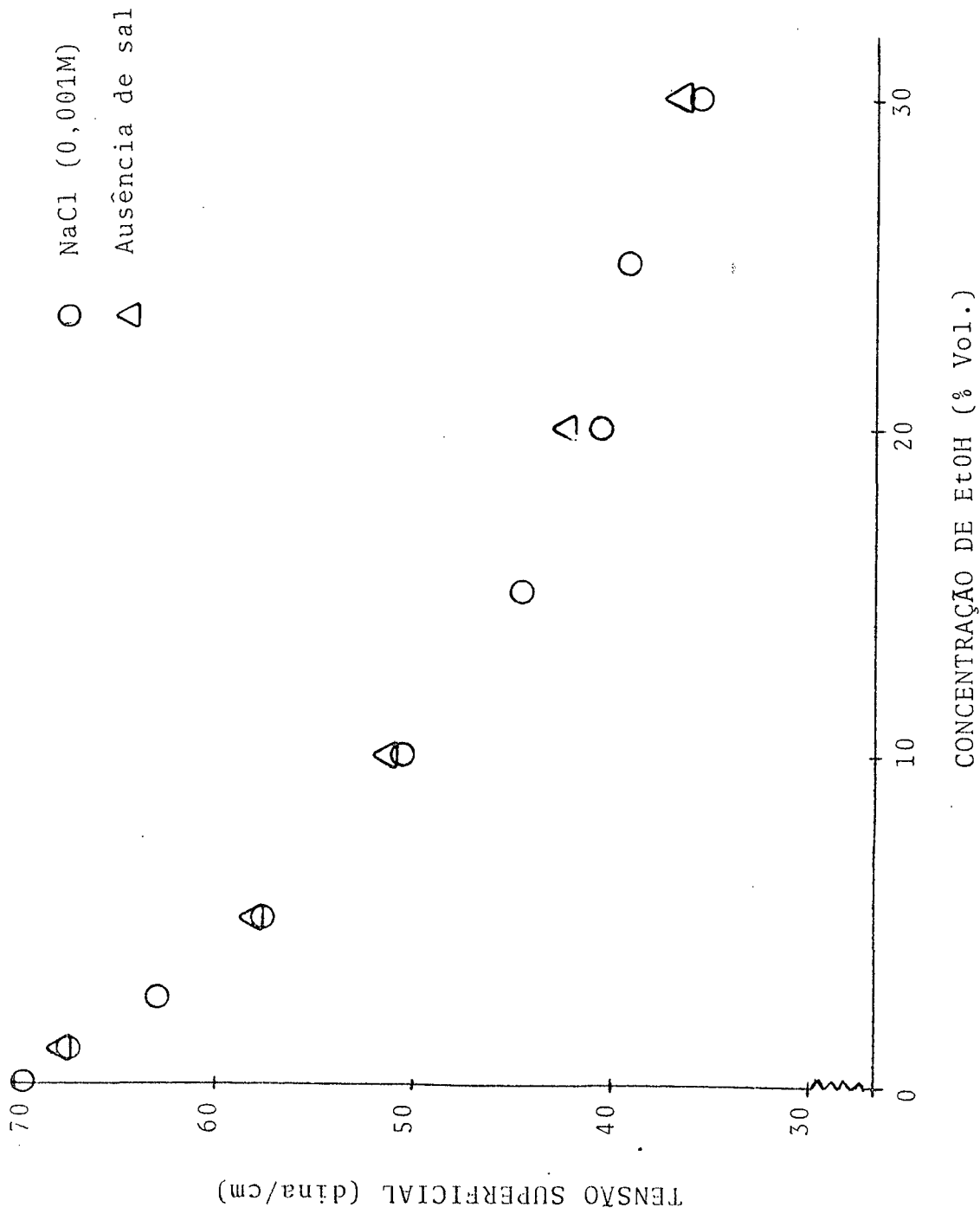


FIGURA 8. GRÁFICO DA TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE ETANOL VERSUS CONCENTRAÇÃO DE ETANOL A 25° C.

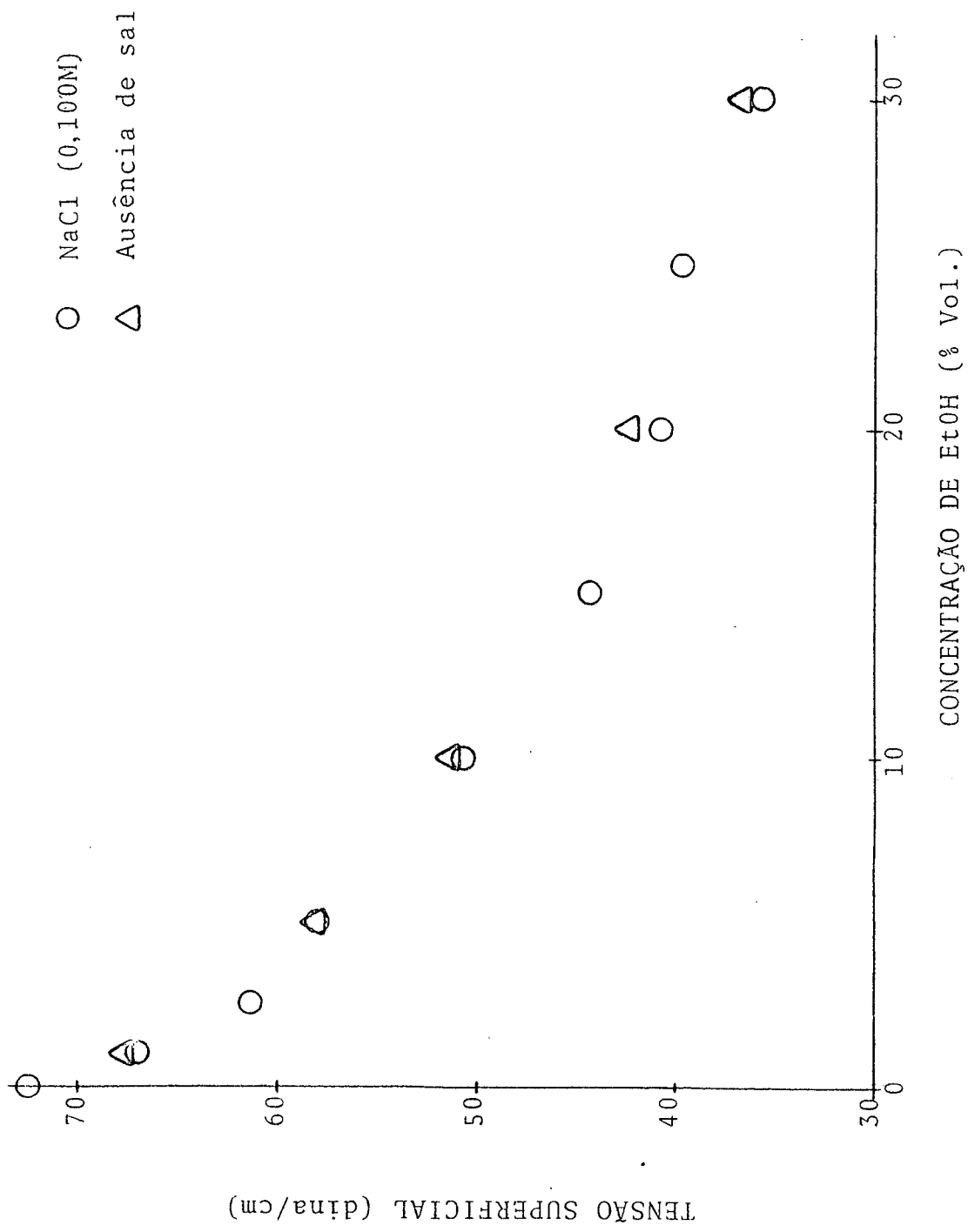


FIGURA 9. GRÁFICO DA TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE ETANOL VERSUS CONCENTRAÇÃO DE ETANOL A 25° C.

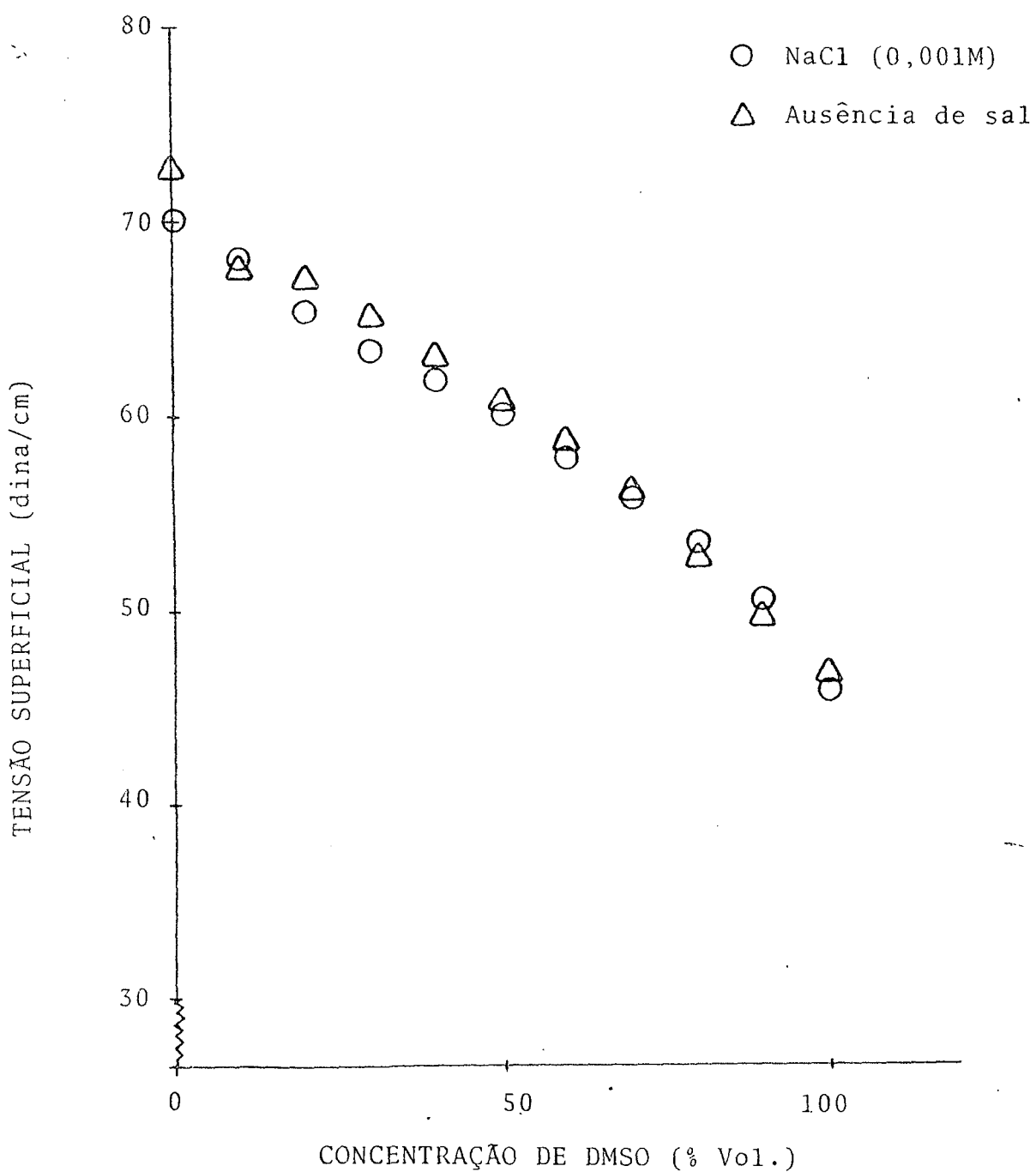


FIGURA 10. GRÁFICO DA TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE DIMETILSULFÓXIDO - VERSUS CONCENTRAÇÃO DE DIMETILSULFÓXIDO A 25°C.

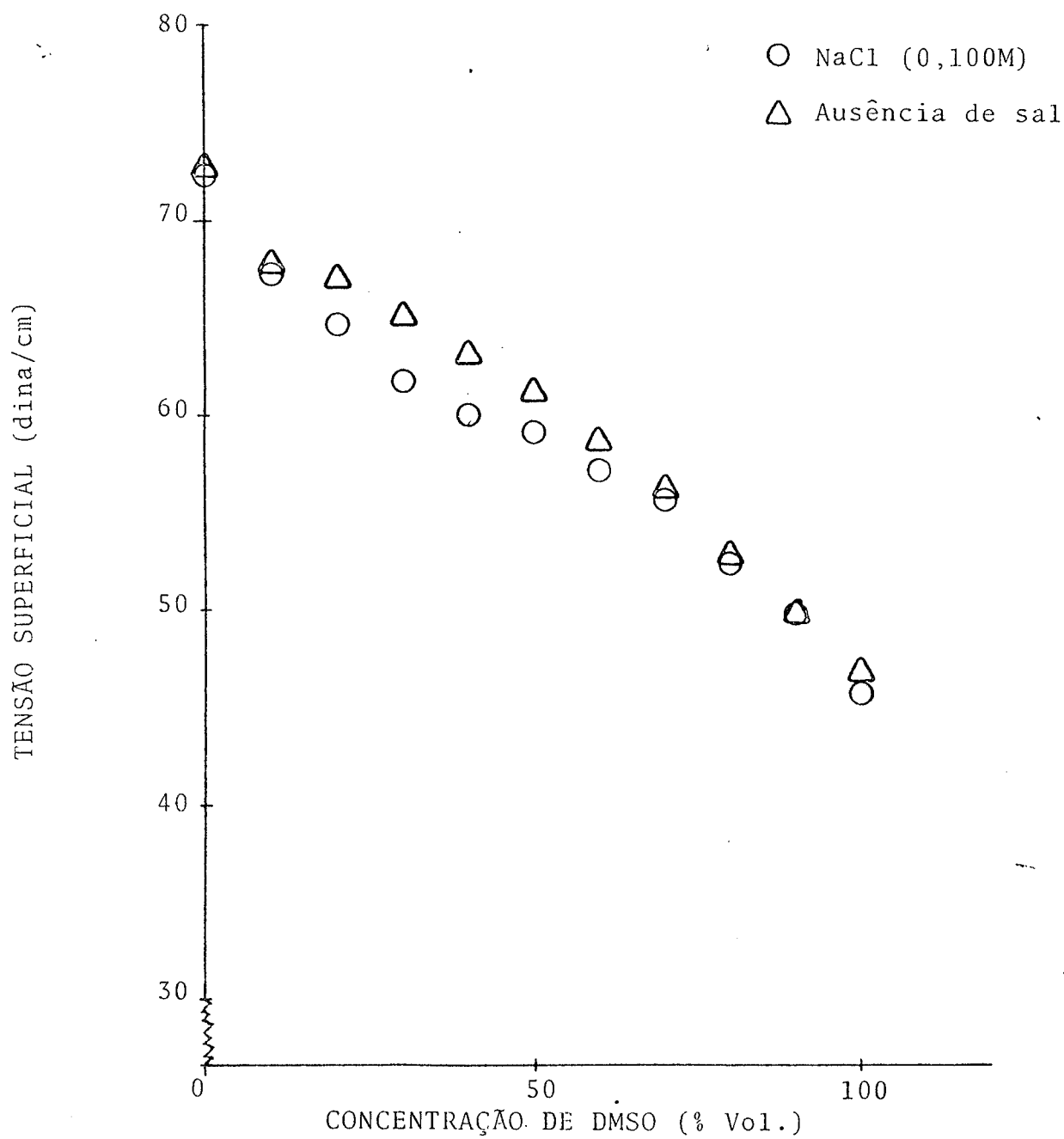


FIGURA 11. GRÁFICO DA TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE DIMETILSULFÓXIDO - VERSUS CONCENTRAÇÃO DE DIMETILSULFÓXIDO A 25°C.

Como pode ser visto na Tabela XXIX e nas Figuras 17 e 18 a CMC diminui de maneira significativa (~100 vezes) para as concentrações de NaCl utilizadas.

Os valores para a energia livre de micelização (ΔG_m°), entalpia de micelização (ΔH_m°) e entropia de micelização (ΔS_m°) foram calculados através das Equações (XII), (XIII) e (XIV), respectivamente. Estes resultados são mostrados na Tabela XXX. O erro experimental médio na determinação de ΔG_m° é de aproximadamente $\pm 0,1$ kcal/mol. Por outro lado, os valores de ΔH_m° e ΔS_m° são menos precisos porque eles foram obtidos a partir de medidas a somente duas temperaturas e estão baseados na suposição que o tamanho e a forma das micelas não muda em função da temperatura.

Os valores obtidos para ΔG_m° diminuem entre - 4,14 kcal/mol (água pura) e - 6,88 kcal/mol (1,50M de NaCl) e indicam que a presença de NaCl favorece o processo de micelização. A entalpia de micelização tem o valor de - 1,03 kcal/mol (água-pura), passa através de zero (0,50M de NaCl) e nas concentrações mais altas de sal é positiva. Por outro lado, ΔS_m° tem valores positivos e em geral tende a aumentar em função da concentração de NaCl, sugerindo um aumento da desordem no sistema, como resultado da adição de NaCl.

Os valores experimentais de ΔG_m° , ΔH_m° e ΔS_m° obtidos para o sistema ternário CTAB-H₂O-NaCl representam propriedades macroscópicas de massa, porém eles dependem da CMC. Eles devem ser considerados com cautela, pois é conhecido que a CMC varia em função da concentração de NaCl.

TABELA XV. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA A 25°C.

CONCENTRAÇÃO DE CTAB ($M \times 10^4$)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)	CONCENTRAÇÃO DE CTAB ($M \times 10^4$)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)
0,0	72,0	9,2	39,5
3,0	54,2	9,5	39,5
5,0	48,9	10,0	39,1
6,0	46,5	11,0	39,6
7,0	44,3	12,0	39,6
8,0	41,6	15,0	39,7
9,0	40,0		

TABELA XVI. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA A 40°C.

CONCENTRAÇÃO DE CTAB ($M \times 10^4$)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)	CONCENTRAÇÃO DE CTAB ($M \times 10^4$)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)
0,0	70,2	9,2	40,0
3,0	55,3	9,5	39,9
5,0	50,2	10,0	39,4
6,0	47,2	11,0	39,5
7,0	45,3	12,0	39,6
8,0	42,2	15,0	39,5
9,0	40,3		

TABELA XVII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA - CLORETO DE SÓDIO A 25°C.
(CONCENTRAÇÃO DE Na Cl = 0,001M).

CONCENTRAÇÃO DE CTAB (Mx10 ⁴)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)	CONCENTRAÇÃO DE CTAB (Mx10 ⁴)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)
0,0	71,3	7,5	40,4
3,0	52,3	7,8	40,4
5,0	46,4	8,0	40,3
6,0	43,1	8,2	40,7
6,5	41,9	8,5	40,8
6,8	41,2	9,0	40,7
7,0	41,1	10,0	40,4
7,2	41,0	12,0	40,5

TABELA XVIII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA - CLORETO DE SÓDIO A 40°C.
(CONCENTRAÇÃO DE Na Cl = 0,001M).

CONCENTRAÇÃO DE CTAB (Mx10 ⁴)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)	CONCENTRAÇÃO DE CTAB (Mx10 ⁴)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)
0,0	68,7	7,5	40,0
3,0	51,6	7,8	40,3
5,0	45,6	8,0	39,8
6,0	42,9	8,2	40,2
6,5	41,6	8,5	40,2
6,8	41,2	9,0	39,5
7,0	41,2	10,0	39,7
7,2	40,9	12,0	39,8

TABELA XIX. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA - CLORETO DE SÓDIO A 25°C.
(CONCENTRAÇÃO DE Na Cl = 0,010M).

CONCENTRAÇÃO DE CTAB ($M \times 10^4$)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)	CONCENTRAÇÃO DE CTAB ($M \times 10^4$)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)
0,0	71,8	3,5	42,2
1,0	50,5	3,8	41,9
2,0	45,0	4,0	42,0
2,2	44,5	5,0	41,9
2,5	43,4	6,0	41,9
2,8	42,9	7,0	41,7
3,0	42,0	8,0	41,0
3,2	42,0	9,0	41,1

TABELA XX. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA - CLORETO DE SÓDIO A 40°C.
(CONCENTRAÇÃO DE Na Cl = 0,010M).

CONCENTRAÇÃO DE CTAB ($M \times 10^4$)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)	CONCENTRAÇÃO DE CTAB ($M \times 10^4$)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)
0,0	68,9	3,5	41,2
1,0	51,9	3,8	41,0
2,0	45,5	4,0	41,0
2,2	44,6	5,0	41,0
2,5	43,6	6,0	40,7
2,8	42,1	7,0	40,1
3,0	41,6	8,0	40,5
3,2	41,5	9,0	40,3

TABELA XXI. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA - CLORETO DE SÓDIO A 25°C.
(CONCENTRAÇÃO DE Na Cl = 0,100M).

CONCENTRAÇÃO DE CTAB ($M \times 10^4$)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)	CONCENTRAÇÃO DE CTAB ($M \times 10^4$)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)
0,0	72,4	1,4	40,6
0,5	44,0	1,6	40,6
0,7	42,1	1,8	40,4
0,9	40,9	2,0	40,5
1,0	40,8	2,5	40,5
1,2	40,7		

TABELA XXII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA - CLORETO DE SÓDIO A 40°C.
(CONCENTRAÇÃO DE Na Cl = 0,100M).

CONCENTRAÇÃO DE CTAB ($M \times 10^4$)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)	CONCENTRAÇÃO DE CTAB ($M \times 10^4$)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)
0,0	69,3	1,4	38,7
0,5	43,1	1,6	39,0
0,7	43,1	1,8	39,0
0,9	40,0	2,0	39,0
1,0	39,3	2,5	38,8
1,2	38,7		

TABELA XXIII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA - CLORETO DE SÓDIO A 25°C.
(CONCENTRAÇÃO DE Na Cl = 0,500M).

CONCENTRAÇÃO DE CTAB ($M \times 10^4$)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)	CONCENTRAÇÃO DE CTAB ($M \times 10^4$)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)
0,0	73,3	0,6	39,3
0,1	51,6	0,7	39,3
0,2	43,2	0,8	39,3
0,3	39,8	0,9	39,2
0,4	39,4	1,0	39,0
0,5	39,4		

TABELA XXIV. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA - CLORETO DE SÓDIO A 40°C.
(CONCENTRAÇÃO DE Na Cl = 0,500M).

CONCENTRAÇÃO DE CTAB ($M \times 10^4$)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)	CONCENTRAÇÃO DE CTAB ($M \times 10^4$)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)
0,0	70,2	0,6	38,1
0,1	47,7	0,7	37,3
0,2	41,2	0,8	37,6
0,3	38,4	0,9	37,4
0,4	38,3	1,0	37,6
0,5	38,1		

TABELA XXV.

TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIME
TILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA - CLORETO DE SÓDIO A 25°C.
(CONCENTRAÇÃO DE NaCl = 1,000M).

CONCENTRAÇÃO DE CTAB ($M \times 10^4$)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)	CONCENTRAÇÃO DE CTAB ($M \times 10^4$)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)
0,0	73,9	0,15	43,3
0,02	73,5	0,18	41,7
0,05	55,5	0,20	41,4
0,08	48,1	0,22	41,3
0,10	45,9	0,25	41,4
0,12	45,4	0,30	40,5

TABELA XXVI.

TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIME
TILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA - CLORETO DE SÓDIO A 40°C.
(CONCENTRAÇÃO DE NaCl = 1,000M).

CONCENTRAÇÃO DE CTAB ($M \times 10^4$)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)	CONCENTRAÇÃO DE CTAB ($M \times 10^4$)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)
0,0	71,2	0,15	41,4
0,02	70,5	0,18	40,7
0,05	52,3	0,20	40,2
0,08	39,5	0,22	40,1
0,10	41,4	0,25	39,6
0,12	40,5	0,30	38,8

TABELA XXVII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIME
TILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA - CLORETO DE SÓDIO A 25°C.
(CONCENTRAÇÃO DE Na Cl = 1,500M).

CONCENTRAÇÃO DE CTAB (Mx10 ⁴)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)	CONCENTRAÇÃO DE CTAB (Mx10 ⁴)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)
0,0	74,7	0,07	52,3
0,01	75,3	0,08	49,8
0,02	75,6	0,09	45,2
0,03	75,5	0,10	45,2
0,04	71,6	0,12	45,2
0,05	58,4	0,15	45,1
0,06	55,5		

TABELA XXVIII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIME
TILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA - CLORETO DE SÓDIO A 40° C.
(CONCENTRAÇÃO DE Na Cl = 1,500M).

CONCENTRAÇÃO DE CTAB (Mx10 ⁴)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)	CONCENTRAÇÃO DE CTAB (Mx10 ⁴)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)
0,0	72,0	0,07	44,1
0,01	67,4	0,08	45,6
0,02	65,4	0,09	46,1
0,03	60,9	0,10	43,7
0,04	58,2	0,12	39,7
0,05	58,3	0,15	45,1
0,06	55,2		

TABELA XXIX VARIACÃO DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA (CMC) DO BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) COMO FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CLORETO DE SÓDIO A 25°C. E A 40°C.

CONCENTRAÇÃO DE Na Cl (M)	CMC DE CTAB A 25°C (Mx10 ⁴)	CMC DE CTAB A 40°C (Mx10 ⁴)
0	9,20	10,0
0,001	6,80	7,50
0,01	3,00	3,50
0,1	0,90	1,10
0,5	0,30	0,30
1,0	0,19	0,08
1,5	0,09	0,08

TABELA XXX ALGUMAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS PARA A FORMAÇÃO DE MICELAS DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÕES ÁGUA - CLORETO DE SÓDIO A 25° C.

CONCENTRAÇÃO DE Na Cl (M)	ENERGIA LIVRE DE MICELIZAÇÃO ΔG_m° (kcal/mol)	ENTALPIA DE MICELIZAÇÃO ΔH_m° (kcal/mol)	ENTROPIA DE MICELIZAÇÃO ΔS_m° (u.e.)
0	-4,14	-1,03	+10,43
0,001	-4,32	-1,21	+10,43
0,01	-4,81	-1,91	+ 9,73
0,1	-5,52	-2,48	+10,20
0,5	-6,17	0	+20,69
1,0	-6,44	+10,70	+57,49
1,5	-6,88	+ 1,46	+27,97

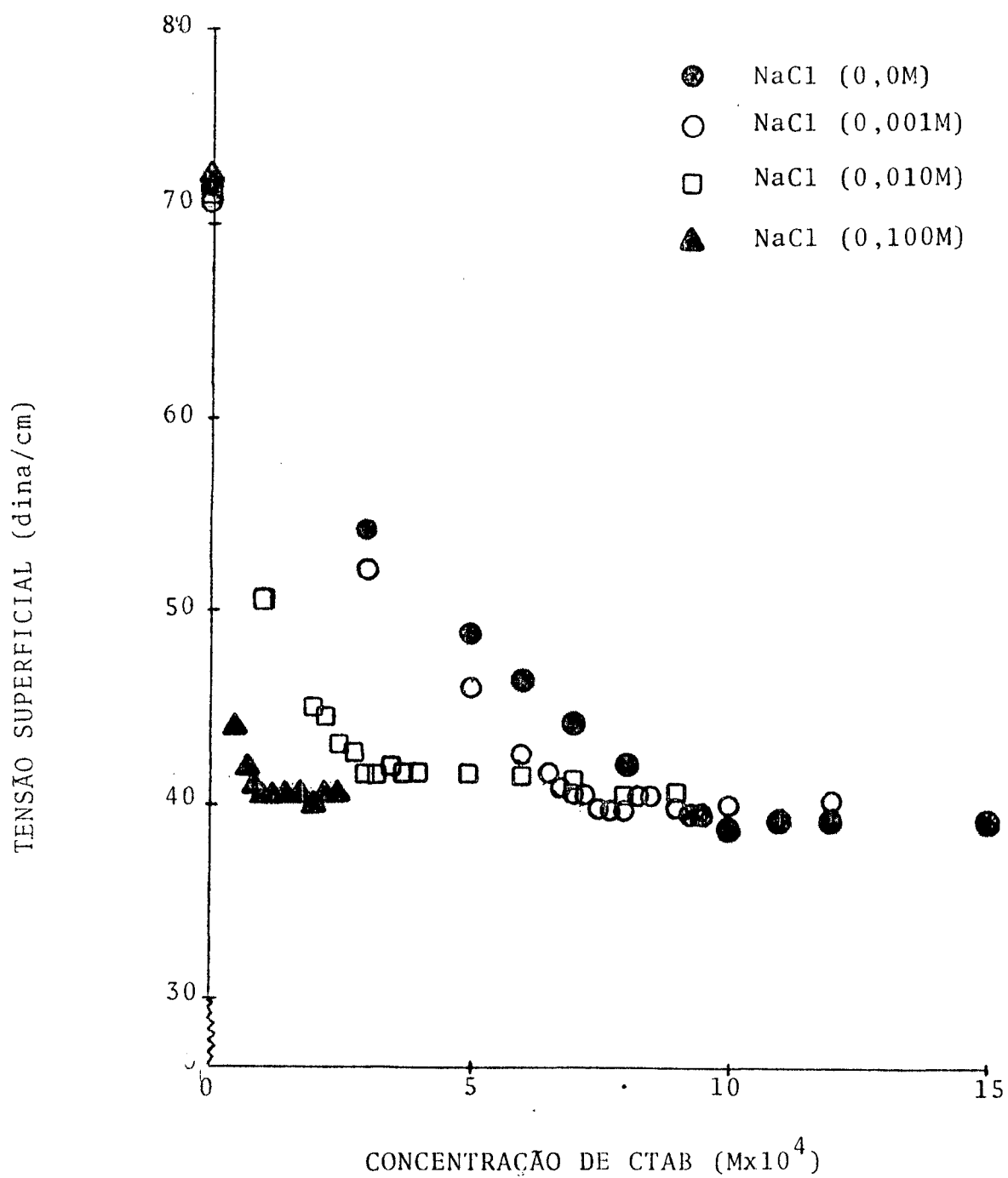


FIGURA 12. GRÁFICO DA TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS CONCENTRAÇÃO DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE BROMETO DE CETILTIMETILAMÔNIO NA PRESENÇA DE NaCl A 25°C.

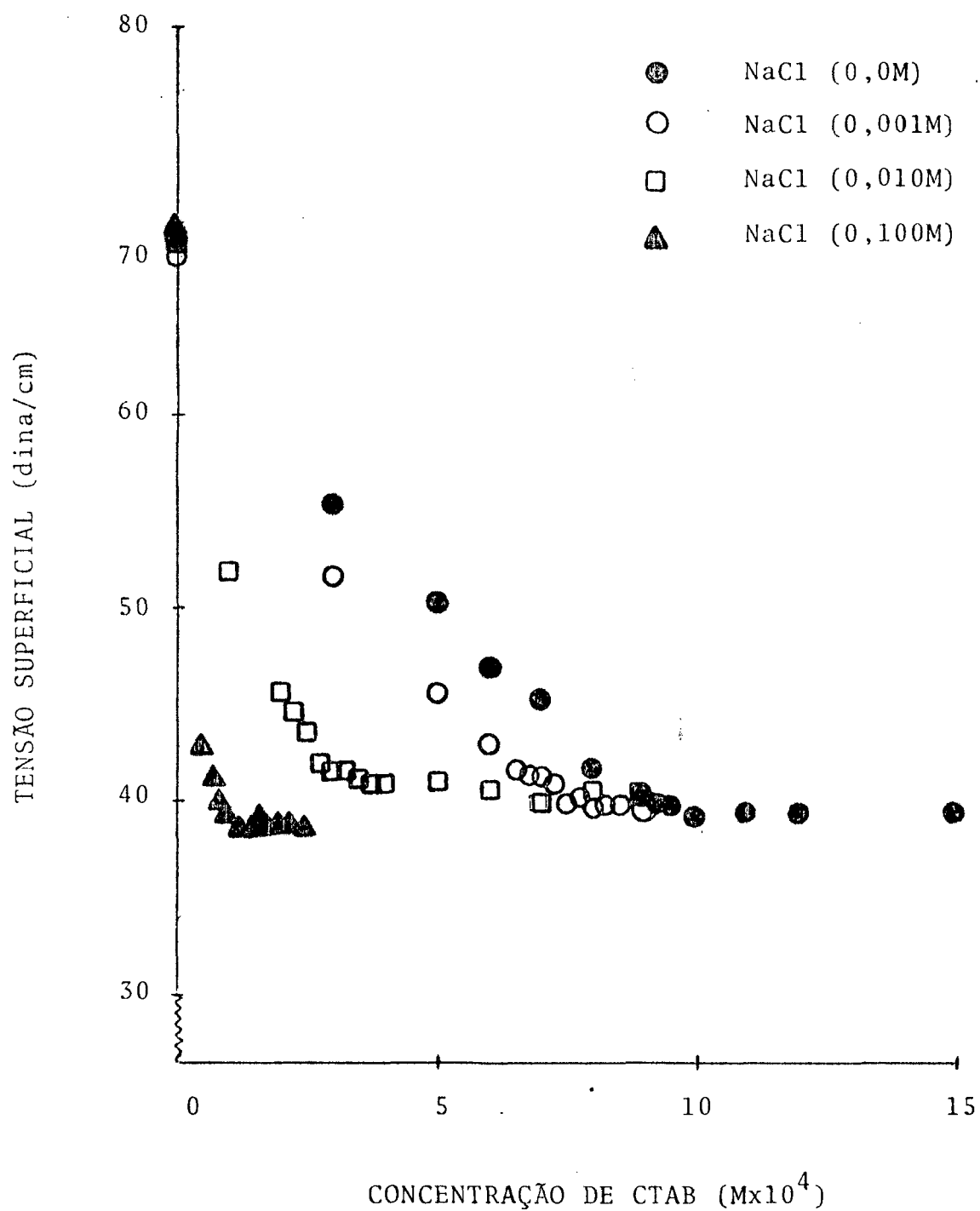


FIGURA 13. GRÁFICO DA TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS CONCENTRAÇÃO DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO NA PRESENÇA DE NaCl a 40°C.

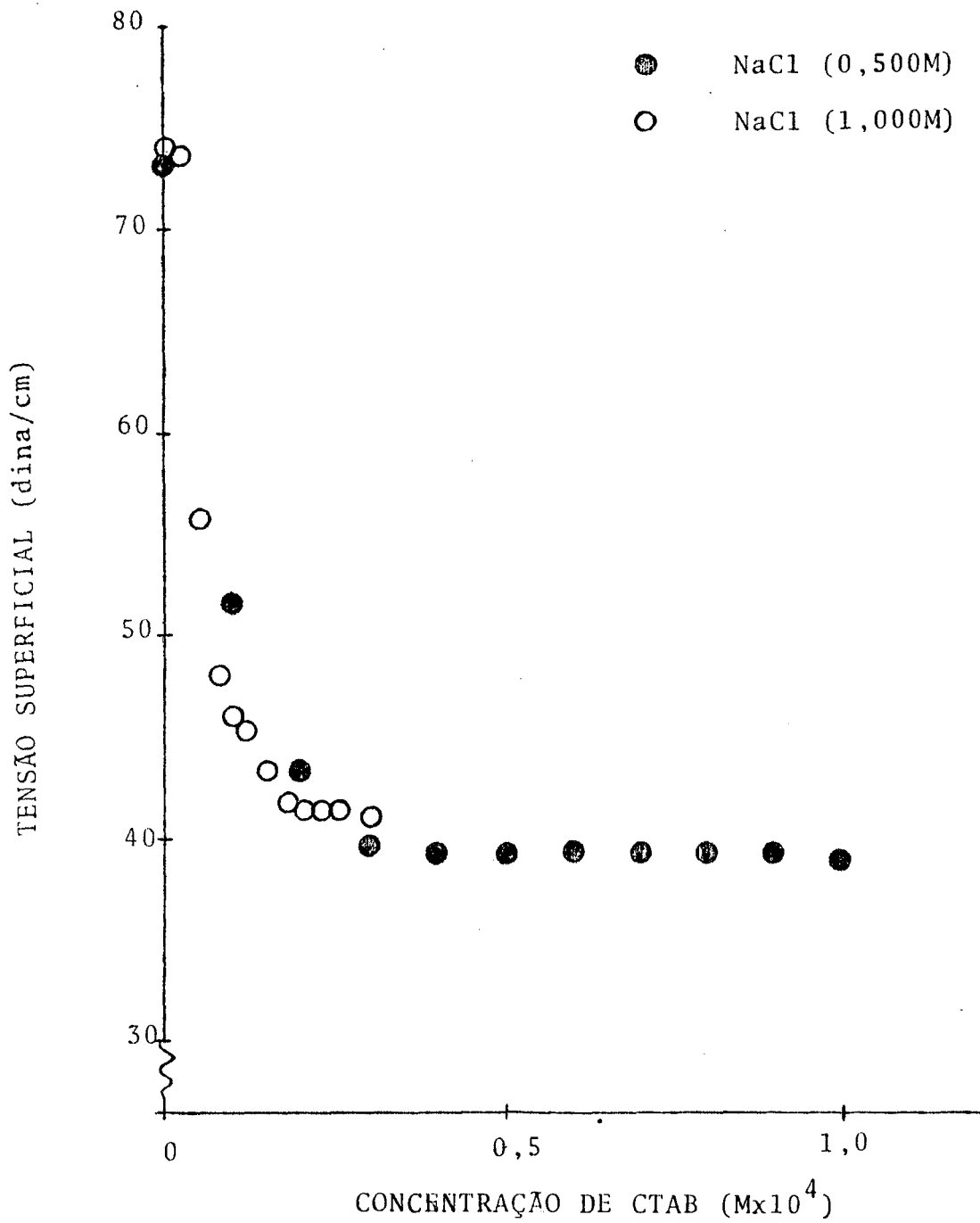


FIGURA 14. GRÁFICO DA TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS CONCENTRAÇÃO DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO NA PRESENÇA DE NaCl A 25°C.

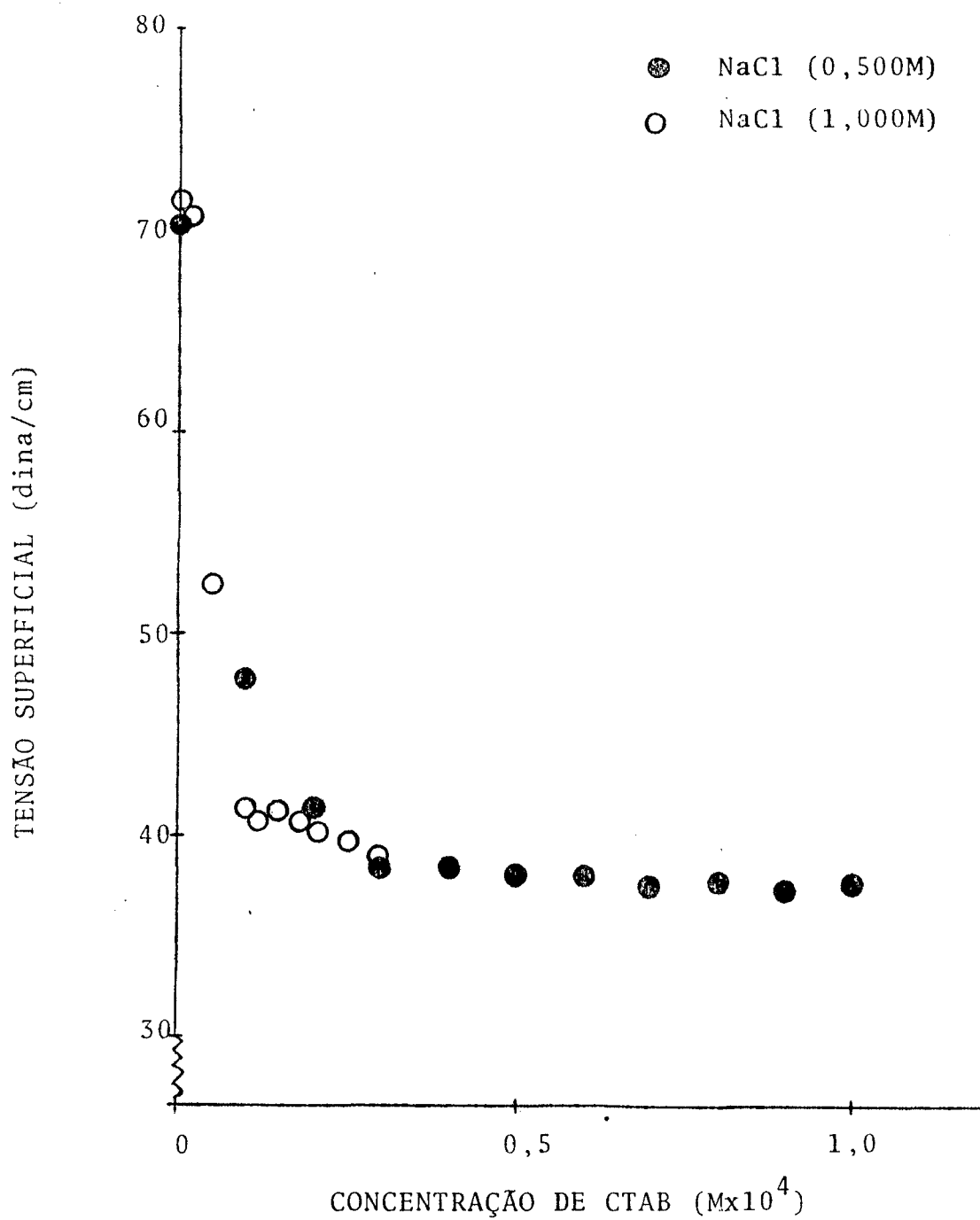


FIGURA 15. GRÁFICO DA TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS CONCENTRAÇÃO DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO NA PRESENÇA DE NaCl A 40° C.

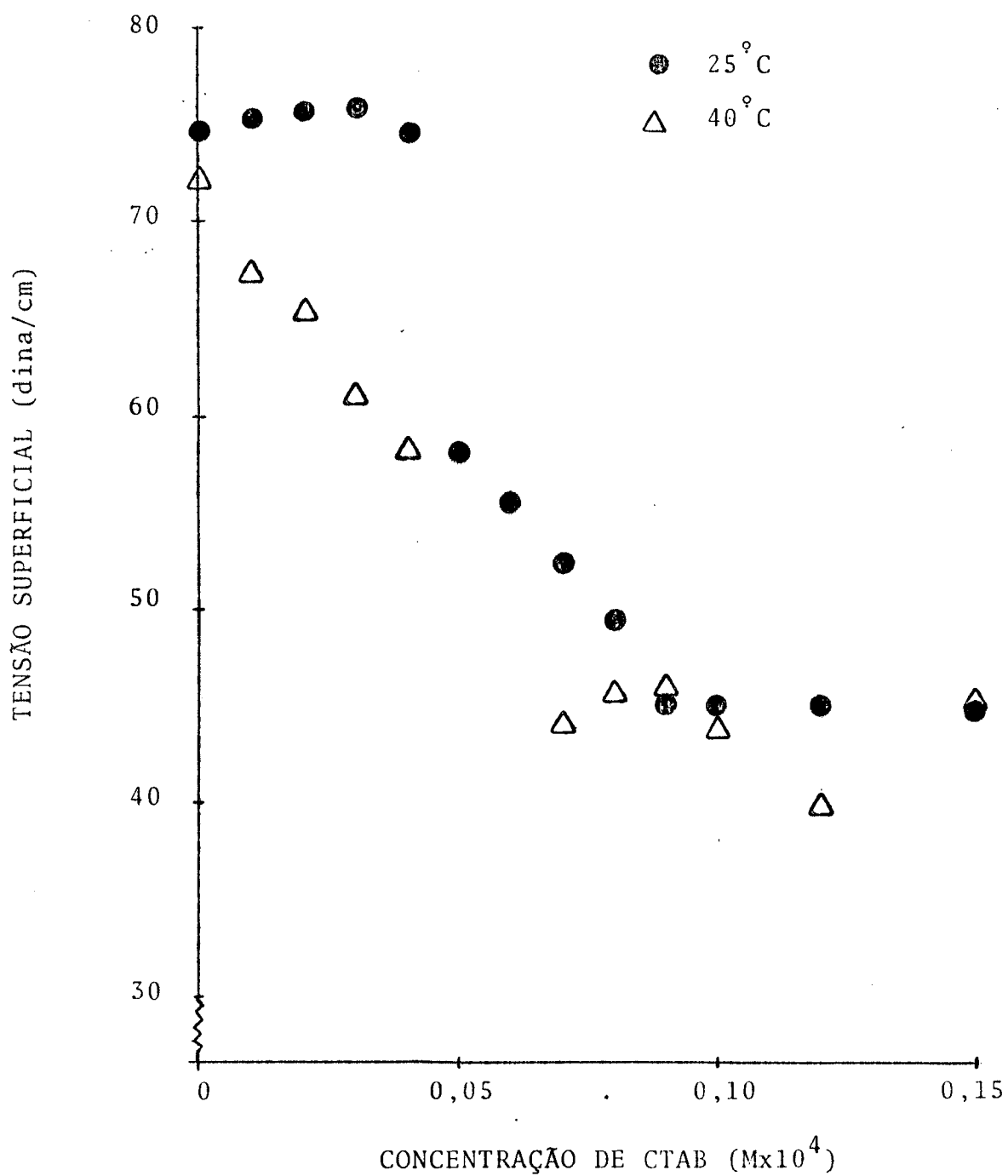


FIGURA 16. GRÁFICO DA TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS CONCENTRAÇÃO DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO NA PRESENÇA DE 1,50M DE NaCl A 25°C E A 40°C.

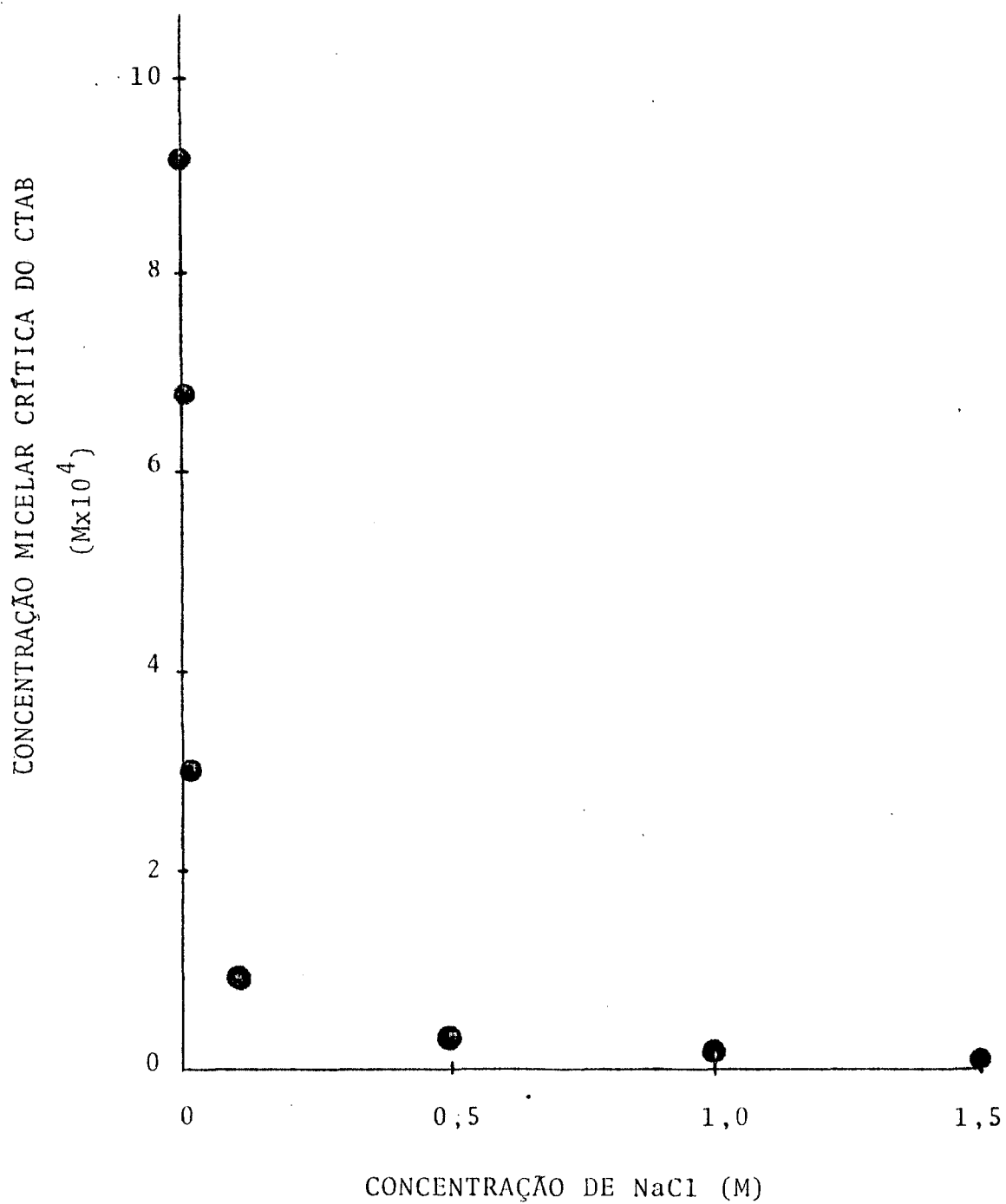


FIGURA 17. GRÁFICO DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA DO BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO VERSUS CONCENTRAÇÃO DE NaCl A 25 °C.

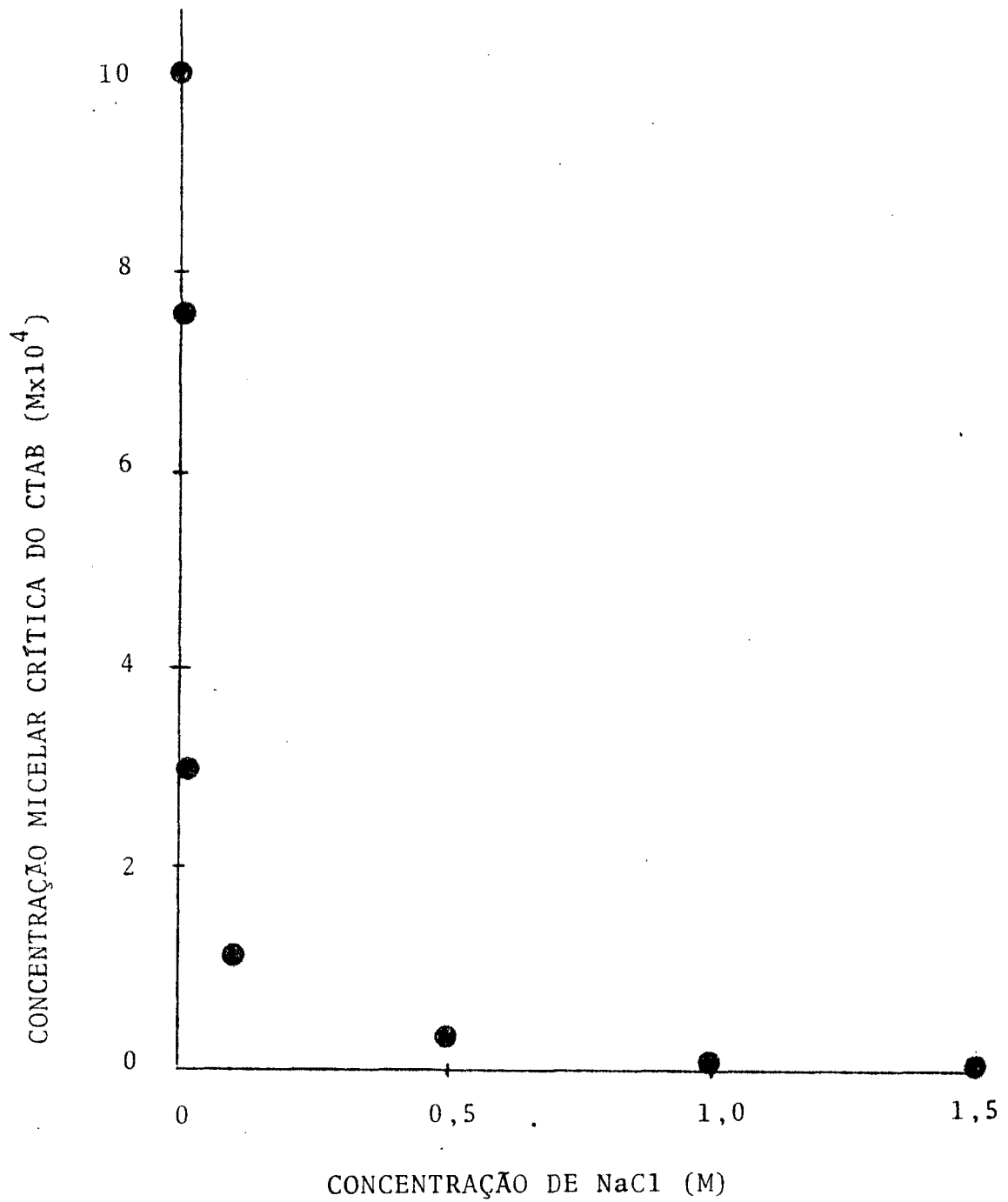


FIGURA 18. GRÁFICO DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA DO CTAB VERSUS CONCENTRAÇÃO DE NaCl A 40°C.

4.3. SISTEMA DE CTAB - H₂O - NaCl - EtOH

Os resultados das medidas de tensão superficial para este sistema, a 25°C e a 40°C, para concentrações de NaCl iguais a 0,001M e 0,100M e, várias porcentagens por volume de EtOH são mostrados nas Tabelas XXXI - XLVI. A análise gráfica usada para a determinação da concentração micelar crítica (CMC) é ilustrada nas Figuras 19-22. As Tabelas XLVIII e XLIX representam os valores de CMC determinados para as várias concentrações de EtOH, nas duas concentrações de NaCl, a 25°C e a 40°C. Estes resultados podem ser comparados com resultados obtidos anteriormente (74) para as soluções na ausência do NaCl, os quais são apresentados na Tabela XLVII.

Estudos anteriores mostraram que em concentrações baixas (> 5,0% por volume) o etanol favorece a formação de micelas de CTAB. A teores mais elevados, etanol inibe a formação de micelas e esta inibição torna-se total para soluções de etanol-água quando o teor de etanol passa de 15,0% por volume.

Uma análise detalhada dos resultados apresentados nesta secção indica que o NaCl tende a contrabalançar o efeito inibitório do álcool até 20,0% por volume do mesmo. Quanto maior a concentração de NaCl adicionado ao sistema CTAB H₂O - CH₃-CH₂-OH, tanto maior o favorecimento do processo de micelização e menor a CMC do surfactante (Tabelas XLVIII - XLIX). O efeito "favorecedor" de NaCl é provavelmente devido a sua ação de impedir a formação de pontes de hidrogênio entre a água e o álcool.

TABELA XXXI. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA - CLORETO DE SÓDIO - ETANOL A 25°C.
(Na Cl: Conc. = 0,001 M; Et OH: % Vol. = 2,50%).

CONCENTRAÇÃO DE CTAB (Mx10 ⁴)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)	CONCENTRAÇÃO DE CTAB (Mx10 ⁴)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)
0,0	63,1	7,5	38,0
3,0	50,7	7,8	38,1
5,0	44,0	8,0	37,4
6,0	41,9	8,2	37,6
6,5	39,7	8,5	37,5
6,8	39,0	9,0	37,5
7,0	38,9	10,0	38,1
7,2	38,5	12,0	38,5

TABELA XXXII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA - CLORETO DE SÓDIO - ETANOL A 40°C.
(Na Cl: Conc. = 0,001 M; Et OH: % Vol. = 2,50%).

CONCENTRAÇÃO DE CTAB (Mx10 ⁴)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)	CONCENTRAÇÃO DE CTAB (mx10 ⁴)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)
0,0	60,9	7,5	38,9
3,0	50,3	7,8	38,1
5,0	43,6	8,0	38,7
6,0	40,7	8,2	37,6
6,5	39,3	8,5	38,7
6,8	39,4	9,0	38,6
7,0	39,4	10,0	38,6
7,2	39,2	12,0	38,5

TABELA XXXIII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA - CLORETO DE SÓDIO - ETANOL A 25°C.
(Na Cl : Conc. = 0,001M; Et OH : % Vol. = 15,0%).

CONCENTRAÇÃO DE CTAB ($M \times 10^4$)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)	CONCENTRAÇÃO DE CTAB ($M \times 10^4$)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)
0,0	44,7	7,5	38,0
3,0	41,8	7,8	38,4
5,0	39,2	8,0	37,8
6,0	38,1	8,2	38,1
6,5	38,2	8,5	37,6
6,8	37,7	9,0	38,0
7,0	37,5	10,0	38,1
7,2	37,8	12,0	38,1

TABELA XXXIV. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA - CLORETO DE SÓDIO - ETANOL A 40°C.
(Na Cl: Conc. = 0,001 M; Et OH: % Vol. = 15,0%).

CONCENTRAÇÃO DE CTAB ($M \times 10^4$)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)	CONCENTRAÇÃO DE CTAB ($M \times 10^4$)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)
0,0	43,5	7,5	36,7
3,0	40,9	7,8	36,9
5,0	38,3	8,0	36,6
6,0	36,8	8,2	36,6
6,5	36,8	8,5	36,9
6,8	36,5	9,0	36,9
7,0	36,6	10,0	36,9
7,2	36,9	12,0	37,0

TABELA XXXV. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA - CLORETO DE SÓDIO - ETANOL A 25°C.
(Na Cl: Conc. = 0,001 M; Et OH: % Vol. 20,0%).

CONCENTRAÇÃO DE CTAB ($M \times 10^4$)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)	CONCENTRAÇÃO DE CTAB ($M \times 10^4$)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)
0,0	40,8	7,5	39,7
3,0	40,7	7,8	39,8
5,0	41,2	8,0	39,7
6,0	41,4	8,2	39,5
6,5	39,3	8,5	39,5
6,8	39,8	9,0	39,5
7,0	39,9	10,0	39,1
7,2	39,4	12,0	39,3

TABELA XXXVI. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA - CLORETO DE SÓDIO - ETANOL A 40°C.
(Na Cl: Conc. = 0,001M; Et OH: % Vol. 20,0%).

CONCENTRAÇÃO DE CTAB ($M \times 10^4$)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)	CONCENTRAÇÃO DE CTAB ($M \times 10^4$)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)
0,0	40,0	7,5	39,3
3,0	40,3	7,8	39,0
5,0	39,7	8,0	39,1
6,0	38,5	8,2	39,2
6,5	38,8	8,5	38,3
6,8	38,8	9,0	38,1
7,0	39,0	10,0	37,8
7,2	38,8	12,0	38,1

TABELA XXXVII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA - CLORETO DE SÓDIO - ETANOL A 25°C.
(Na Cl: Conc. = 0,001 M; Et OH: % Vol = 30,0%).

CONCENTRAÇÃO DE CTAB ($M \times 10^4$)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)	CONCENTRAÇÃO DE CTAB ($M \times 10^4$)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)
0,0	35,5	7,5	35,4
3,0	35,4	7,8	35,3
5,0	35,4	8,0	35,4
6,0	35,4	8,2	35,3
6,5	35,6	8,5	35,4
6,8	35,5	9,0	35,3
7,0	35,4	10,0	35,3
7,2	35,4	12,0	35,4

TABELA XXXVIII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA - CLORETO DE SÓDIO - ETANOL A 40°C.
(Na Cl: Conc. = 0,001 M; Et OH: % Vol. = 30,0%).

CONCENTRAÇÃO DE CTAB ($M \times 10^4$)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)	CONCENTRAÇÃO DE CTAB ($M \times 10^4$)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)
0,0	35,1	7,5	34,7
3,0	34,9	7,8	34,4
5,0	34,7	8,0	34,5
6,0	34,6	8,2	34,6
6,5	34,6	8,5	34,7
6,8	34,7	9,0	34,5
7,0	34,6	10,0	34,4
7,2	34,7	12,0	34,7

TABELA XXXIX. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA - CLORETO DE SÓDIO - ETANOL A 25°C.
(Na Cl: Conc. = 0,100M; Et OH: % Vol. = 2,50%).

CONCENTRAÇÃO DE CTAB ($M \times 10^4$)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)	CONCENTRAÇÃO DE CTAB ($M \times 10^4$)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)
0,0	61,3	1,4	37,2
0,5	40,4	1,6	37,2
0,7	37,6	1,8	37,3
1,0	36,6	2,0	37,4
1,2	37,0	2,5	37,5

TABELA XL. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA - CLORETO DE SÓDIO - ETANOL A 40°C.
(Na Cl: Conc. = 0,100M; Et OH: % Vol. = 2,50%).

CONCENTRAÇÃO DE CTAB ($M \times 10^4$)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)	CONCENTRAÇÃO DE CTAB ($M \times 10^4$)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)
0,0	58,7	1,4	35,6
0,5	37,6	1,6	35,8
0,7	35,9	1,8	36,0
1,0	34,9	2,0	35,9
1,2	35,3	2,5	36,2

TABELA XLI. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA - CLORETO DE SÓDIO - ETANOL A 25°C.
(Na Cl: Conc. = 0,100 M; Et OH: % Vol. = 15,0%).

CONCENTRAÇÃO DE CTAB ($M \times 10^4$)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)	CONCENTRAÇÃO DE CTAB ($M \times 10^4$)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)
0,0	44,3	1,4	36,1
0,5	37,5	1,6	35,8
0,7	36,5	1,8	36,2
1,0	36,0	2,0	36,4
1,2	35,8	2,5	36,3

TABELA XLII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA - CLORETO DE SÓDIO - ETANOL A 40°C.
(Na Cl: Conc. = 0,100 M; Et OH: % Vol. 15,0%).

CONCENTRAÇÃO DE CTAB ($M \times 10^4$)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)	CONCENTRAÇÃO DE CTAB ($M \times 10^4$)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)
0,0	43,8	1,4	34,7
0,5	37,2	1,6	34,7
0,7	35,3	1,8	34,7
1,0	34,4	2,0	34,8
1,2	34,6	2,5	35,0

TABELA XLIII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA - CLORETO DE SÓDIO - ETANOL A 25°C.
(Na Cl: Conc. = 0,100M; Et OH: % Vol. = 20,0%).

CONCENTRAÇÃO DE CTAB ($M \times 10^4$)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)	CONCENTRAÇÃO DE CTAB ($M \times 10^4$)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)
0,0	40,6	1,4	33,3
0,5	36,1	1,6	33,5
0,7	35,0	1,8	33,4
1,0	33,6	2,0	33,5
1,2	33,5	2,5	33,8

TABELA XLIV. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA - CLORETO DE SÓDIO - ETANOL A 40°C.
(Na Cl: Conc. = 0,100 M; Et OH: % Vol. = 20,0%).

CONCENTRAÇÃO DE CTAB ($M \times 10^4$)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)	CONCENTRAÇÃO DE CTAB ($M \times 10^4$)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)
0,0	40,8	1,4	34,4
0,5	39,8	1,6	34,3
0,7	38,0	1,8	34,5
1,0	36,0	2,0	34,7
1,2	35,2	2,5	35,0

TABELA XLV. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA - CLORETO DE SÓDIO - ETANOL A 25°C.
(Na Cl: Conc. = 0,100 M; Et OH: 1% Vol. = 30,0%).

CONCENTRAÇÃO DE CTAB ($M \times 10^4$)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)	CONCENTRAÇÃO DE CTAB ($M \times 10^4$)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)
0,0	35,8	1,4	35,0
0,5	35,4	1,6	35,0
0,7	35,5	1,8	35,0
1,0	35,2	2,0	34,7
1,2	34,9	2,5	34,4

TABELA XLVI. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA - CLORETO DE SÓDIO - ETANOL A 40°C.
(Na Cl: Conc. = 0,100 M; Et OH: + Vol. = 30,0 %).

CONCENTRAÇÃO DE CTAB ($M \times 10^4$)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)	CONCENTRAÇÃO DE CTAB ($M \times 10^4$)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)
0,0	35,3	1,4	34,5
0,5	34,6	1,6	34,2
0,7	34,4	1,8	34,3
1,0	34,6	2,0	34,4
1,2	34,4	2,5	34,1

TABELA XLVII. CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA DO BROMETO DE CETILTRIMELAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-ETANOL A 25° C. E A 40° C. (74)

CONCENTRAÇÃO DE Et OH (% Vol.)	CONCENTRAÇÃO CRÍTICA A 25° C ($M \times 10^4$)	CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA A 40° C. ($M \times 10^4$)
0,0	9,2	10,0
1,0	8,5	9,5
2,0	8,0	9,0
2,5	7,5	8,5
3,0	8,0	9,0
3,5	8,0	9,0
4,0	8,5	9,5
4,5	8,5	9,5
5,0	9,0	10,0
6,0	9,5	10,5
8,0	10,5	12,0
10,0	12,0	14,0
12,0	14,0	16,0
13,0	15,0	17,0
15,0	17,0	19,0
20,0	-	-
30,0	-	-

TABELA XLVIII. VARIACÃO DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA (CMC) DO BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) COMO FUNÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE CLORETO DE SÓDIO E ETANOL A 25° C E A 40°C.
(Na Cl: Conc. = 0,001M)

CONCENTRAÇÃO DE Et OH (% Vol.)	CMC DE CTAB A 25° C ($M \times 10^4$)	CMC DE CTAB A 40° C ($M \times 10^4$)
0,0	6,8	7,5
2,5	7,5	6,5
15,0	6,8	6,0
20,0	6,8	-
30,0	-	-

TABELA XLIX. VARIACÃO DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA (CMC) DO BROMETO DE CETILMETRIMETILAMÔNIO (CTAB) COMO FUNÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE CLORETO DE SÓDIO E ETANOL A 25°C E A 40°C.
(Na Cl: Conc. = 0,100M)

CONCENTRAÇÃO DE Et OH (% Vol.)	CMC DE CTAB A 25°C ($M \times 10^4$)	CMC DE CTAB A 40° C ($M \times 10^4$)
0,0	0,9	1,1
2,5	1,0	1,0
15,0	1,0	1,0
20,0	1,0	-
30,0	-	-

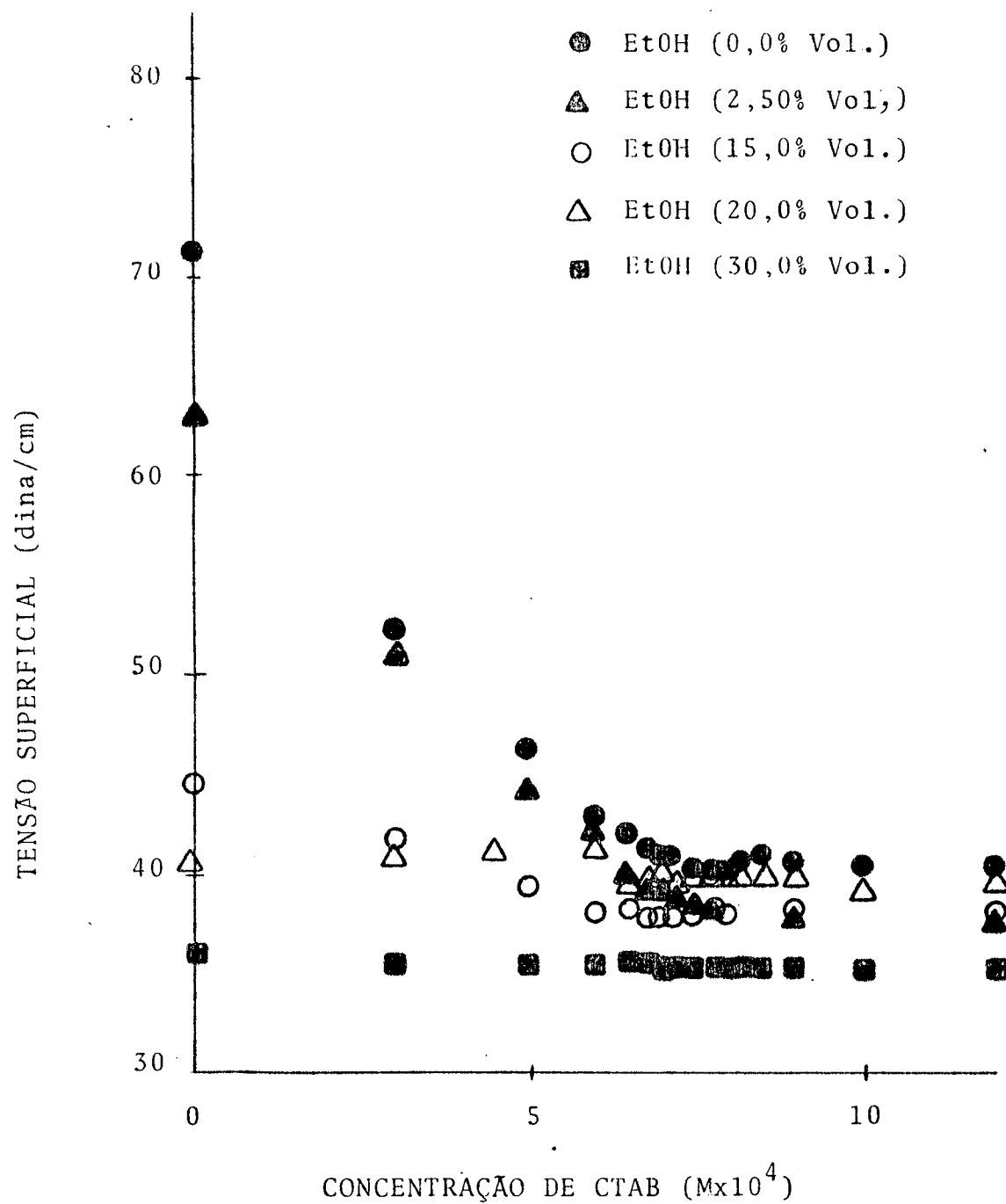


FIGURA 19. GRÁFICO DA TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS CONCENTRAÇÃO DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO NA PRESENÇA DE NaCl (0,001M) E ETANOL A 25° C.

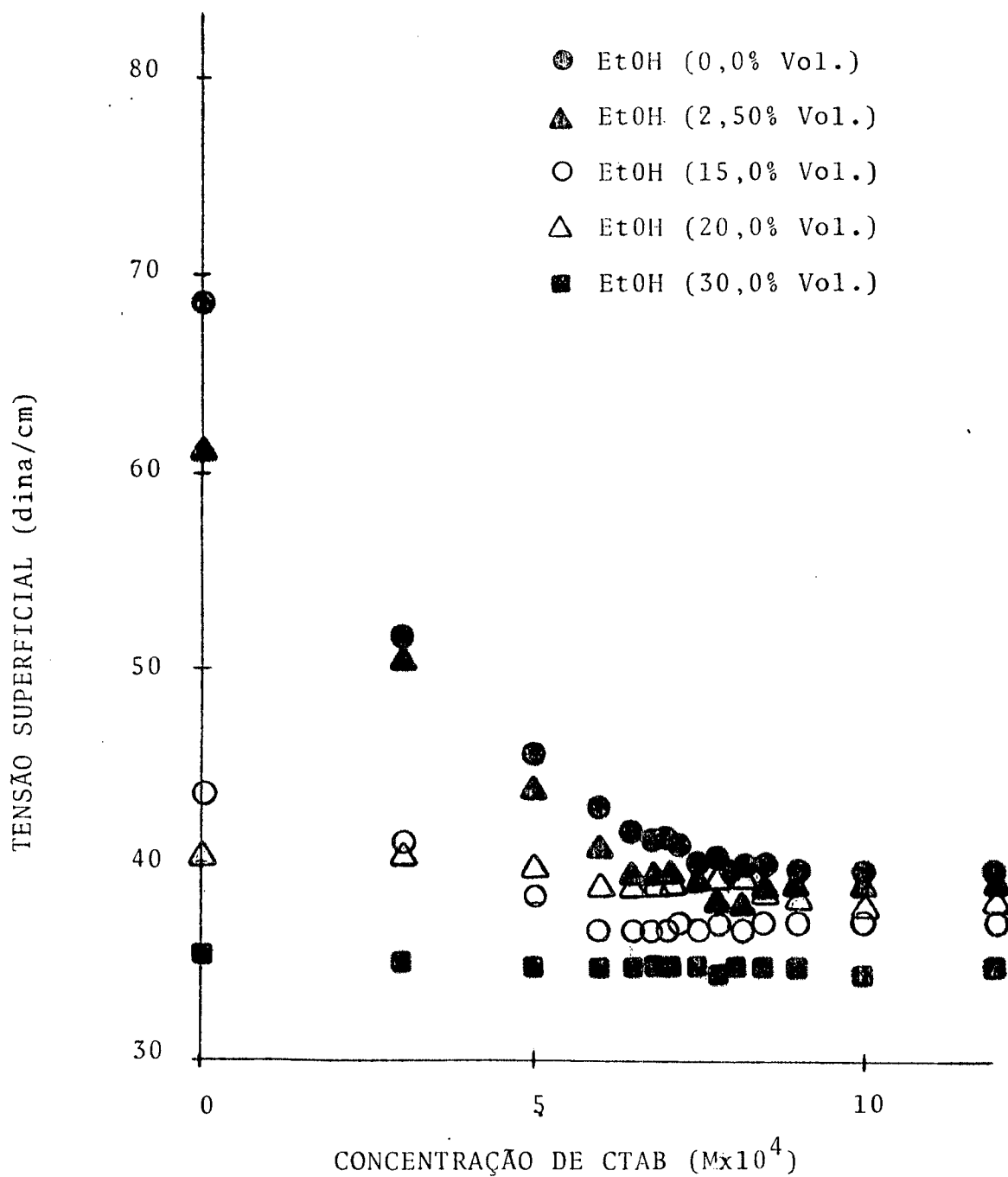


FIGURA 20. GRÁFICO DA TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS CONCENTRAÇÃO DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO NA PRESENÇA DE NaCl (0,001M) E ETANOL A 40° C.

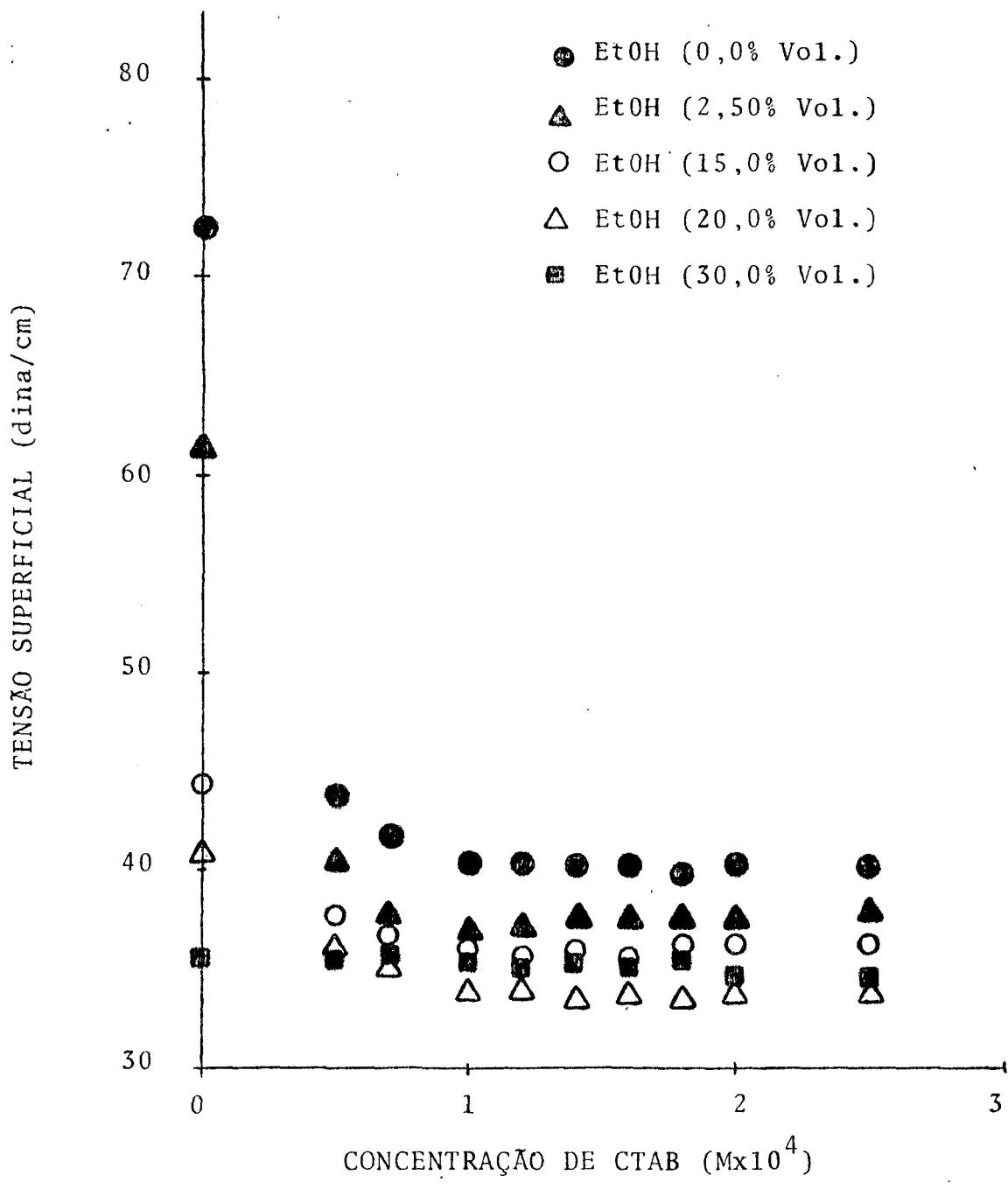


FIGURA 21. GRÁFICO DA TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS
 CONCENTRAÇÃO DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE
 BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO NA
 PRESENÇA DE NaCl (0,100M) E ETANOL A
 25 ° C.

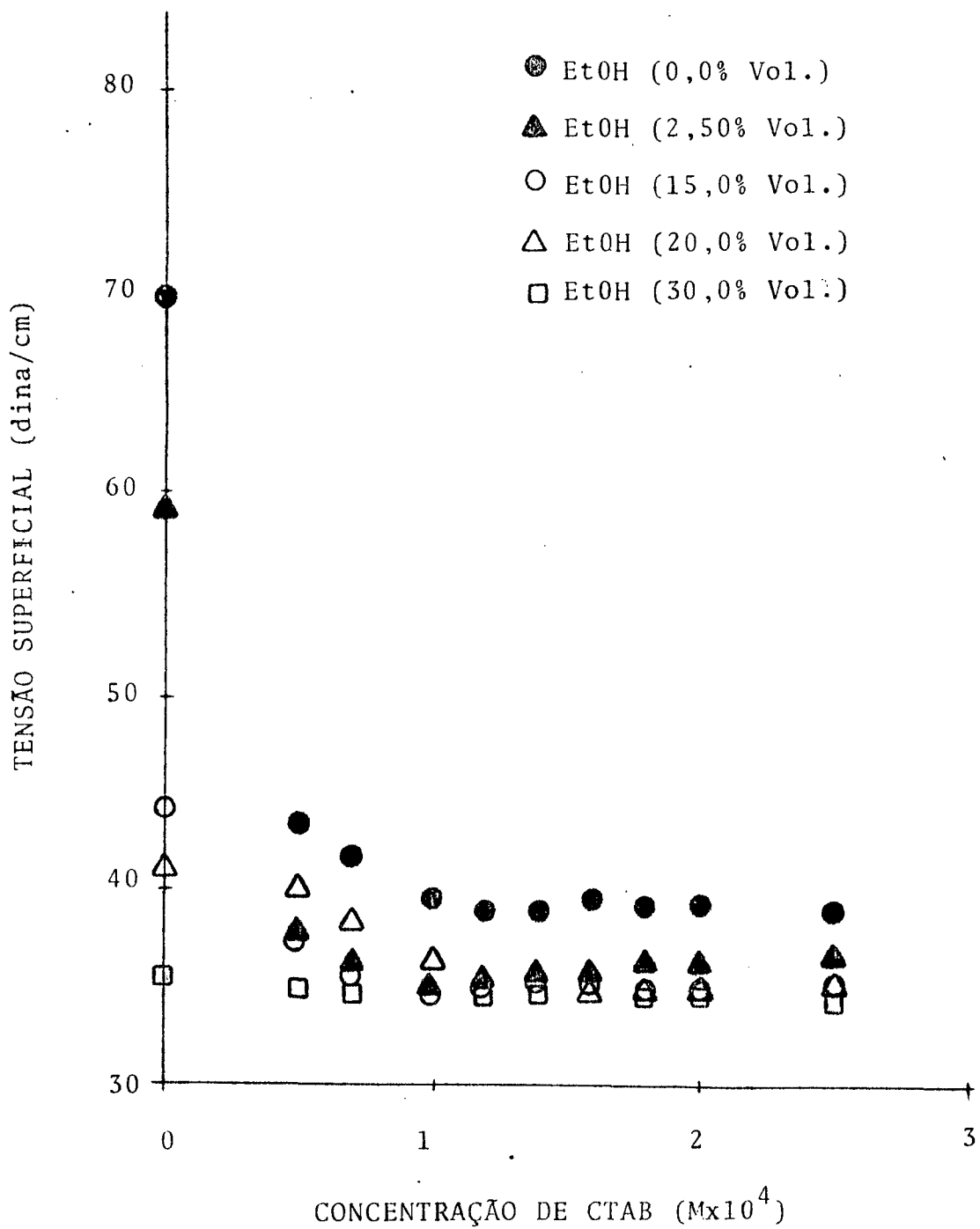


FIGURA 22. GRÁFICO DA TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS
 CONCENTRAÇÃO DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE
 BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO NA
 PRESENÇA DE NaCl (0,100M) E ETANOL A
 40 °C.

4.4. SISTEMA CTAB - H₂O - NaCl - DMSO

Resultados de tensiometria deste sistema, obtidos a 25°C e a 40°C, para várias porcentagens em volume de DMSO e, 0,001M e 0,100M de NaCl são apresentados nas Tabelas L - LXI. A análise gráfica usada para a determinação da CMC é ilustrada nas Figuras 23-27. As Tabelas LXIII e LXIV resumem os valores determinados para a CMC a várias concentrações de DMSO e nas duas concentrações de NaCl a 25°C e a 40°C. Estes valores podem ser comparados com resultados mostrados na Tabela LXII, que foram obtidos em estudos feitos anteriormente, na ausência de NaCl (76).

Estudos anteriores mostraram que o dimetilsulfóxido (DMSO) tem um efeito inibidor sobre a formação de micelas do CTAB e que este efeito torna-se total quando a fração molar de DMSO atinge 0,33; devido à formação do complexo estequiométrico DMSO. 2H₂O. Isto corresponde a soluções aquosas em torno de 70,0% por volume de DMSO.

A análise dos resultados resumidos nas Tabelas LXII - LXIV indica que o NaCl contrabalança o efeito inibidor do DMSO, provavelmente impedindo de maneira significativa a formação do complexo DMSO.2H₂O nas soluções quaternárias CTAB - H₂O - NaCl - DMSO contendo menos de 70% por volume de DMSO.

4.5. SISTEMA CTAB - H₂O - NaOTs.

As Tabelas LXV - LXXVI resumem os resultados experimentais obtidos para a tensão superficial de soluções aquosas do CTAB na presença de NaOTs, a 25°C e a 40°C. Os valores de CMC foram determinados pelo ponto de inflexão das cur

TABELA LI.

TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA - CLORETO DE SÓDIO - DIMETILSULFÓXIDO A 25° C.

(Na Cl: Conc. = 0,001 M; DM S0: % Vol. = 10,0%).

CONCENTRAÇÃO DE CTAB ($M \times 10^4$)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)	CONCENTRAÇÃO DE CTAB ($M \times 10^4$)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)
0,0	69,3	13,0	40,6
5,0	51,9	13,4	41,0
8,0	46,6	13,8	41,0
10,0	43,0	14,0	41,0
11,0	41,7	14,4	41,0
12,0	41,1	14,8	41,0
12,4	40,6	15,0	41,2
12,8	41,0	17,0	41,2

TABELA LI.

TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA - CLORETO DE SÓDIO - DIMETILSULFÓXIDO A 40° C.

(Na Cl: Conc. = 0,001 M; DM S0: % Vol. = 10,0%).

CONCENTRAÇÃO DE CTAB ($M \times 10^4$)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)	CONCENTRAÇÃO DE CTAB ($M \times 10^4$)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)
0,0	64,8	13,0	38,6
5,0	49,1	13,4	38,4
8,0	43,8	13,8	39,0
10,0	41,8	14,0	39,2
11,0	41,6	14,4	39,2
12,0	39,6	14,8	39,3
12,4	39,1	15,0	39,4
12,8	38,3	17,0	39,5

TABELA LII.

TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA - CLORETO DE SÓDIO - DIMETILSULFÓXIDO A 25° C.

(Na Cl: Conc. = 0,001 M; DM S0: % Vol. = 20,0%).

CONCENTRAÇÃO DE CTAB (Mx10 ⁴)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)	CONCENTRAÇÃO DE CTAB (Mx10 ⁴)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)
0,0	65,0	18,0	39,5
10,0	46,3	19,0	39,9
15,0	41,5	20,0	39,3
16,0	40,0	21,0	39,8
16,5	39,9	22,4	39,7
17,0	40,0	22,8	39,7
17,4	40,2	23,0	39,7
17,8	40,0	24,0	39,8

TABELA LIII.

TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA - CLORETO DE SÓDIO - DIMETRILSULFÓXIDO A 40° C.

(Na Cl: Conc. = 0,001 M; DM S0: % Vol. = 20,0%).

CONCENTRAÇÃO DE CTAB (Mx10 ⁴)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)	CONCENTRAÇÃO DE CTAB (Mx10 ⁴)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)
0,0	52,1	18,0	37,6
10,0	44,3	19,0	37,5
15,0	40,7	20,0	37,5
16,0	39,7	21,0	37,6
16,5	39,7	22,4	37,9
17,0	39,7	22,8	37,9
17,4	39,3	23,0	38,1
17,8	39,8	24,0	38,1

TABELA LIV.

TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMONIO (CTAB) EM ÁGUA - CLORETO DE SÓDIO - DIMETILSULFÓXIDO A 25° C.

(Na Cl: Conc. = 0,100M; DM S0 : % Vol. = 10,0%)

CONCENTRAÇÃO DE CTAB ($M \times 10^4$)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)	CONCENTRAÇÃO DE CTAB ($M \times 10^4$)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)
0,0	67,9	1,4	37,7
0,5	46,9	1,6	37,7
0,7	42,3	1,8	37,9
1,0	39,5	2,0	38,6
1,2	39,2	2,5	38,1

TABELA LV.

TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMONIO (CTAB) EM ÁGUA - CLORETO DE SÓDIO - DIMETILSULFÓXIDO A 40° C.

(Na Cl: Conc. = 0,100M; DM S0 : % Vol. = 10,0%)

CONCENTRAÇÃO DE CTAB ($M \times 10^4$)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)	CONCENTRAÇÃO DE CTAB ($M \times 10^4$)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)
0,0	59,6	1,4	37,5
0,5	43,4	1,6	36,8
0,7	41,5	1,8	37,1
1,0	39,3	2,0	36,7
1,2	38,3	2,5	37,0

TABELA LVI. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA - CLORETO DE SÓDIO - DIMETILSULFÓXIDO A 25° C.

(Na Cl: Conc. = 0,100 M; DM S0 : % Vol. = 20,0%)

CONCENTRAÇÃO DE CTAB (Mx10 ⁴)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)	CONCENTRAÇÃO DE CTAB (Mx10 ⁴)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)
0,0	61,8	2,5	39,2
0,5	50,8	3,0	37,8
0,7	47,5	3,2	38,5
1,0	45,4	3,4	38,6
1,2	44,3	3,6	38,8
1,4	42,8	3,8	39,1
1,6	42,0	4,0	39,4
1,8	41,2	4,5	39,4
2,0	39,9	5,0	39,5

TABELA LVII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA - CLORETO DE SÓDIO - DIMETILSULFÓXIDO A 40° C.

(Na Cl: Conc. = 0,100M; DM S0 : % Vol. = 20,0%)

CONCENTRAÇÃO DE CTAB (Mx10 ⁴)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)	CONCENTRAÇÃO DE CTAB (Mx10 ⁴)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)
0,0	57,6	2,5	38,2
0,5	45,0	3,0	37,4
0,7	45,6	3,2	36,1
1,0	45,0	3,4	36,1
1,2	43,2	3,6	36,5
1,4	42,4	3,8	36,3
1,6	41,4	4,0	36,4
1,8	40,4	4,5	36,8
2,0	39,8	5,0	37,3

TABELA LVIII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA - CLORETO DE SÓDIO - DIMETILSULFÓXIDO A 25° C.

(Na Cl: Conc. = 0,100M; DM S0: % Vol. = 50.0%)

CONCENTRAÇÃO DE CTAB (Mx10 ⁴)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)	CONCENTRAÇÃO DE CTAB (Mx10 ⁴)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)
0,0	58,8	8,8	42,9
3,0	47,8	9,0	43,0
5,0	46,5	9,2	42,3
7,0	44,9	9,4	43,4
8,0	42,7	9,6	42,9
8,2	42,1	9,8	43,2
8,4	43,0	10,0	42,8
8,6	43,0	12,0	41,5

TABELA LVIX. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA - CLORETO DE SÓDIO - DIMETILSULFÓXIDO A 40° C.

(Na Cl: Conc. = 0,100 M; DM S0 : % Vol. = 50,0%)

CONCENTRAÇÃO DE CTAB (Mx10 ⁴)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)	CONCENTRAÇÃO DE CTAB (Mx10 ⁴)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)
0,0	49,5	8,8	44,7
3,0	47,0	9,0	43,6
5,0	46,2	9,2	44,5
7,0	45,2	9,4	44,9
8,0	44,5	9,6	44,3
8,2	43,3	9,8	44,7
8,4	44,3	10,0	43,8
8,6	43,9	12,0	43,4

TABELA LX.

TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA - CLORETO DE SÓDIO - DIMETILSULFÓXIDO A 25° C.

(Na Cl: Conc. = 0,100 M; DM S0 : % Vol. = 70,0%)

CONCENTRAÇÃO DE CTAB (Mx10 ⁴)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)	CONCENTRAÇÃO DE CTAB (Mx10 ⁴)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)
0,0	51,8	13,5	50,9
5,0	51,0	13,8	51,1
8,0	50,7	14,0	51,1
9,0	50,2	15,0	50,6
10,0	49,9	17,0	50,6
12,0	50,7	18,0	50,5
13,0	50,7	19,0	50,2
13,2	50,6	20,0	50,3

TABELA LXI.

TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA - CLORETO DE SÓDIO A 40° C.

(Na Cl: Conc. = 0,100 M; DM S0 : % Vol. = 70,0%)

CONCENTRAÇÃO DE CTAB (Mx10 ⁴)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)	CONCENTRAÇÃO DE CTAB (Mx10 ⁴)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)
0,0	50,9	13,5	50,9
5,0	50,7	13,8	51,0
8,0	50,0	14,0	51,2
9,0	50,0	15,0	50,9
10,0	50,4	17,0	51,0
12,0	50,5	18,0	50,9
13,0	50,9	19,0	50,6
13,2	50,7	20,0	51,2

TABELA LXII.

CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA DE BROMETO DE DETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÕES AQUOSAS CONTENDO DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE DIMETILSULFÓXIDO (76).

CONCENTRAÇÃO DE DM SO (% Vol.)	CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA A 25° C. ($M \times 10^4$)	CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA A 40° C. ($M \times 10^4$)
0,0	9,2	10,0
10,0	14,8	15,1
20,0	22,4	25,1
30,0	36,0	39,8
40,0	56,2	63,0
50,0	89,1	100,0
60,0	140,0	220,0
70,0	-	-

TABELA LXIII.

VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA (CMC) DO BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) COMO FUNÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE CLORETO DE SÓDIO E DIMETILSULFÓXIDO A 25° C. E A 40° C.
(Na Cl: Conc. = 0,001M)

CONCENTRAÇÃO DE DM SO (% Vol.)	CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA A 25° C. ($M \times 10^4$)	CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA A 40° C. ($M \times 10^4$)
0,0	6,8	7,5
10,0	12,0	12,8
20,0	16,0	18,0
50,0	-	-
70,0	-	-

TABELA LXIV.

VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA (CMC) DO BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) COMO FUNÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE CLORETO DE SÓDIO E DIMETILSULFÓXIDO A 25° C. E A 40° C.
(Na Cl: Conc. = 0,100M).

CONCENTRAÇÃO DE DM SO (% Vol.)	CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA A 25° C. ($M \times 10^4$)	CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA A 40° C. ($M \times 10^4$)
0,0	0,9	1,1
10,0	1,4	1,6
20,0	2,5	3,2
50,0	8,0	8,4
70,0	-	-

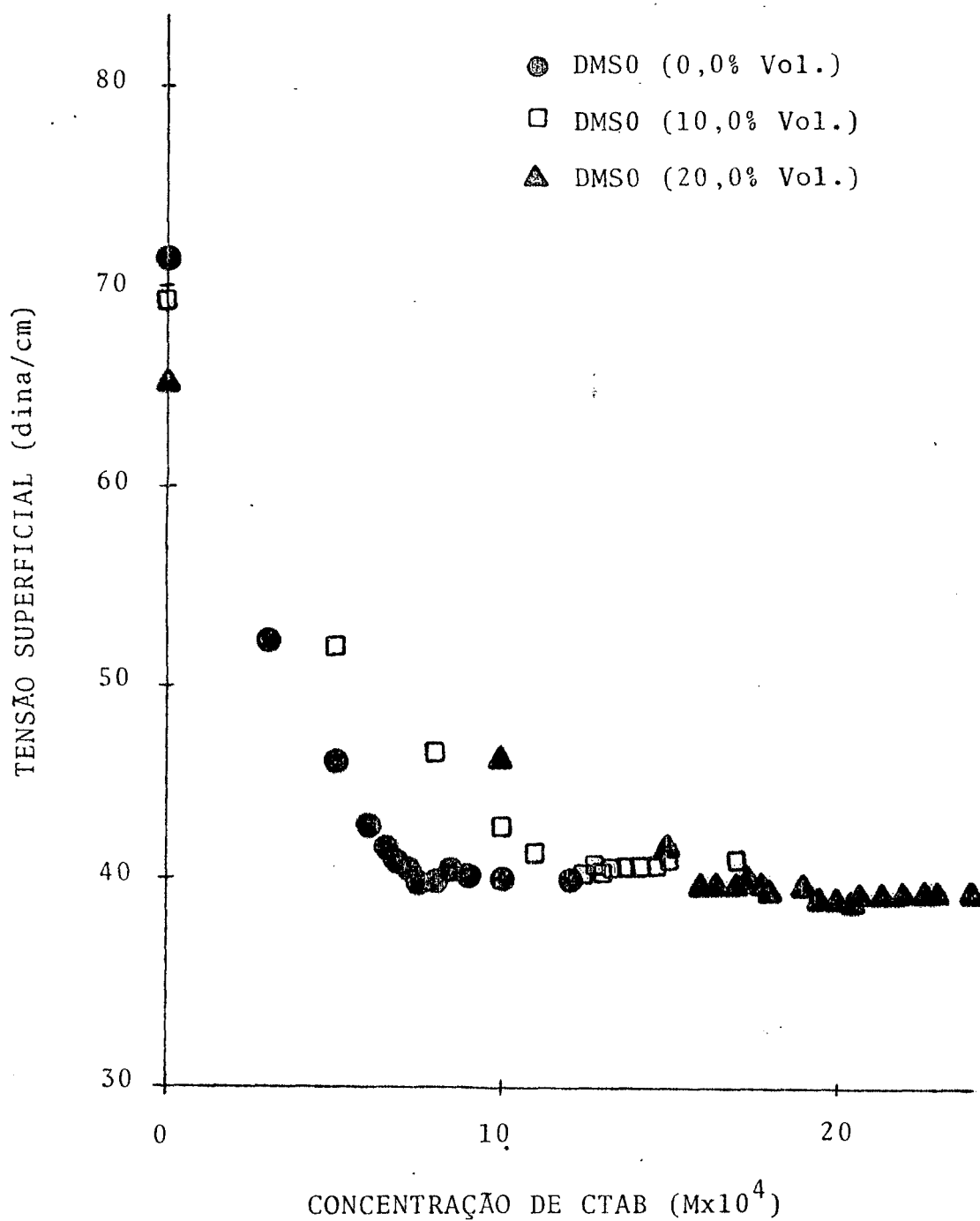


FIGURA 23. GRÁFICO DA TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS CONCENTRAÇÃO DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO NA PRESENÇA DE NaCl (0,001M) E DIMETIL-SULFÓXIDO A 25° C.

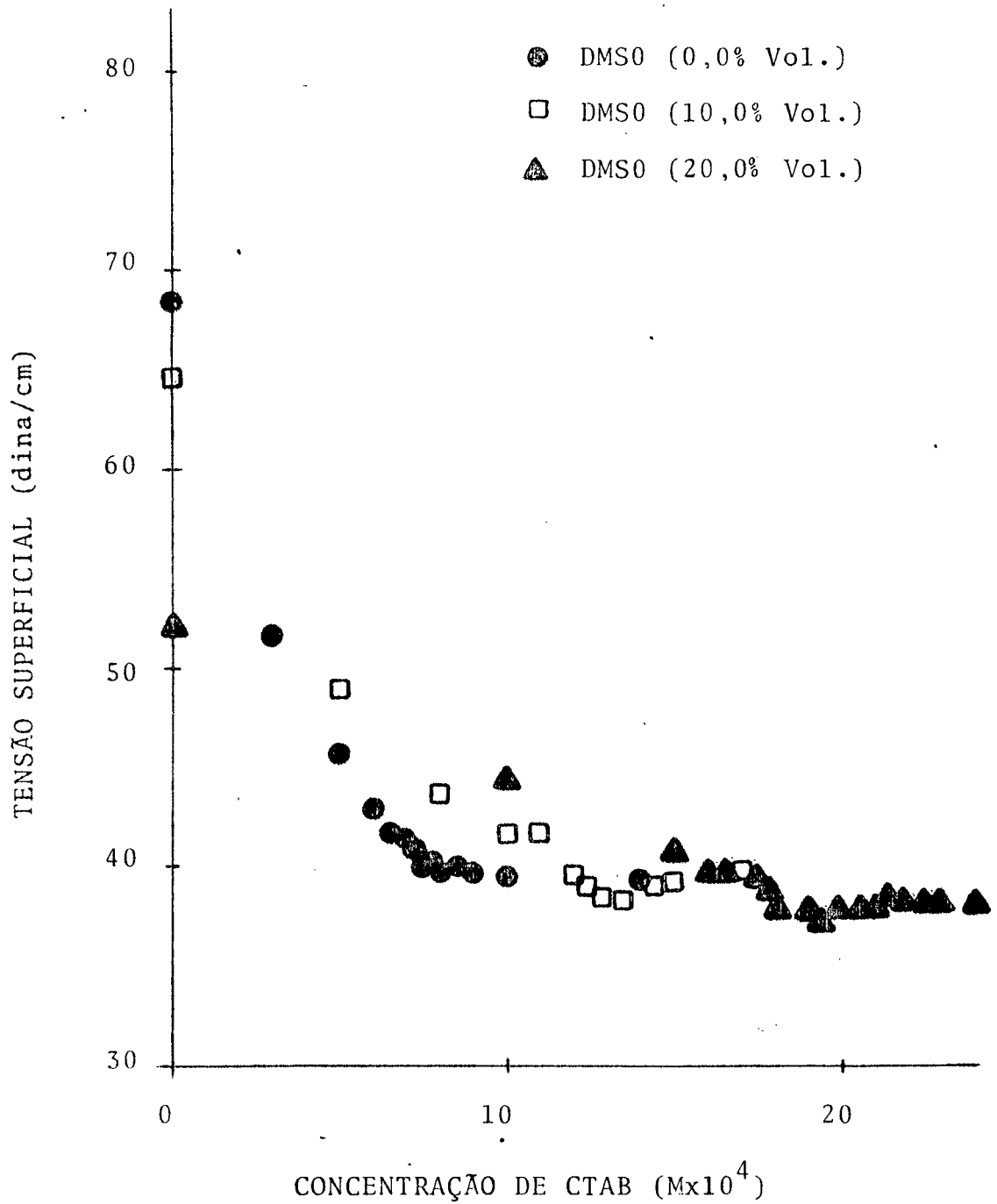


FIGURA 24. GRÁFICO DA TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS CONCENTRAÇÃO DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO NA PRESENÇA DE NaCl (0,001M) E DIMETILSULFÓXIDO A 40°C.

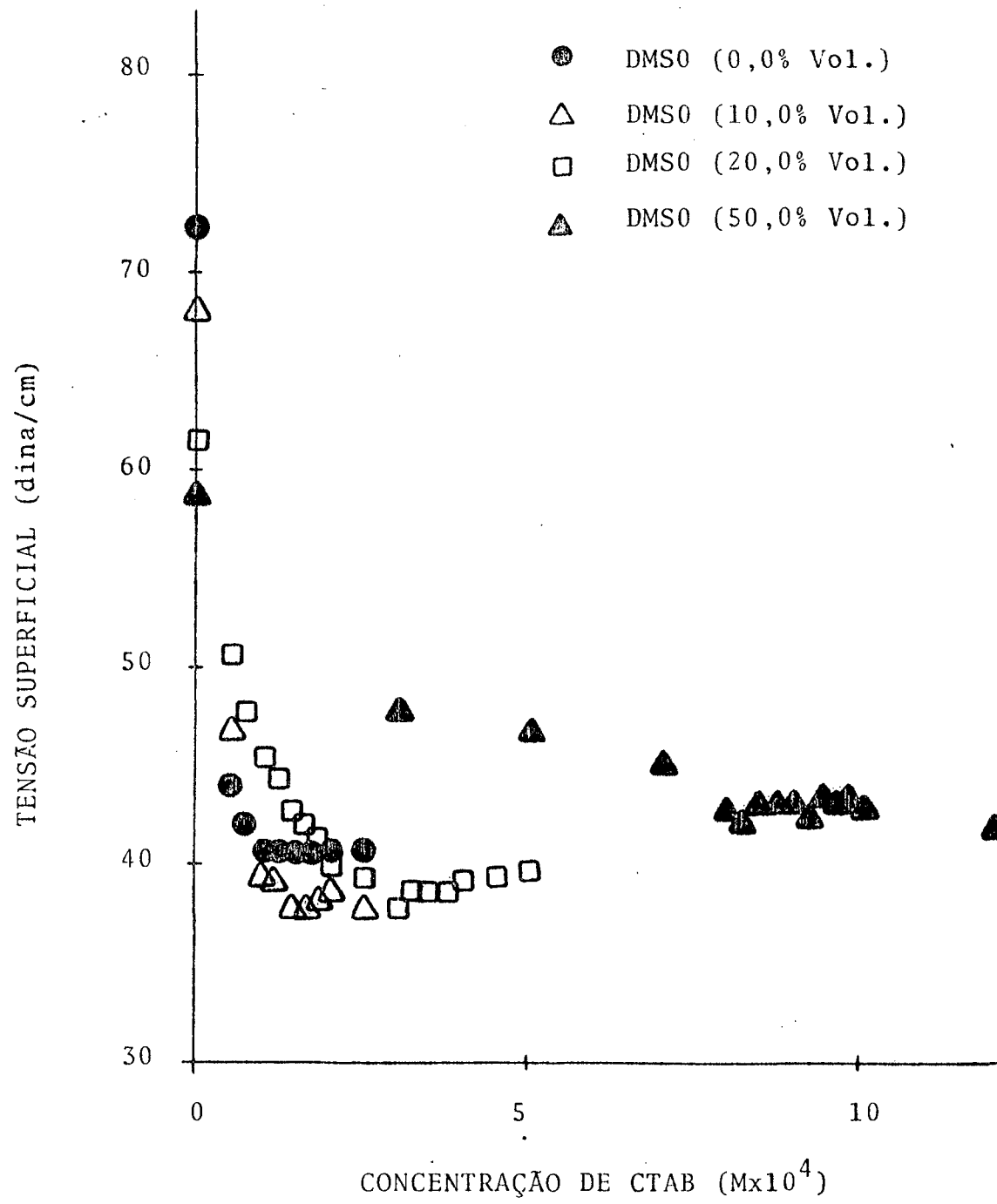


FIGURA 25. GRÁFICO DA TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS CONCENTRAÇÃO DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO NA PRESENÇA DE NaCl (0,100M) E DIMETIL-SULFÓXIDO A 25 °C.

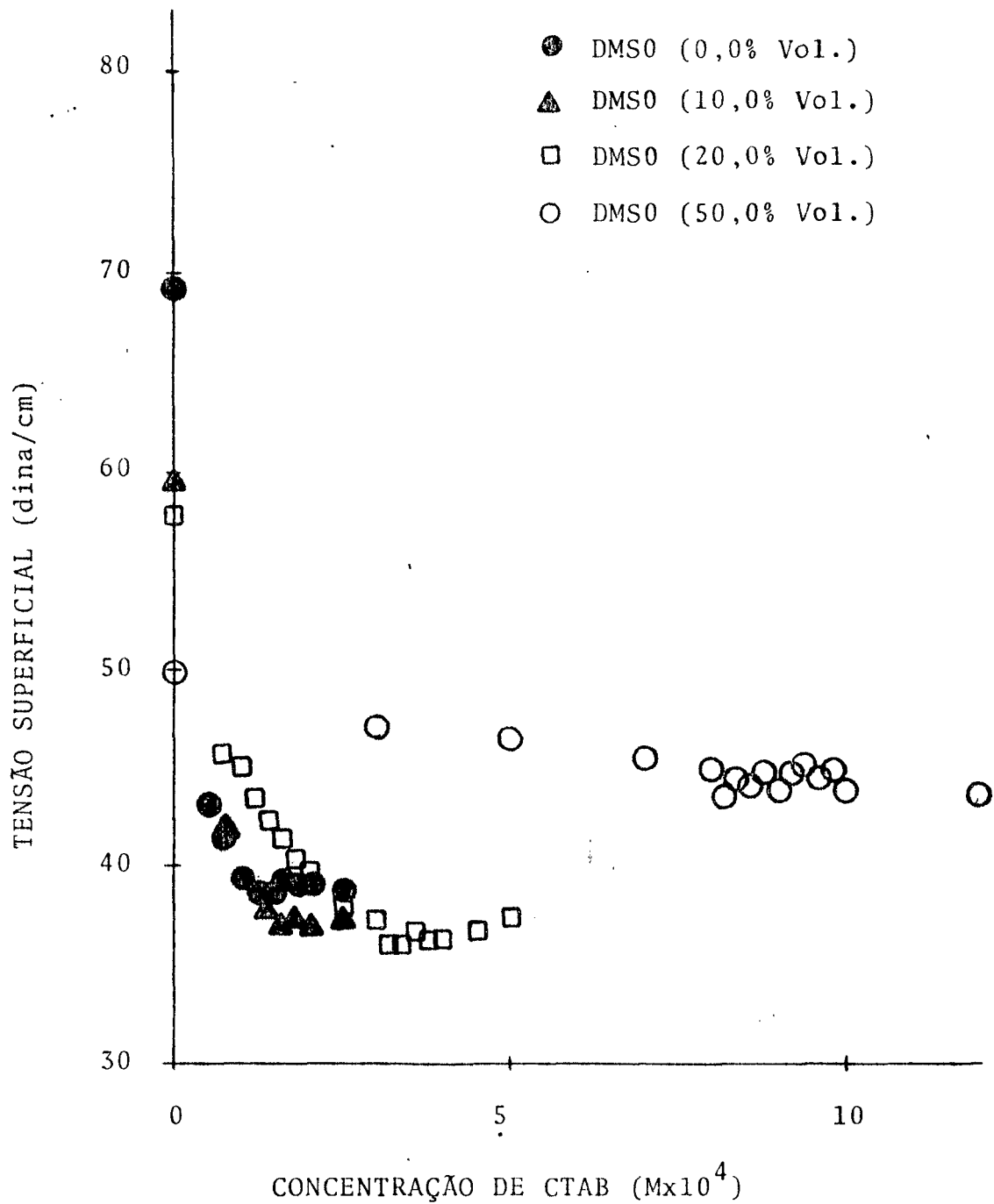
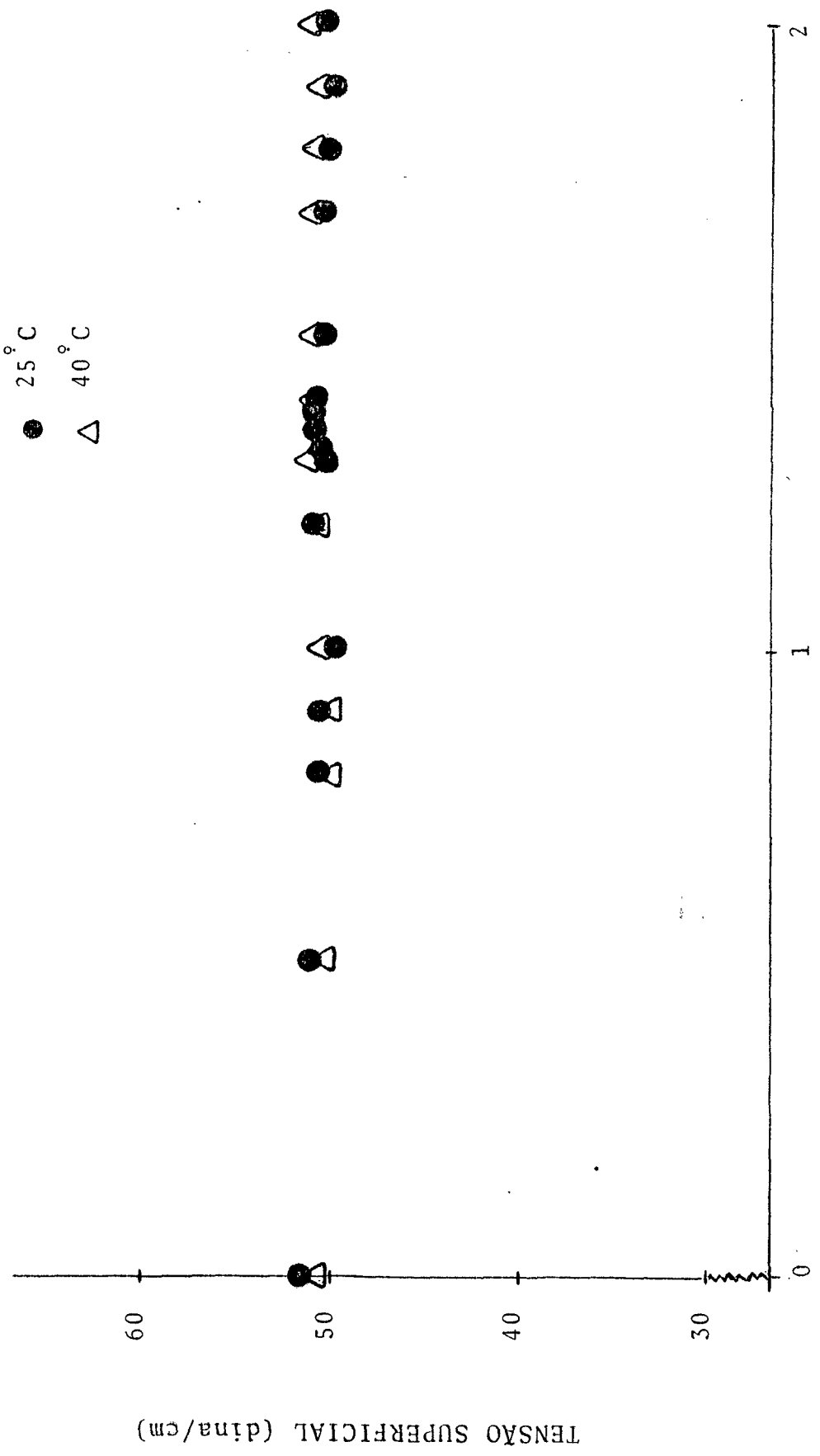


FIGURA 26. GRÁFICO DA TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO NA PRESENÇA DE NaCl (0,100M) E DIMETILSULFÓXIDO A 40° C.



CONCENTRAÇÃO DE CTAB (Mx10⁴)

FIGURA 27. GRÁFICO DA TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS CONCENTRAÇÃO DE SOLUÇÕES AQUO-SAS DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO NA PRESENÇA DE NaCl (0,100M) E DIMETILSULFÓXIDO (70,0% Vol.) A 25°C E A 40°C.

vas apresentadas nas Figuras 28-31. A Tabela LXXVII resume os valores de CMC determinados a várias concentrações de NaOTs , e a Figura 32 mostra os resultados em forma gráfica.

A energia livre de micelização (ΔG_m°), a entalpia de micelização (ΔH_m°) e a entropia de micelização (ΔS_m°) foram calculadas pelas Equações (XII), (XIII) e (XIV), respectivamente, sendo os valores obtidos apresentados na Tabela LXXVIII. O erro médio experimental em ΔG_m° e ΔS_m° é aproximadamente igual ao caso já descrito para CTAB-H₂O-NaCl. Novamente os valores de ΔG_m° diminuem (-4,14 kcal/mol para água pura até - 6,28 kcal/mol para 0,20M de NaOTs) e sugerem que NaOTs também favorece a formação de micelas de CTAB em soluções aquosas. O efeito co-adjuvante do NaOTs é observado em concentrações menores que as usadas para NaCl para o mesmo efeito. O tosilato tem um efeito mais pronunciado provavelmente devido ao seu tamanho maior e a um grupo de hidratação diferente do grau de hidratação do cloreto. Todos os parâmetros termodinâmicos na Tabela LXXVIII devem ser considerados com cautela, pois no sistema CTAB - H₂O - NaOTs as micelas novamente mudam de tamanho.

4.6. SISTEMAS CTAB - H₂O - NaOTs - EtOH E CTAB - H₂O - NaOTs DMSO

Os resultados de tensão superficial, obtidos a 25°C para os sistemas CTAB-H₂O-NaOTs-EtOH e CTAB-H₂O-NaOTs - DMSO a várias concentrações dos cossolventes e a 0,100M de NaOTs são mostrados nas Tabelas LXXIX - LXXXVI. A análise gráfica para a determinação de CMC é ilustrada nas Figuras -

TABELA LXV. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM ÁGUA - TOSILATO DE SÓDIO A 25° C.
(CONCENTRAÇÃO DE Na OTs = 0,0001 M).

CONCENTRAÇÃO DE CTAB ($M \times 10^4$)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)	CONCENTRAÇÃO DE CTAB ($M \times 10^4$)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)
0,0	72,1		
1,0	48,3	4,2	37,3
2,0	41,7	4,5	36,9
3,0	38,8	4,8	37,1
3,2	37,6	5,0	37,4
3,5	37,6	5,5	37,2
3,8	37,6	6,0	37,9
4,0	36,8	7,0	37,6

TABELA LXVI. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM ÁGUA - TOSILATO DE SÓDIO A 40° C.
(CONCENTRAÇÃO DE Na OTs = 0,0001 M).

CONCENTRAÇÃO DE CTAB ($M \times 10^4$)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)	CONCENTRAÇÃO DE CTAB ($M \times 10^4$)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)
0,0	70,5		
1,0	48,8	4,2	36,7
2,0	42,9	4,5	36,0
3,0	39,8	4,8	35,5
3,2	37,8	5,0	35,7
3,5	37,1	5,5	35,7
3,8	36,7	6,0	35,9
4,0	36,8	7,0	36,5

TABELA LXVII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE CLORETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM ÁGUA - TOSILATO DE SÓDIO A 25° C.
(CONCENTRAÇÃO DE Na OTs = 0,0004 M).

CONCENTRAÇÃO DE CTAB (Mx10 ⁴)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)	CONCENTRAÇÃO DE CTAB (Mx10 ⁴)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)
0,0	72,0	1,5	35,8
0,2	49,3	1,6	36,4
0,5	42,5	1,7	36,4
0,8	40,5	1,8	36,2
1,0	38,3	1,9	36,2
1,1	38,0	2,0	36,2
1,2	37,3	2,2	35,8
1,3	37,1	2,5	36,0
1,4	36,2	3,0	36,3

TABELA LXVIII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM ÁGUA - TOSILATO DE SÓDIO A 40° C.
(CONCENTRAÇÃO DE Na OTs = 0,0004 M).

CONCENTRAÇÃO DE CTAB (Mx10 ⁴)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)	CONCENTRAÇÃO DE CTAB (Mx10 ⁴)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)
0,0	70,0	1,5	35,6
0,2	48,4	1,6	34,9
0,5	41,6	1,7	35,6
0,8	41,0	1,8	35,9
1,0	38,5	1,9	35,3
1,1	37,4	2,0	35,4
1,2	37,3	2,2	35,4
1,3	36,2	2,5	34,8
1,4	35,9	3,0	35,0

TABELA LXIX. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM ÁGUA - TOSILATO DE SÓDIO A 25° C.
(CONCENTRAÇÃO DE Na OTs = 0,001 M).

CONCENTRAÇÃO DE CTAB ($M \times 10^4$)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)	CONCENTRAÇÃO DE CTAB ($M \times 10^4$)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)
0,0	71,9		
0,2	48,3	1,1	35,2
0,5	38,6	1,2	35,0
0,6	36,5	1,3	35,0
0,7	35,5	1,4	34,9
0,8	35,2	1,5	35,3
0,9	35,3	1,8	35,2
1,0	34,9	2,0	35,4

TABELA LXX. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM ÁGUA - TOSILATO DE SÓDIO A 40° C.
(CONCENTRAÇÃO DE Na OTs = 0,001M).

CONCENTRAÇÃO DE CTAB ($M \times 10^4$)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)	CONCENTRAÇÃO DE CTAB ($M \times 10^4$)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)
0,0	68,9		
0,2	45,6	1,1	33,5
0,5	38,7	1,2	33,4
0,6	36,5	1,3	33,4
0,7	34,8	1,4	33,6
0,8	34,6	1,5	33,7
0,9	33,2	1,8	33,7
1,0	33,7	2,0	33,7

TABELA LXXI. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM ÁGUA - TOSILATO DE SÓDIO A 25° C.
(CONCENTRAÇÃO DE Na OTs = 0,010 M)

CONCENTRAÇÃO DE CTAB (Mx10 ⁴)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)	CONCENTRAÇÃO DE CTAB (Mx10 ⁴)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)
0,00	69,3		
0,02	69,0	0,20	35,2
0,05	50,6	0,25	34,5
0,08	47,7	0,30	34,3
0,10	40,1	0,40	33,8
0,12	38,1	0,50	33,8
0,15	37,0	1,00	33,7
0,18	35,6	2,00	33,6

TABELA LXXII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM ÁGUA - TOSILATO DE SÓDIO A 40° C.
(CONCENTRAÇÃO DE Na OTs = 0,010 M)

CONCENTRAÇÃO DE CTAB (Mx10 ⁴)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)	CONCENTRAÇÃO DE CTAB (Mx10 ⁴)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)
0,00	68,3		
0,02	67,5	0,20	33,8
0,05	46,0	0,25	32,5
0,08	41,7	0,30	32,6
0,10	36,0	0,40	32,5
0,12	34,9	0,50	32,9
0,15	33,4	1,00	32,7
0,18	33,3	2,00	32,7

TABELA LXXIII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM ÁGUA - TOSILATO DE SÓDIO A 25° C.
(CONCENTRAÇÃO DE Na OTs = 0,100 M).

CONCENTRAÇÃO DE CTAB ($M \times 10^4$)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)	CONCENTRAÇÃO DE CTAB ($M \times 10^4$)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)
0,00	70,2		
0,02	69,8	0,30	35,0
0,05	57,1	0,35	35,4
0,08	50,7	0,40	35,1
0,10	41,4	0,45	34,9
0,15	39,6	0,50	34,9
0,20	36,6	1,00	34,7
0,25	36,6	2,00	34,6

TABELA LXXIV. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM ÁGUA - TOSILATO DE SÓDIO A 40° C.
(CONCENTRAÇÃO DE Na OTs = 0,100 M)

CONCENTRAÇÃO DE CTAB ($M \times 10^4$)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)	CONCENTRAÇÃO DE CTAB ($M \times 10^4$)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)
0,00	67,2		
0,02	53,9	0,30	32,5
0,05	42,0	0,35	33,1
0,08	33,9	0,40	33,0
0,10	34,7	0,45	33,1
0,15	34,3	0,50	33,0
0,20	33,7	1,00	32,7
0,25	32,6	2,00	32,8

TABELA LXXV. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM ÁGUA - TOSILATO DE SÓDIO A 25° C.
(CONCENTRAÇÃO DE Na OTs = 0,200 M)

CONCENTRAÇÃO DE CTAB ($M \times 10^4$)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)	CONCENTRAÇÃO DE CTAB ($M \times 10^4$)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)
0,00	68,5		
0,02	56,2	0,30	34,6
0,05	49,9	0,35	34,9
0,08	42,9	0,40	36,4
0,10	39,7	0,45	35,2
0,15	35,6	0,50	35,3
0,20	36,0	1,00	35,3
0,25	35,1	2,00	35,3

TABELA LXXVI. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM ÁGUA - TOSILATO DE SÓDIO A 40° C.
(CONCENTRAÇÃO DE Na OTs = 0,200 M)

CONCENTRAÇÃO DE CTAB ($M \times 10^4$)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)	CONCENTRAÇÃO DE CTAB ($M \times 10^4$)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)
0,00	59,4		
0,02	47,4	0,30	33,6
0,05	36,6	0,35	32,7
0,08	36,0	0,40	33,3
0,10	33,7	0,45	33,7
0,15	34,8	0,50	33,7
0,20	33,2	1,00	33,7
0,25	33,2	2,00	34,3

TABELA LXXVII. VARIACÃO DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA (CMC) DO BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) COMO FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE TOSILATO DE SÓDIO.

CONCENTRAÇÃO DE Na OTs (M)	CMC DE CTAB A 25° C ($M \times 10^4$)	CMC DE CTAB A 40°C ($M \times 10^4$)
0,0001	3,20	3,80
0,0004	1,40	1,60
0,0010	0,80	0,90
0,1000	0,40	0,25
0,1000	0,30	0,25
0,2000	0,25	0,20

TABELA LXXVIII. ALGUMAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS PARA A FORMAÇÃO DE FORMAÇÃO DE MICELAS DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO - (CTAB) EM SOLUÇÕES DE ÁGUA - TOSILATO DE SÓDIO A 25°C.

CONCENTRAÇÃO DE Na OTs (M)	ENERGIA LIVRE DE MICELIZAÇÃO ΔG_m° (kcal/mol)	ENERGIA DE MICELIZAÇÃO ΔH_m° (kcal/mol)	ENTROPIA DE MICELIZAÇÃO ΔS_m° (u.e.)
0	-4,14	-1,03	+10,43
0,0001	-4,47	-2,13	+ 8,85
0,0004	-5,26	-1,65	+12,11
0,0010	-5,59	-1,46	+13,85
0,0100	-6,00	-5,81	+39,61
0,1000	-6,17	2,25	+28,24
0,2000	-6,28	2,76	+30,32

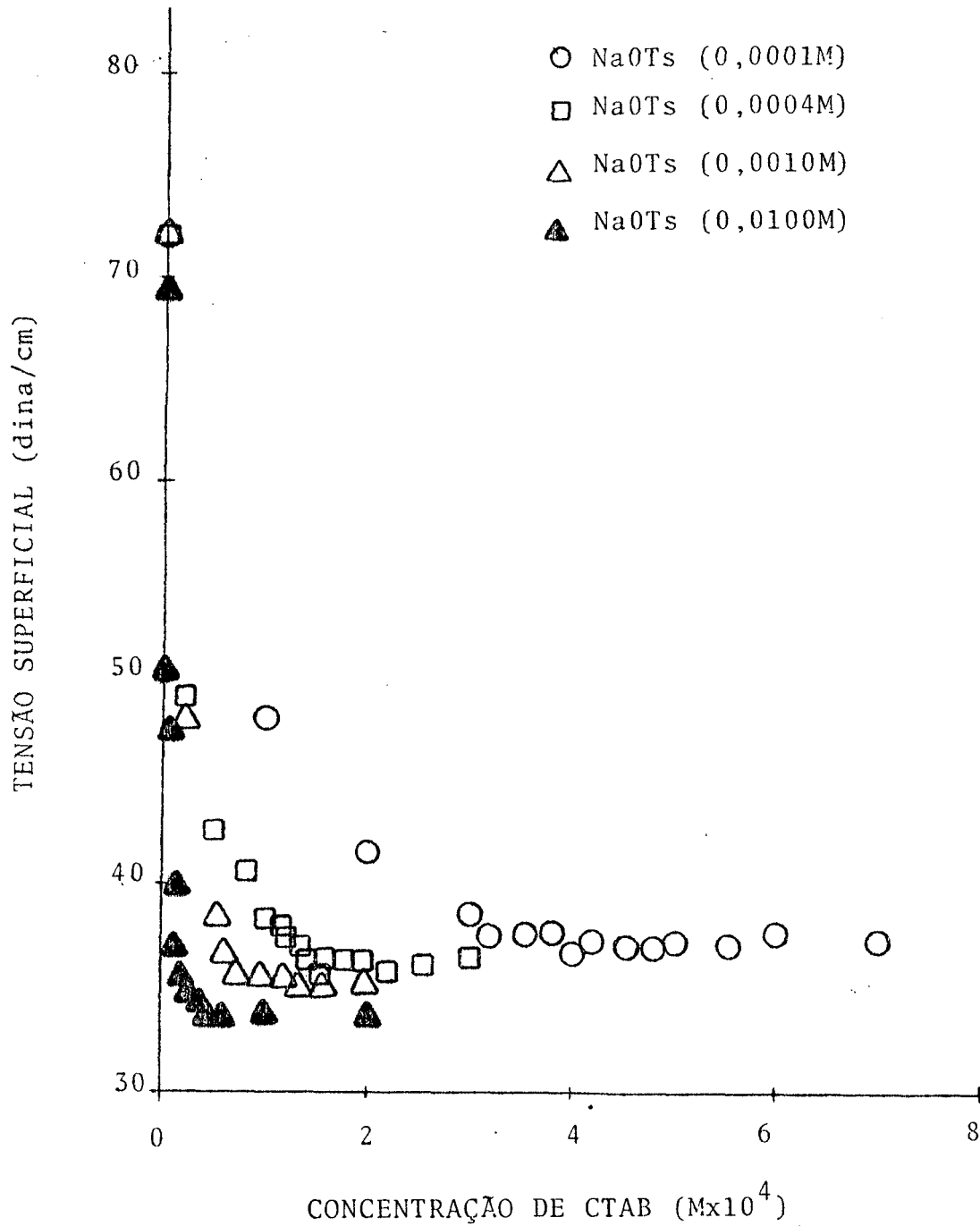


FIGURA 28. GRÁFICO DA TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS CONCENTRAÇÃO DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO NA PRESENÇA DE NaOTs A 25° C.

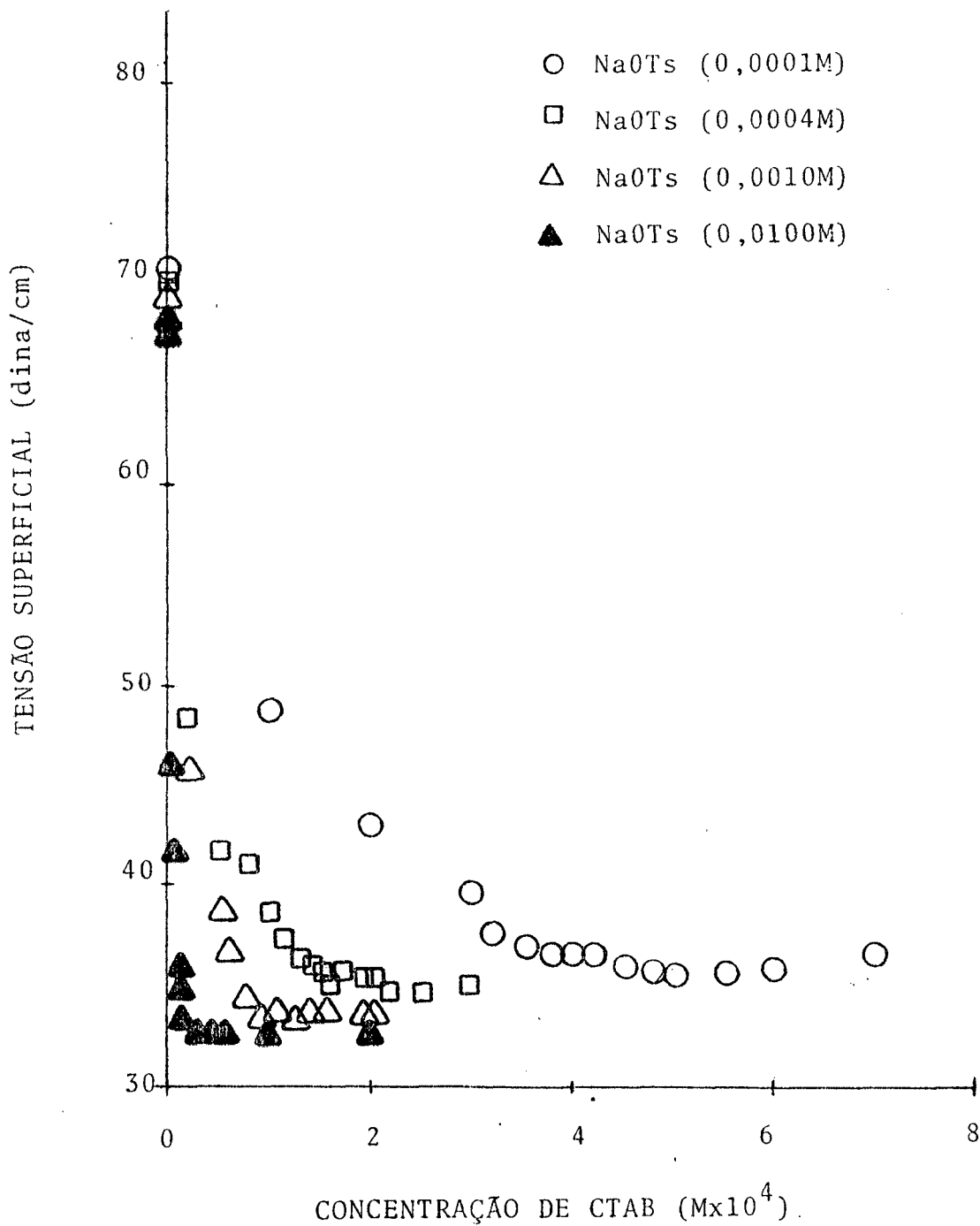


FIGURA 29. GRÁFICO DA TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS CONCENTRAÇÃO DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO NA PRESENÇA DE NaOTs A 40°C.

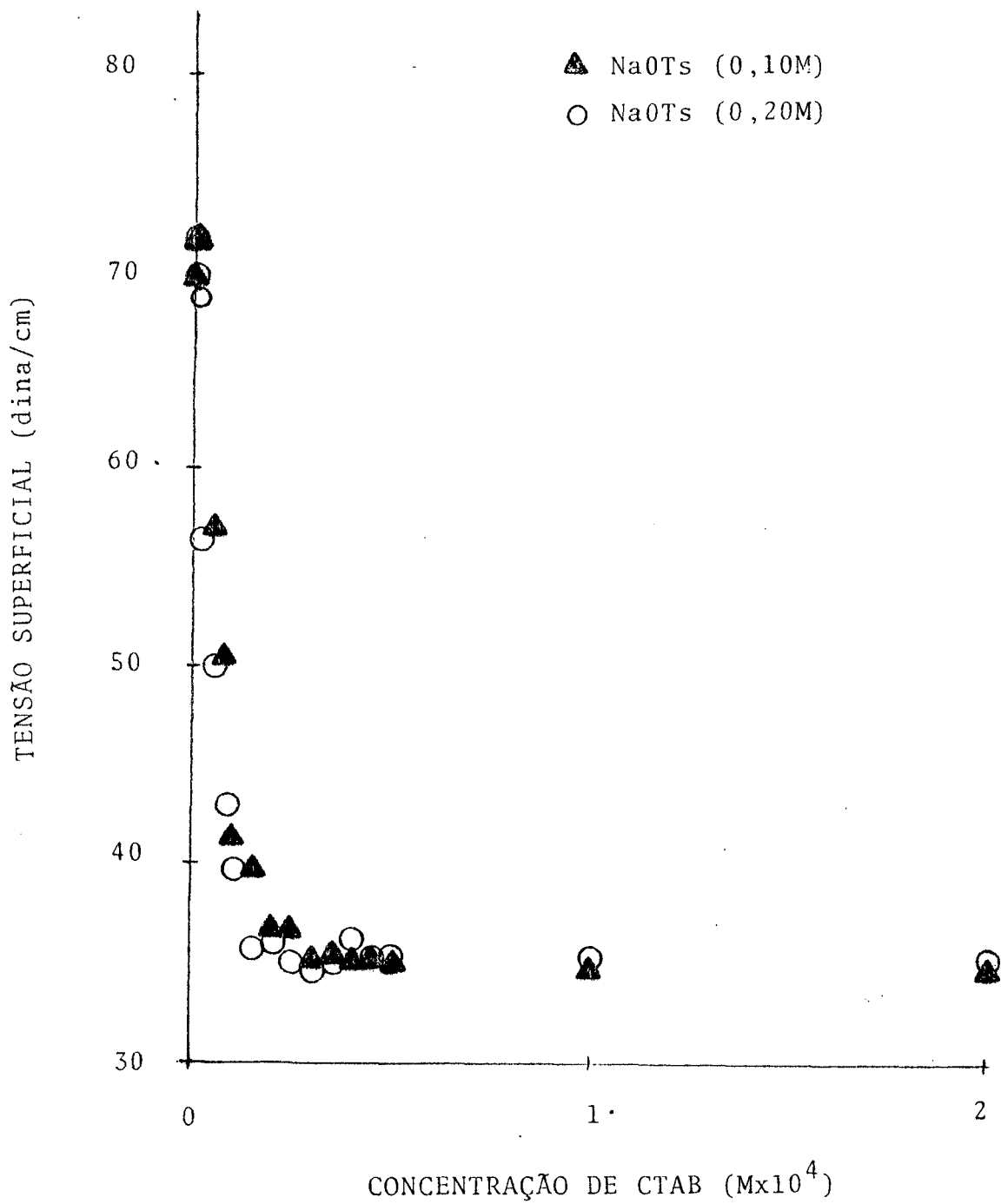


FIGURA 30. GRÁFICO DA TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS
 CONCENTRAÇÃO DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE
 BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO NA
 PRESENÇA DE NaOTs A 25 °C

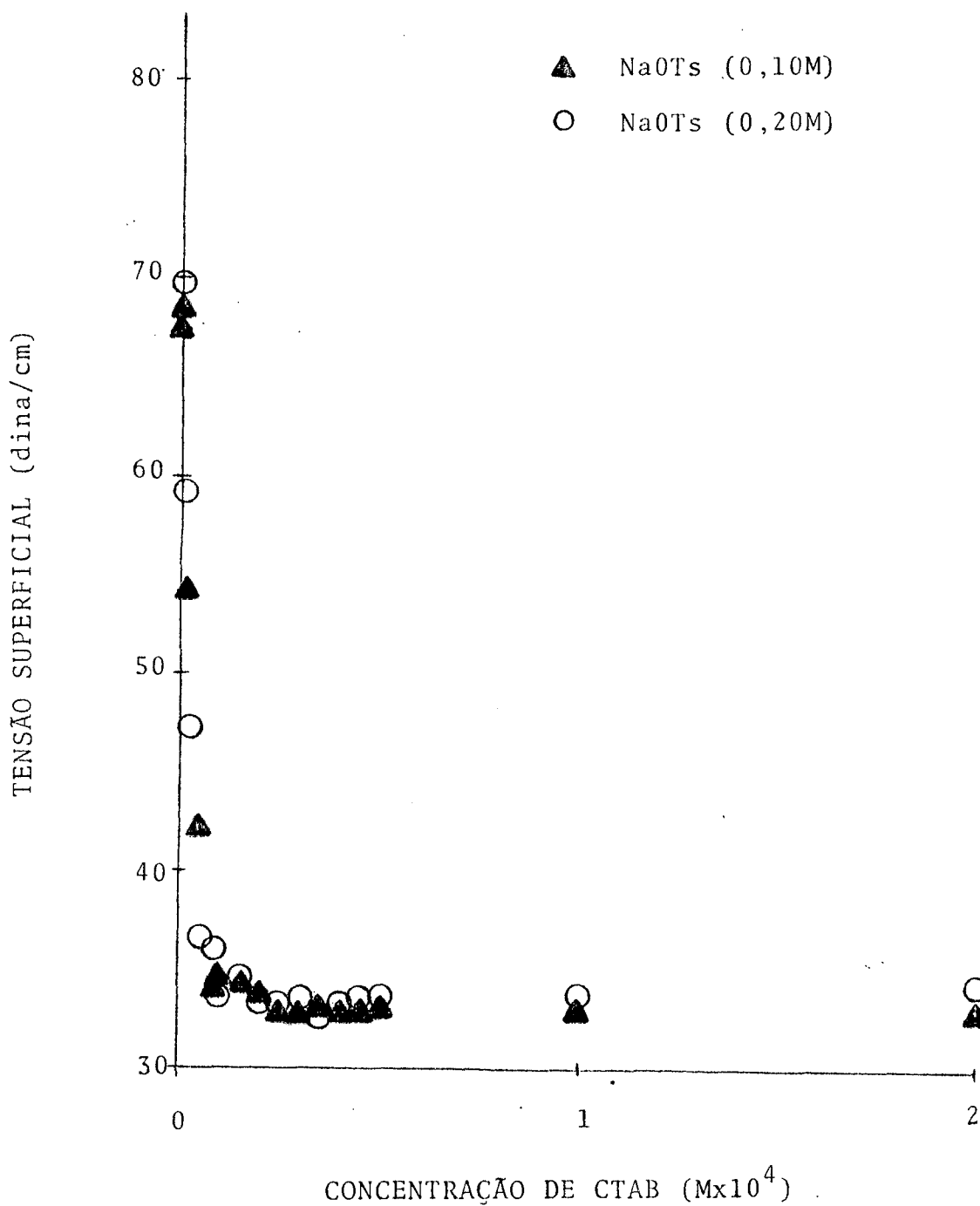


FIGURA 31. GRÁFICO DA TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS CONCENTRAÇÃO DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO NA PRESENÇA DE NaOTs A 40° C.

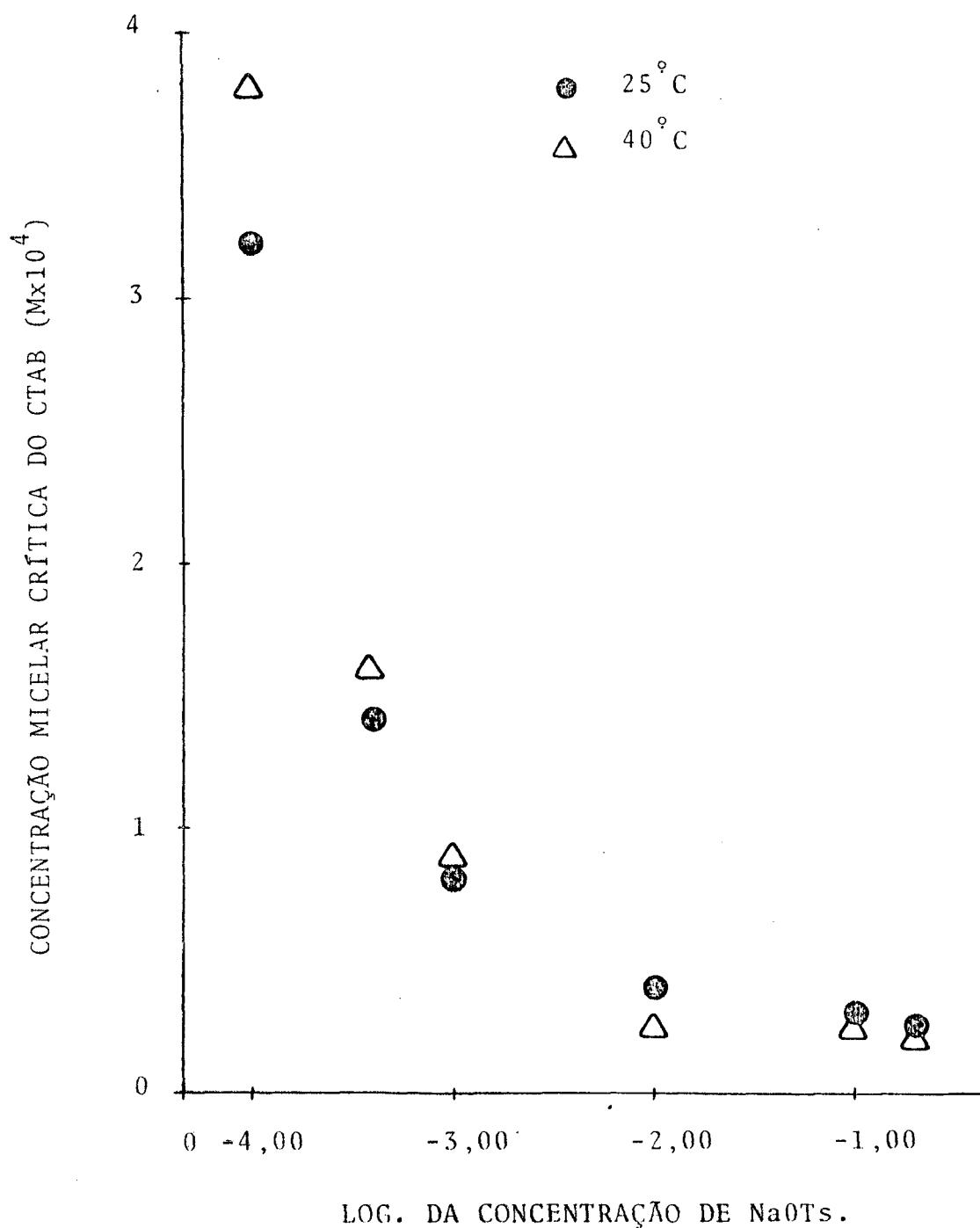


FIGURA 32. GRÁFICO DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA DO BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO VERSUS LOGARÍTMO DECIMAL DA CONCENTRAÇÃO DE NaOTs A 25 °C E A 40 °C.

33-35. As Tabelas LXXXVII e LXXXVIII apresentam os valores de CMC determinados para as várias concentrações de EtOH e DMSO, respectivamente, na presença de 0,100M de NaOTs, a 25°C.

Uma análise detalhada dos resultados da Tabelas LXXXVII e LXXXVIII em conjunto com os valores da literatura incluídos nas Tabelas XLVII e LXII indica que NaOTs também - contrabalança o efeito inibidor de CH₃CH₂OH e DMSO e favorece a formação de micelas de CTAB em água para os sistemas quaternários CTAB-H₂O-CH₃CH₂OH-NaOTs e CTAB-H₂O-DMSO-NaOTs. O efeito co-adjuvante do NaOTs é observado a concentrações aproximadamente dez vezes menores que no caso de NaCl.

4.7. VISCOSIDADE DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DE SAL.

A constante, A, do viscosímetro foi determinada usando a Equação (XV) e os seguintes parâmetros para a água:

$\rho = 0,997 \text{ g/cm}^3$, $\eta = 0,008737$ poise e um tempo de escoamento de 83 seg.. O valor correspondente de A foi de $1,06 \times 10^{-4}$ poise . $\text{cm}^3/\text{g. seg.}$

A viscosidade das soluções H₂O - CTAB e H₂O - CTAB-NaCl, a 25°C determinadas segundo a Equação (XV) e os valores experimentais obtidos estão resumidos na Tabela LXXXIX.

TABELA LXXIX.

TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIME
TILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA - TOSILATO DE SÓDIO - ETANOL
A 25° C.

(Na OTs : Conc. = 0,100 M; Et OH: % Vol. = 2,50%)

CONCENTRAÇÃO DE CTAB (Mx10 ⁴)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)	CONCENTRAÇÃO DE CTAB (Mx10 ⁴)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)
0,00	61,5	0,30	33,2
0,02	59,7	0,35	33,0
0,05	54,3	0,40	33,1
0,08	48,8	0,45	33,0
0,10	46,3	0,50	33,0
0,15	34,9	1,00	33,1
0,20	34,3	2,00	33,1
0,25	33,0		

TABELA LXXX.

TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIME
TILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA - TOSILATO DE SÓDIO - ETANOL -
A 25° C.

(Na OTs : Conc. = 0,100 M; Et OH: % Vol. = 15,0%).

CONCENTRAÇÃO DE CTAB (Mx10 ⁴)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)	CONCENTRAÇÃO DE CTAB (Mx10 ⁴)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)
0,00	45,9	0,30	33,0
0,02	43,6	0,35	33,1
0,05	43,5	0,40	33,0
0,08	41,4	0,45	32,9
0,10	39,4	0,50	33,0
0,15	38,2	1,00	33,0
0,20	35,2	2,00	33,0
0,25	34,5		

TABELA LXXXI.

TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIME
MÔNIO (CTAB) EM ÁGUA - TOSILATO DE SÓDIO - ETANOL A 25°C
(Na OTs : Conc. = 0,100 M; Et OH: Vol. = 20,0%).

CONCENTRAÇÃO DE CTAB (Mx10 ⁴)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)	CONCENTRAÇÃO DE CTAB (Mx10 ⁴)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)
0,00	39,0	0,30	33,0
0,02	39,9	0,35	33,1
0,05	39,9	0,40	33,1
0,08	39,9	0,45	33,0
0,10	39,9	0,50	33,1
0,15	36,3	1,00	33,1
0,20	32,8	2,00	32,9
0,25	32,9		

TABELA LXXXII.

TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIME
TILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA - TOSILATO DE SÓDIO - ETANOL -
A 25° C.

(Na OTs : Conc. = 0,100 M; Et OH : % Vol. = 30,0 %)

CONCENTRAÇÃO DE CTAB (Mx10 ⁴)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)	CONCENTRAÇÃO DE CTAB (Mx10 ⁴)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)
0,00	36,3		
0,02	35,9	0,35	35,8
0,05	35,8	0,40	35,9
0,08	35,8	0,45	32,4
0,10	35,9	0,50	34,0
0,15	35,9	0,75	34,1
0,20	35,9	1,00	33,4
0,25	35,8	1,50	32,4
0,30	35,8	2,00	32,4

TABELA LXXXIII.

TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE GETILTRIME
TILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA - TOSILATO DE SÓDIO - DIMETIL-
SULFÓXIDO A 25° C.

(Na OTs = 0,100 M; LM S0 : % Vol. = 10,0%)

CONCENTRAÇÃO DE CTAB (Mx10 ⁴)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)	CONCENTRAÇÃO DE CTAB (Mx10 ⁴)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)
0,00	64,9	0,30	33,7
0,02	61,9	0,35	33,2
0,05	59,3	0,40	33,3
0,08	52,7	0,45	33,2
0,10	44,4	0,50	33,2
0,15	38,6	1,00	33,2
0,20	36,3	2,00	33,3
0,25	35,4		

TABELA LXXXIV.

TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE GETILTRIME
TILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA - TOSILATO DE SÓDIO - DIMETIL-
SULFÓXIDO A 25° C.

(Na OTs : Conc. = 0,100 M; LM S0 : % Vol. = 20,0%)

CONCENTRAÇÃO DE CTAB (Mx10 ⁴)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)	CONCENTRAÇÃO DE CTAB (Mx10 ⁴)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)
0,00	64,3	0,30	34,3
0,02	59,5	0,35	33,9
0,05	56,3	0,40	33,6
0,08	45,8	0,45	32,6
0,10	44,4	0,50	32,8
0,15	41,9	1,00	32,9
0,20	36,3	2,00	33,2
0,25	34,9		

TABELA LXXXV. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIME
TILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA - TOSILATO DE SÓDIO - DIMETIL-
SULFÓXICO A 25° C.
(Na OTs: Conc= 0,100 M; DM S0: % Vol. = 50,0%)

CONCENTRAÇÃO DE CTAB (Mx10 ⁴)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)	CONCENTRAÇÃO DE CTAB (Mx10 ⁴)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)
0,00	54,1	2,50	-
0,10	52,6	3,00	-
0,25	49,5	3,50	-
0,50	47,1	4,00	-
1,00	45,3	4,50	-
1,50	44,4	5,00	-
2,00	43,6		

TABELA LXXXVI. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIME
TILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA - TOSILATO DE SÓDIO - DIMETIL-
SULFÓXIDO A 25° C.
(Na OTs: Conc. = 0,100 M; DM SO : % Vol. = 70,0%)

CONCENTRAÇÃO DE CTAB (Mx10 ⁴)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)	CONCENTRAÇÃO DE CTAB (Mx10 ⁴)	TENSÃO SUPERFICIAL (dina/cm)
0,00	53,8	2,50	-
0,10	52,5	3,00	-
0,25	51,1	3,50	-
0,50	50,5	4,00	-
1,00	47,5	4,50	-
1,50	46,1	5,00	-
2,00			

TABELA LXXXVII. VARIACÃO DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA (CMC) DO BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) COMO FUNÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE TOSILATO DE SÓDIO E ETANOL A 25° C.
(Na OTs: Conc. = 0,100 M).

CONCENTRAÇÃO DE Et OH (% Vol.)	CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA DO CTAB (Mx 10 ⁴)
0,0	0,30
2,5	0,25
15,0	0,30
20,0	0,20
30,0	-

TABELA LXXXVIII. VARIACÃO DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA (CMC) DO BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) COMO FUNÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE TOSILATO DE SÓDIO E DIMETILSULFÓXIDO A 25° C.
(Na OTs: Conc. = 0,100 M)

CONCENTRAÇÃO DE DM SO (% Vol.)	CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA DO CTAB (Mx 10 ⁴)
0,0	0,30
10,0	0,35
20,0	0,40
50,0	-
70,0	-

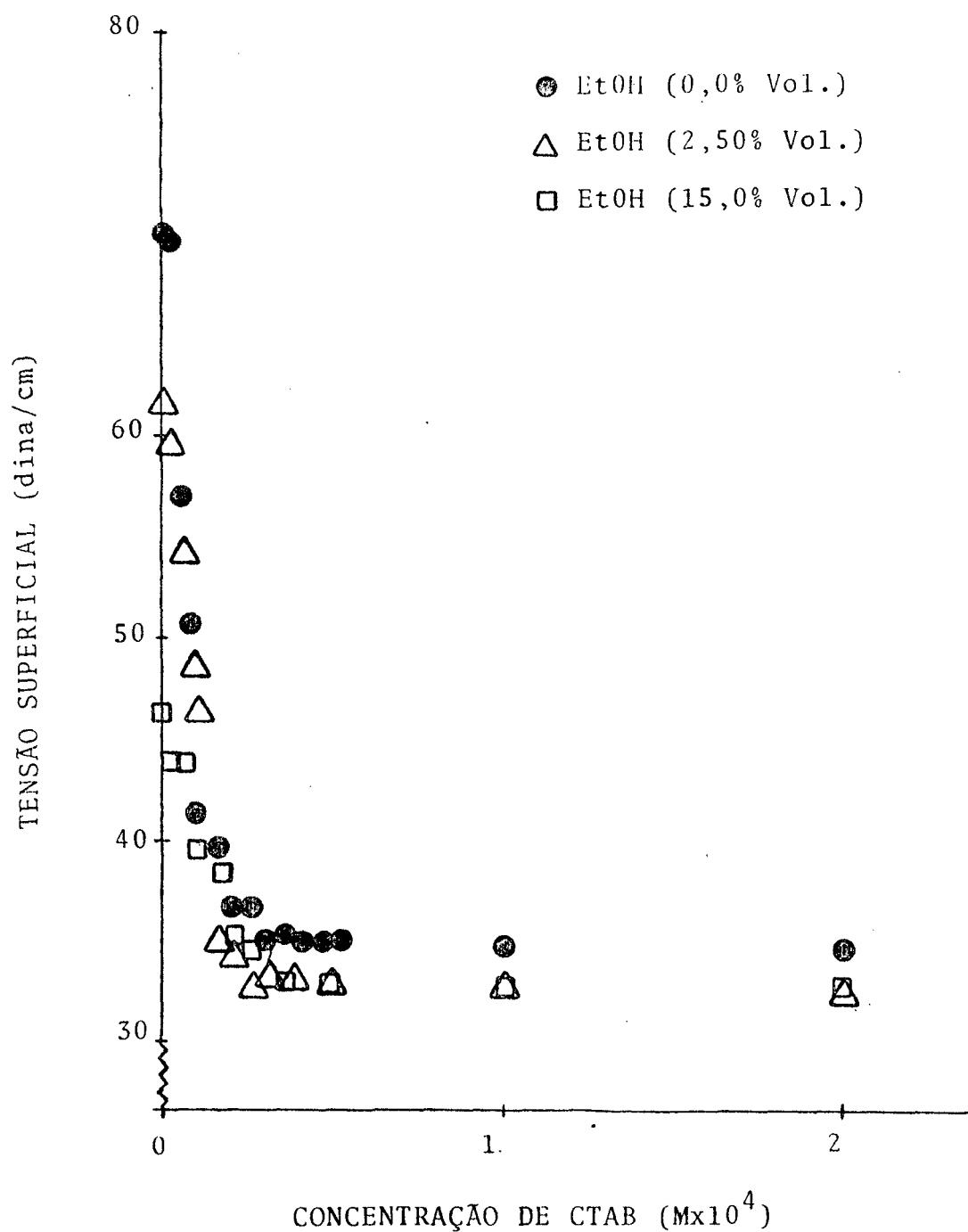


FIGURA 33. GRÁFICO DA TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS CONCENTRAÇÃO DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO NA PRESENÇA DE NaOTs (0,100M) E ETANOL A 25°C.

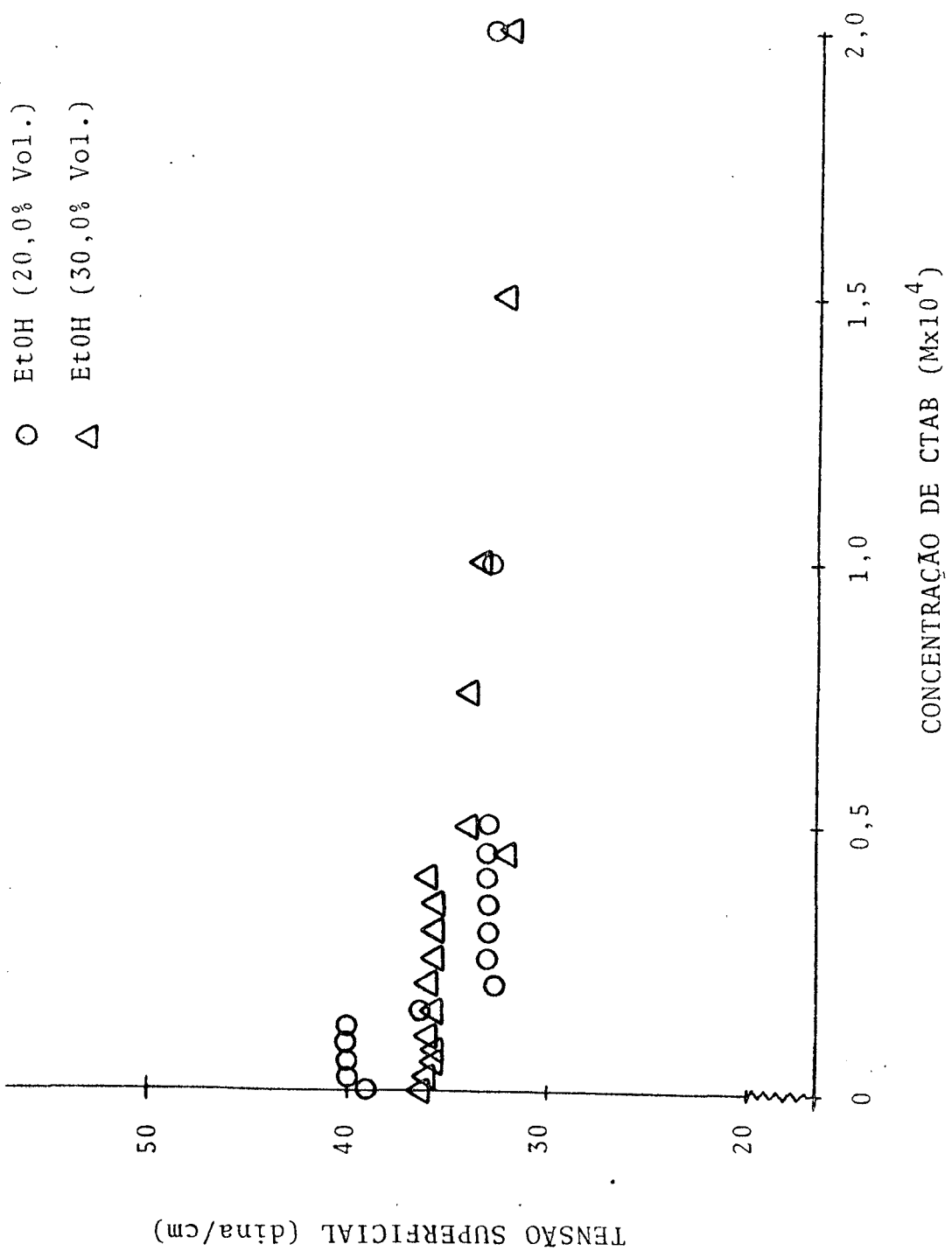


FIGURA 34. GRÁFICO DA TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS CONCENTRAÇÃO DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO NA PRESENÇA DE NaOTS (0,100M) E ETANOL A 25 °C.

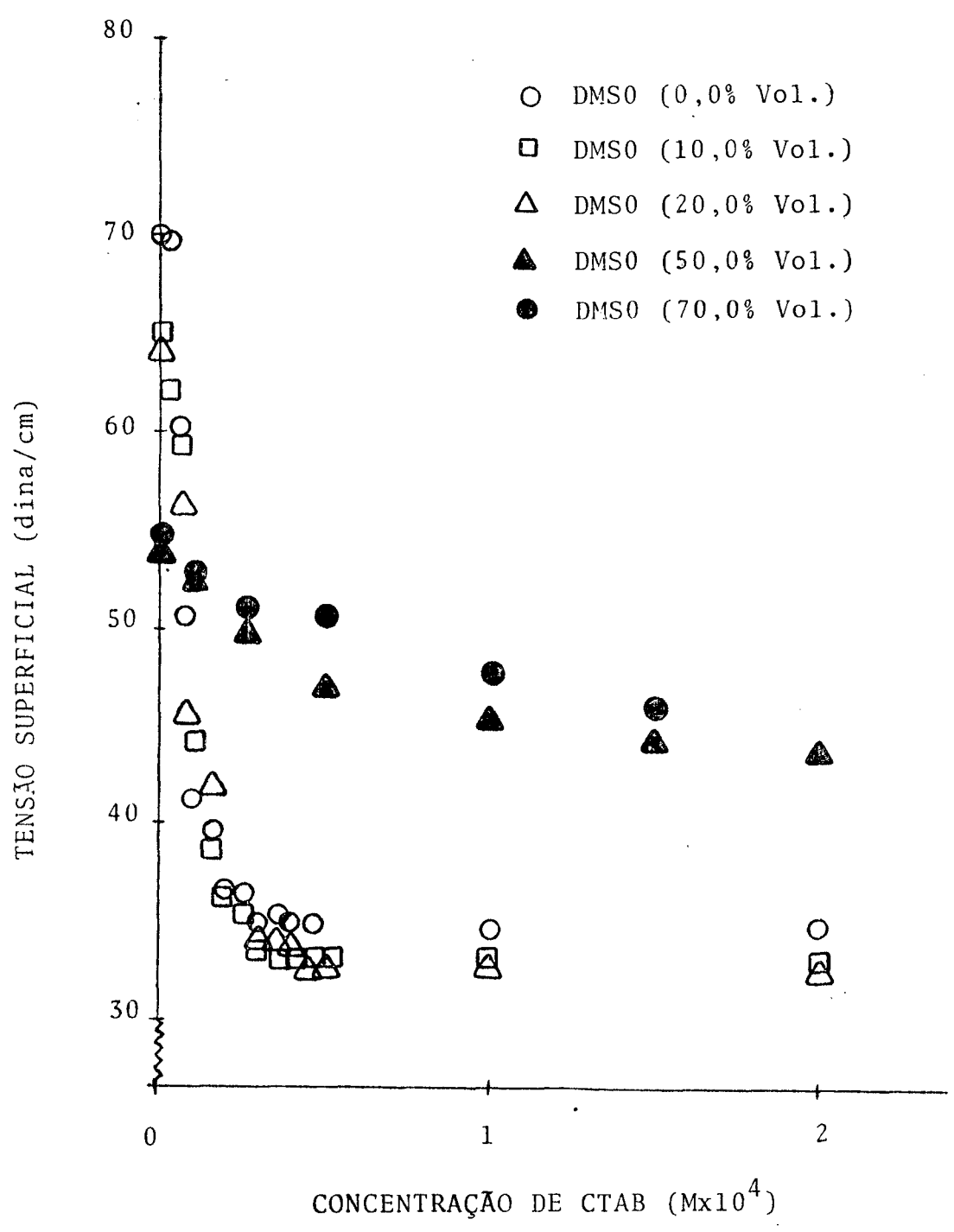


FIGURA 35. GRÁFICO DA TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS CONCENTRAÇÃO DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO NA PRESENÇA DE NaOTs (0,100M) E DIMETIL SULFÓXIDO A 25 °C.

TABELA LXXXIX. VISCOSIDADE DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETIL
 TRIMETILAMÔNIO (CTAB) NA PRESENÇA DE ÁGUA -
 NaCl A 25 °C.

CONCENTRAÇÃO DE CTAB (Mx10 ²)	CONCENTRAÇÃO DE NaCl (M)	VISCOSIDADE (poisx10 ³)
2,0	0,0	8,65
2,0	0,1	8,76
2,0	1,0	9,94

Como pode ser visto, a viscosidade das soluções aquosas de CTAB varia em função da concentração de NaCl. Esta variação na viscosidade, em conjunto com os valores experimentais da CMC, poderia ser tomada como uma indicação que provavelmente o tamanho e a forma das micelas de CTAB também variam em função da concentração de NaCl.

Os resultados experimentais mostraram que tanto o NaCl quanto o NaOTs favorecem a formação de micelas de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água a 25°C e a 40°C.

Para os dois sistemas ternários, ou seja, CTAB - H₂O - NaCl e CTAB - H₂O - NaOTs, a concentração micelar crítica (CMC) diminui em função da concentração de sal. O efeito é mais pronunciado para o caso do NaOTs, provavelmente devido ao tamanho maior do íon OTs⁻ e do seu grau de hidratação diferente.

Os valores experimentais de ΔG_m° diminuem em função da adição dos dois sais e sugerem que NaCl e NaOTs favorecem o processo de micelização de CTAB em água.

Os valores experimentais do ΔH_m° e ΔS_m° indicam uma reestruturação importante nos meios CTAB - H₂O - NaCl e CTAB-H₂O-NaOTs, que depende altamente da concentração do sal respectivo. Todos os valores experimentais dos parâmetros termodinâmicos, porém, devem ser considerados com cautela porque o tamanho e a forma das micelas parecem mudar em função da presença de sal.

Tanto o NaCl quanto o NaOTs contrabalançam o efeito inibidor de CH₃CH₂OH e DMSO na formação de micelas nos sistemas quaternários CTAB-H₂O-CH₃CH₂OH-NaCl, CTAB-H₂O-DMSO - NaCl, CTAB-H₂O-CH₃CH₂OH - NaOTs e CTAB-H₂O-DMSO-NaOTs e facilitam o processo de micelização. Este efeito co-adjuvante pode ser explicado pela ação dos sais de impedir a formação de pontes de hidrogênio entre H₂O-CH₃CH₂OH e a formação do hidrato estequiométrico DMSO.2H₂O.

Um melhor entendimento dos fenômenos que acontecem na presença de sais poderia ser obtido através de estudos detalhados da forma e tamanho da micela e de um estudo a nível microscópico das interações intra-e intermoleculares nos sistemas quaternários.

CAPÍTULO VI - REFERÊNCIAS

1. HARTLEY, G. S. Aqueous Solution of Paraffin Chain Salts.
Hermann, Paris, 1936.
2. ELWORTHY, P. H.; FLORENCE, A. T.; Mc FAIRLANE, C. B. Solubilization by Surface Active Agents and its Applications in Chemistry and Biological Sciences Chapman and Hall, London, 1968.
3. FENDLER, J. H.; FENDLER, E. J. Catalysis in Micellar and Macromolecules 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. C. Surfactants and Micelles. Monograph, University of Detroit, Detroit, Michigan, 1976.
6. FÁVERE, V. T. Formação de Micelas de CTAB em Soluções Aquosas de Acetona, Dioxano, Tetrahidrofurano e Acetonitrilo - Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1980.
7. MITTAL, K. L.; MUKERJEE, P. The Wide World of Micelles in Micellization, Solubilization and Microemulsions. K. L. Mittal Ed., Plenum Press, New York, p. 1, 1977.
8. STIGTER, D. On Density, Hydration, Shape and Charge of Sodium Dodecyl Sulfate and Dodecyl Ammonium Chloride. J. Colloid Interface Sci., 23: 379, 1967.

9. CORTI, M.; DEGIORGIO, V. Laser - Light - Scattering In
vestigation on the Size, Shape and Polydispersity of
Ionic Micelles. Annales de Physique, 3: 303, 1978.
10. REISS-HUSSON, F.; LUZZATI, V. The Structure of the Micellar
Solutions of Some Amphiphilic Compounds in Pure Water
as Determined by Absolute Small - Angle X-Ray -
Scattering Techniques. J. Phys. Chem., 68: 3504, 1964.
11. TANFORD, C. Theory of Micelle Formation in Aqueous Solu
tions. J. Phys. Chem., 78: 2469, 1974.
12. DEBYE, P.; ANACKER, E. W. Micelle Shape from Dissimetry
Measurements J. Phys and Colloid Chem., 55: 644, 1951.
13. IONESCU, L.G.; TOKUHIRO, T. Physical and Chemical Proper
ties of Surfactants and Micelles. Research Proposal and
Report for the National Institutes of Health, Universi
ty of Detroit, 1976.
14. PRATT, L. R.; CHANDLER, D. Theory of the Hydrophobic Effect
J. Chem. Phys., 67: 3683, 1977.
15. ISRAELACHVILI, J. N.; MITCHELL, D. J.; NINHAM, B. W.
Theory of Self - Assembly of Hydrocarbon Amphiphiles
into Micelles and Bilayers. J. Chem. Soc. Faraday Trans.
II, 9: 1525, 1976.
16. TOKUHIRO, T.; FUNG, D. S.; IONESCU, L. G. Study of Inter
molecular Interactions in the DMSO - H₂O System and
their Effects on the Formation of Micelles of -
Cetyltrimethylammonium Bromide. Paper Presented at -
174th National Meeting of American Chemical Society ,
Chicago, Illinois, 1977, Abstr. Phys. 39.

17. 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.
18. 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.
19. ROBB, I. D. The Binding of Counter Ions to Detergent Micelles. The Nature of the Stern Layer. J. Colloid Interface Sci. 37: 521, 1971.
20. STIGTER, D. Micelle Formation by Ionic Surfactants. I - Two Phase Model, Gouy - Chapman Model, Hydrophobic Interactions. J. Colloid Interface Sci., 47: 473, 1974.
21. STIGTER, D. Micelle Formation by Ionic Surfactants. II - Specificity of Head Groups, Micelle Structure. J. Phys Chem., 78: 2480, 1974.
22. STIGTER, D. Micelle Formation by Ionic Surfactants III - Model of Stern Layer, Ion Distribution, and Potential Fluctuations. J. Phys. Chem., 79: 1008, 1975
23. STIGTER, D. Micelle Formation by Ionic Surfactants IV - Electrostatic and Hydrophobic Free Energy from Stern - Gouy Ionic Double Layer. J. Phys. Chem., 79: 1015, 1975
24. STIGTER, D. Thermodynamics of Micellar Solutions Rec. Trav. Chim., 73: 593, 1954.

25. OVERBEEK, J. Th. G.; STIGTER, D. The Energetics of Highly Charged Spherical Micelles as Applied to Sodium Dodecyl Sulfate. Rec. Trav. Chim., 75: 1263, 1956.
26. STIGTER, D. On the Adsorption of Counterions at the Surface of Detergent-Micelles. J. Phys. Chem., 68: 3603, 1964.
27. ANIANSSON, G.E.A. Dynamics and Structure of Micelles and Other Amphiphile Structures. J. Phys. Chem., 82: 2805, 1978.
28. ANIANSSON, G.E.A. Theory of Micelle Formation Kinetics. Ber. Bunsenges Phys. Chem., 82: 988, 1978.
29. MENDER, F. M.; JERKUNICA, J. M.; JOHNSTON, J.C. The Water Content of a Micelle Interior. The Fjord vs. Reef Models J. Am. Chem. Soc., 100: 4676, 1978.
30. MENDER, F. M. On the Structure of Micelles. Acc. Chem. Res. 12: 111, 1979.
31. SCHOTT, H. Are there Spherical Micelles? J. Pharm. Sci., 60: 1594, 1971.
32. SCHOTT, H. Further Comments on the Existence of Spherical Micelles. J. Pharm. Sci., 62: 162, 1973.
33. ZOGRAFI, G.; YALKOWSKY, S. H. Apparent Shape of Micelles. Comments. J. Pharm. Sci., 61: 651, 1972.
34. TANFORD, C. Micelle Shape and Size. J. Phys. Chem., 76: 3020, 1972.
35. ANACKER, E. W. Electrolyte Effect on Micellization in Solution Chemistry of Surfactants. K. L. Mittal Ed., Plenum Press, New York, p: 247, 1979.

36. WAN, L. S. C.; POON, P. K. C. Effect of Salts on the Surface/Interfacial Tension and Critical Micelle Concentration of Surfactants. J. Pharm. Sci., 58: 1562, 1969.
37. PAUCH, M. Surface Properties of Aqueous Cetylpyridinium Bromide Solutions. J. Colloid Interface Sci, 66: 582, 1978.
38. SHINODA, K. The Effect of Chain Length, Salts and Alcohols on the Critical Micelle Concentration. Bull Chem. Soc. Japan, 26: 101, 1953.
39. SHINODA, K.; NAKAGAWA, T.; TAMAMUSKI, B; ISEMURA, T. Colloidal Surfactants, Academic Press, New York, 1973.
40. HERZFELD, S. H.; CORRIN, M. L.; HARKINS, W.D. The Effect of Alcohols and of Alcohols and Salts on the Critical Micelle Concentration of Dodecylammonium Chloride. J. Phys. Chem., 54: 271, 1950.
41. GERSHFELD, N. L. Film Penetration and Adsorption, The Effect of Veratrine and Procaine on the Desorption Kinetics of Monolayers of Monooctadecyl Phosphate. J. Phys. Chem., 77: 1191, 1972.
42. TARTAR, H. V. A Theory of the Structure of the Micelles of Normal Paraffin Chain Salts in Aqueous Solution. J. Phys. Chem., 59: 1195, 1955.
43. TARTAR, H. V. The Critical Concentration for Micelle Formation of Aqueous Solutions of Paraffin Chain Salts Regarded as a Function of the Thickness of the Ionic Atmosphere. J. Colloid Sci., 17: 243, 1962.
44. TOKIWA, F.; MATSUMOTO, T. Effect of Inorganic Electrolytes on the Cloud Point of Polyoxyethylene Dodecyl Ether. Bull. Chem. Soc. Japan, 48: 1645, 1975.

45. SCHOTT, H.; HAN, S.K. Effect of Inorganic Additives on Solutions of Nonionic Surfactants. III - CMC's and Surface Properties. J. Pharm. Sci., 65: 975, 1976.
46. KAMINSKY, M. Ion - Solvent Interaction and the Viscosity of Strong - Electrolyte Solutions. Disc. Faraday Soc., 24: 171, 1957
47. SHOOLERY, J. N.; ALDER, B. J. Nuclear Magnetic Resonance in Concentrated Aqueous Electrolytes. J. Phys. Chem., 23: 805, 1955.
48. CORTI, M.; DEGIORGIO, V. Investigation of Micelle Formation in Aqueous Solution by Laser - Light Scattering. Chem. Phys. Lett., 53: 237, 1978.
49. LEIBNER, J. E.; JACOBUS, J. Charged Micelle Shape and Size. J. Phys. Chem., 81: 130, 1977.
50. MUKERJEE, P. The Nature of the Binding of Counterions on Charged Colloids and Macromolecules. J. Phys. Chem., 66: 943, 1962.
51. ERIKSSON, J. C.; JOHANSSON, A.; ANDERSSON, L. O. NMR - Measurements on $^{81}\text{Br}^-$ Counterions in Micellar Solutions. Acta Chem. Scand., 20: 2301, 1966.
52. LINDBLOM, G.; LINDMAN, B. Interaction Between Halide Ion and Amphiphilic Organic Cations in Aqueous Solutions Studied by Nuclear Quadrupole Relaxation. J. Phys. Chem., 77: 2531, 1973.
53. STILBS, P.; JERMER, J.; LINDMAN, B. Counterion Binding in Surfactants Systems. Electron Spin Relaxation of the Vanadyl Ion. J. Colloid Interface Sci., 60: 232, 1977.

54. LINDBLOM, G.; LINDMAN, B.; MANDELL, L. Effect on Micellar Shape and Solubilization on Counterion Binding Studied by Bromine - 81 NMR. J. Colloid Interface Sci., 42: 400, 1973.
55. HENRIKSSON, V.; ODBERG, L.; ERIKSSON, J. C.; WESTMAN, L. Nitrogen - 14 Nuclear Magnetic Relaxation in Aqueous Micellar Solutions of n - Hexadecyltrimethylammonium Bromide and Chloride. J. Phys Chem., 81: 76, 1977.
56. ULMIUS, J.; LINDMAN, B.; LINDBLOM, G.; DRAKEMBERG, T. Proton, Carbon - 13, Chlorine - 35, and Bromine - 81 NMR - of Aqueous Hexadecyltrimethylammonium Salt Solutions : Solubilization, Viscoelasticity, and Counterion Specificity. J. Colloid Interface Sci., 65: 88, 1978.
57. FABRE, H.; KAMENKA, N.; KHAN, A.; LINDBLOM, G.; LINDMAN, B. Self-Diffusion and NMR Studies of Chloride and Bromide - Ion Binding in Aqueous Hexadecyltrimethylammonium Salt Solutions. J. Phys. Chem., 84: 3428, 1980.
58. ROSENHOLD, J.B.; LINDMAN, B. NMR Studies of Counterion - Binding in the water - Sodium octanoate-pentanol System. J. Colloid Interface Sci., 57: 362, 1976.
59. ANACKER, E. W.; GEER, R.D.; EYLAR, E. H. Dependence of Micelle Aggregation Number on Polar Head Structure. I - light Scattering by Aqueous Solutions of Decylammonium Salts and Related Surfactants. J. Phys. Chem., 75: 369, 1971.
60. ANACKER, E. W.; GEER, R.D. Dependence of Micelle Aggregation Number on Polar Head Structure. II - Light Scattering by Aqueous - Solutions of Decyldiethylammonium Bromide and Related Heterocyclic Surfactants. J. Colloid Interface Sci., 35: 441, 1971.

61. JACOBS, P. T.; GEER, R. D.; ANACKER, E. W. Comparison of Micellar Aggregation Numbers as Determined by Dye Solubilization and Light Scattering. J. Colloid Interface Sci., 39: 611, 1972.
62. JACOBS, P. T.; ANACKER, E. W. Role of Polar Head Structure in Dye Solubilization by Cationic Surfactant. J. Colloid Interface Sci., 43: 105, 1973.
63. JACOBS, P. T.; ANACKER, E. W. Effect on Polar Head Charge Deslocalization on Micellar Aggregation Numbers of Decylpyridinium Salts. J. Colloid Interface Sci., 44: 505, 1973.
64. JACOBS, P. T.; ANACKER, E. W. The Effect of Hydroxyl Functionality in the Polar Head on Surfactant Aggregation Number and Dye Solubilization Efficiency. J. Colloid Interface Sci., 56: 255, 1976.
65. ANACKER, E. W.; GERRY, H. E.; JACOBS, P. T.; PETRARIU, I. Group VA Effects on Surfactant Aggregation Number and Dye Solubilization Efficiency. J. Colloid Interface Sci., 60: 514, 1977.
66. PARTINGTON, J. R. An Advanced Treatise in Physical Chemistry. Longmans, Green and Co., Vol. 2, p. 196, 1955.
67. ADAMSON, A. W. Physical Chemistry of Surfaces. Interscience Publishers, p. 78, 1967.
68. JONES, G.; RAY, W. A. The Surface Tension of Solutions of Electrolytes as Function of the Concentration. I. A Differential Method for Measuring Relative Surface Tension. J. Am. Chem. Soc., 59: 187, 1937.

69. PASSOTH, G. Über den Jones-Ray - Effekt und die Oberflächenspannung verdünnter Elektrolytlösungen. Z. Physik. Chem., 211: 129, 1959.
70. DOLE, M.; SWARTOUT, J.A. A Twin - Ring Surface Tensiometer. I. The Apparent Surface Tension of Potassium Chloride Solutions. J. Am. Chem. Soc., 62: 3039, 1940.
71. HARD, S.; JOHANSSON, K. The Surface of Concentrated Aqueous Solutions of 1,1 - Electrolytes Measured by Means of Wilhelmy and Laser Light Scattering Methods. J. Colloid Int. Sci., 60: 467, 1976.
72. PAPPENHEIMER, J. R.; LEPIE, M. P.; WYMAN, J., Jr. The Surface Tension of Aqueous Solutions of Dipolar Ions. J. Am. Chem. Soc., 58: 1851, 1936.
73. SHOEMAKER, D. P.; GARLAND, C. W.; STEIFELD, J.I. Experiments in Physical Chemistry. Mc Graw-Hill, New York, 1974.
74. DE PAULA SOARES MOL FILHO, F. Formação de Micelas de Brometo de Cetiltrimetilamônio em Soluções Aquosas de Alcoois. Tese de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 1980.
75. DE SOUZA, V. E. Formação de Micelas de Cloreto de Cetilpirídínio em Soluções Aquosas de Dimetilsulfóxido, Dimetilformamida e Dimetilacetamida. Tese de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 1981.
76. IONESCU, L. G.; TOKUHIRO, T.; CZERNIAWSKI, B. J. Formation of Micelles of Cetyltrimethylammonium Bromide in Water - Dimethyl Sulfoxide Solutions in Solution Chemistry of Surfactants. K. L. Mittal Ed., Plenum Press, New York, p. 487, 1979.