

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

FORMAÇÃO DE MICELAS DE BROMETO DE CETILTRIMETIL-
AMÔNIO EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE ETILENO GLICOL,
GLICEROL E FORMAMIDA

Tese submetida à Universidade Federal de Santa Cata-
rina para obtenção do Grau de Mestre em Ciências

SÔNIA MARIA HICKEL PROBST

Florianópolis
Santa Catarina - Brasil
Junho - 1982

FORMAÇÃO DE MICELAS DE BROMETO DE CETILTRIMETIL-
AMÔNIO EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE ETILENO GLICOL,
GLICEROL E FORMAMIDA

SÔNIA MARIA HICKEL PROBST

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



Prof. Lavinel G. Ionescu, Ph.D.

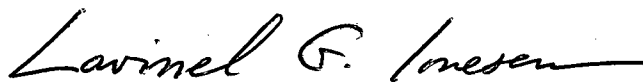
ORIENTADOR



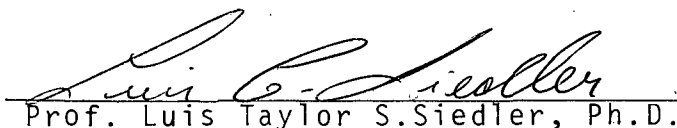
Prof. Luis Taylor S. Siedler, Ph.D.

COORDENADOR

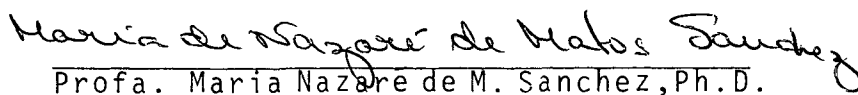
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Lavinel G. Ionescu, Ph.D.



Prof. Luis Taylor S. Siedler, Ph.D.



Profa. Maria Nazare de M. Sanchez, Ph.D.

Dedico este trabalho aos meus pais, Ronaldo e Ilza, ao meu esposo Luis Fernando e à graça e ao encanto que é Raquel Carolina.

AGRADECIMENTOS

Meu Muito Obrigado ao Professor Lavinel G. Ionescu pelo paciente trabalho de Orientação, pelas muitas "crises" que de modo inteligente soube contornar e, acima de tudo, meu mais sincero reconhecimento por sua imensurável força de trabalho.

Ao Professor John Daule Gault pela maneira sôbria e honesta com que conduziu o curso de Química Quântica. Um exemplo de relacionamento professor-aluno a ser seguido.

Ao Professor Faruk José Nome Aguilera pelo constante apoio que oferece, não só no tocante ao Curso de Pós-Graduação, como também nos problemas relacionados às atividades de ensino de Graduação.

A todos os colegas e amigos do Laboratório de Química de Superfícies. Companheiros de luta que compartilharam passo a passo as vitórias e os reveses do dia a dia.

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

B I O G R A F I A

1. DADOS PESSOAIS

Nome: Sônia Maria Hickel Probst

Data de Nascimento: 28 de maio de 1953

Cidade: Florianópolis - SC.

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA

Primário: Curso Elementar Menino Jesus

Cidade: Florianópolis - SC

Ginásial: Colégio Coração de Jesus

Cidade: Florianópolis - SC

Científico: Instituto Estadual de Educação

Cidade: Florianópolis - SC

Superior: Universidade Federal de Santa Catarina

Titulação: Licenciada em Química

Cidade: Florianópolis - SC

3. ATIVIDADE PROFISSIONAL

- Ex-professora do Colégio Aderbal Ramos da Silva
Florianópolis - SC

- Ex-professora do Instituto Estadual de Educação
Florianópolis - SC

- Ex-professora da Escola Técnica Federal de Santa Catarina
Florianópolis - SC

- Ex-professora do Colégio Antônio Peixoto
Florianópolis - SC

- Professora da Universidade Federal de Santa Catarina
Florianópolis - SC

RESUMO

O processo de micelização do brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em soluções aquosas de glicerol (G), etileno glicol (EG) e formamida (F) foi estudado por meio de tensiometria superficial.

A determinação da concentração micelar crítica (CMC) foi feita a duas temperaturas, 25°C e 40°C e a partir destes valores calcularam-se parâmetros termodinâmicos tais como energia livre de micelização (ΔG_m^0), entalpia de micelização (ΔH_m^0) e entropia de micelização (ΔS_m^0).

A 25°C, para o sistema H₂O-CTAB-EG a CMC tem os valores de $0,92 \times 10^{-3}$ M em água pura e $46,0 \times 10^{-3}$ M para fração molar de EG (X_{EG}) de 0,744. Para o sistema H₂O-CTAB-G, alguns valores representativos de CMC são $1,10 \times 10^{-3}$ M ($X_G = 0,057$) e $8,50 \times 10^{-3}$ M (0,687). Para o sistema H₂O-CTAB-F a CMC tem o valor de $1,20 \times 10^{-3}$ M ($X_F = 0,048$), $9,00 \times 10^{-3}$ M ($X_F = 0,311$) e $85,0 \times 10^{-3}$ M para formamida pura.

Os valores correspondente de ΔG_{mic}^0 para as mesmas frações molares citadas anteriormente são: -4,14 kcal/mol e -1,82 kcal/mol para o sistema H₂O-CTAB-EG; -4,04 kcal/mol e -2,82 kcal/mol para o sistema H₂O-CTAB-G; -3,98 kcal/mol, -2,79 kcal/mol e -1,46 kcal/mol para o sistema H₂O-CTAB-F, respectivamente.

A entalpia de micelização, ΔH_m^0 , variou desde -1,03 kcal/mol para água pura até -5,18 kcal/mol para o sistema H₂O-CTAB-EG; -3,73 kcal/mol para o sistema H₂O-CTAB-G e -3,18 kcal/

mol para o sistema H₂O-CTAB-F.

A entropia de micelização ΔS_m^0 a 25°C variou de +10,4 u.e. em água pura até os limites de -11,33 u.e., -3,10 u.e. e -5,78 u.e. para os sistemas H₂O-CTAB-EG, H₂O-CTAB-G e H₂O-CTAB-F, respectivamente.

Os resultados experimentais indicam que o CTAB forma micelas em água, etileno glicol, glicerol e formamida pura e na faixa inteira de soluções aquosas dos três cossolventes. A adição dos três cossolventes às soluções aquosas de CTAB, diminui a espontaneidade do processo de micelização. Este efeito pode ser explicado em função da formação de pontes de hidrogênio entre a água e os cossolventes.

ABSTRACT

The micellization of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) was studied in aqueous solutions of glycerol (G), ethylene glycol (EG) and formamide (F) by means of surface tensiometry.

The critical micellar concentration (CMC) was determined at 25⁰ and 40⁰C and thermodynamic parameters such as the free energy of micellization (ΔG_m^0), enthalpy (ΔH_m^0) and entropy of micellization were calculated from the experimental CMC values.

For the system H₂O-CTAB-EG at 25⁰C the CMC ranges from 0,92 x 10⁻³M in pure water to 46,0 x 10⁻³M for a mole fraction of ethylene glycol (X_{EG}) of 0,744.

Some representative values of CMC for the H₂O-CTAB-G system are: 1,10 x 10⁻³M ($X_G = 0,057$) and 8,50 x 10⁻³M ($X_G = 0,687$). For the system H₂O-CTAB-F the critical micellar concentration has values of 1,20 x 10⁻³M ($X_G = 0,048$); 9,00 x 10⁻³M ($X_F = 0,311$) and 85,0 x 10⁻³M for pure formamide.

The corresponding values of ΔG_{mic}^0 for the same mole fractions of cosolvent cited above are: -4,14 kcal/mol and -1,82 kcal/mol for the H₂O-CTAB-EG system; -4,04 kcal/mol and -2,82 kcal/mol for H₂O-CTAB-G; -3,98 kcal/mol, -2,79 kcal/mol and -1,46 kcal/mol for the H₂O-CTAB-F system, respectively.

The enthalpy of micellization, ΔH_m^0 , varied from -1,03 kcal/mol in pure water; -5,18 kcal/mol for the H₂O-CTAB-

G and 3,18 kcal/mol for H₂O-CTAB-F.

The entropy of micellization, ΔS_m^0 at 25°C ranged from +10,4 e.u. in pure water to -11,3 e.u.; -3,10 e.u. and -5,78 e.u. for the H₂O-CTAB-EG, H₂O-CTAB-G and H₂O-CTAB-F, respectively.

The experimental results indicate that CTAB forms micelles in pure water, ethylene glycol, glycerol and formamide as well as the entire concentration range of aqueous solutions containing any of the three cosolvents. The addition of the three cosolvents to aqueous solutions of CTAB decreases the spontaneity of the process of micellization. This effect can be explained in terms of the formation of hydrogen bonds between water and the cosolvents.

ÍNDICE GERAL

	PAG.
<u>CAPÍTULO I</u> - OBJETIVOS DO TRABALHO	1
<u>CAPÍTULO II</u> - INTRODUÇÃO	2
2.1. - Surfactantes em Geral e CTAB em Particular	2
2.2. - Propriedades dos Cossolventes	6
2.3. - Interações entre Solutos-Solvente em Misturas Binárias de H ₂ O-G, H ₂ O-EG e H ₂ O-F	10
2.4. - Formação de Micelas de vários surfactantes nos três Solventes Puros: Glicerol, Etileno Glicol e Formamida	15
2.5. - Formação de Micelas de vários Surfactantes em Soluções de H ₂ O-EG, H ₂ O-G e H ₂ O-F	16
2.6. - Formação de Micelas de Brometo de Cetiltrimetilamônio (CTAB) em Misturas de Solventes	18
<u>CAPÍTULO III</u> - PARTE EXPERIMENTAL	22
3.1. - Materiais	22
3.2. - Preparo das Soluções	22
3.3. - Medidas Tensiométricas	23
3.4. - Determinação da Concentração Micelar Crítica (CMC) e dos Parâmetros Termodinâmicos	24
<u>CAPÍTULO IV</u> - RESULTADOS E DISCUSSÕES	26
4.1. - Tensão Superficial de Soluções Aquosas de Etileno Glicol (EG), Glicerol (G) e Formamida (F) ..	26
4.2. - Parâmetros Termodinâmicos Determinados para os Sistemas Ternários	33
4.2.1. - Sistema H ₂ O-CTAB-Etileno Glicol	33

4.2.2. - Sistema H_2O -CTAB-Glicerol	60
4.2.3. - Sistema H_2O -CTAB-Formamida	84
4.3. - Concentração Micelar Crítica de Brometo de Cetiltrimetilamônio em Soluções Aquosas na Presença dos Cossolventes	110
4.4. - Energia Livre de Micelização	114
4.5. - Entalpia e Entropia de Micelização	121
<u>CAPITULO V</u> - CONCLUSÕES	123
<u>CAPÍTULO VI</u> - REFERÊNCIAS	124

ÍNDICE DE FIGURAS

	PAG.
FIG. 1 - Diagrama ilustrando a formação de micelas	3
FIG. 2 - Variação geral das propriedades físicas em função da concentração de surfactante	4
FIG. 3 - Gráfico da tensão superficial versus a fração molar de cossolvente a 25 ^o C	29
FIG. 4 - Gráfico da tensão superficial de excesso contra a fração molar de cossolvente a 25 ^o C	32
FIG. 5 - Gráfico da tensão superficial versus a concentração de CTAB em soluções aquosas de etileno glicol (10%, 20% e 30%) a 25 ^o C	45
FIG. 6 - Gráfico da tensão superficial versus a concentração de CTAB em soluções aquosas de etileno glicol (10%, 20% e 30%) a 40 ^o C	46
FIG. 7 - Gráfico da tensão superficial versus a concentração de CTAB em soluções aquosas de etileno glicol (40%, 50% e 60%) a 25 ^o C	47
FIG. 8 - Gráfico da tensão superficial versus a concentração de CTAB em soluções aquosas de etileno glicol (40%, 50% e 60%) a 40 ^o C	48
FIG. 9 - Gráfico da tensão superficial versus a concentração de CTAB em soluções aquosas de etileno glicol (70%) a 25 ^o C	49
FIG. 10 - Gráfico da tensão superficial versus a concentração de CTAB em soluções aquosas de etileno glicol (70%) a 40 ^o C	50

- FIG. 11 - Gráfico da tensão superficial versus a concentração de CTAB em soluções aquosas de etileno glicol (80%, 90% e 100%) a 25^oC 51
- FIG. 12 - Gráfico da tensão superficial versus a concentração de CTAB em soluções aquosas de etileno glicol (80%, 90% e 100%) a 40^oC 52
- FIG. 13 - Dependência da concentração micelar crítica de CTAB em solução aquosa como função da fração molar de etileno glicol a 25^oC e 40^oC 54
- FIG. 14 - Dependência da concentração micelar crítica do CTAB em solução aquosa como função da porcentagem em volume de etileno glicol a 25^oC e 40^oC.. 55
- FIG. 15 - Dependência da concentração micelar crítica do CTAB em soluções aquosas de etileno glicol como função da temperatura 56
- FIG. 16 - Gráfico da energia livre de micelização versus a fração molar de etileno glicol a 25^oC, para soluções aquosas de CTAB 58
- FIG. 17 - Dependência das propriedades termodinâmicas do sistema H₂O-EG-CTAB com a fração molar de etileno glicol a 25^oC 59
- FIG. 18 - Gráfico da tensão superficial versus a concentração de CTAB em soluções aquosas de glicerol (0%, 10% e 20%) a 25^oC 71
- FIG. 19 - Gráfico da tensão superficial versus a concentração de CTAB em soluções aquosas de glicerol (0%, 10% e 20%) a 40^oC 72
- FIG. 20 - Gráfico da tensão superficial versus a concentração de CTAB em soluções aquosas de glicerol (30%, 40%, 50% e 60%) a 25^oC 73

FIG. 21 - Gráfico da tensão superficial versus a concentração de CTAB em soluções aquosas de glicerol (30%, 40 e 50%) a 40 ^o C	74
FIG. 22 - Gráfico da tensão superficial versus a concentração de CTAB em soluções aquosas de glicerol (70%, 80%, 90% e 100%) a 25 ^o C	75
FIG. 23 - Gráfico da tensão superficial versus a concentração de CTAB em soluções aquosas de glicerol (60%, 70%, 80%, 90% e 100%) a 40 ^o C	76
FIG. 24 - Dependência da concentração micelar crítica do CTAB em solução aquosa como função da fração molar de glicerol a 25 ^o C e 40 ^o C	78
FIG. 25 - Dependência da concentração micelar crítica do CTAB em solução aquosa como função da porcentagem em volume de glicerol a 25 ^o C e 40 ^o C	79
FIG. 26 - Dependência da concentração micelar crítica do CTAB em solução aquosa de glicerol como função da temperatura	80
FIG. 27 - Gráfico da energia livre de micelização versus a fração molar de glicerol a 25 ^o C, para soluções aquosas de CTAB	82
FIG. 28 - Dependência das propriedades termodinâmicas do sistema H ₂ O-G-CTAB, com a fração molar de glicerol a 25 ^o C	83
FIG. 29 - Gráfico da tensão superficial versus a concentração de CTAB em soluções aquosas de formamida (10%, 20% e 30%) a 25 ^o C	95
FIG. 30 - Gráfico da tensão superficial versus a concentração de CTAB em soluções aquosas de formamida (10%, 20% e 30%) a 40 ^o C	96

- FIG. 31 - Gráfico da tensão superficial versus a concentração de CTAB em soluções aquosas de formamida (40%, 50% e 60%) a 25^oC 97
- FIG. 32 - Gráfico da tensão superficial versus a concentração de CTAB em soluções aquosas de formamida (40%, 50% e 60%) a 40^oC 98
- FIG. 33 - Gráfico da tensão superficial versus a concentração de CTAB em soluções aquosas de formamida (70% e 80%) a 25^oC 99
- FIG. 34 - Gráfico da tensão superficial versus a concentração de CTAB em soluções aquosas de formamida (70% e 80%) a 40^oC 100
- FIG. 35 - Gráfico da tensão superficial versus a concentração de CTAB em soluções aquosas de formamida (90% e 100%) a 25^oC 101
- FIG. 36 - Gráfico da tensão superficial versus a concentração de CTAB em soluções aquosas de formamida (90% e 100%) a 40^oC 102
- FIG. 37 - Dependência da concentração micelar crítica do CTAB em solução aquosa como função da fração molar de formamida a 25^oC e 40^oC 104
- FIG. 38 - Dependência da concentração micelar crítica do CTAB em solução aquosa como função da porcentagem em volume de formamida a 25^oC e 40^oC 105
- FIG. 39 - Dependência da concentração micelar crítica do CTAB em solução aquosa de formamida como função da temperatura 106
- FIG. 40 - Dependência da energia livre de micelização com a fração molar de formamida a 25^oC para soluções aquosas em formamida de CTAB 108

- FIG. 41 - Dependência das propriedades termodinâmicas do sistema H_2O -F-CTAB com a fração molar de formada a $25^{\circ}C$ 109
- FIG. 42 - Dependência da concentração micelar crítica do CTAB em solução aquosa como função da fração molar de cossolventes a $40^{\circ}C$ 111
- FIG. 43 - Gráfico da energia livre de micelização versus a fração molar de cossolvente a $25^{\circ}C$ para soluções aquosas de CTAB 115
- FIG. 44 - Dependência da energia livre de micelização para diversos surfactantes com a fração molar de etileno glicol a $25^{\circ}C$ 118
- FIG. 45 - Dependência da energia livre de micelização do CTAB em soluções aquosas como função da fração molar de diversos cossolventes a $40^{\circ}C$ 119

ÍNDICE DE TABELAS

	PAG.
TAB. I - Propriedades físicas do glicerol	8
TAB. II - Propriedades físicas do etileno glicol	9
TAB. III - Propriedades físicas da formamida	11
TAB. IV - Tensão superficial de várias soluções aquosas de etileno glicol a 25 ^o C	27
TAB. V - Tensão superficial de várias soluções aquosas de formamida a 25 ^o C	27
TAB. VI - Tensão superficial de várias soluções aquosas de glicerol a 25 ^o C	28
TAB. VII - Tensão superficial de CTAB em soluções aquosas a 25 ^o C	34
TAB. VIII - Tensão superficial de CTAB em soluções aquosas a 40 ^o C	34
TAB. IX - Tensão superficial de soluções de CTAB em água- etileno glicol (10%) a 25 ^o C	35
TAB. X - Tensão superficial de soluções de CTAB em água- etileno glicol (10%) a 40 ^o C	35
TAB. XI - Tensão superficial de soluções de CTAB em água- etileno glicol (20%) a 25 ^o C	36
TAB. XII - Tensão superficial de soluções de CTAB em água- etileno glicol (20%) a 40 ^o C	36
TAB. XIII - Tensão superficial de soluções de CTAB em água- etileno glicol (30%) a 25 ^o C	37
TAB. XIV - Tensão superficial de soluções de CTAB em água- etileno glicol (30%) a 40 ^o C	37

TAB. XV	- Tensão superficial de soluções de CTAB em água-etileno glicol (40%) a 25 ^o C	38
TAB. XVI	- Tensão superficial de soluções de CTAB em água-etileno glicol (40%) a 40 ^o C	38
TAB. XVII	- Tensão superficial de soluções de CTAB em água-etileno glicol (50%) a 25 ^o C	39
TAB. XVIII	- Tensão superficial de soluções de CTAB em água-etileno glicol (50%) a 40 ^o C	39
TAB. XIX	- Tensão superficial de soluções de CTAB em água-etileno glicol (60%) a 25 ^o C	40
TAB. XX	- Tensão superficial de soluções de CTAB em água-etileno glicol (60%) a 40 ^o C	40
TAB. XXI	- Tensão superficial de soluções de CTAB em água-etileno glicol (70%) a 25 ^o C	41
TAB. XXII	- Tensão superficial de soluções de CTAB em água-etileno glicol (70%) a 40 ^o C	41
TAB. XXIII	- Tensão superficial de soluções de CTAB em água-etileno glicol (80%) a 25 ^o C	42
TAB. XXIV	- Tensão superficial de soluções de CTAB em água-etileno glicol (80%) a 40 ^o C	42
TAB. XXV	- Tensão superficial de soluções de CTAB em água-etileno glicol (90%) a 25 ^o C	43
TAB. XXVI	- Tensão superficial de soluções de CTAB em água-etileno glicol (90%) a 40 ^o C	43
TAB. XXVII	- Tensão superficial de soluções de CTAB em água-etileno glicol (100%) a 25 ^o C	44
TAB. XXVIII	- Tensão superficial de soluções de CTAB em água-etileno glicol (100%) a 40 ^o C	44

TAB. XXIX	- Concentração micelar crítica de CTAB em soluções aquosas de etileno glicol	53
TAB. XXX	- Algumas propriedades termodinâmicas para a formação de micelas de CTAB em soluções aquosas de etileno glicol a 25 ^o C	57
TAB. XXXI	- Algumas propriedades termodinâmicas para a formação de micelas de CTAB em soluções aquosas de etileno glicol a 40 ^o C	57
TAB. XXXII	- Tensão superficial de soluções de CTAB em água-glicerol (10%) a 25 ^o C	61
TAB. XXXIII	- Tensão superficial de soluções de CTAB em água-glicerol (10%) a 40 ^o C	61
TAB. XXXIV	- Tensão superficial de soluções de CTAB em água-glicerol (20%) a 25 ^o C	62
TAB. XXXV	- Tensão superficial de soluções de CTAB em água-glicerol (20%) a 40 ^o C	62
TAB. XXXVI	- Tensão superficial de soluções de CTAB em água-glicerol (30%) a 25 ^o C	63
TAB. XXXVII	- Tensão superficial de soluções de CTAB em água-glicerol (30%) a 40 ^o C	63
TAB. XXXVIII	- Tensão superficial de soluções de CTAB em água-glicerol (40%) a 25 ^o C	64
TAB. XXXIX	- Tensão superficial de soluções de CTAB em água-glicerol (40%) a 40 ^o C	64
TAB. XL	- Tensão superficial de soluções de CTAB em água-glicerol (50%) a 25 ^o C	65
TAB. XLI	- Tensão superficial de soluções de CTAB em água-glicerol (50%) a 40 ^o C	65

TAB. XLII	- Tensão superficial de soluções de CTAB em água-glicerol (60%) a 25 ^o C	66
TAB. XLIII	- Tensão superficial de soluções de CTAB em água-glicerol (60%) a 40 ^o C	66
TAB. XLIV	- Tensão superficial de soluções de CTAB em água-glicerol (70%) a 25 ^o C	67
TAB. XLV	- Tensão superficial de soluções de CTAB em água-glicerol (70%) a 40 ^o C	67
TAB. XLVI	- Tensão superficial de soluções de CTAB em água-glicerol (80%) a 25 ^o C	68
TAB. XLVII	- Tensão superficial de soluções de CTAB em água-glicerol (80%) a 40 ^o C	68
TAB. XLVIII	- Tensão superficial de soluções de CTAB em água-glicerol (90%) a 25 ^o C	69
TAB. XLIX	- Tensão superficial de soluções de CTAB em água-glicerol (90%) a 40 ^o C	69
TAB. L	- Tensão superficial de soluções de CTAB em água-glicerol (100%) a 40 ^o C	70
TAB. LI	- Concentração micelar crítica de CTAB em soluções aquosas de glicerol a 25 ^o C e 40 ^o C ..	77
TABELA LII	- Algumas propriedades termodinâmicas para a formação de micelas de CTAB em soluções de água-glicerol a 25 ^o C	81
TAB. LIII	- Algumas propriedades termodinâmicas para a formação de micelas de CTAB em soluções de água-glicerol	81
TAB. LIV	- Tensão superficial de soluções de CTAB em água-formamida (10%) a 25 ^o C	85

TAB. LV	- Tensão superficial de soluções de CTAB em água-formamida (10%) a 40 ^o C	85
TAB. LVI	- Tensão superficial de soluções de CTAB em água-formamida (20%) a 25 ^o C	86
TAB. LVII	- Tensão superficial de soluções de CTAB em água-formamida (20%) a 40 ^o C	86
TAB. LVIII	- Tensão superficial de soluções de CTAB em água-formamida (30%) a 25 ^o C	87
TAB. LIX	- Tensão superficial de soluções de CTAB em água-formamida (30%) a 40 ^o C	87
TAB. LX	- Tensão superficial de soluções de CTAB em água-formamida (40%) a 25 ^o C	88
TAB. LXI	- Tensão superficial de soluções de CTAB em água-formamida (40%) a 40 ^o C	88
TAB. LXII	- Tensão superficial de soluções de CTAB em água-formamida (50%) a 25 ^o C	89
TAB. LXIII	- Tensão superficial de soluções de CTAB em água-formamida (50%) a 40 ^o C	89
TAB. LXIV	- Tensão superficial de soluções de CTAB em água-formamida (60%) a 25 ^o C	90
TAB. LXV	- Tensão superficial de soluções de CTAB em água-formamida (60%) a 40 ^o C	90
TAB. LXVI	- Tensão superficial de soluções de CTAB em água-formamida (70%) a 25 ^o C	91
TAB. LXVII	- Tensão superficial de soluções de CTAB em água-formamida (70%) a 40 ^o C	91
TAB. LXVIII	- Tensão superficial de soluções de CTAB em água-formamida (80%) a 25 ^o C	92

TAB. LXIX	- Tensão superficial de soluções de CTAB em água-formamida (80%) a 40 ^o C	92
TAB. LXX	- Tensão superficial de soluções de CTAB em água-formamida (90%) a 25 ^o C	93
TAB. LXXI	- Tensão superficial de soluções de CTAB em água-formamida (90%) a 40 ^o C	93
TAB. LXXII	- Tensão superficial de soluções de CTAB em água-formamida (100%) a 25 ^o C	94
TAB. LXXIII	- Tensão superficial de soluções de CTAB em água-formamida (100%) a 40 ^o C	94
TAB. LXXIV	- Concentração micelar crítica de CTAB em soluções aquosas de formamida a 25 ^o C e 40 ^o C ..	103
TAB. LXXV	- Algumas propriedades termodinâmicas para a formação de micelas de CTAB em soluções de água-formamida a 25 ^o C	107
TAB. LXXVI	- Algumas propriedades termodinâmicas para a formação de micelas de CTAB em soluções de água-formamida a 40 ^o C	107
TAB. LXXVII	- Concentração micelar crítica em soluções aquosas de etileno glicol a 25 ^o C para os surfactantes brometo de cetiltrimetilamônio, cloreto de lauril carnitina e cloreto de cetilpiridínio	113
TAB. LXXVIII	- Energia livre de micelização para o brometo de cetiltrimetilamônio, cloreto de lauril-carnitina e cloreto de cetilpiridínio em soluções aquosas de etileno glicol a 25 ^o C ...	116

CAPITULOI

OBJETIVOS DO TRABALHO

O presente trabalho tem por objetivo principal estudar o processo de micelização do surfactante brometo de cetil trimetilamônio em soluções aquosas de glicerol, etileno glicol e formamida.

O método experimental empregado consiste na determinação tensiométrica da concentração micelar crítica (CMC), e a partir desta, na determinação de parâmetros termodinâmicos tais como energia livre de micelização (ΔG_{mic}^0), entalpia de micelização (ΔH_{mic}^0) e entropia de micelização (ΔS_{mic}^0).

Procurar-se-á, sob a luz dos resultados obtidos, entender melhor, explicar e interpretar as interações água-cossolvente e água-CTAB-cossolvente.

C _ A _ P _ I _ T _ U _ L _ O _ _ I I

INTRODUÇÃO

2.1. Surfactantes em Geral e CTAB em Particular

Detergentes, também denominados de agentes tensioativos ou surfactantes são substâncias que apresentam duas partes distintas, uma hidrofóbica formada por uma longa cadeia carbônica e outra hidrofílica, formada por um grupamento polar ou iônico. Em água, estas duas partes exercem forças antagônicas; uma no sentido de não solubilização da molécula no meio e outra em sentido oposto. Desta maneira, quando moléculas de surfactantes são dissolvidas em água, arranjam-se de maneira a buscar um equilíbrio entre estas duas forças. Em consequência, ao ser atingida uma determinada concentração de monômeros de surfactante, os mesmos se agrupam formando agregados de muitas moléculas denominados micelas⁽¹⁻¹⁰⁾. Na Figura 1 está ilustrado um diagrama típico de formação de micelas. A concentração mínima de agentes tensioativos, na qual as micelas são formadas é chamada de concentração micelar crítica (CMC). Experimentalmente, a CMC é determinada medindo-se propriedades físicas tais como tensão superficial, condutância elétrica, densidade, viscosidade, pH, calor específico, comprimento de onda etc...⁽¹⁻⁶⁾. Ao traçar-se um gráfico da variação destas propriedades versus a concentração de detergente, observa-se, em determinado ponto da curva, uma mudança de orientação bastante acentuada, o que caracteriza a CMC. (Figura 2).

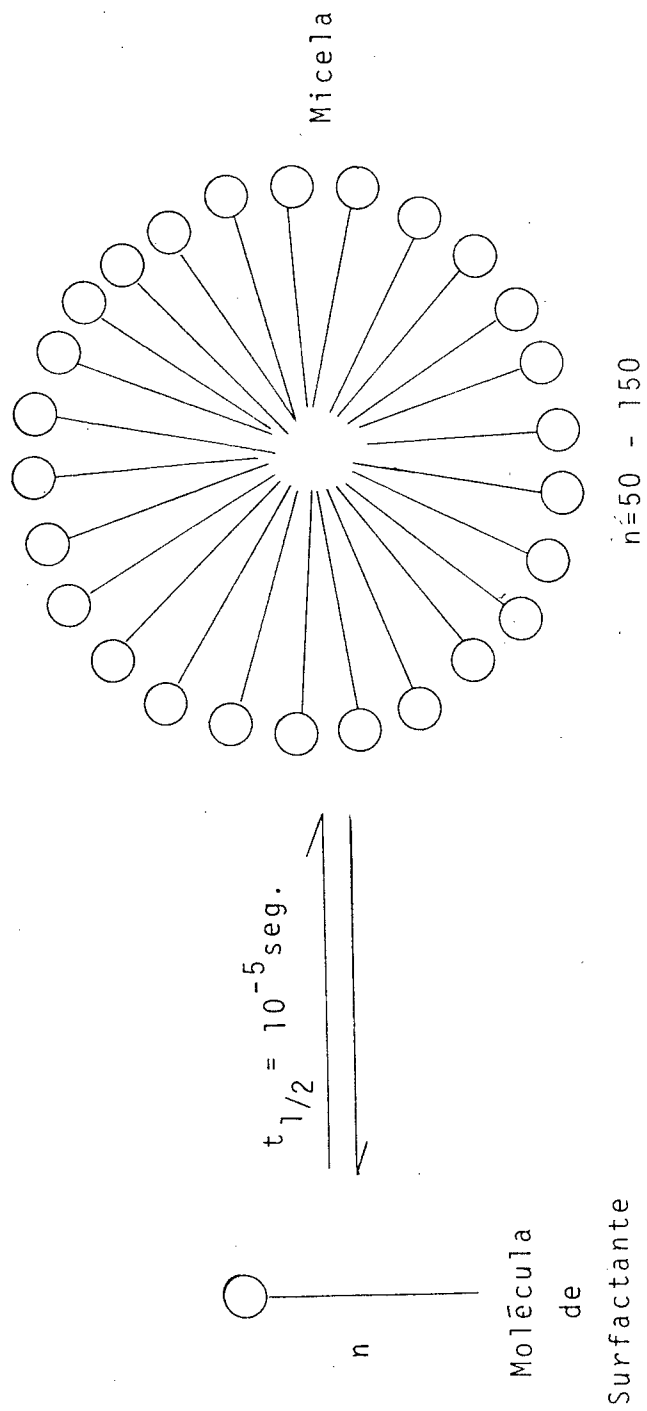


FIGURA 1. DIAGRAMA REPRESENTATIVO DA FORMAÇÃO DE MICELAS

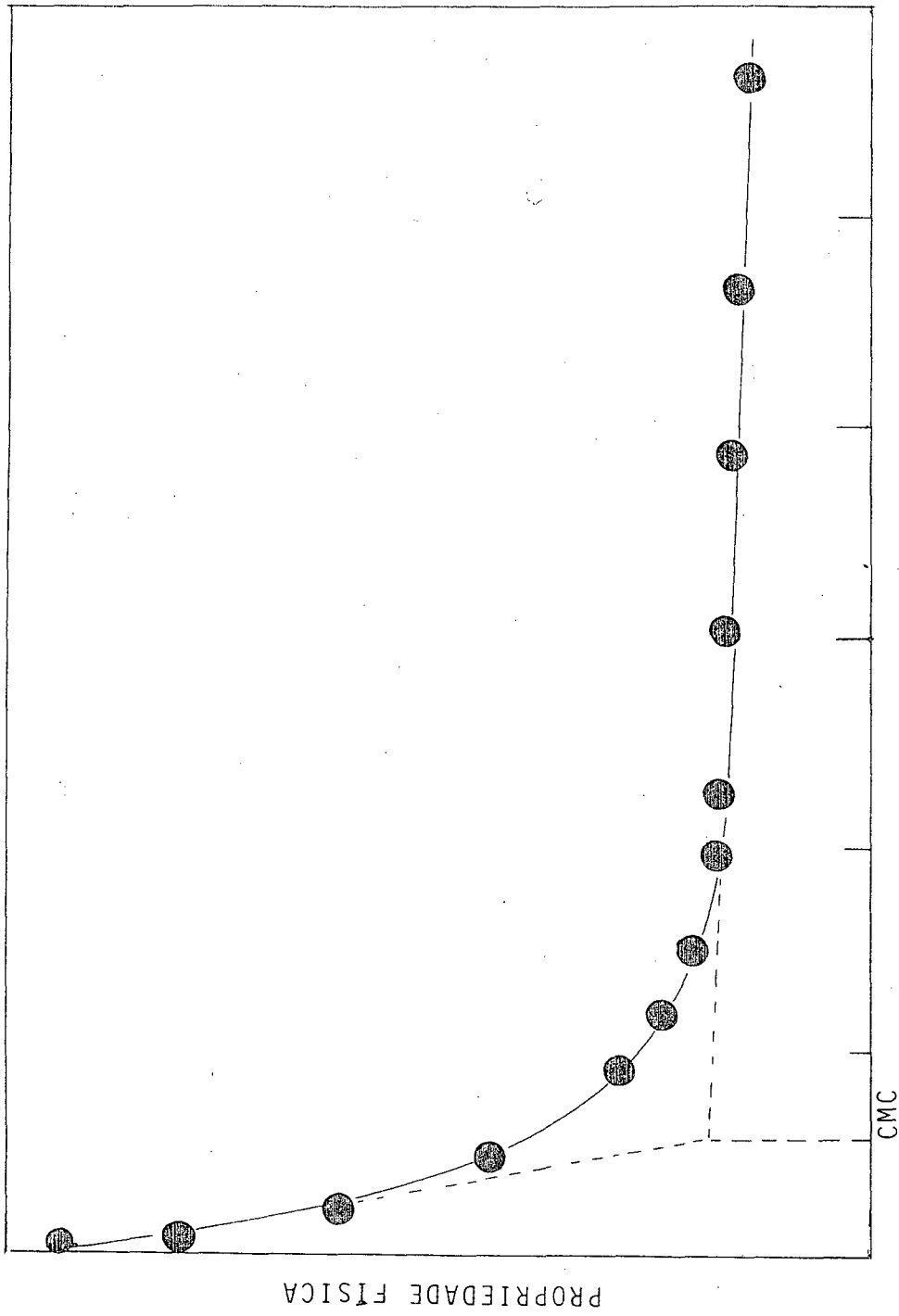
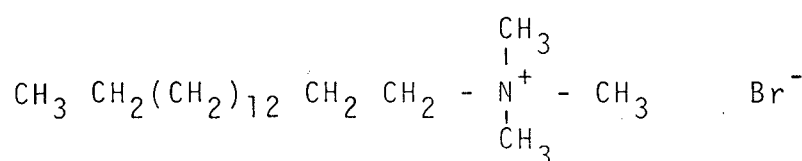


FIGURA 2. VARIACÃO DA PROPRIEDADE FÍSICA EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SURFACTANTE

As micelas, como tal, ocorrem na natureza. Por exemplo, os vários ácidos concernentes à emulsificação de gorduras e muitas lecitinas componentes de membranas são espécies naturais de micelas. As micelas em concentrações normais são geralmente esféricas, a concentrações maiores tendem a ser cilíndricas e aumentando-se ainda mais a concentração, adquirem propriedades de cristais líquidos. Atualmente, as micelas apresentam inúmeras aplicações. São utilizadas para catalizar diversas reações orgânicas e inorgânicas^(3,8); funcionam como modelo de membranas em biologia e fisiologia^(4,11) e entre as diversas aplicações industriais e tecnológicas pode-se destacar o seu emprego na flotação de minérios⁽¹²⁻¹⁵⁾ inibição de corrosão, lubrificação, como algicidas, desinfetantes, desodorantes, aditivos em cosméticos, em alimentos e também na indústria farmacêutica^(3,4,16).

Um exemplo típico de surfactante é o Brometo de Cetiltrimetilamônio (CTAB). Apresenta peso molecular de 364,46g,



é um sólido cristalino branco, decompõe-se acima de 230°C e é denominado catiônico por apresentar a parte hidrofílica carregada positivamente.

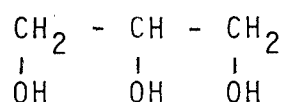
Soluções micelares de CTAB, apresentam inúmeras aplicações: têm sido utilizadas como catalizadoras de diversas reações^(3,8,17), como modelo para sistemas enzimáticos⁽³⁾, na conservação de espermas⁽¹⁸⁾ a baixas temperaturas, como agente bactericida em vários desinfetantes⁽¹⁶⁾ e agente de flotação^(14,15).

As propriedades físicas de sistemas micelares de CTAB já estão bastante bem determinadas. O peso molecular micelar^(10,19) de uma solução a 1% de CTAB é 22,200. A área de superfície^(10,20) da molécula de CTAB é 55 Angstroms quadrados. O número de agregação^(10,21) de monômeros em micelas é 62 e sua concentração micelar crítica em água pura a 25°C e 40°C são respectivamente $9,2 \times 10^{-4} \text{ M}$ e $10,0 \times 10^{-4} \text{ M}$.

Existe portanto, um número bastante razoável de dados de propriedades físicas e químicas de soluções micelares de CTAB em água pura; contudo, estudos destas propriedades em solventes não aquosas ou em misturas de solventes ocorrem em um número mais reduzido.

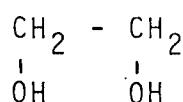
2.2. Propriedades dos Cossolventes

Os três cossolventes utilizados, glicerol (G), etilenoglicol (EG) e formamida (F) foram selecionados devido às propriedades particulares de cada um deles e também por apresentarem bastante semelhança com a água.



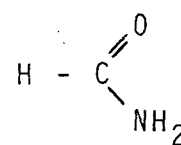
Glicerol (G)

1,2,3-Propanotriol



Etileno Glicol (EG)

1,2-Etanodiol



Formamida (F)

Metanamida

Glicerol ou 1,2,3-propanotriol⁽²²⁾ é um líquido incolor, viscoso, solúvel em água e de sabor adocicado. A sua principal semelhança com a água é o fato de suas moléculas a-

presentarem hidroxilas e unirem-se através de pontes de hidrogênio. Propriedades físicas e químicas do glicerol estão listadas na Tabela I⁽²⁴⁾.

Entre os diversos usos do glicerol pode-se citar o emprego como solvente, plastificante, lubrificante, adoçante, no preparo de tintas e solventes e ainda especialmente a sua utilização na medicina como veículo para pomadas, no tratamento de diabete, em testes clínicos e de toxicidade^(22,23) e no tratamento de glaucomas⁽²²⁾. O glicerol é também bioquimicamente importante, notadamente como precursor da glicerol-sn-3 fosfato no metabolismo da glucose^(22,23).

O etileno glicol ou 1,2 - etanodiol é também incolor, viscoso, solúvel em água e de sabor adocicado. Apresenta em sua molécula hidroxilas que permitem a formação de pontes de hidrogênio. Entre suas diversas aplicações as mais comuns são: como solvente industrial, como fluido em freios hidráulicos, como umectante, na fabricação de plásticos e fibras, "anti congelante" para radiadores em países frios. A Tabela II apresenta diversas propriedades do etileno-glicol⁽²⁴⁾.

A formamida ou metanamida é, por sua vez, um líquido incolor, de baixa viscosidade e solúvel em água. Apresenta um comportamento bastante semelhante ao da água e, embora não apresente hidroxilas em sua estrutura, suas moléculas unem-se por pontes de hidrogenio. Ambas, a água e a formamida, apresentam uma alta constante dielétrica. Röhler, em 1910, a partir de estudos das amidas como solvente para sais inorgânicos e para eletrólise, concluiu que os sais eram solvatados de uma maneira similar à solvatação sofrida em água⁽²⁴⁾. Walden estu-

TABELA I - PROPRIEDADES DO 1,2,3-PROPANOTRIOL (GLICEROL)

Peso molecular		92,094
Ponto de ebulição	760 mm Hg	290,0 ^o C
Pressão de vapor	125,5 ^o C	1 mm Hg
Ponto de congelação		18,18 ^o C
Densidade	20 ^o C	1,26134 g/cm ³
Índice de refração	25 ^o C	1,47352
Viscosidade	25 ^o C	945 cP
Tensão superficial	25 ^o C	62.0 dinas/cm
Calor de vaporização	Ponto ebulição	14,59 kcal/mol
Calor de fusão		3,91 kcal/mol
Capacidade calorífica	26,2 ^o C	53,37 cal/mol
Constante criométrica		3,27 ^o - 3,69 ^o
Constante ebullioscópica		6,52 ^o
Condutividade elétrica	25 ^o C	0,6.10 ⁻⁷ ohms ⁻¹
Constante dielétrica	25 ^o C	42,5
Momento dipolar		2,56 Debye
Azeótropo aquoso		não forma

TABELA II - PROPRIEDADES DO 1,2-ETANODIOL (ETILENOGLICOL)

Peso molecular		62,068
Ponto ebulição	760 mm Hg	197,85 ^o C
Pressão de vapor	53,0 ^o C	1 mm Hg
Ponto fusão		-12,6 ^o C
Densidade	15 ^o C, 30 ^o C	1,11710 1,10664 g/cm ³
Índice de refração	20 ^o C	1,4318
Viscosidade	30 ^o C	13,55 cP
Tensão superficial	25 ^o C	50,4 dinas/cm
Calor vaporização	ponto ebulição	13,64 kcal/mol
Calor fusão		2,778 kcal/mol
Capacidade calorífica	19,8 ^o C	35,7 cal/mol
Condutividade elétrica	25,0 ^o C	1,16.10 ⁻⁶ ohms ⁻¹
Constante dielétrica	25 ^o C	37,7
Momento dipolar	20 ^o C	2,28 Debye
Azeótropo aquoso		não forma

dou a formamida como um solvente ionizante e concluiu que ela assemelha-se, de uma maneira acentuada, as constantes e características físicas da água⁽²⁴⁾. Ele concluiu que, quando sais binários são usados como solutos, eles podem exibir um grau de ionização tão grande quanto em soluções aquosas. Os cloretos e alguns sulfatos e nitratos de cobre, chumbo, zinco, estanho, níquel, cobalto, ferro, alumínio e magnésio são solúveis.

A formamida, assim como as demais amidas, desempenha um papel importante em sínteses de laboratório e como intermediário industrial na preparação de medicamentos e outros derivados. É também bastante utilizada como simples solvente. Na Tabela III⁽²⁴⁾ constam algumas de suas propriedades.

2.3. Interações entre Solute-Solvente em Misturas Binárias de H₂O-G, H₂O-EG e H₂O-F.

Apesar do fato de a água, o glicerol e o etileno glicol serem compostos relativamente comuns e solventes de muitas utilidades, a natureza das interações nos vários sistemas binários ainda não é bem entendida.

Ashoka Ray e George Nemethy⁽²⁵⁾, em 1972, através de medidas de densidade e volume molar parcial, concluíram que soluções aquosas de etileno glicol apresentam uma estrutura estendida espacialmente, isto é, uma estrutura tridimensional e que provavelmente elas contêm agregados com pontes de hidrogênio.

Giusseppe Di Paola e Bernard Belleau⁽²⁶⁾, em 1975,

TABELA III - PROPRIEDADES DA METANAMIDA (FORMAMIDA)

Peso molecular		45,042
Ponto ebulição	760 mm Hg	210,5 ^o C
Pressão de vapor	70,5 ^o C	1 mm Hg
Ponto fusão		2,55 ^o C
Densidade	25 ^o C	1,12918 g/cc
Índice refração	25 ^o C	1,44682
Viscosidade	25 ^o C	3,302 cP
Tensão superficial	25 ^o C	59,5 dinas/cm
Calor de fusão		1,941 kcal/mol
Capacidade calorífica	19 ^o C	24,8 cal/mol
Constante criométrica		3,5 ^o C
Condutividade elétrica	20 ^o C	1,98.10 ⁻⁶ ohms ⁻¹
Constante dielétrica	25 ^o C	109,5
Momento dipolar		3,37 Debye

através de estudos de volume molar e capacidade calorífica sugeriram que há uma menor ordem estrutural em misturas glicerol-água que em água pura. Afirmaram ainda que a capacidade de estruturar o meio aquoso, apresentada por sais hidrofóbicos tais como n-brometo de tetrabutílamônio, brometo de n-propiltrimetilamônio e brometo de n-noniltrimetilamônio, é reduzida em misturas glicerol-água e decresce regularmente com o aumento da concentração de glicerol. Os mesmos autores, afirmaram que o calor de solução glicerol-água é exotérmico, ($5,2\text{kJ/mol}$ a 25°C) sugerindo a formação de pontes de hidrogênio entre soluto e solvente⁽²⁷⁾.

Em 1977, a partir da investigação do comportamento da capacidade calorífica de excesso para não-eletrólitos em soluções aquosas, N. Manohara Murthy e S. V. Subrahmanyam⁽²⁸⁾ concluíram que alcoois monohídricos (t-butanol, n-propanol) favorecem a formação de pontes de hidrogênio entre as próprias moléculas de água, enquanto os alcoois polihídricos (etileno glicol, glicerol) provocam a ruptura destas ligações, alterando a estrutura da água.

A água, apresenta um coeficiente de compressibilidade adiabática mínimo na temperatura de 64°C . Abaixo desta temperatura ocorre a ruptura das pontes de hidrogênio que interligam suas moléculas, e acima, ocorre o contrário. N. Manohara Murthy et al⁽²⁹⁾, em 1978, usaram esta propriedade peculiar da água para explicar a interação com não-eletrólitos. Segundo eles, a presença de um não-eletrólito, altera a estrutura da água, ocorrendo uma mudança na temperatura de compressibilidade adiabática mínima. Uma mudança positiva, seria devido a es-

tabilização das pontes de hidrogênio da água e uma mudança negativa indicaria uma ruptura. Os autores estudaram este efeito com soluções aquosas de etileno glicol, glicerol, piridina, e n-propanol e concluíram que os três primeiros causam a ruptura da estrutura da água, sendo isto mais acentuado com piridina e menos em etileno glicol. O n-propanol, dependendo do intervalo de concentração, poderá provocar um efeito similar ou não. Concluindo, os autores afirmam que soluções aquosas de etileno glicol, glicerol e piridina são menos estruturadas que a água pura.

Em 1978, novamente N. Manohara Murthy e S.V. Subrahmanyam⁽³⁰⁾ através de estudos de capacidade calorífica de soluções aquosas de t-butanol, n-propanol, etileno glicol e glicerol avaliaram a capacidade calorífica molar em excesso a diluição infinita. ($\overline{\Delta C}_{p2}^0$). Eles afirmam que se $\overline{\Delta C}_{p2}^0$ é positivo, ocorre um aumento na estrutura do soluto, caso contrário, há uma quebra na estrutura. Os valores experimentais obtidos para glicerol e etileno glicol são negativos, levando mais uma vez a conclusão de que a água tem o efeito disruptivo sobre estes políeis.

Estudos de NMR⁽³¹⁾ de soluções aquosas de etileno glicol indicam que a associação mais estável de H₂O e etileno glicol é aquela em que a cada grupo hidroxílico de etileno glicol está ligada uma molécula de água. Glicerol e etileno glicol formam ligações de hidrogênio intra e intermoleculares^(32,33), contudo, estas ligações são menos fortes do que aquelas entre qualquer um dos dois e a água.

Em 1974, C. de Visser e G. Somsen⁽³⁴⁾ estudando a

entalpia de solução do brometo de tetra-n-butilamônio em misturas de água, formamida, n-metil-formamida e N,N-dimetilformamida, chegaram a conclusão de que algumas dessas misturas apresentam comportamento próximo ao ideal, enquanto que outras não. As misturas dimetilformamida-água, n-metilformamida-água e formamida-água, apresentam comportamento bastante afastado da idealidade. Quando a fração molar de água é aproximadamente 0,7 há uma súbita diminuição na entalpia destas soluções. Em vista disto é possível concluir que a formamida e a n-metilformamida diminuem a capacidade do íon hidrofóbico $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ de promover a ligação ponte-hidrogênio na estrutura da água e que as espécies hidrofóbicas em geral, não promovem o ordenamento na estrutura da água quando a percentagem de amida na solução é superior a 30%.

Bougard e Jadot demonstraram em 1975 através de estudos calorimétricos e crioscópicos que a N,N-dimetilformamida (DMF) forma um complexo estequiométrico com a água, ou seja $\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ⁽³⁵⁾.

Visser e colaboradores publicaram uma série de trabalhos tratando da solubilização de várias espécies iônicas em formamida, soluções aquosas de formamida e outros sistemas semelhantes⁽³⁶⁻⁴⁰⁾. Os resultados obtidos para entalpia de solução para vários ions foram interpretadas em termos de modelos de solvatação.

2.4. Formação de Micelas de Vários Surfactantes nos Três Solventes Puros: Glicerol, Etileno Glicol e Formamida

Existem poucos estudos de micelização em solventes não aquosos como glicerol, etileno glicol e formamida.

Ray Ashoka^(41,42) estudou a formação de micelas do detergente aniônico p,t-nonilfenoxipolietoxietanol, NPE9, (Igepal Co-630) numa série de dezesseis solventes puros, indo desde a água até o tolueno. Os valores de CMC a 27,5°C, determinadas para água, glicerol, formamida e etileno glicol são $1,01 \cdot 10^{-6} \text{ M}$; $8,01 \cdot 10^{-6} \text{ M}$; $6,3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ e $7,06 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ respectivamente. Os valores encontrados para energia livre de micelização em kcal/mol, na mesma ordem anterior, são: -8,24; -7,00; -4,4 e -4,33. Através deles pode-se observar claramente que a micelização do NPE9 apresenta um grau máximo de espontaneidade em água pura, que decresce no sentido glicerol, formamida, e etileno glicol.

Gopal, Singh e Agarwal⁽⁴⁴⁻⁴⁶⁾ estudaram o processo de micelização de algumas substâncias tais como, palmitato de sódio, estearato de sódio, brometo de cetiltrimetilamônio, etc... em formamida, N-metilacetamida, N,N-dimetilformamida e N,N-dimetilacetamida. Uma das conclusões por eles citadas é que o processo de micelização do CTAB é mais favorecido em formamida pura do que em água pura. Eles justificam tal conclusão tendo em vista a alta constante dielétrica da formamida e sua forte tendência para a formação de pontes de hidrogênio.

Sing, Birdi e colaboradores⁽⁴⁷⁾ publicaram valores de CMC e outros parâmetros termodinâmicos para a micelização

de sódio laurilsulfato e brometo de cetiltrimetilamônio em solventes como dimetilsulfóxido, dimetilformamida e outros, obtidos por métodos condutimétricos.

Lavinel G. Ionescu e Daniel S. Fung^(10,48-52) estudaram o processo de micelização de cloretos de acilcarnitinas em glicerol e etileno glicol. Acilcarnitinas com menos que seis átomos de carbono na cadeia acil não formam micelas nestes dois solventes e nem mesmo em água pura. O cloreto de n-octilcarnitina forma micela em água e glicerol, porém não forma em etileno glicol. A n-decilcarnitina é a primeira das carnitinas a formar micelas nos três solventes puros. A concentração micelar crítica decresce com o aumento do comprimento da cadeia carbônica, sendo o efeito menos pronunciado em etileno glicol e muito mais em água, ficando o glicerol intermediário a ambos. Através das propriedades termodinâmicas para micelização, os autores concluem que a micelização é mais favorecida em água e menos favorecida em etileno glicol.

O efeito hidrofóbico por grupo $-CH_2-$ foi determinado nos três solventes e tem valores de $-0,69$ kcal/mol para a água, $-0,18$ kcal/mol para o glicerol e $-0,17$ kcal/mol para o etileno glicol^(10,51,52).

2.5. Formação de Micelas de vários Surfactantes em Soluções de H₂O-EG; H₂O-G e H₂O-F

Já é bastante grande o número de estudos de processo de micelização de surfactantes em água pura. Contudo, o mes

mo não ocorre para os processos de micelização em solventes orgânicos puros e em soluções destes com a água.

Em 1970, Ashoka Ray e George Némethy⁽⁵³⁾ estudaram o processo de micelização para diversos p,tert-alkilfenoxipolietoxietanol, com o comprimento da cadeia etoxi variando desde 9 até 30 grupos etoxi, em misturas de etileno glicol-água, num intervalo de concentração de 0 a 60% de etileno glicol em volume, e concluíram que:

1) a CMC aumenta consideravelmente com o aumento da concentração de etileno glicol e a energia livre torna-se menos negativa;

2) o papel do etileno glicol presumivelmente consiste no aumento da solubilização da cadeia não polar do detergente, isto é, há uma diminuição da interação hidrofóbica na micela;

3) a partir da dependência de \ln CMC contra a concentração de etileno glicol observa-se que para concentrações altas de glicerol o comportamento é semelhante para os detergentes estudados, o que dá suporte à conclusão anterior;

4) a formação de micelas dos detergentes em água pura é endotérmica; a adição de etileno glicol causa o decréscimo de ΔH^0 , tornando-o até exotérmico;

5) a entropia de micelização é positiva em água pura e torna-se menos e menos positiva com o aumento da concentração de glicol, o que é explicado pela diminuição das interações hidrofóbicas entre as partes não polares dos detergentes e o aumento das interações entre estas mesmas partes e as moléculas de etileno glicol.

Em 1975, Giuseppa Di Paola e Bernard Belleau⁽²⁶⁾, determinaram valores para capacidade calorífica (ΔC_m) e variação de volume (ΔV_m) de micelização para alguns brometos de tetraalquilamônio, brometos de alquiltrimetilamônio e haletos de alquila em soluções aquosas de glicerol. Os valores de ΔV_m foram encontrados iguais para micelização em água e em soluções de água-glicerol. Os valores de ΔC_m foram encontrados muito mais positivos em misturas água-glicerol do que em água pura. Eles decrescem, em módulo, com o aumento da concentração de cossolvente e são uma função linear desta concentração. Os autores concluem que há uma diminuição das interações hidrofóbicas no sistema água-glicerol.

Outros trabalhos mais recentes tratam do estudo do processo de micelização dos surfactantes cloreto de cetilpiridínio (CPCl) e cloreto de laurilcarnitina (LCCl) na faixa inteira de concentração para soluções aquosas de etilenoglicol (54,56). Os resultados experimentais obtidos através de métodos espectroscópicos e tensiométricos mostram que CPCl e LCCl formam micelas em água pura, etileno glicol puro e na faixa inteira de soluções etileno glicol-água.

2.6. Formação de Micelas de Brometo de Cetiltrimetilamônio (CTAB) em Misturas de Solventes

O processo de micelização do CTAB foi estudado recentemente numa série de soluções aquosas. Entre os componentes dos sistemas ternários que incluem água e CTAB, foram os

seguintes: dimetil sulfóxido (DMSO); N,N-dimetilformamida (DMF); N,N-dimetilacetamida (DMA); tetrahidrofurano (THF); acetonitrilo (ACN), acetona, dioxano, metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol, cloreto de sódio, tosilato de sódio e outros⁽⁵⁷⁻⁷⁶⁾.

Em geral a formação de micelas de CTAB em água é inibida pela presença de DMSO, DMF e DMA⁽⁵⁷⁻⁶³⁾. Este efeito é relativamente pequeno a baixas concentrações de cossolvente, mas aumenta drasticamente quando a fração molar de DMSO aproxima-se de 0,33. Esta fração molar corresponde a formação de um complexo estequiométrico cossolvente. $2H_2O$ e impede totalmente a formação de micelas. A energia livre de micelização, comparativamente com a determinada em água pura, aumenta linearmente com a fração molar de cossolvente. Os valores determinados para a entropia, indicaram uma maior ordenação do sistema com o aumento da quantidade de cossolvente aprótico dipolar. Estes efeitos são consistentes com a forte interação causada pelas pontes de hidrogênio entre água e cossolvente. O efeito inibidor da formação de micelas pode ser explicado em termos de um decréscimo das forças hidrofóbicas no sistema ternário devido as interações entre a água e o cossolvente⁽⁵⁷⁻⁶³⁾.

A concentração micelar crítica do CTAB em soluções aquosas de acetona, dioxano, tetrahidrofurano (THF) e acetonitrilo foi também objeto de investigação.^(6,64-69) Os resultados experimentais indicaram que estes quatro compostos têm um efeito inibidor sobre o processo de micelização e que acima de uma fração molar de aproximadamente 0,07 de THF e 0,1 de acetona, dioxano e acetonitrilo, não há mais a ocorrência de micelas. Os valores determinados para a entropia indicam que a or-

dem nos quatro sistemas água-CTAB-cossolvente aumenta com o aumento da fração molar do último componente. Isto pode ser explicado em função da diminuição das forças hidrofóbicas devido as interações entre a água e os cossolventes; isto é, há a formação de pontes de hidrogênio entre a água e cada um dos cossolventes. Contudo, uma análise mais detalhada dos quatro sistemas mostra que o efeito inibidor do dioxano é maior que o dos outros três e entre estes a força inibidora é maior para a acetona e menor para o THF. A força inibidora então seria: dioxano > acetona > acetonitrilo > tetrahidrofurano. Esta ordem é diferente daquela esperada pela análise única das forças de ponte de hidrogênio, indicando que o processo de micelização é afetado não somente por elas, mas também pelo efeito "solvofóbico", ou seja, as interações de natureza hidrofóbica entre o surfactante e a solução de água-cossolvente^(6,64-69).

A influência dos álcoois no processo de micelização do CTAB em água⁽⁷⁰⁻⁷²⁾ foi determinada pelo estudo dos sistemas ternários água-CTAB-metanol; água-CTAB-etanol e água-CTAB-isopropanol. Dos resultados obtidos observou-se que nos três sistemas ocorreu uma diminuição no valor de CMC, em relação a-quele em água pura, quando pequenas quantidades de álcool são adicionadas à água. Aumentando-se, porém, a quantidade de álcool, a CMC passa a ter valores maiores e posteriormente o processo de micelização é totalmente inibido. O favorecimento do processo de micelização a teores baixos de álcoois de cadeias pequenas é geralmente explicado em termos de solubilidade do álcool dentro da micela. O efeito inibidor pode ser explicado em termos de interações entre água e o cossolvente que resulta

numa diminuição do efeito solvofóbico. Estas interações consistem na quebra da estrutura original de pontes de hidrogênio da água e a formação de novas pontes de hidrogênio entre a água e os álcoois.

Os três estudos até aqui relatados, com exceção dos álcoois a baixas concentrações, apresentam substâncias que inibem a micelização do CTAB em meio aquoso. Um quarto estudo⁽⁷⁴⁻⁷⁶⁾ entretanto, realizado com cloreto de sódio (NaCl) e tosilato de sódio (NaOTs) mostra que estas substâncias favorecem o processo de micelização do CTAB em soluções aquosas. Para os dois sistemas estudados, CTAB-H₂O-NaCl e CTAB-H₂O-NaOTs, a CMC diminui em função da concentração do sal. O efeito é mais pronunciado para o caso do NaOTs, provavelmente devido ao maior tamanho do íon tosilato (OTs⁻). A avaliação dos parâmetros termodinâmicos de entalpia e entropia indicam que em ambos os sistemas ocorre uma alteração estrutural bastante significativa. Por fim, a micelização do brometo de cetiltrimetilamônio foi avaliada em sistemas quaternários⁽⁷⁴⁻⁷⁶⁾ do tipo água-CTAB-sal-álcool e água-CTAB-sal-DMSO. O álcool utilizado foi o etanol e os sais foram os já anteriormente citados, cloreto de sódio e tosilato de sódio. Ambos os sais contrabalaçam o efeito inibidor do álcool e do dimetilsulfóxido, havendo portanto a formação de micelas. Isto pode ser explicado pela ação dos sais de impedir a formação de pontes de hidrogênio entre água-álcool e de não permitir a formação do hidrato estequiométrico DMSO. 2H₂O.

C A P Í T U L O I I I

PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Materiais

A Aldrich Chemical Company (Milwaukee, Wisconsin, U.S.A.) foi a fornecedora do surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) que, por ser de caráter comercial, foi recristalizado duas vezes em etanol e secado a vácuo em presença de hidróxido de cálcio.

Os fornecedores dos cossolventes glicerol (G), etilenoglicol (EG) e formamida (F) foram Eastman Kodak Company (Rochester, N.Y.), Mallinckrodt, Inc. (St Louis, Missouri) e E. Merck (Darmstadt, Alemanha) respectivamente. O primeiro deles apresenta grau de pureza de reagente e os dois últimos apresentam grau analítico.

A água utilizada foi deionizada e bidestilada.

3.2. Preparo das soluções

Para cada sistema CTAB - H₂O - cossolvente foram preparadas diversas séries contendo de entre 15 a 20 soluções em balões volumétricos de 10 ml. Dentro de uma mesma série a relação volume H₂O/volume cossolvente era constante. A concentração de CTAB, no entanto, variava de solução para solução.

Cada uma das soluções de 10 ml foi preparada a par-

tir de soluções aquosas, previamente estocadas, de concentração $1,00 \times 10^{-1} \text{M}$ ou $1,00 \times 10^{-2} \text{M}$ acrescentando-se o cossolvente por métodos volumétricos e obtendo-se o volume final com acréscimo de água. A concentração de CTAB variou de um mínimo de $1,00 \times 10^{-4} \text{M}$ até um máximo de $100 \times 10^{-3} \text{M}$.

Devido a impossibilidade de obter-se um volume final de 10 ml de solução a partir das duas soluções estoque de CTAB - anteriormente mencionadas - ao alcançar-se frações molares elevadas de cossolvente e concentrações maiores de surfactante, preparou-se mais três soluções estoque de detergente em cada um dos cossolventes puros, na concentração de $1 \times 10^{-2} \text{M}$. A partir destes estoques, então, preparou-se as séries de soluções com alta fração molar de cossolvente.

As frações molares (X) para cada um dos cossolventes foram:

- Para o glicerol, $X_G = 0,00; 0,027; 0,057; 0,095; 0,142; 0,197; 0,270; 0,366; 0,498; 0,687$ e 1,00.
- Para o etileno glicol, $X_{EG} = 0,00; 0,0350; 0,0750; 0,122; 0,177; 0,245; 0,326; 0,430; 0,564; 0,744$ e 1,00.
- Para a formamida, $X_F = 0,0; 0,048; 0,101; 0,162; 0,231; 0,311; 0,403; 0,515; 0,643; 0,803;$ e 1,00.

3.3. Medidas Tensiométricas

Para as medidas de tensão superficial utilizou-se um tensiômetro semi-automático Fisher Modelo 21. As soluções, após serem submersas, por algum tempo, em banho térmico de

25°C e/ou 40°C eram depositadas em uma placa de Petri de 6 cm de diâmetro que por sua vez era colocada num receptáculo de vidro, termostatizado com um termostato Haake F.J. Alcançava-se assim um bom controle de temperatura.

Antes de proceder-se a leitura das 15 a 20 amostras de uma série de soluções, procedia-se a leitura da água, também previamente termostatizada. Cada medida era repetida por três vezes. Os resultados aqui tabelados representam a média aritmética destes três valores. A ordem de entrada das soluções na placa de Petri era sempre da mais diluída para a mais concentrada, não sendo necessária, desta forma, a limpeza do anel de platina - irídio entre uma solução e outra. Contudo, para soluções com alta percentagem de glicerol, devido a grande viscosidade do mesmo, formava-se uma película em volta do anel, que nos obrigava a proceder a limpeza entre uma amostra e outra.

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

A concentração micelar crítica (CMC) foi determinada a partir do ponto de inflexão das curvas obtidas através dos gráficos de tensão superficial versus a concentração ou logaritmo da concentração de surfactante. (Fig. 2).

A energia livre de micelização, ΔG_{mic}^0 , nas temperaturas de 25°C e 40°C foi obtida através da equação (I).

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

A entalpia de micelização, ΔH_{mic}^0 , foi calculada por intermédio da forma integrada da equação (II).

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

A entropia de micelização, ΔS_{mic}^0 , nas duas temperaturas foi determinada pelo emprêgo da equação (III).

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

Os valores experimentais de CMC contêm um erro de aproximadamente 10% e os valores de ΔG_{mic}^0 contêm um erro de aproximadamente $\pm 0,1$ kcal/mol.

Os valores experimentais de ΔH_{mic} não são muito precisos, pois dependem da CMC determinada a somente duas temperaturas. O erro nos valores experimentais de ΔS_{mic} são de aproximadamente $\pm 0,3$ u.e.

É necessário "sublinhar" que o método experimental usado no presente estudo, determinando a variação da CMC com a temperatura é o mais simples e comumente usado. Porém, não é necessariamente, o mais exato. A técnica de medidas diretas de propriedades termodinâmicas em água, desenvolvida por Desnoyers⁽⁷⁷⁻⁷⁹⁾ é mais precisa e tem aplicações mais vastas porque não depende da forma e tamanho das micelas e de uma CMC bem definida.

C=A=P=I=T=U=L=O=I=V

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Tensão Superficial de Soluções Aquosas de Etileno Glicol (EG), Glicerol (G) e Formamida (F)

Os resultados de medidas de tensão superficial de soluções aquosas de etileno glicol, formamida e glicerol a 25^oC, encontram-se nas Tabelas IV, V e VI respectivamente e estão re-presentados de forma gráfica na Figura 3. Observa-se que a adi-ção de qualquer uma das três substâncias à água, diminui a ten-são superficial desta, sendo o efeito mais pronunciado com gli-cerol. Este decréscimo na tensão superficial é atribuído, en-tre outras causas, a destruição de pontes de hidrogênio exis-tentes entre as próprias moléculas de água e a formação de no-vas pontes entre o cossolvente e a água.

Prigogine e Defay⁽⁸⁰⁾ estabeleceram que a tensão su-perficial de um sistema binário aquoso varia com a fração mo-lar dos componentes na solução e pode ser calculada pela equa-ção IV, onde γ é a tensão superficial da solução, γ_1 e γ_2 são

$$\gamma = \gamma_1 \cdot N_1 + \gamma_2 N_2 - \beta N_1 N_2 \quad (IV)$$

a tensão superficial dos componentes puros e β é uma constante semi-impírica. Esta equação, segundo os autores, é aplicável somente a soluções onde as interações entre os componentes não são muito importantes, o que não é verdade para as três solu-ções aqui estudadas. Através da Figura 3, observa-se que ne-nhuma das três substâncias forma solução ideal com a água, su-

TABELA IV - TENSÃO SUPERFICIAL DE VÁRIAS SOLUÇÕES AQUOSAS DE ETILENO GLICOL (EG) A 25°C.

Porcentagem de EG (% Vol.)	Fração Molar de EG	Tensão Superficial γ (dina/cm)
0,00	0,00	71,9
10,0	0,0350	69,7
20,0	0,0750	66,9
30,0	0,122	64,5
40,0	0,177	62,6
50,0	0,245	60,6
60,0	0,326	58,3
70,0	0,430	56,6
80,0	0,564	54,5
90,0	0,744	52,2
100,0	1,00	50,4

TABELA V - TENSÃO SUPERFICIAL DE VÁRIAS SOLUÇÕES AQUOSAS DE FORMAMIDA (F) A 25°C.

Porcentagem de F (% Vol.)	Fração Molar de F	Tensão Superficial γ (dina/cm)
0,00	0,00	71,9
10,0	0,0480	69,3
20,0	0,101	67,8
30,0	0,162	66,5
40,0	0,231	65,1
50,0	0,311	63,9
60,0	0,403	63,2
70,0	0,515	62,2
80,0	0,643	61,3
90,0	0,803	60,1
100,0	1,00	59,5

TABELA VI - TENSÃO SUPERFICIAL DE VÁRIAS SOLUÇÕES AQUOSAS DE GLICEROL (G) A 25°C.

Porcentagem de G (% Vol.)	Fração Molar de G	Tensão Superficial γ (dina/cm)
0,00	0,00	71,9
10,0	0,0270	67,2
20,0	0,0570	65,2
30,0	0,0950	64,4
40,0	0,142	63,6
50,0	0,197	63,4
60,0	0,270	63,0
70,0	0,366	62,8
80,0	0,498	62,6
90,0	0,687	62,3
100,0	1,00	62,0

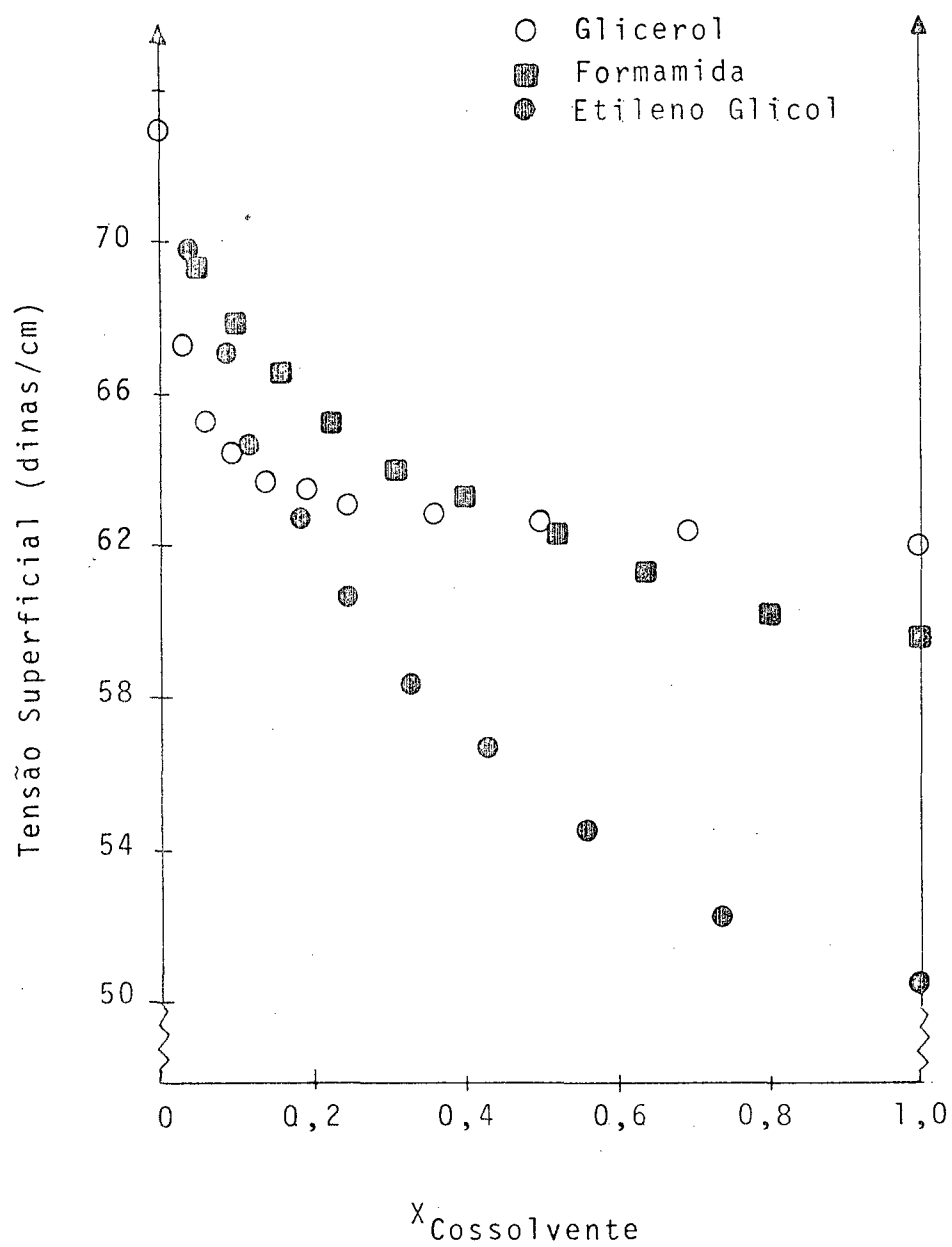


FIGURA 3. GRÁFICO DA TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS A FRAÇÃO MOLAR DE COSSOLVENTE A 25°C.

gerindo também interações importantes entre água e cossolvente.

Uma avaliação mais verdadeira do afastamento da idealidade é obtida a partir dos parâmetros termodinâmicos de excesso. A tensão superficial de excesso (γ^E) para um sistema de dois componentes é dada pela equação (V).

$$\gamma^E = \gamma_{ideal} - \gamma_{real} \quad (V)$$

onde

$$\gamma_{ideal} = X_1\gamma_1 + X_2\gamma_2 \quad (VI)$$

γ_{real} = tensão superficial medida

X_1, X_2 = fração molar dos componentes 1 e 2 respectivamente

γ_1, γ_2 = tensão superficial dos componentes 1 e 2

Uma análise gráfica de γ^E para os sistemas H_2O-G , H_2O-EG e H_2O-F é ilustrada na Figura 4. Como pode ser observado, para o caso de soluções aquosas de EG e F, γ^E atinge um máximo quando $X_{cossolvente} = 0,3$, sugerindo uma interação máxima para a formação dos "complexos" estequiométricos $EG.2H_2O$ e $F.2H_2O$. Esta conclusão está de acordo com resultados já descritos na literatura⁽²⁶⁻⁴⁰⁾. O mesmo tipo de interação estequiométrica foi observada para dimetilformamida, N-metilformamida; N,N-dimetilformamida e N,N-dimetilacetamida e água^(35,56,63,82).

Por outro lado, o sistema $G-H_2O$ apresenta um máximo na tensão superficial de excesso quando $X_G = 0,18$, o que corresponde a uma relação estequiométrica de aproximadamente 6 a 1.

É obvio que em todos os casos acima citados, as interações intermoleculares mais importantes são as de natureza água-cossolvente. Isto concorda com o desvio negativo da idealidade e com a quebra significativa da estrutura da água.

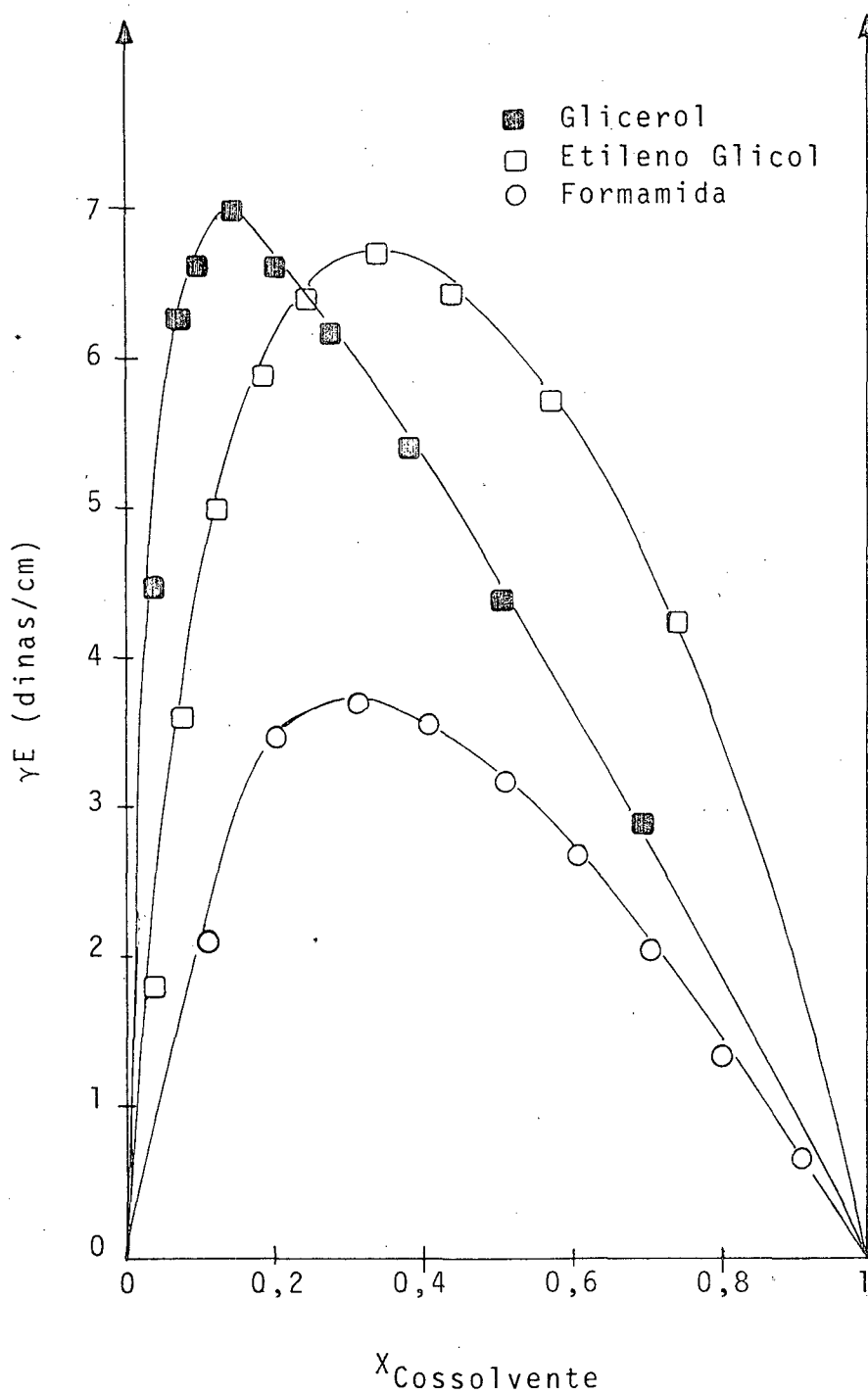


FIGURA 4. GRÁFICO DA TENSÃO SUPERFICIAL DE EXCESSO (γ_E) CONTRA A FRAÇÃO MOLAR DE COSSOLVENTE EM SOLUÇÕES DE H_2O -GLICEROL; H_2O -FORMAMIDA E H_2O -ETILENO GLICOL A 25°C .

4.2. Parâmetros Termodinâmicos Determinados para os Sistemas Ternários

4.2.1. Sistema H₂O-CTAB-Etileno Glicol

Os resultados experimentais de medidas de tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em água pura a 25°C e 40°C estão resumidos nas Tabelas VII e VIII. Medidas da mesma propriedade para o sistema água-brometo de cetiltrimetilamônio-etileno glicol para o intervalo inteiro de frações molares de cossolvente estão registrados nas Tabelas IX - XXVIII. A representação gráfica, utilizada para a determinação da concentração micelar crítica está ilustrada nas Figuras 5-12. A CMC foi tomada como a concentração de surfactante correspondente ao ponto de inflexão das curvas. A Tabela XXIX ilustra os valores de CMC encontrados para as diversas frações molares de etileno glicol e nas Figuras 13 e 14 os resultados são mostrados em forma gráfica. A dependência da CMC com a temperatura está representada na Figura 15.

Os parâmetros de micelização, ΔG_m^0 , ΔH_m^0 e ΔS_m^0 , calculados de acordo com as equações I, II e III respectivamente, estão resumidos nas Tabelas XXX e XXXI. A dependência da energia livre de micelização com a fração molar de etileno glicol está mostrada na Figura 16. A Figura 17 por sua vez, mostra a dependência dos três parâmetros termodinâmicos de micelização, com a fração molar do cossolvente.

TABELA VII - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES AQUOSAS À 25°C.

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)
0,00	71,9	0,85	38,8
0,20	55,4	0,90	38,7
0,30	52,4	0,92	38,5
0,50	47,3	0,94	38,5
0,60	43,9	1,00	38,5
0,70	41,4	1,10	38,3
0,80	39,4	1,20	38,1

TABELA VIII - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES AQUOSAS À 40°C.

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)
0,00	69,5	0,90	36,3
0,20	54,2	0,92	36,0
0,30	50,7	0,94	35,2
0,50	46,2	1,00	34,7
0,60	42,8	1,10	34,7
0,70	39,6	1,20	34,6
0,80	38,0	1,30	34,7
0,85	37,7		

TABELA IX - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA E ETILENO GLICOL (EG) A 25°C. - % Vol. EG = 10% $X_{EG}=0,0350$

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)
0,00	69,7	1,00	44,7
0,200	64,5	1,10	43,7
0,300	60,1	1,20	43,5
0,400	57,5	1,30	43,4
0,500	54,9	1,40	43,4
0,700	50,3	1,50	43,3
0,800	48,7	2,00	43,3
0,900	46,6	2,50	43,2

TABELA X - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA E ETILENO GLICOL (EG) A 40°C. - % Vol. EG = 10% $X_{EG}=0,0350$

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)
0,00	68,9	1,00	45,8
0,200	63,5	1,10	44,5
0,300	59,2	1,20	43,8
0,400	56,4	1,30	43,1
0,500	54,3	1,40	43,2
0,700	50,5	1,50	43,0
0,800	49,1	2,00	43,0
0,900	47,7	2,50	43,0

TABELA XI - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA E ETILENO GLICOL (EG) A 25^oC. - % Vol. EG = 20% $X_{EG}=0,0750$

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)
0,00	66,9	1,50	43,4
0,200	64,1	1,60	43,3
0,400	59,0	1,70	43,5
0,600	54,6	1,80	43,5
0,800	51,2	1,90	43,4
1,10	46,1	2,00	43,4
1,20	45,0	2,50	43,5
1,40	43,6	3,00	43,5

TABELA XII - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA E ETILENO GLICOL (EG) A 40^oC. - % Vol. EG = 20% $X_{EG}=0,0750$

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)
0,00	65,9	1,50	44,3
0,200	62,2	1,60	43,5
0,400	58,4	1,70	43,4
0,600	53,9	1,80	43,5
0,800	51,6	1,90	43,5
1,10	48,2	2,00	43,7
1,20	47,5	2,50	43,5
1,40	45,1	3,00	43,4

TABELA XIII - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA E ETILENO GLICOL (EG) A 25^oC. - % Vol. EG = 30% $X_{EG}=0,122$

Concentração de CTAB (M X 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)	Concentração de CTAB (M X 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)
0,00	64,5	1,80	44,4
0,300	62,1	1,90	44,3
0,500	59,0	2,00	44,2
0,700	56,1	2,10	44,1
1,00	52,4	2,20	44,0
1,50	46,7	2,30	44,1
1,60	45,5	2,50	44,0
1,70	44,8	3,00	44,0

TABELA XIV - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA E ETILENO GLICOL (EG) A 40^oC. - % Vol. EG = 30% $X_{EG}=0,122$

Concentração de CTAB (M X 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)	Concentração de CTAB (M X 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)
0,00	63,7	2,00	45,3
0,300	60,7	2,10	44,8
0,500	57,9	2,20	44,2
0,700	56,0	2,30	44,0
1,00	53,1	2,50	43,9
1,50	48,9	2,80	43,6
1,60	48,2	3,00	43,5
1,70	47,5	3,20	43,5
1,80	46,9	3,40	43,4
1,90	46,0	3,60	43,3

TABELA XV - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA E ETILENO GLICOL (EG) A 25°C. - % Vol. EG = 40% $X_{EG}=0,177$

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)
0,00	62,6	2,60	44,1
0,400	60,7	2,80	44,2
0,600	58,7	2,90	44,0
0,800	57,6	3,20	44,0
1,00	55,4	3,50	44,0
1,20	53,5	3,80	43,7
1,50	51,0	4,00	43,5
1,80	48,8	4,20	43,5
2,00	47,4	4,40	43,5
2,20	45,7	4,60	43,5
2,40	44,3	5,00	43,5

TABELA XVI - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA E ETILENO GLICOL (EG) A 40°C. - % Vol. EG = 40% $X_{EG}=0,177$

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)
0,00	61,9	2,60	45,9
0,400	59,4	2,80	45,3
0,600	57,3	2,90	44,4
0,800	55,9	3,20	43,5
1,00	54,5	3,50	43,5
1,20	52,9	3,80	43,5
1,50	51,4	4,00	43,3
1,80	49,3	4,20	43,4
2,00	48,4	4,40	43,1
2,20	47,5	4,60	43,0
2,40	46,0	5,00	42,2

TABELA XVII - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA E ETILENO GLICOL (EG) A 25^oC. - % Vol. EG = 50% $X_{EG}=0,245$

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)
0,00	60,6	4,00	45,2
0,400	59,6	4,40	44,5
0,800	58,4	4,80	44,1
1,20	57,3	5,20	43,9
1,60	55,6	5,60	44,1
2,00	53,3	6,00	43,9
2,40	51,4	6,40	43,8
2,80	49,1	6,80	43,9
3,20	47,4	7,20	44,0
3,60	46,1	7,60	43,7

TABELA XVIII - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA E ETILENO GLICOL (EG) A 40^oC. - % Vol. EG = 50% $X_{EG}=0,245$

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)
0,00	59,6	4,00	46,3
0,400	57,9	4,40	45,6
0,800	56,7	4,80	44,4
1,20	55,5	5,20	44,0
1,60	53,9	5,60	43,7
2,00	52,5	6,00	43,7
2,40	50,7	6,40	43,7
2,80	48,2	6,80	43,7
3,20	47,7	7,20	43,6
3,60	47,2	7,6	43,4

TABELA XIX - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA E ETILENO GLICOL (EG) A 25^oC. - % Vol. EG = 60% $X_{EG}=0,326$

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)
0,00	58,3	7,20	44,7
0,400	57,8	7,60	44,1
1,20	56,5	7,80	44,2
2,00	55,7	8,00	44,3
2,80	53,7	8,20	44,0
3,60	50,5	8,40	44,0
4,40	49,6	8,60	44,1
5,20	47,8	8,80	43,9
6,00	46,0	9,20	43,9
6,80	45,1	9,60	43,8

TABELA XX - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA E ETILENO GLICOL (EG) A 40^oC. - % Vol. EG = 60% $X_{EG}=0,326$

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dina/cm)
0,00	57,6	7,80	44,3
0,400	56,4	8,00	44,7
1,20	55,1	8,20	44,2
2,00	54,2	8,40	44,1
2,80	52,7	8,60	44,3
3,60	50,9	8,80	43,7
4,40	49,7	9,20	43,8
5,20	48,2	9,60	43,6
6,00	47,0	9,80	43,2
6,80	45,5	10,0	43,7
7,20	45,3	14,0	44,0
7,60	45,0		

TABELA XXI - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA E ETILENO GLICOL (EG) A 25^oC. - % Vol. EG = 70% $X_{EG}=0,430$

Concentração de CTAB (M X 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M X 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)
0,00	56,6	13,5	45,1
2,00	55,5	14,0	44,2
4,00	53,5	14,5	44,6
6,00	51,3	15,0	44,0
8,00	49,6	15,5	44,0
10,00	45,6	16,0	43,9
11,00	45,3	16,5	43,7
12,00	45,3	17,0	43,7
12,50	45,3	18,0	43,6
13,00	44,8	20,0	43,7

TABELA XXII - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA E ETILENO GLICOL (EG) A 40^oC. - % Vol. EG = 70% $X_{EG}=0,430$

Concentração de CTAB (M X 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M X 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)
0,00	55,2	13,5	44,3
2,00	53,2	14,0	44,4
4,00	51,8	14,5	44,3
6,00	50,1	15,0	44,0
8,00	48,4	15,5	44,1
10,00	46,9	16,0	44,0
11,00	46,1	16,5	43,6
12,00	45,0	17,0	43,8
12,50	44,5	18,0	43,5
13,00	45,0	20,0	43,0

TABELA XXIII - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA E ETILENO GLICOL (EG) A 25^oC. - % Vol. EG = 80% $X_{EG}=0,564$

Concentração de CTAB (M X 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M X 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)
0,00	54,5	65,0	41,9
0,810	53,0	81,0	41,6
4,05	52,1	97,0	41,4
8,10	50,2	122,0	41,0
16,00	46,6	138,0	40,8
28,00	42,8	154,0	40,2
41,00	42,5		

TABELA XXIV - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA E ETILENO GLICOL (EG) A 40^oC. - % Vol. EG = 80% $X_{EG}=0,564$

Concentração de CTAB (M X 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M X 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)
0,00	53,3	65,0	41,7
0,810	52,8	81,0	41,1
4,05	52,0	97,0	41,1
8,10	50,2	122,0	40,5
16,00	46,8	138,0	40,5
38,00	42,8	154,0	40,4
41,00	42,5		

TABELA XXV - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA E ETILENO GLICOL (EG) A 25^oC. - % Vol EG = 90% $X_{EG}=0,744$

Concentração de CTAB (M X 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M X 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)
0,00	52,3	72,0	42,5
0,900	52,2	90,0	41,8
4,50	51,5	108,0	41,7
9,00	50,6	135,0	41,6
18,00	48,7	153,0	41,0
45,00	44,3	171,0	40,8

TABELA XXVI - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA E ETILENO GLICOL (EG) A 40^oC. - % Vol EG = 90% $X_{EG}=0,744$

Concentração de CTAB (M X 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M X 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)
0,00	51,8	72,0	42,3
0,900	51,5	90,0	41,6
4,50	50,8	108,0	41,2
9,00	50,1	135,0	40,8
18,00	48,4	153,0	40,9
45,00	44,3	171,0	40,4

TABELA XXVII - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA E ETILENO GLICOL (EG) A 25°C. - % Vol. EG = 100% $X_{EG}=1,00$

Concentração de CTAB (M X 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M X 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)
0,00	50,4	80,0	44,3
1,00	50,8	100,0	42,9
5,00	50,5	120,0	42,4
10,00	50,2	150,0	*
20,00	49,2	170,0	
50,00	46,2	190,0	

* ocorre precipitação

TABELA XXVIII - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA E ETILENO GLICOL (EG) A 40°C. - % Vol EG = 100% $X_{EG}=1,000$

Concentração de CTAB (M X 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M X 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)
0,00	50,4	120,0	42,4
1,00	50,4	150,0	41,7
5,00	50,0	170,0	41,5
10,00	49,7	190,0	41,1
20,00	48,7	200,0	41,6
50,00	46,0	220,0	41,4
80,00	44,1	250,0	41,4
100,00	42,6	280,0	41,1

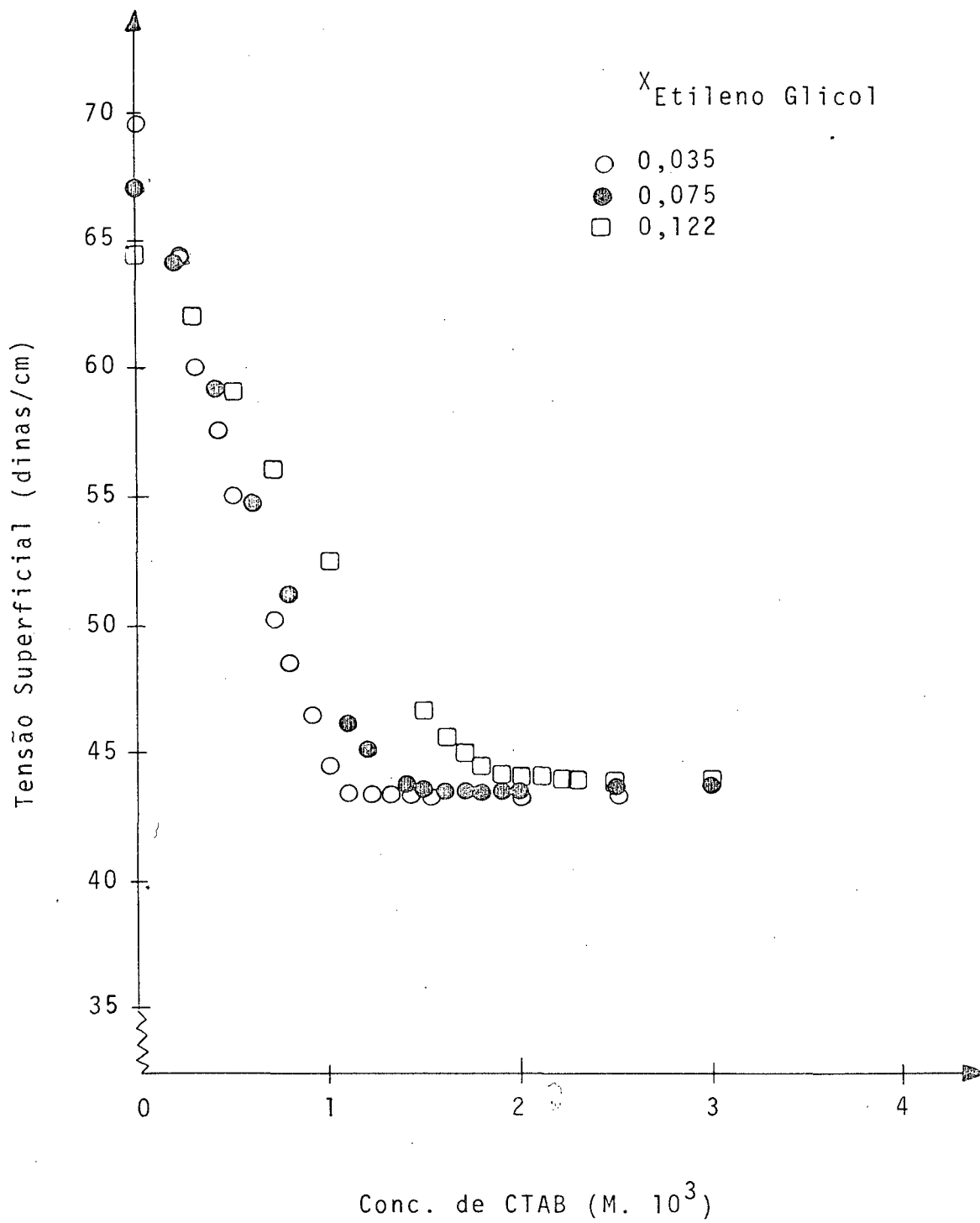


FIGURA 5. GRÁFICO DA TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE ETILENO GLICOL À 25°C.

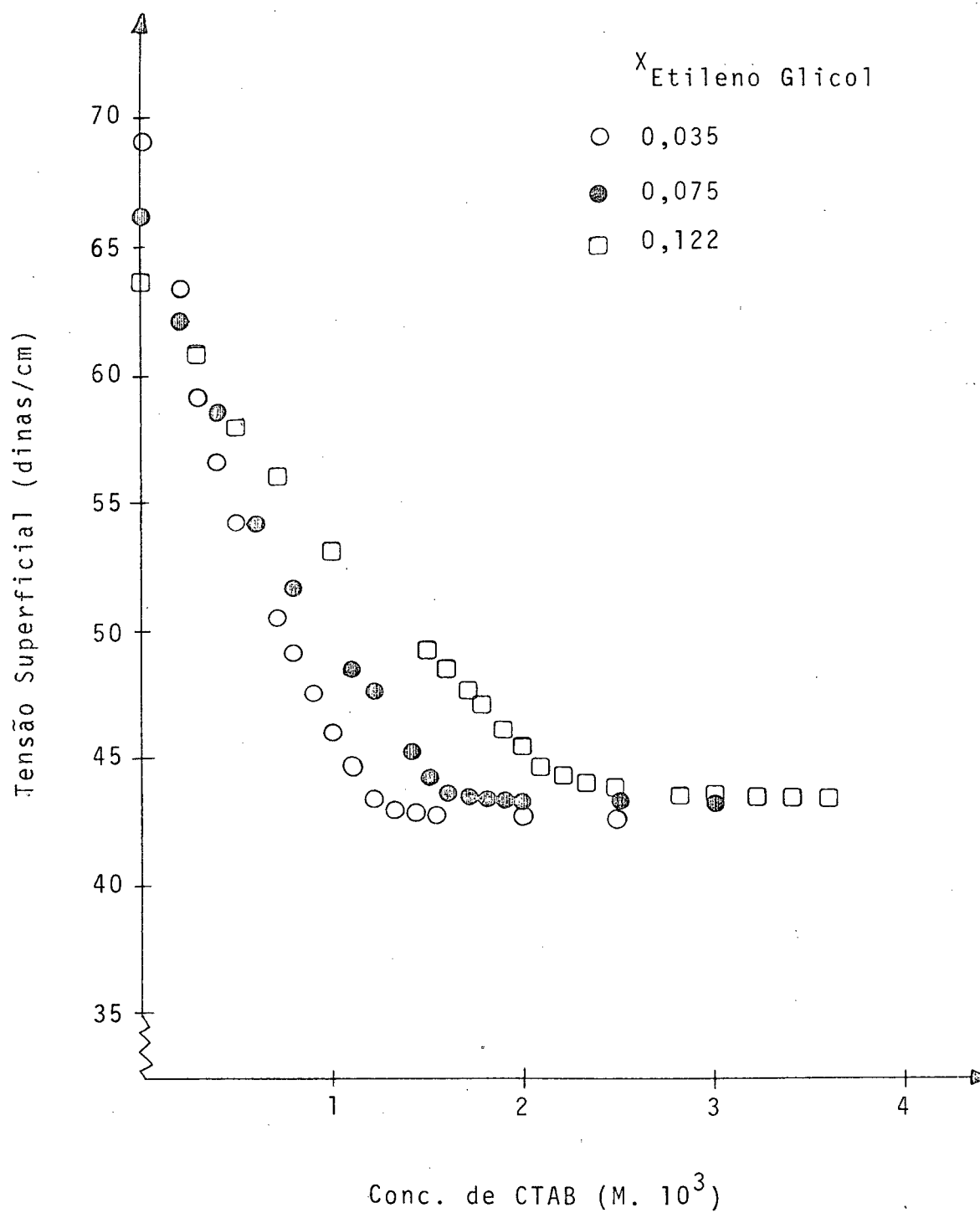


FIGURA 6. GRÁFICO DA TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS A CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE ETILENO GLICOL A 40°C.

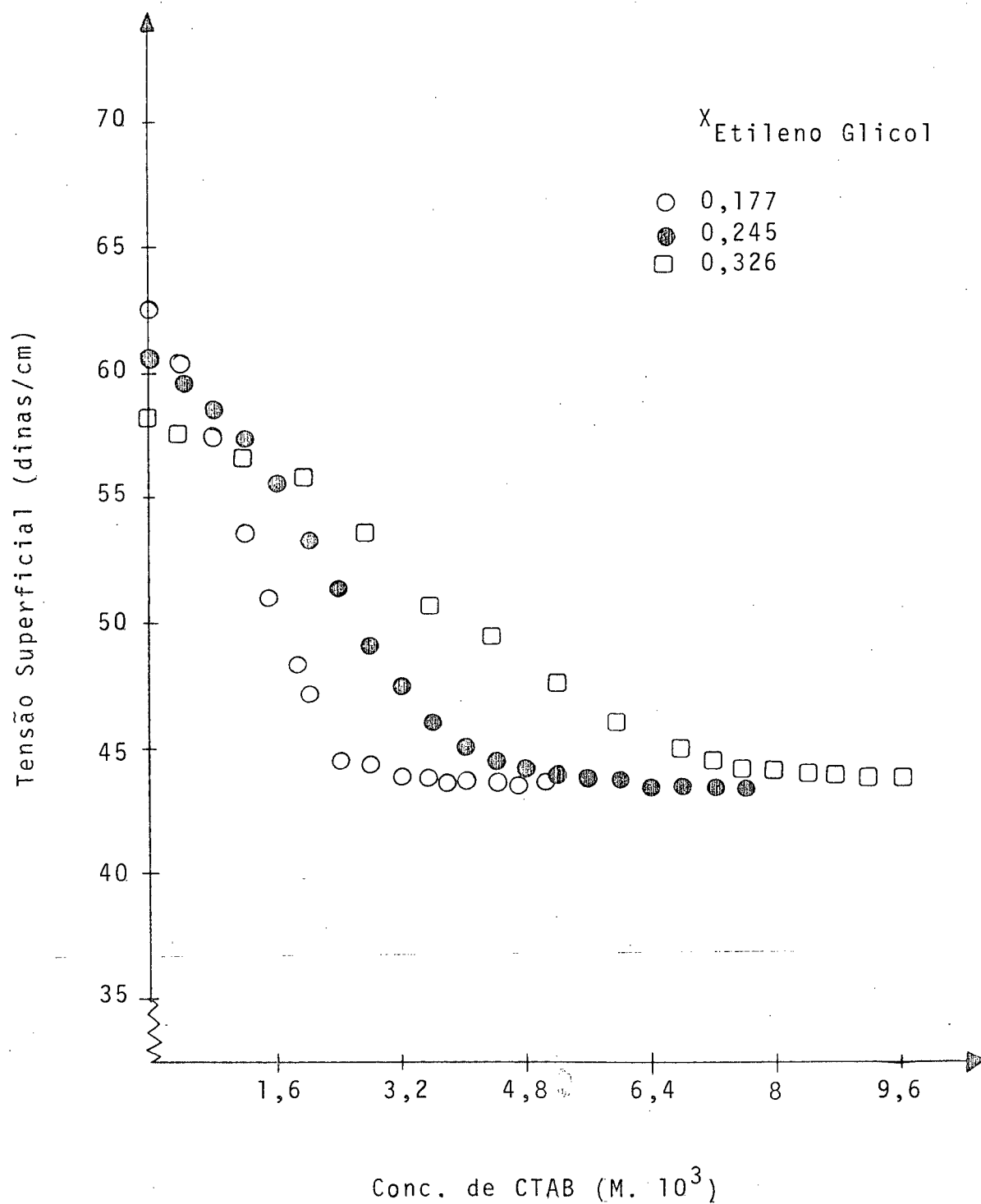


FIGURA 7. GRÁFICO DA TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS A CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE ETILENO GLICOL A 25°C.

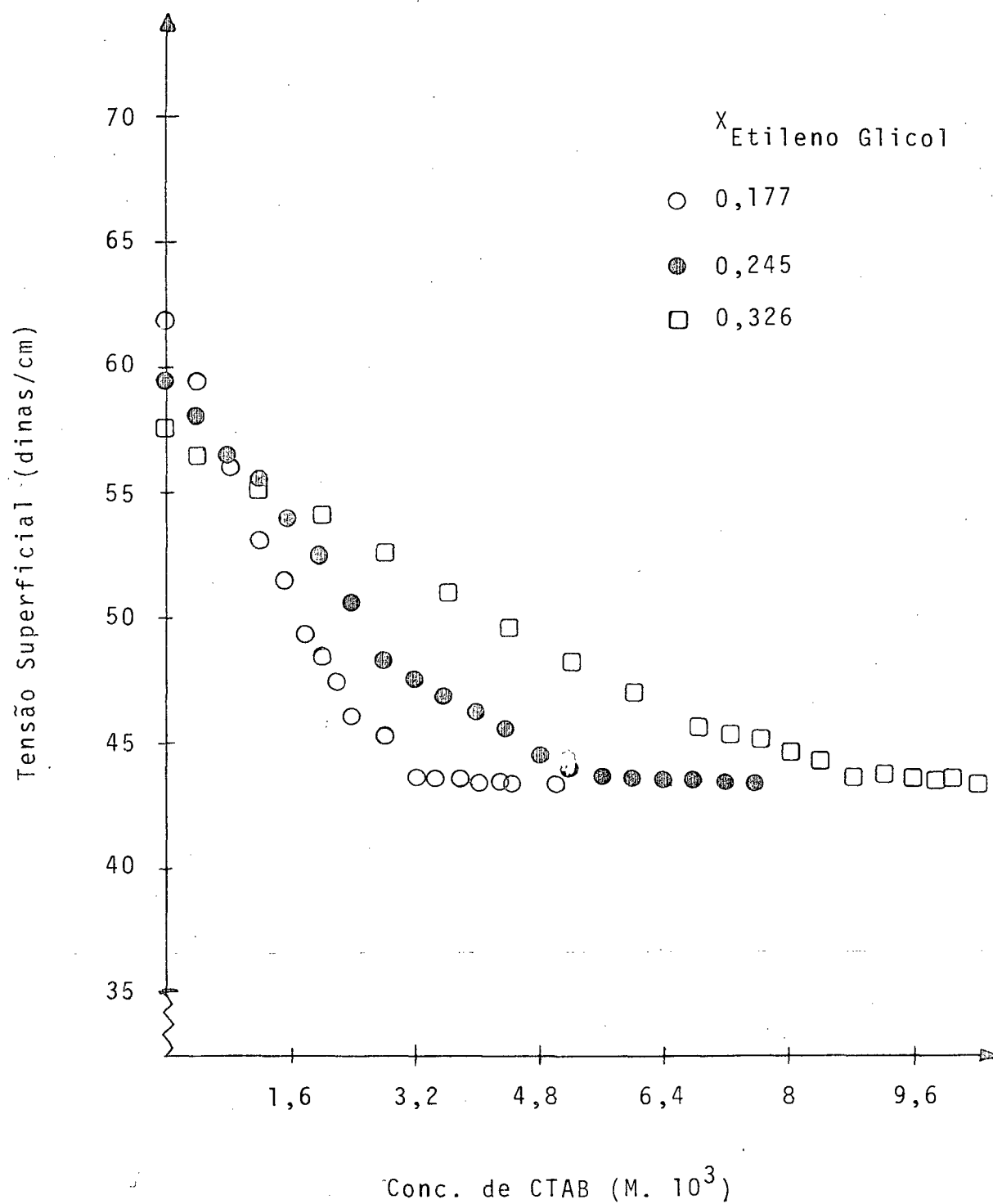


FIGURA 8. GRÁFICO DA TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS A CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE ETILENO GLICOL A 40°C .

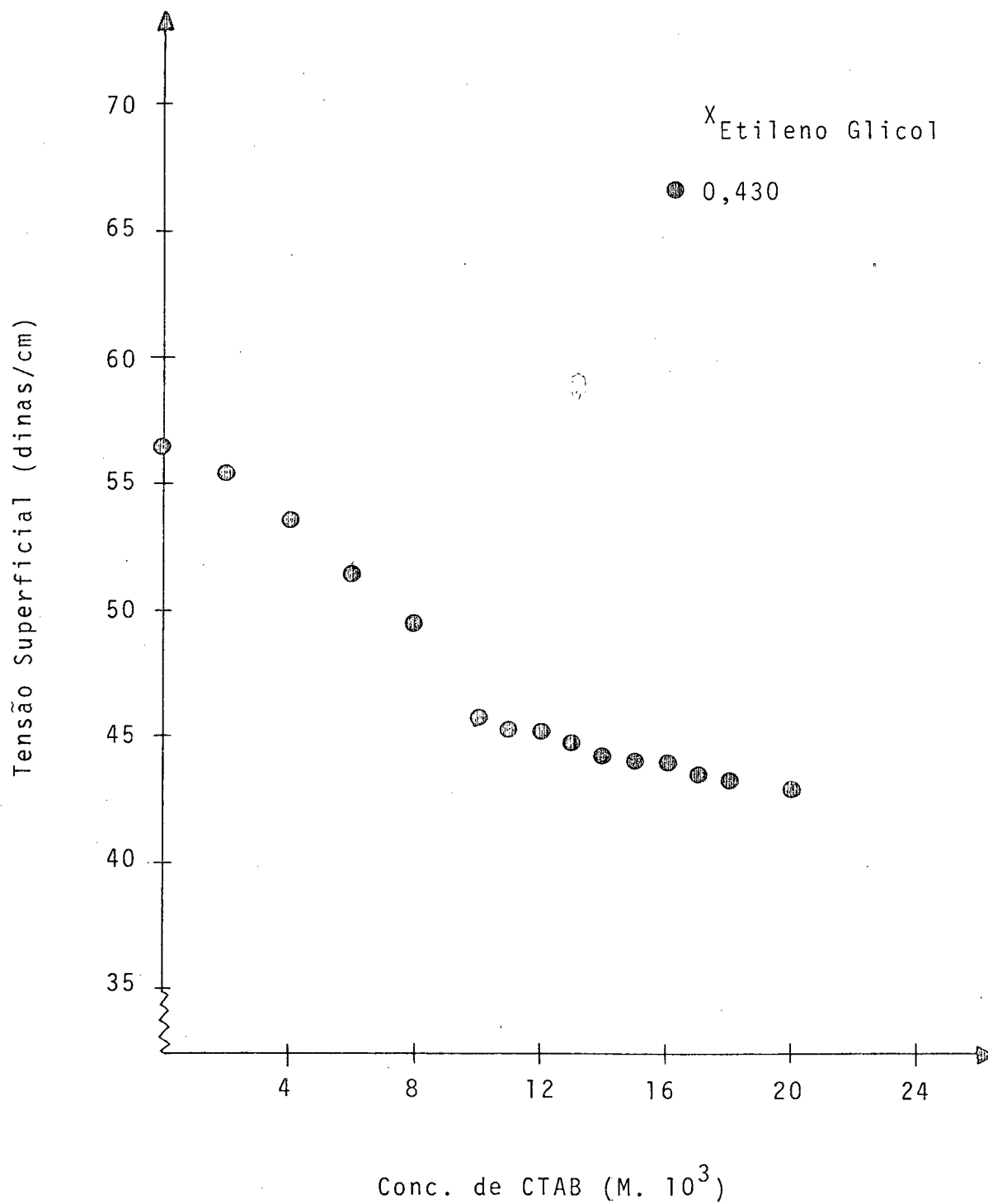


FIGURA 9. GRÁFICO DA TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS A CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE ETILENO GLICOL A $25^{\circ}C$.

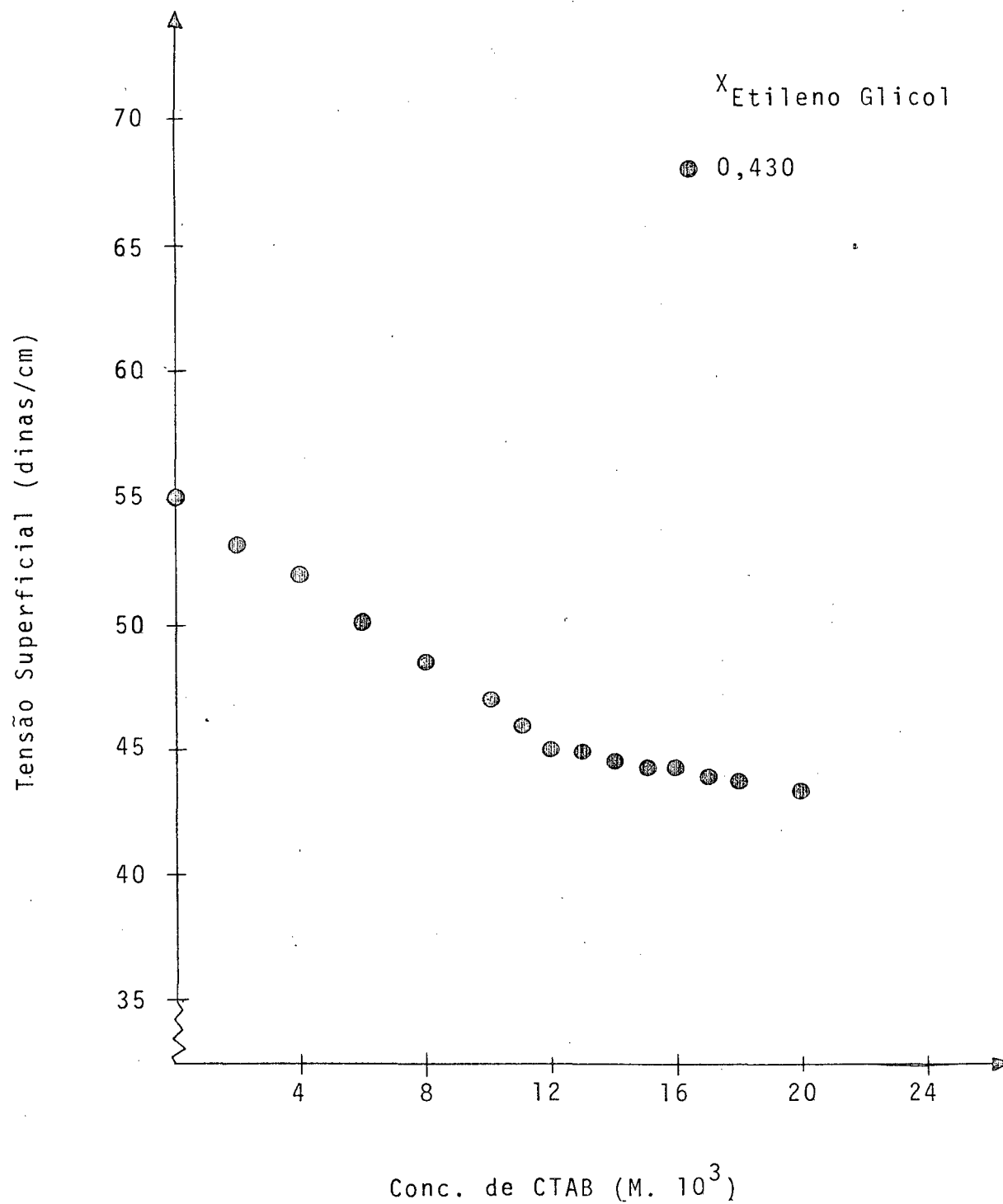


FIGURA 10. GRÁFICO DA TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS A CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE ETILENO GLICOL A $40^\circ C$.

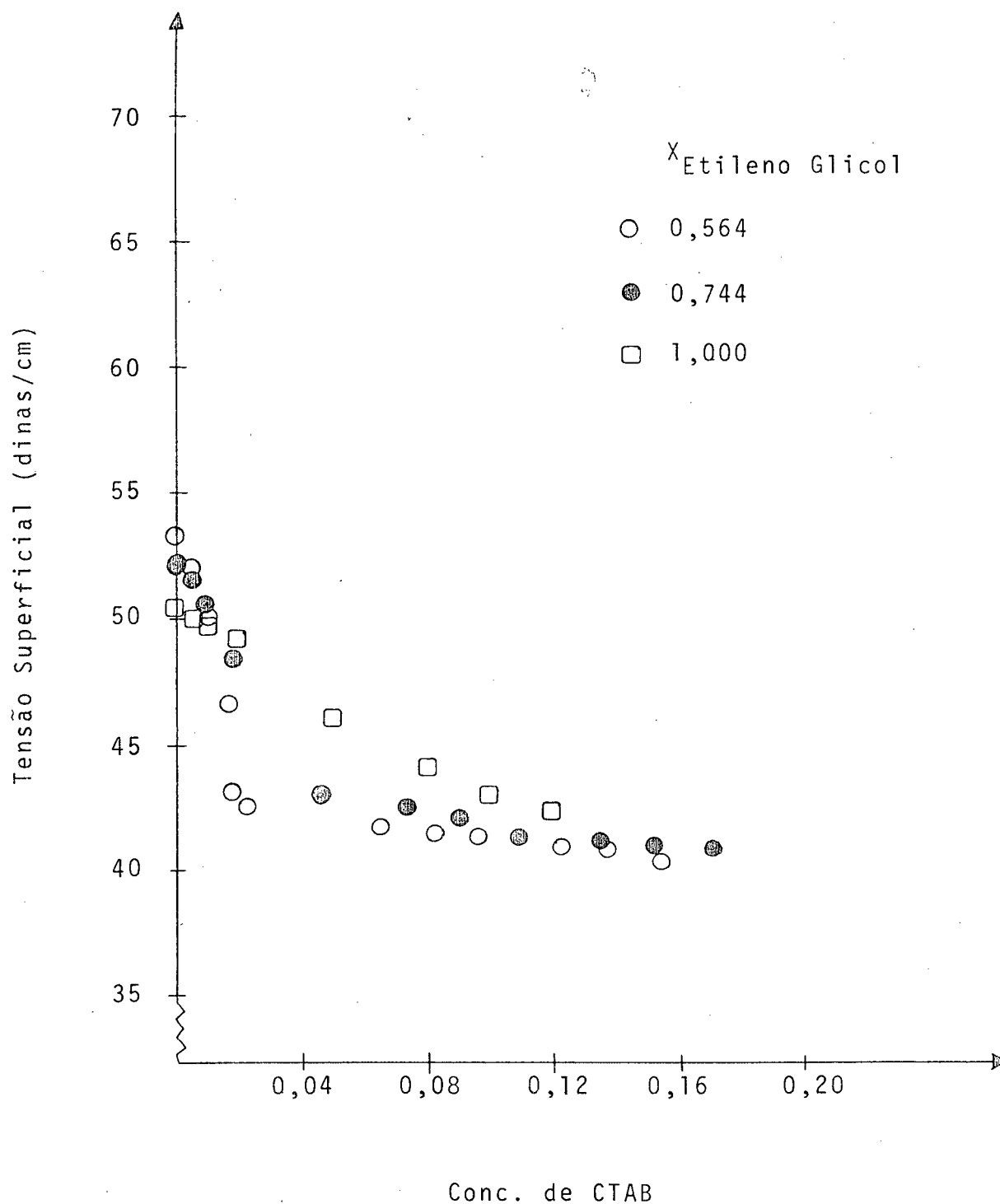


FIGURA 11. GRÁFICO DA TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS A CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE ETILENO GLICOL A 25°C.

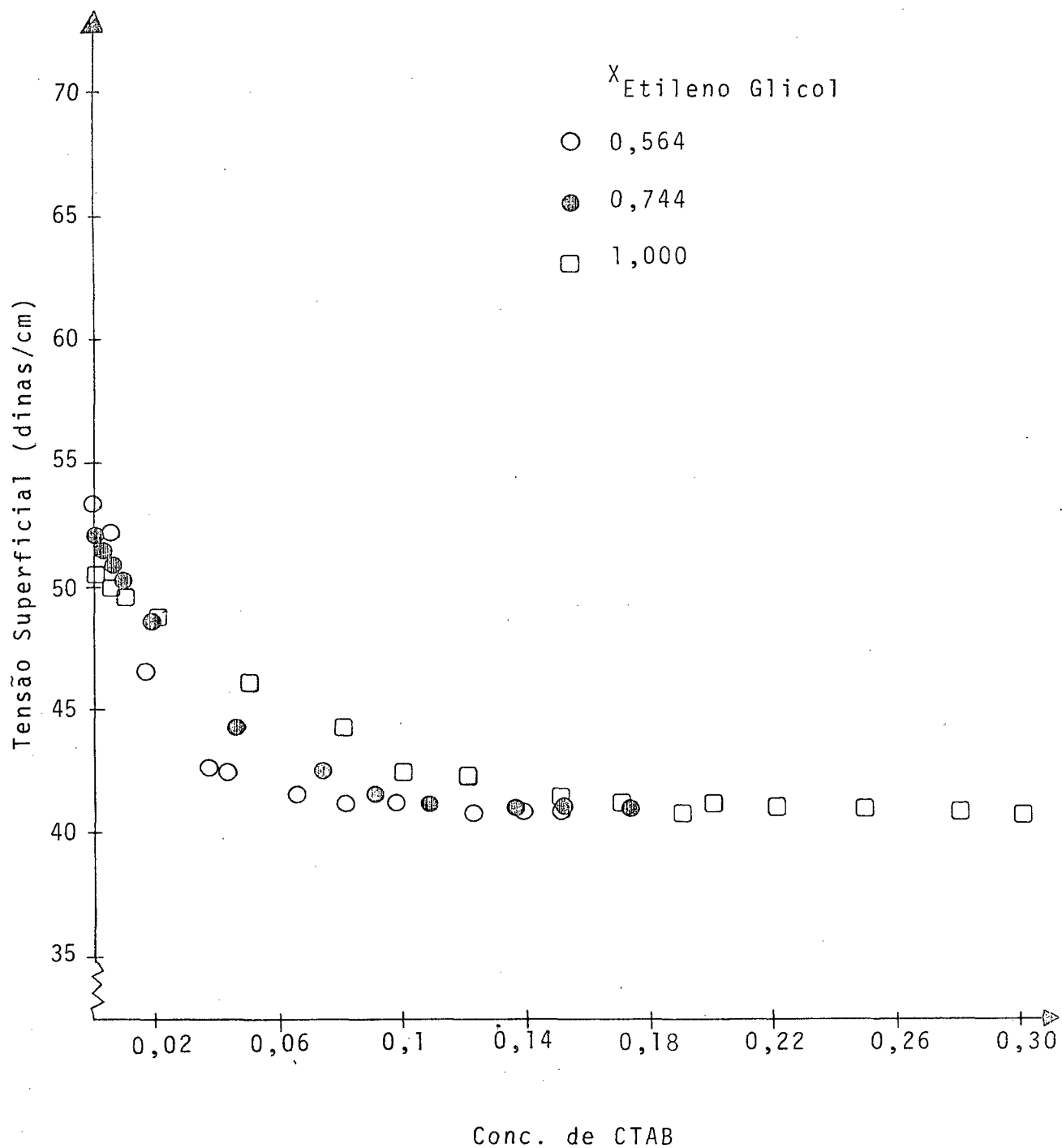


FIGURA 12. GRÁFICO DA TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS A CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE ETILENO GLICOL À 40°C.

TABELA XXIX - CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE ETILENO GLICOL (EG).

Porcentagem de Etileno Glicol por Volume (% Vol.)	Fração Molar de Etileno Glicol (X_{EG})	Concentração Micelar Crítica 25°C (M.10 ³)	Concentração Micelar Crítica 40°C (M.10 ³)
0,0	0,00	0,92	1,00
10,0	0,0350	1,10	1,30
20,0	0,0750	1,40	1,70
30,0	0,1220	1,80	2,20
40,0	0,1770	2,60	3,20
50,0	0,2450	4,40	5,40
60,0	0,3260	7,20	8,70
70,0	0,4300	10,00	12,00
80,0	0,5640	28,00	38,00
90,0	0,7440	46,00	70,00
100,0	1,000	-	200,00

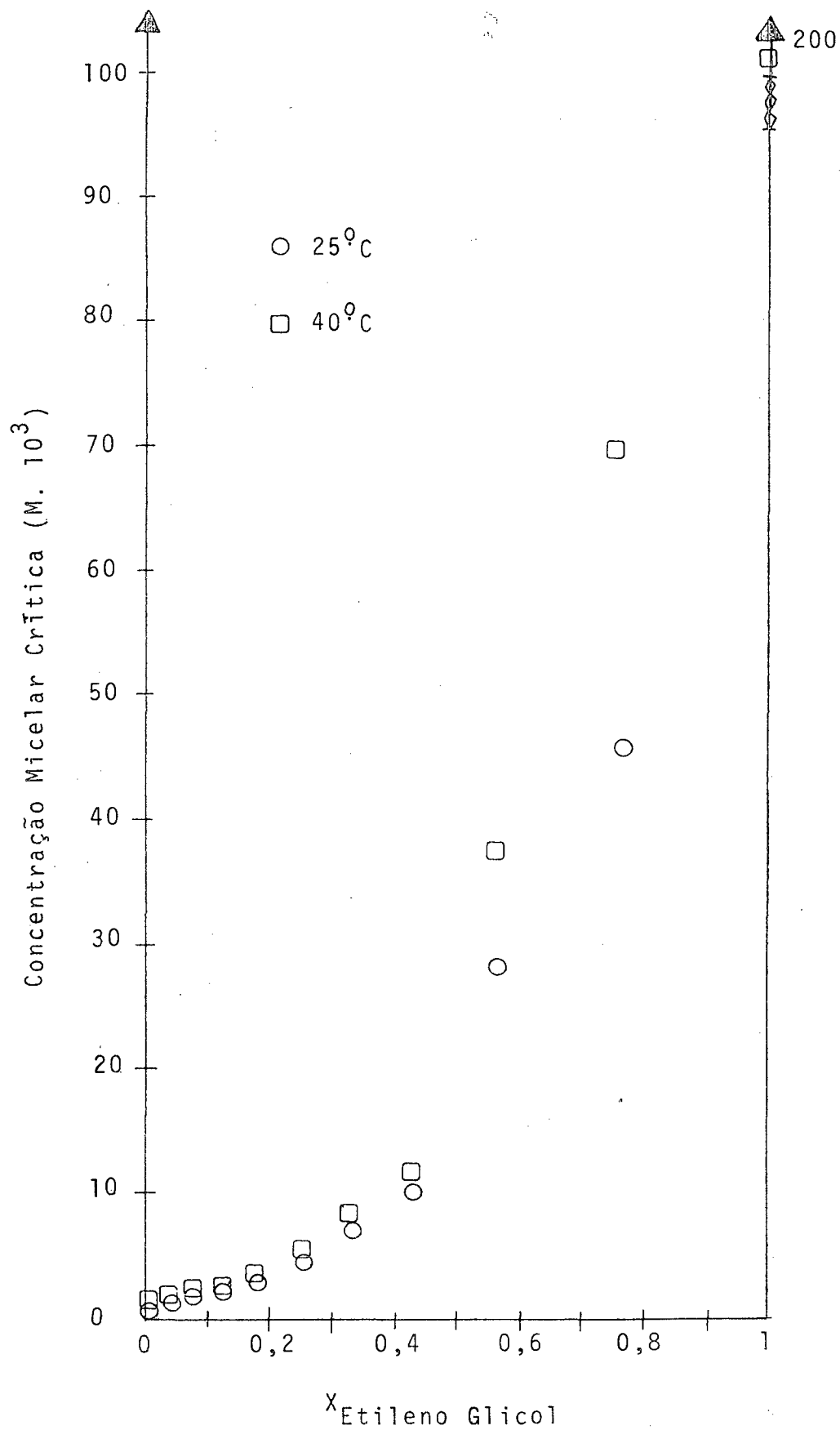


FIGURA 13. DEPENDÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA (CMC) DO BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COMO FUNÇÃO DA FRAÇÃO MOLAR DE ETILENO GLICOL À 25° E 40°C.

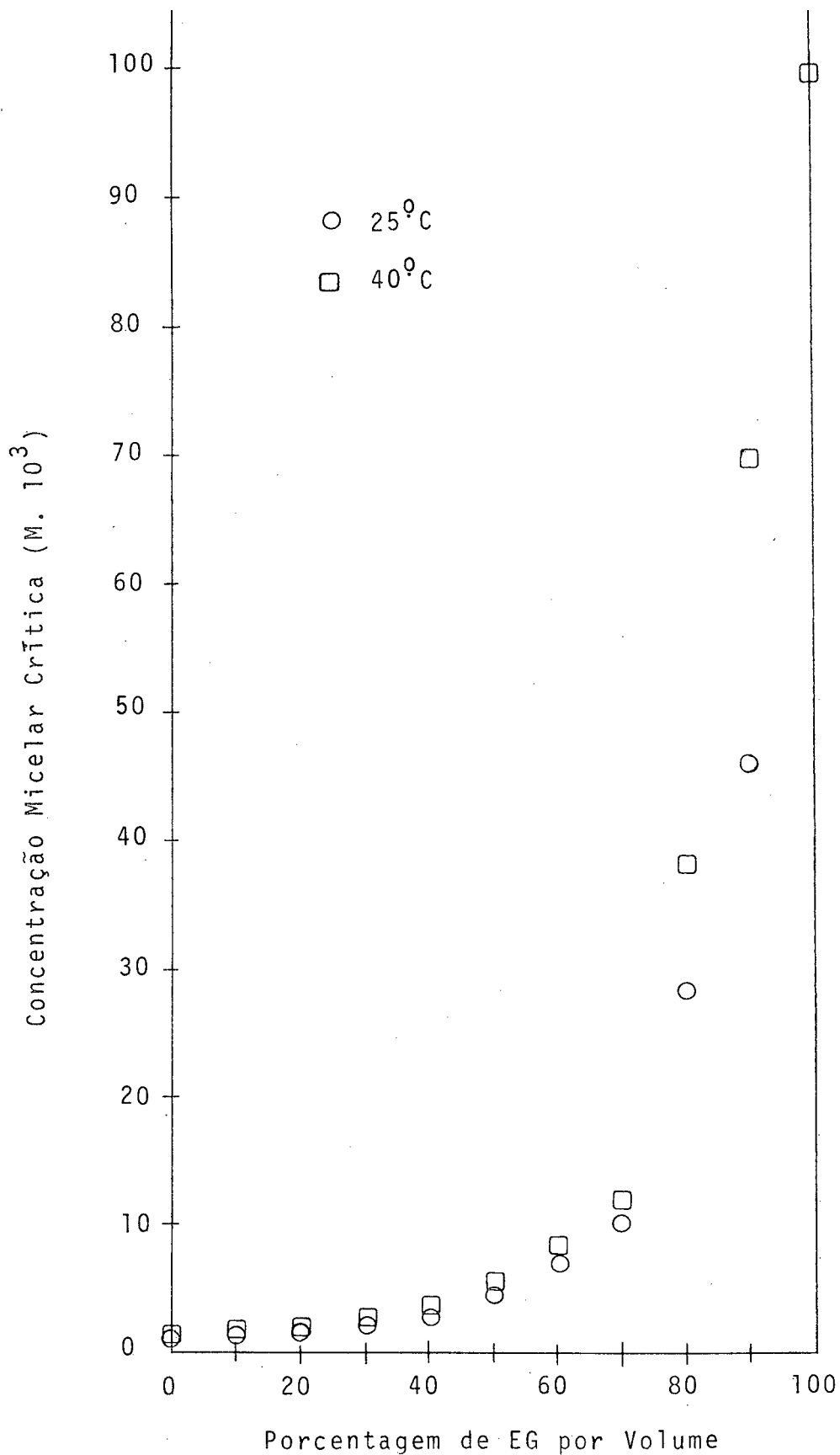


FIGURA 14. DEPENDÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA (CMC) DO BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COMO FUNÇÃO DA PORCENTAGEM EM VOLUME DE ETILENO GLICOL A 25°C E 40°C.

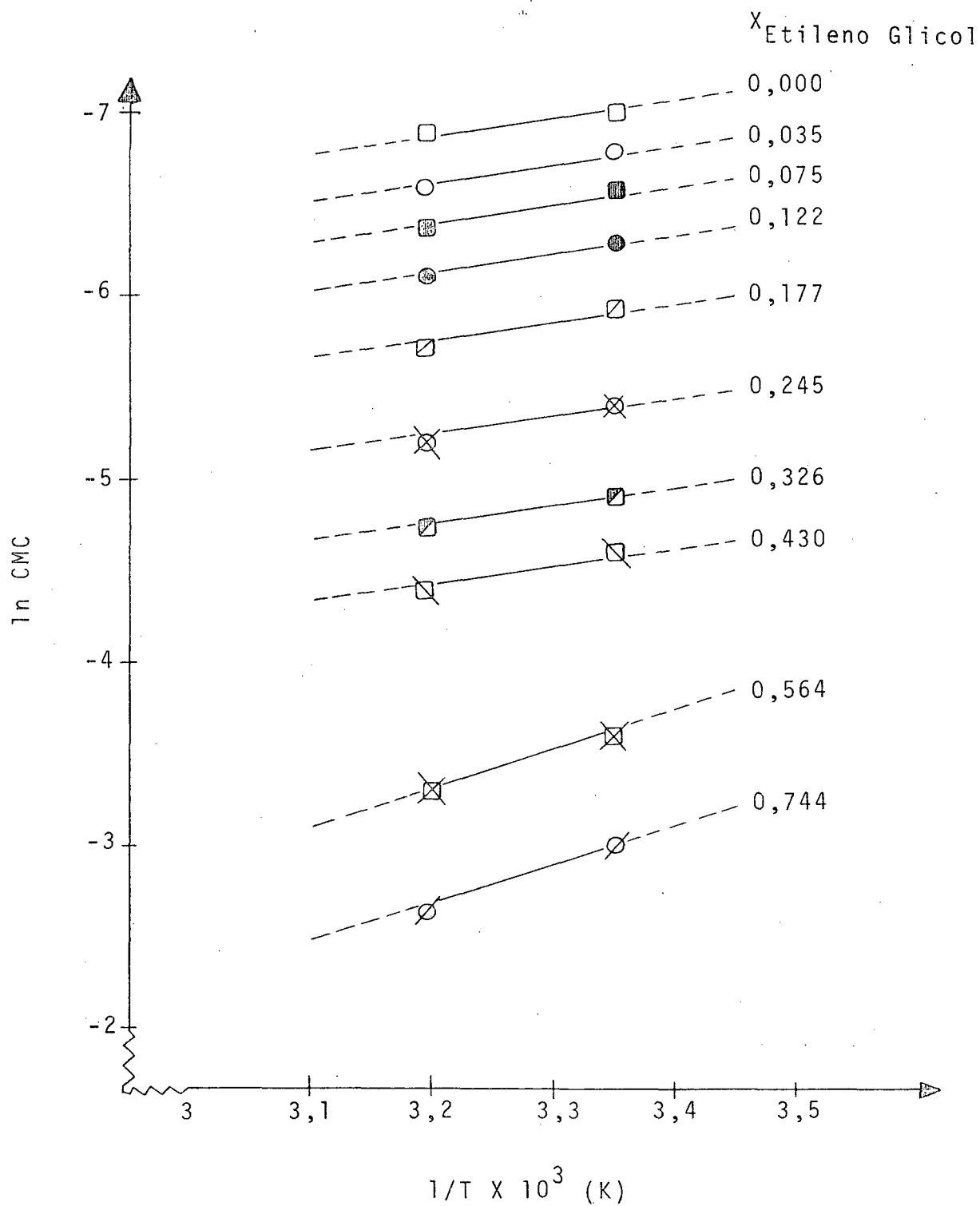


FIGURA 15. DEPENDÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA (CMC) DO BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE ETILENO GLICOL COMO FUNÇÃO DA TEMPERATURA.

TABELA XXX - ALGUMAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS PARA A FORMAÇÃO DE MICELAS DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA - ETILENO GLICOL A 25°C.

Fração Molar de Etileno Glicol (X_{EG})	Energia Livre de Micelização ΔG_m^0 (kcal/mol)	Entalpia de Micelização ΔH_m^0 (kcal/mol)	Entropia de Micelização ΔS_m^0 (u.e)
0,00	-4,14	-1,03	+10,43
0,0350	-4,04	-2,06	+6,64
0,0750	-3,89	-2,40	+4,99
0,122	-3,74	-2,48	+4,23
0,177	-3,53	-2,56	+3,25
0,245	-3,21	-2,53	+2,28
0,326	-2,92	-2,34	+1,95
0,430	-2,73	-2,25	+1,61
0,564	-2,12	-3,77	-5,53
0,744	-1,82	-5,18	-11,27
1,00			

TABELA XXXI- ALGUMAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS PARA A FORMAÇÃO DE MICELAS DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA - ETILENO GLICOL A 40°C.

Fração Molar de Etileno Glicol (X_{EG})	Energia Livre de Micelização ΔG_m^0 (kcal/mol)	Entalpia de Micelização ΔH_m^0 (kcal/mol)	Entropia de Micelização ΔS_m^0 (u.e)
0,00	-4,30	-1,03	+10,43
0,0350	-4,14	-2,06	+6,64
0,0750	-4,05	-2,40	+5,27
0,1220	-3,73	-2,48	+3,99
0,1770	-3,57	-2,56	+3,23
0,2450	-3,25	-2,53	+2,30
0,3260	-2,95	-2,34	+1,95
0,4300	-2,75	-2,25	+1,60
0,5640	-2,03	-3,77	-5,55
0,7440	-1,65	-5,18	-11,27
1,000	-1,00		

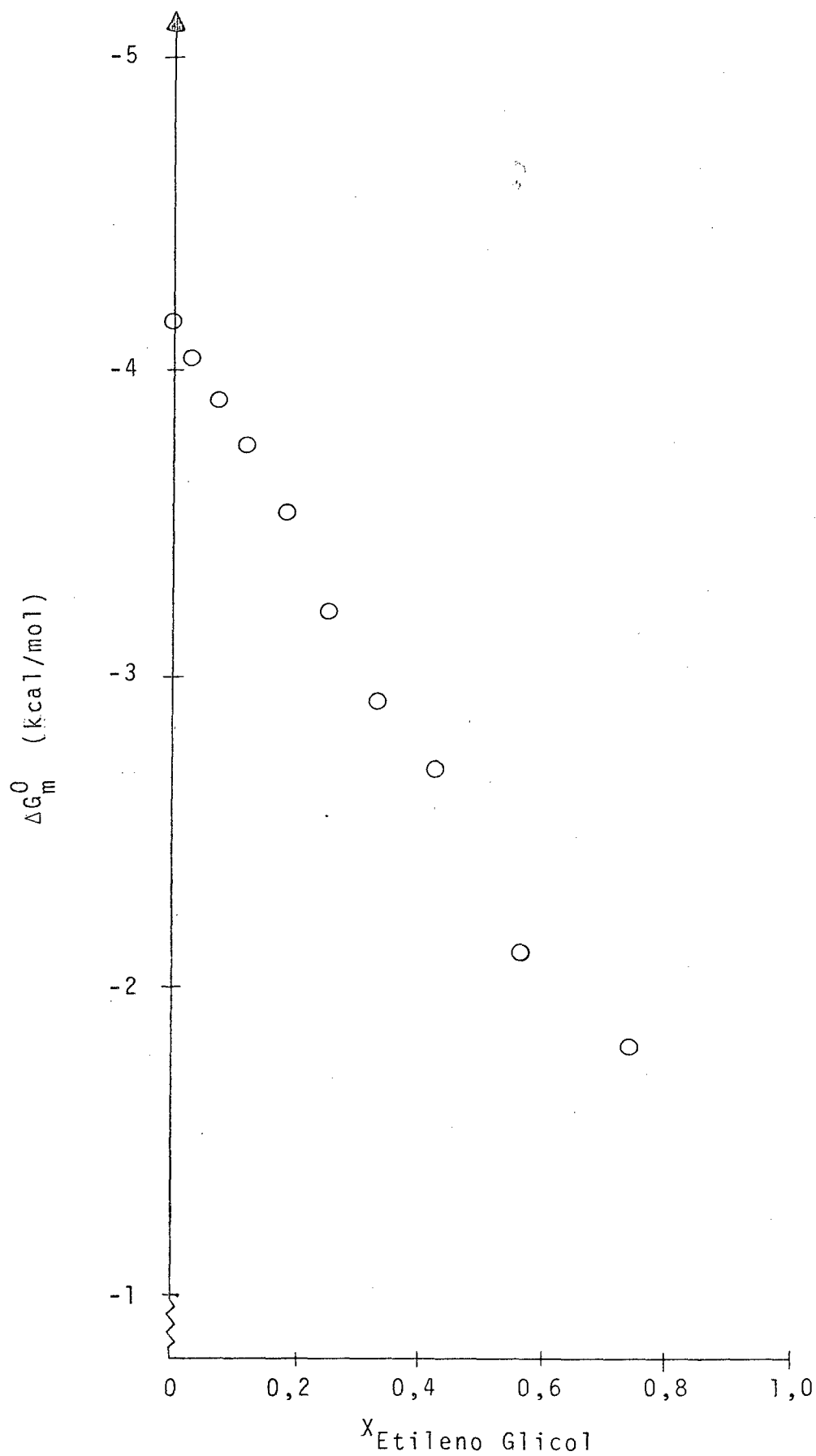


FIGURA 16. GRÁFICO DE ENERGIA LIVRE DE MICELIZAÇÃO VERSUS A FRAÇÃO MOLAR DE ETILENO GLICOL À 25°C, PARA SOLUÇÕES AQUOSAS DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB).

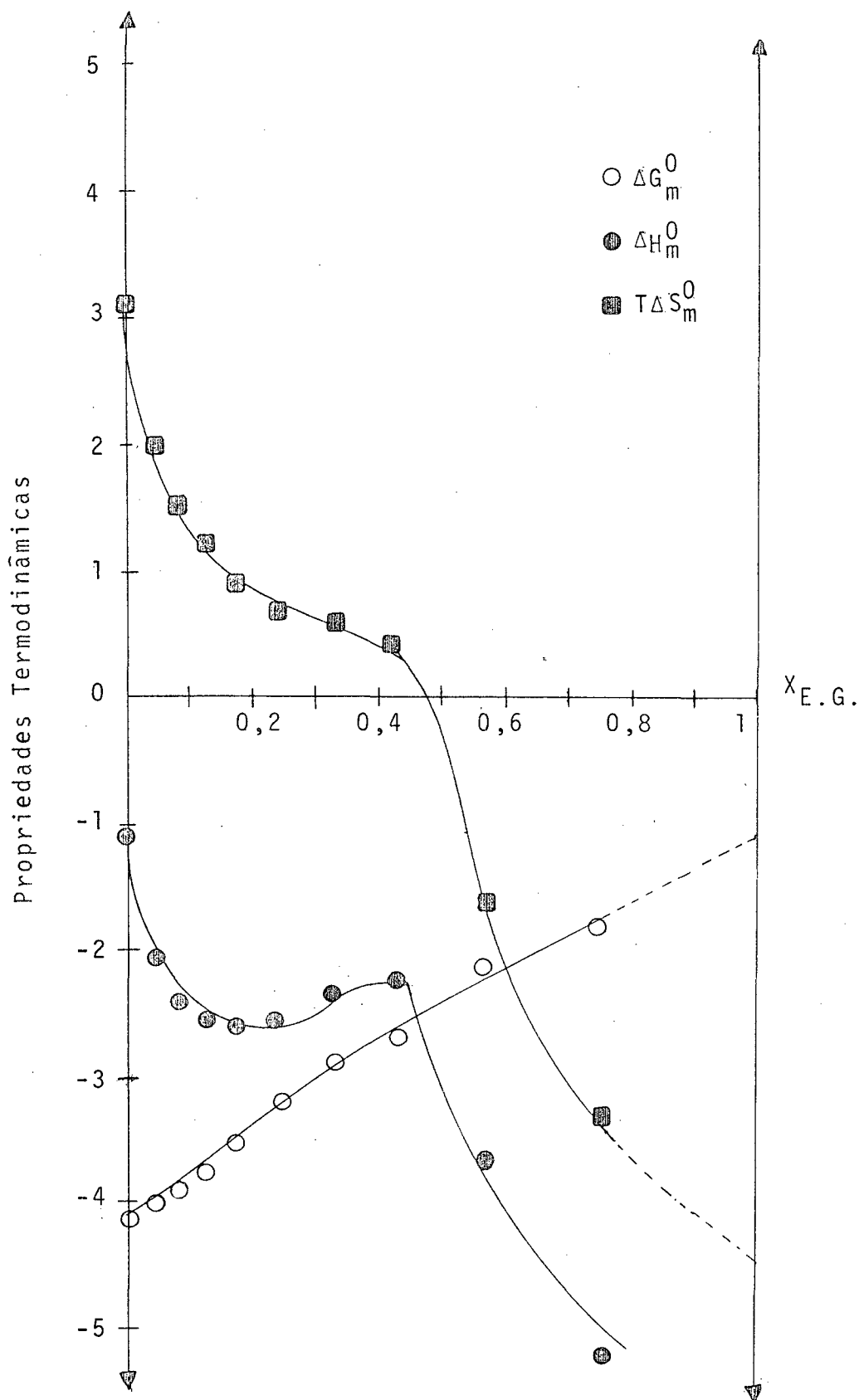


FIGURA 17. DEPENDÊNCIA DAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DO SISTEMA H₂O-ETILENO GLICOL - CTAB COM A FRAÇÃO MOLAR DE ETILENO GLICOL À 25°C.

4.2.2. Sistema H₂O-CTAB-Glicerol

As Tabelas XXXII - L apresentam os valores de medidas de tensão superficial para o sistema ternário H₂O-CTAB-G no intervalo completo de frações molares de glicerol. As Figuras 18-23 mostram os diagramas utilizados para a determinação da CMC. A Tabela LI resume os valores de CMC encontrados para as diferentes frações molares de glicerol e as Figuras 24-25 mostram estes resultados de maneira gráfica. A dependência da CMC com a temperatura está ilustrada na Figura 26.

Os parâmetros de micelização estão resumidos nas Tabelas LII - LIII. A variação da energia livre de micelização com a fração molar de glicerol é dada na Figura 27; os demais parâmetros termodinâmicos estão representados na Figura 28.

TABELA XXXII - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA GLICEROL À 25°C.

GLICEROL % Vol=10% ; X=0,027

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)
0,00	67,2	0,90	41,7
0,10	65,0	0,95	42,0
0,20	61,4	1,00	41,4
0,30	57,5	1,10	41,3
0,40	53,4	1,20	41,3
0,50	51,1	1,30	41,0
0,60	48,5	1,40	41,3
0,70	46,5	1,50	41,3
0,80	43,9		

TABELA XXXIII - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA GLICEROL À 40°C.

GLICEROL % Vol.=10% ; X=0,027

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)
0,00	66,5	0,90	43,5
0,10	61,8	0,95	43,5
0,20	59,5	1,00	42,4
0,30	57,6	1,10	40,5
0,40	54,6	1,20	40,0
0,50	52,0	1,30	40,5
0,60	49,6	1,40	40,7
0,70	48,0	1,50	40,7
0,80	45,0		

TABELA XXXIV - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA GLICEROL À 25°C.

GLICEROL % Vol.=20% ; X=0,057

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)
0,00	65,2	1,00	40,0
0,40	52,4	1,05	39,7
0,50	50,6	1,10	39,3
0,60	48,3	1,15	38,5
0,70	44,7	1,20	38,5
0,80	42,3	1,30	38,5
0,85	41,7	1,40	38,6
0,90	41,8	1,50	38,5
0,95	40,4	1,60	38,4

TABELA XXXV - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA GLICEROL À 40°C.

GLICEROL % Vol.=20% ; X=0,057

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)
0,00	64,5	1,00	44,1
0,40	54,7	1,05	44,4
0,50	52,5	1,10	41,2
0,60	50,7	1,15	42,8
0,70	47,3	1,20	41,5
0,80	46,3	1,30	41,5
0,85	45,0	1,40	41,2
0,90	45,5	1,50	41,4
0,95	44,9	1,60	41,3

TABELA XXXVI - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA GLICEROL À 25^oC.

GLICEROL % Vol.=30% ; X=0,095

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)
0,00	64,4	1,30	38,4
0,40	53,6	1,35	38,2
0,50	51,2	1,40	38,3
0,60	48,9	1,45	38,1
0,70	46,4	1,50	38,3
0,80	44,6	1,55	38,3
0,90	42,1	1,60	38,6
1,00	41,3	1,70	38,3
1,10	40,0	1,80	38,2
1,20	38,8	1,90	38,2
1,25	38,6		

TABELA XXXVII - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA GLICEROL À 40^oC.

GLICEROL % Vol.=30% ; X=0,095

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)
0,00	61,8	1,25	39,6
0,40	53,8	1,30	39,2
0,50	51,1	1,35	39,0
0,60	50,0	1,40	37,7
0,70	47,6	1,45	37,0
0,80	46,1	1,50	37,5
0,90	44,5	1,55	37,5
1,00	43,3	1,60	37,1
1,10	42,0	1,70	37,1
1,20	41,0	1,80	37,0
		1,90	37,3

TABELA XXXVIII- TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA GLICEROL À 25⁰C.

GLICEROL % Vol.=40% ; X=0,142

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)
0,00	63,7	1,45	39,6
0,70	50,3	1,50	39,2
0,80	49,7	1,55	39,3
0,90	47,9	1,60	39,0
1,00	46,4	1,65	38,9
1,10	44,7	1,70	38,8
1,20	41,5	1,75	38,8
1,25	41,2	1,80	38,9
1,30	40,7	1,90	38,8
1,35	40,1	2,00	38,8
1,40	39,8		

TABELA XXXIX - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA GLICEROL À 40⁰C.

GLICEROL % Vol.=40% ; X=0,142

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)
0,00	63,5	2,15	40,9
1,40	45,3	2,20	41,1
1,50	44,4	2,25	41,2
1,60	44,4	2,30	41,2
1,70	43,7	2,35	41,4
1,80	42,7	2,40	41,4
1,90	42,2	2,50	41,4
1,95	41,7	2,60	41,4
2,00	41,8	3,00	41,3
2,05	41,2	3,40	41,2
2,10	40,9		

TABELA XL - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA GLICEROL À 25°C.
GLICEROL % Vol.= 50% ; X=0,197

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)
0,00	63,5	2,30	41,8
1,50	45,4	2,40	41,4
1,60	43,9	2,45	41,6
1,70	43,1	2,50	41,8
1,80	42,9	2,55	41,3
1,90	42,8	2,60	41,6
2,00	42,4	2,80	41,6
2,05	42,4	3,00	42,0
2,10	42,2	3,40	41,0
2,15	42,0		
2,20	41,8		

TABELA XLI - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA GLICEROL À 40°C.
GLICEROL % Vol.=50% ; X=0,197

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)
0,00	65,0	2,30	41,3
1,50	46,9	2,40	41,1
1,60	46,0	2,45	40,7
1,70	45,1	2,50	39,9
1,80	44,1	2,55	40,1
1,90	43,7	2,60	40,0
2,00	42,8	2,80	39,9
2,05	43,0	3,00	39,7
2,10	42,5	3,40	39,7
2,15	41,9		
2,20	42,0		

TABELA XLII - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA- GLICEROL À 25°C.

GLICEROL % Vol.=60% ; X= 0,270

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)
0,00	63,0	2,60	41,3
1,50	51,2	2,65	41,3
1,70	47,7	2,70	41,7
1,90	46,0	2,75	41,4
2,10	45,0	2,80	41,1
2,30	42,5	2,85	42,5
2,40	41,7	2,90	41,5
2,45	41,9	3,00	41,5
2,50	41,3	3,60	42,0
2,55	41,3		

TABELA XLIII - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA GLICEROL À 40°C.

GLICEROL % Vol.=60% ; X=0,270

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)
0,00	65,0	3,20	42,0
1,00	55,1	3,30	41,4
1,50	51,3	3,40	41,3
2,00	47,7	3,50	40,8
2,20	47,0	3,60	40,1
2,40	45,2	3,80	39,6
2,60	44,7	4,00	39,8
2,80	43,0	4,20	39,8
3,00	42,5	5,00	39,5
3,10	41,8	6,00	39,5

TABELA XLIV - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA GLICEROL À 25°C.

GLICEROL % Vol.=70% ; X=0,366

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)
0,00	62,8	3,50	45,3
1,00	59,1	3,60	45,3
1,50	55,0	3,70	45,5
2,00	51,9	3,80	45,4
2,50	51,2	3,90	45,5
2,80	48,6	4,00	45,5
3,00	46,6	4,20	45,4
3,20	45,6	4,40	45,1
3,30	45,7	5,00	45,0
3,40	45,1	7,00	45,0

TABELA XLV - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA GLICEROL À 40°C.

GLICEROL % Vol.=70% ; X=0,366

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)
0,00	65,3		
1,00	56,3	4,5	37,5
2,00	50,7	4,7	37,0
2,50	48,4	4,9	36,5
3,00	44,3	5,1	36,2
3,50	40,8	5,3	36,0
3,70	40,6	5,5	36,3
3,90	40,0	5,8	36,0
4,00	39,2	6,2	36,5
4,20	38,7	7,0	36,5
4,40	38,5		

TABELA XLVI - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA GLICEROL A 25°C.

GLICEROL % Vol. = 80% ; X = 0,498

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ(dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ(dinas/cm)
0,00	62,6	8,00	38,3
1,00	58,1	8,20	39,0
2,00	49,2	8,50	38,7
3,00	45,4	8,70	38,8
4,00	42,0	8,80	39,2
5,00	40,5	9,00	39,0
6,00	39,2	10,00	39,1
7,50	38,0		

TABELA XLVII - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA GLICEROL A 40°C.

GLICEROL % Vol. = 80% ; X = 0,498

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ(dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ(dinas/cm)
0,00	64,5	8,00	38,6
1,00	57,8	8,20	38,6
2,00	52,6	8,50	38,2
3,00	48,0	8,70	38,5
4,00	45,2	8,80	38,6
5,00	42,6	9,00	38,2
6,00	41,0	10,00	38,5
7,50	39,6		

TABELA XLVIII - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA GLICEROL A 25°C.

GLICEROL % Vol. = 90% ; X=0,687

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)
0,00	62,3	12,6	—
2,70	54,3	13,5	—
4,50	51,0	14,4	—
6,30	45,1	15,3	—
8,10	43,8	16,2	—
8,50	41,9	18,0	—
9,90	41,5	19,8	—
10,8	precipita	22,5	—
11,7	—	—	—

TABELA XLIX - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA GLICEROL A 40°C.

GLICEROL % Vol. = 90% ; X=0,687

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)
0,00	63,0	12,6	39,5
2,70	54,7	13,5	39,9
4,50	50,8	14,4	39,9
6,30	43,5	15,3	39,6
8,10	41,0	16,2	38,7
9,90	39,9	18,0	precipita
10,80	39,4	19,8	—
11,70	39,4	22,5	—

TABELA L - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA- GLICEROL A 40°C.
GLICEROL % Vol.=100% ; X=1,00

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)
0,00	62,0	14,0*	44,1
3,00	53,8	16,0	43,7
5,00	52,2	18,0	43,5
7,00	49,6	20,0	43,5
9,00	48,1	22,0	43,4
11,0	44,6	24,0	43,5
12,0	45,4	25,0	43,3
13,0	44,4		

* Nesta concentração, na temperatura de 25°C, ocorre precipitação.

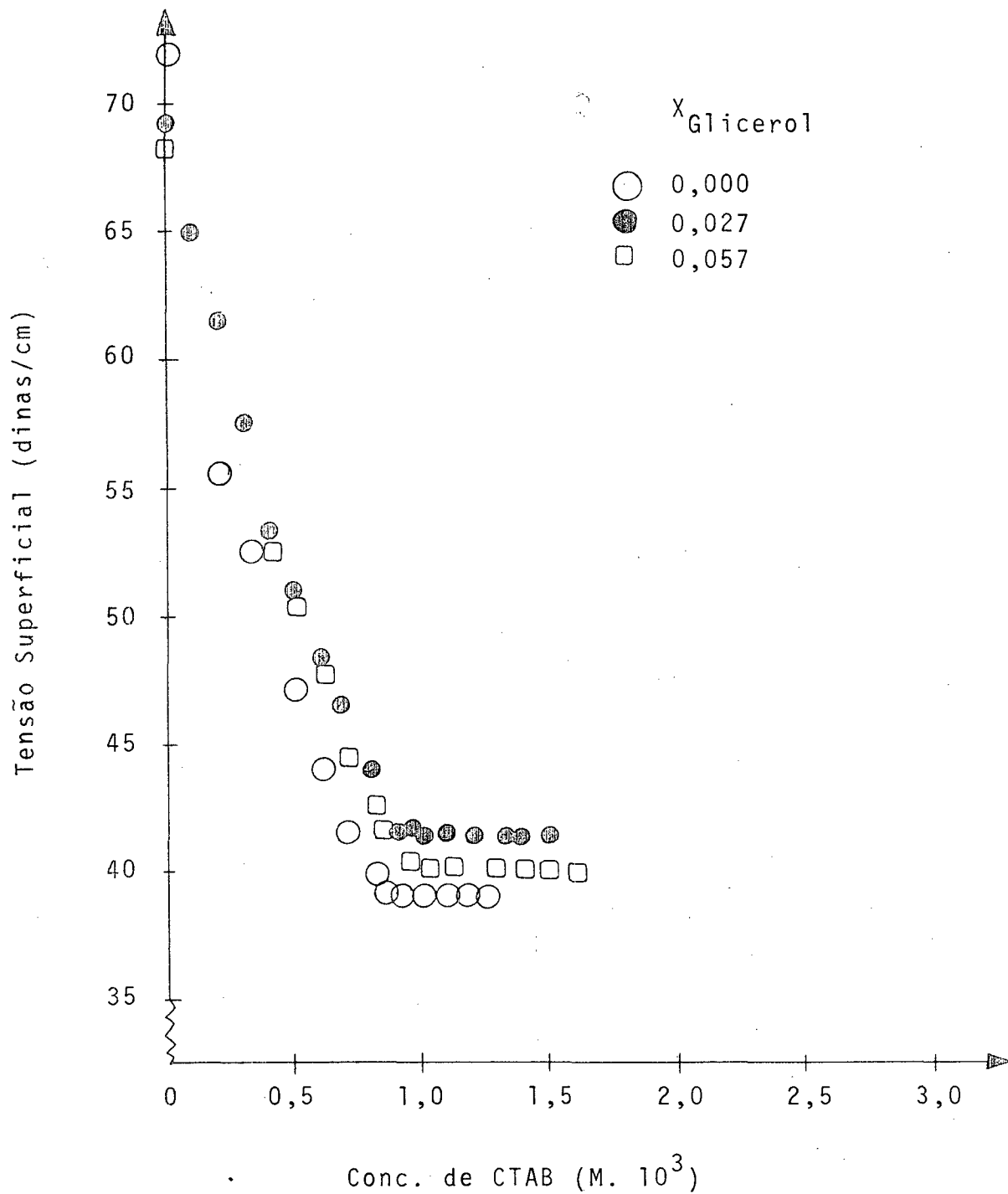


FIGURA 18. DEPENDÊNCIA DA TENSÃO SUPERFICIAL COM A CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE GLICEROL À 25°C.

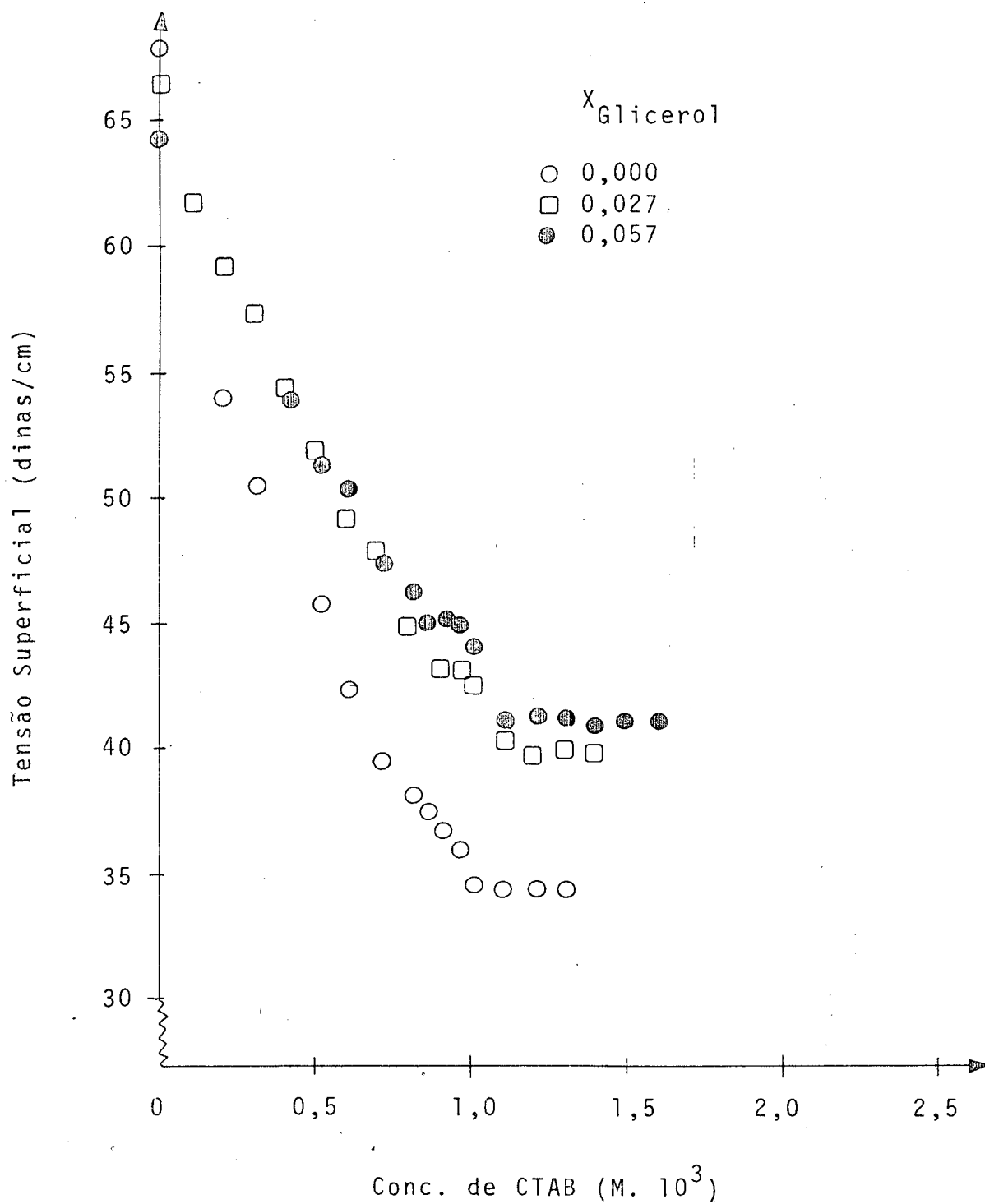


FIGURA 19. DEPENDÊNCIA DA TENSÃO SUPERFICIAL COM A CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE GLICEROL À 40°C.

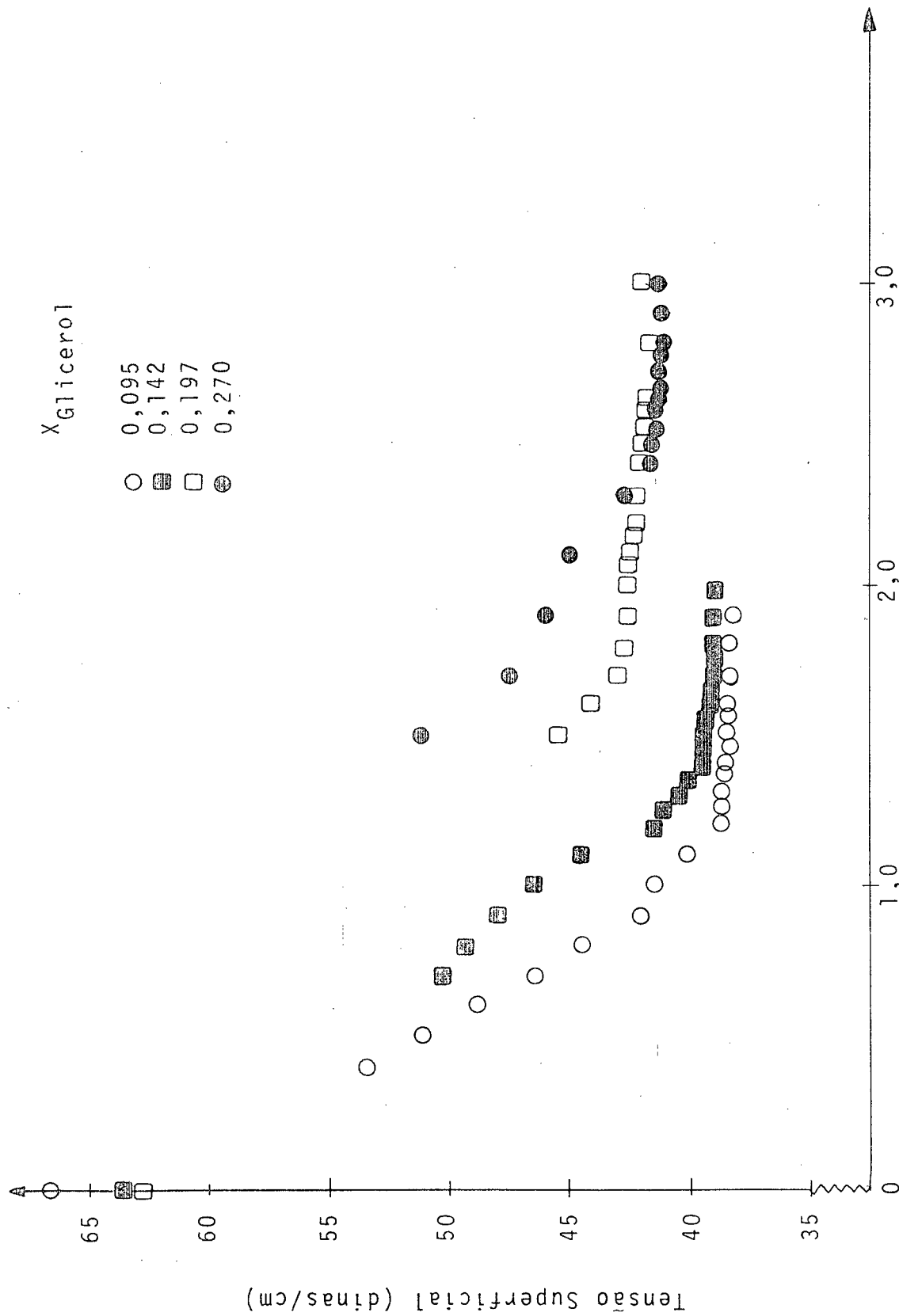
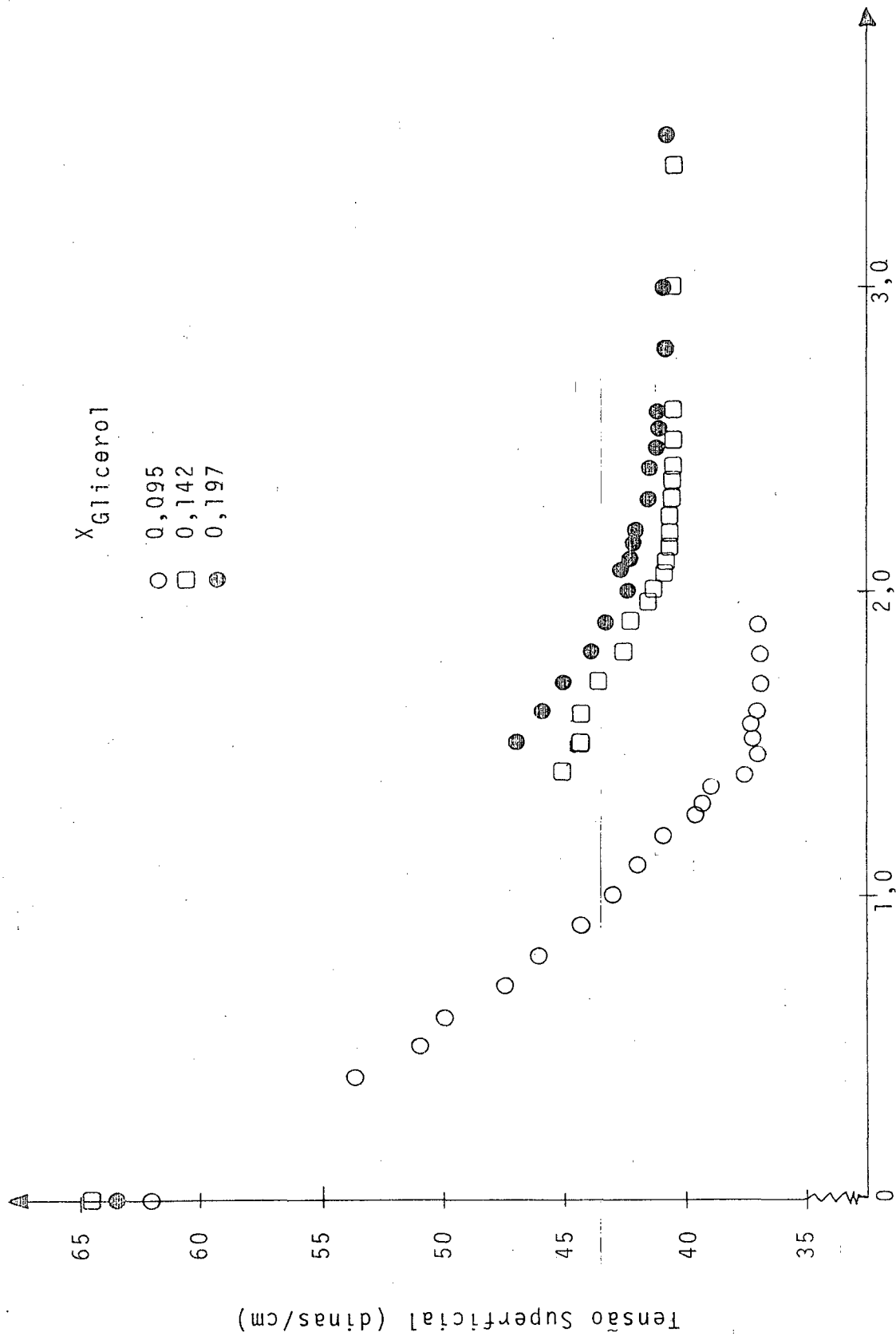


FIGURA 20. DEPENDÊNCIA DA TENSÃO SUPERFICIAL COM A CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE CETILTRIMETIL-AMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE GLICEROL A 25°C.



Conc. de CTAB ($M \cdot 10^3$)

FIGURA 21. DEPENDENCIA DA TENSÃO SUPERFICIAL COM A CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE GLICEROL À 40°C.

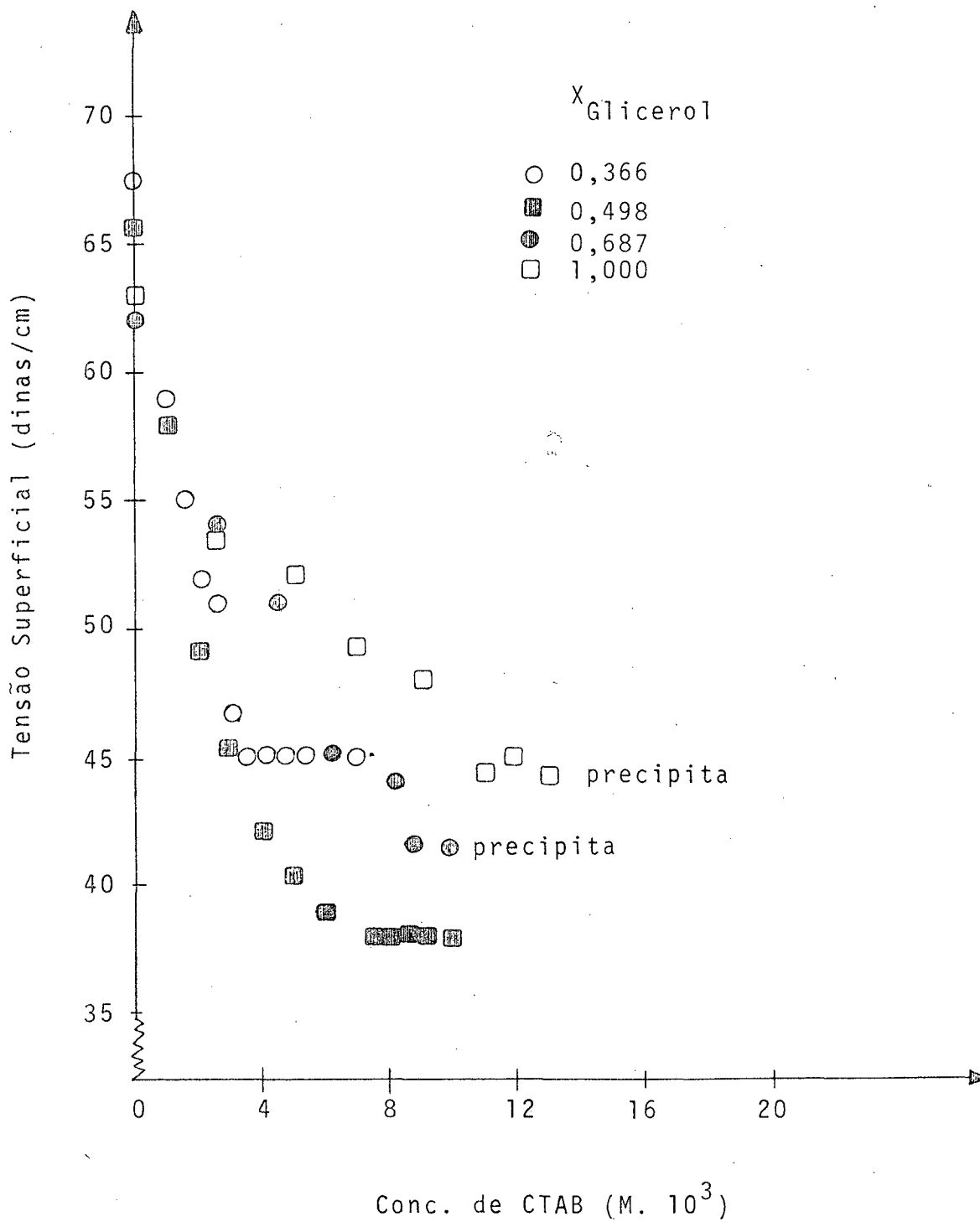


FIGURA 22. GRÁFICO DA TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS A CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE GLICEROL À 25°C.

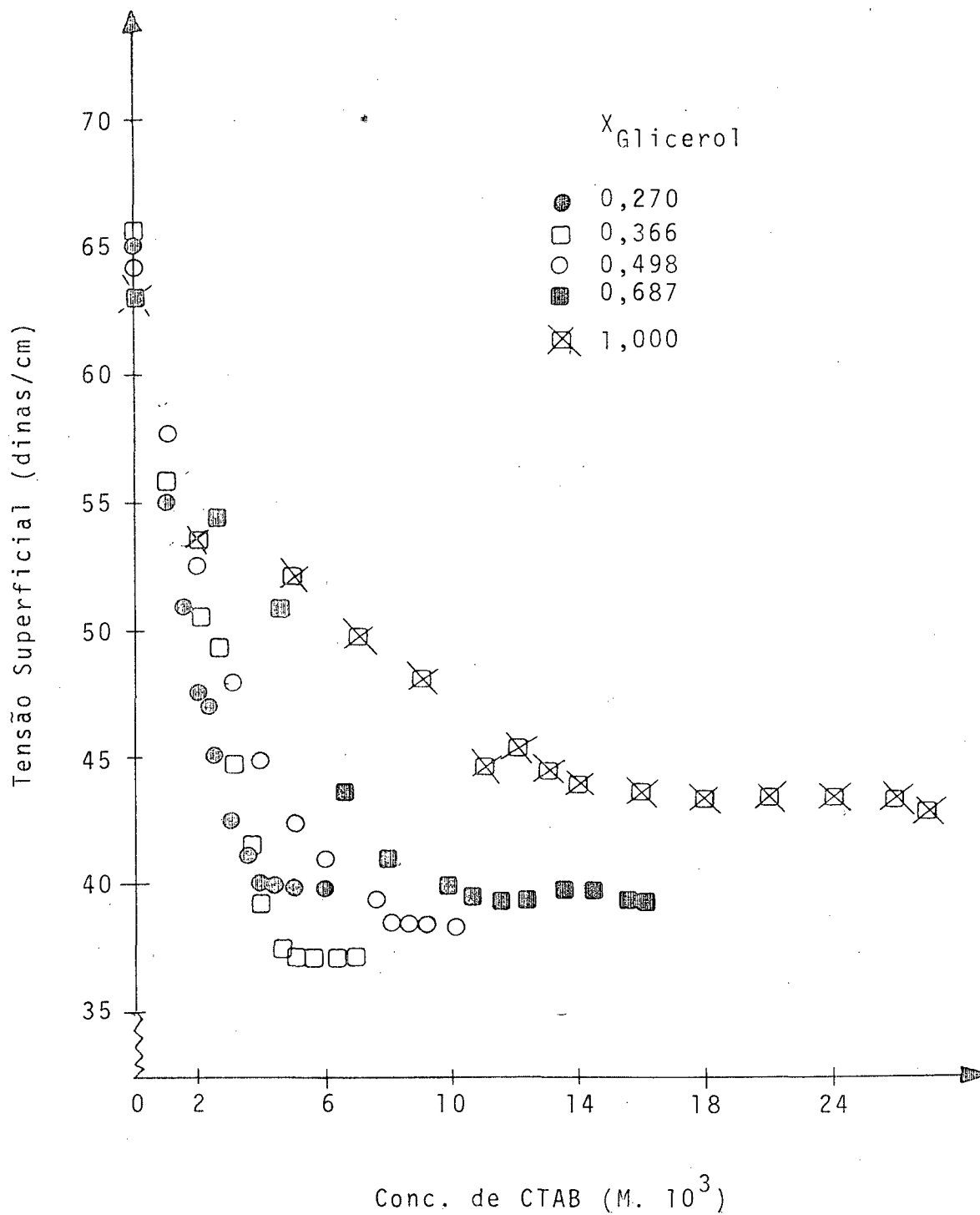


FIGURA 23. GRÁFICO DA TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS A CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE GLICEROL À 40°C .

TABELA LI - CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE GLICEROL (G).

Porcentagem de Glicerol por Volume (% Vol.)	Fração Molar de Glicerol (X_G)	Concentração Micelar Crítica 25°C (M.10 ³)	Concentração Micelar Crítica 40°C (M.10 ³)
0,00	0,00	0,920	1,00
10,0	0,0270	0,980	1,15
20,0	0,0570	1,10	1,25
30,0	0,0950	1,23	1,45
40,0	0,142	1,50	1,90
50,0	0,197	1,90	2,50
60,0	0,270	2,50	3,70
70,0	0,366	3,50	5,20
80,0	0,498	6,00	8,50
90,0	0,687	8,50	11,50
100,0	1,00	-	18,00

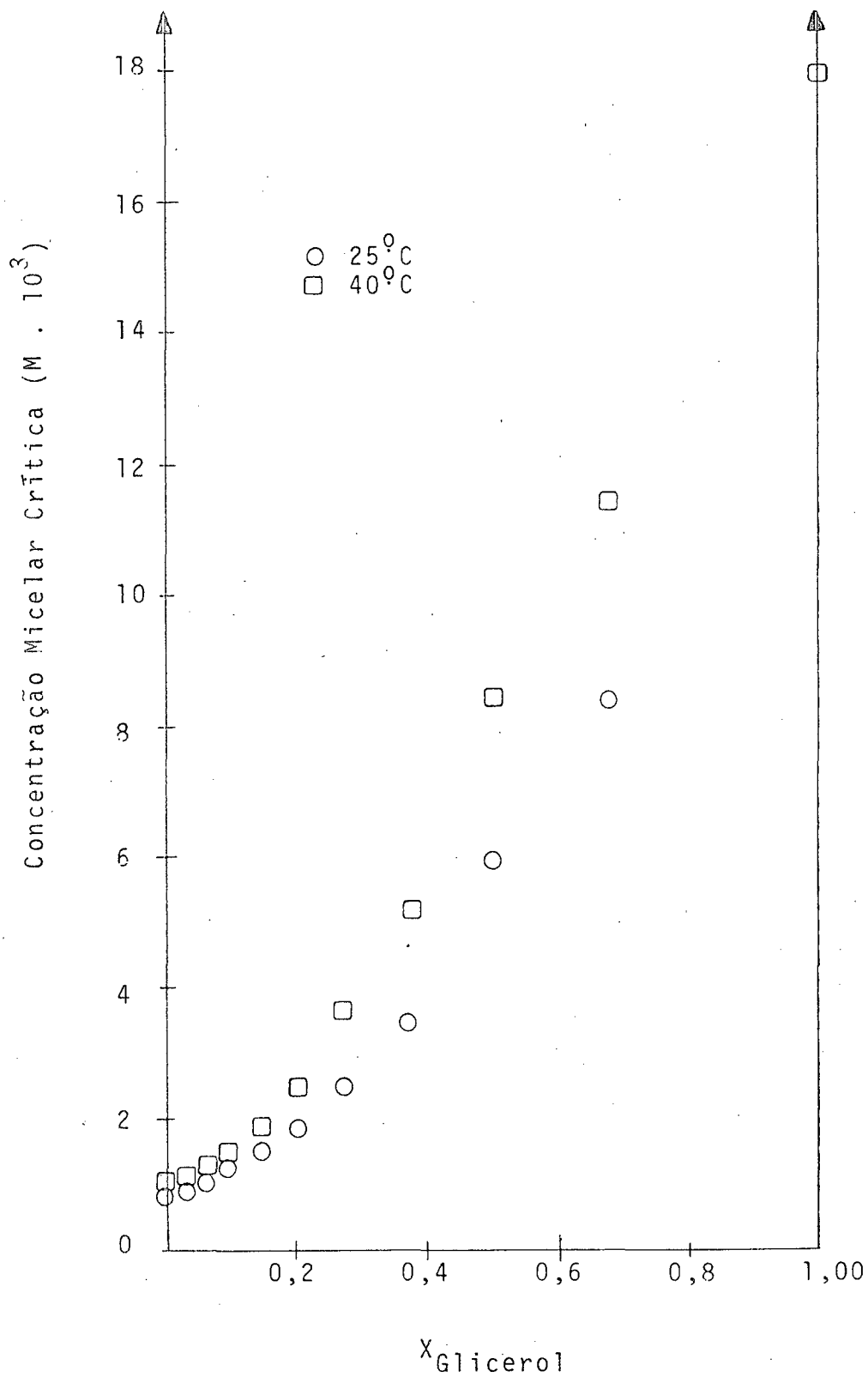


FIGURA 24. DEPENDÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA (CMC) DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÃO AQUOSA COMO FUNÇÃO DA FRAÇÃO MOLAR DE GLICEROL A 25°C E 40°C.

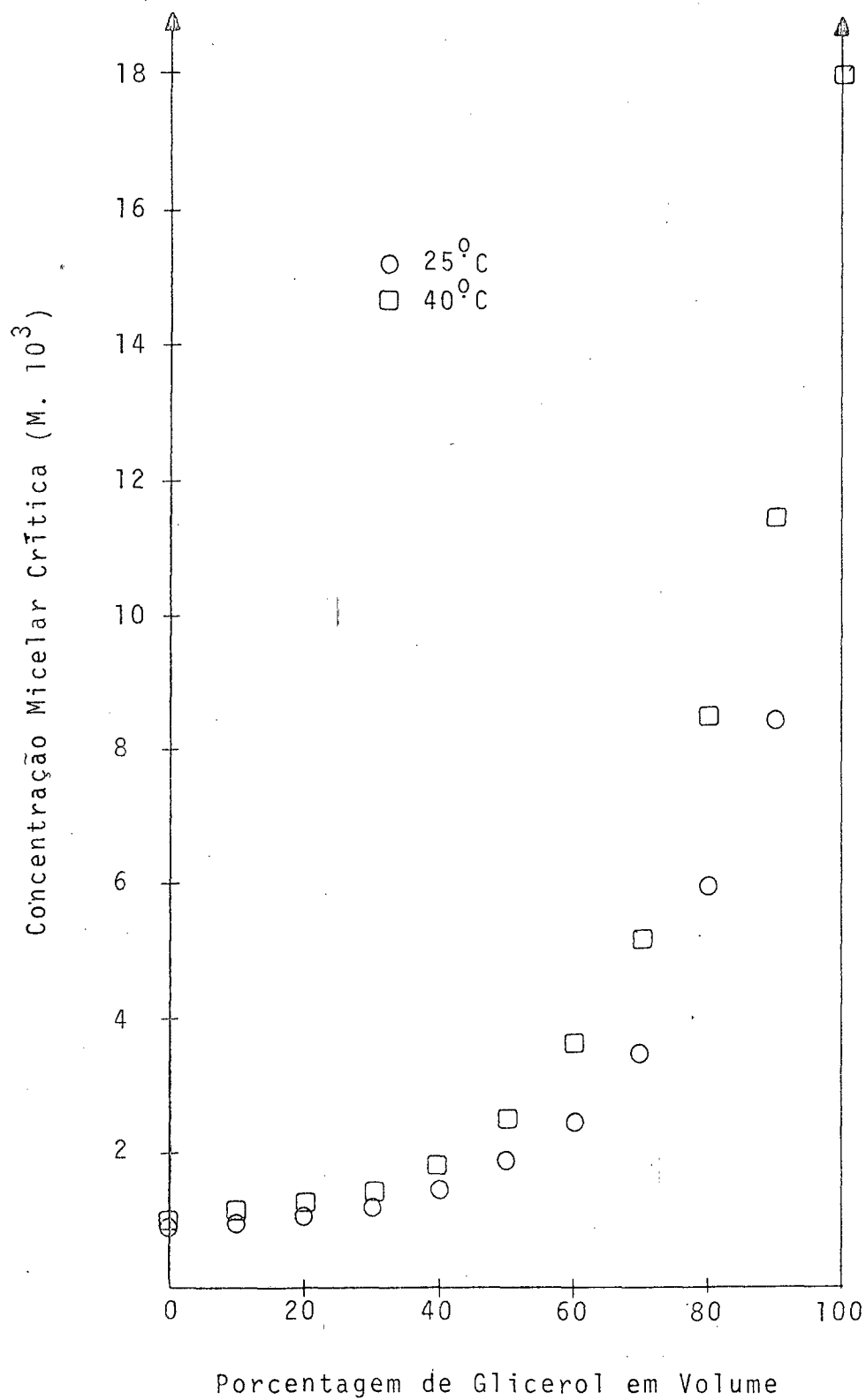


FIGURA 25. DEPENDÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA (CMC) DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÃO AQUOSA COMO FUNÇÃO DA PORCENTAGEM EM VOLUME DE GLICEROL À 25^oC E 40^oC.

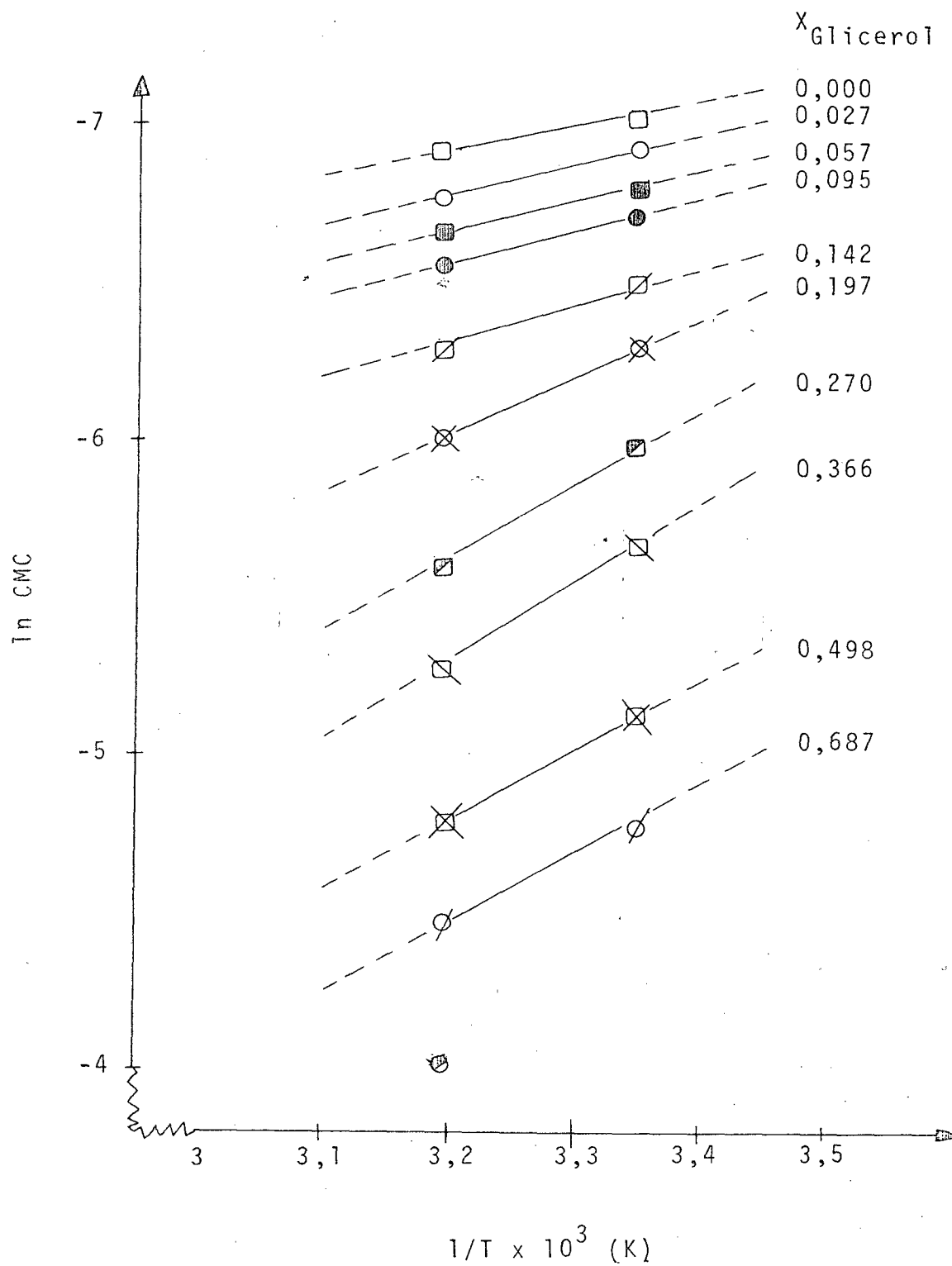


FIGURA 26. DEPENDÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA (CMC) DO BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA DE GLICEROL COMO FUNÇÃO DA TEMPERATURA.

TABELA LII - ALGUMAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS PARA A FORMAÇÃO DE MICELAS DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA- GLICEROL A 25°C.

Fração molar de Glicerol X_G	Energia Livre de Micelização ΔG_m^0 (kcal/mol)	Entalpia de Micelização ΔH_m^0 (kcal/mol)	Entropia de Micelização ΔS_m^0 (u.e)
0,00	-4,14	-1,03	+ 10,43
0,0270	-4,10	-1,97	+ 7,14
0,0570	-4,04	-1,58	+ 8,25
0,0950	-3,97	-2,03	+ 6,51
0,142	-3,85	-2,92	+ 3,12
0,197	-3,71	-3,39	+ 1,07
0,270	-3,55	-4,84	- 4,33
0,366	-3,35	-4,89	- 5,17
0,498	-3,03	-4,30	- 4,26
0,687	-2,82	-3,73	- 3,10
1,00	-	-	-

TABELA LIII - ALGUMAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS PARA A FORMAÇÃO DE MICELAS DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA- GLICEROL A 40°C.

Fração molar de Glicerol X_G	Energia Livre de Micelização ΔG_m^0 (kcal/mol)	Entalpia de Micelização ΔH_m^0 (kcal/mol)	Entropia de Micelização ΔS_m^0 (u.e)
0,00	-4,30	-1,03	+ 10,4
0,0270	-4,21	-1,97	+ 7,15
0,0570	-4,16	-1,58	+ 8,24
0,0950	-4,07	-2,03	+ 6,51
0,142	-3,90	-2,92	+ 3,13
0,197	-3,73	-3,39	+ 1,09
0,270	-3,48	-4,84	- 4,34
0,366	-3,27	-4,89	- 5,17
0,498	-2,97	-4,30	- 4,25
0,687	-2,78	-3,73	- 3,03
1,00	-2,50	-	-

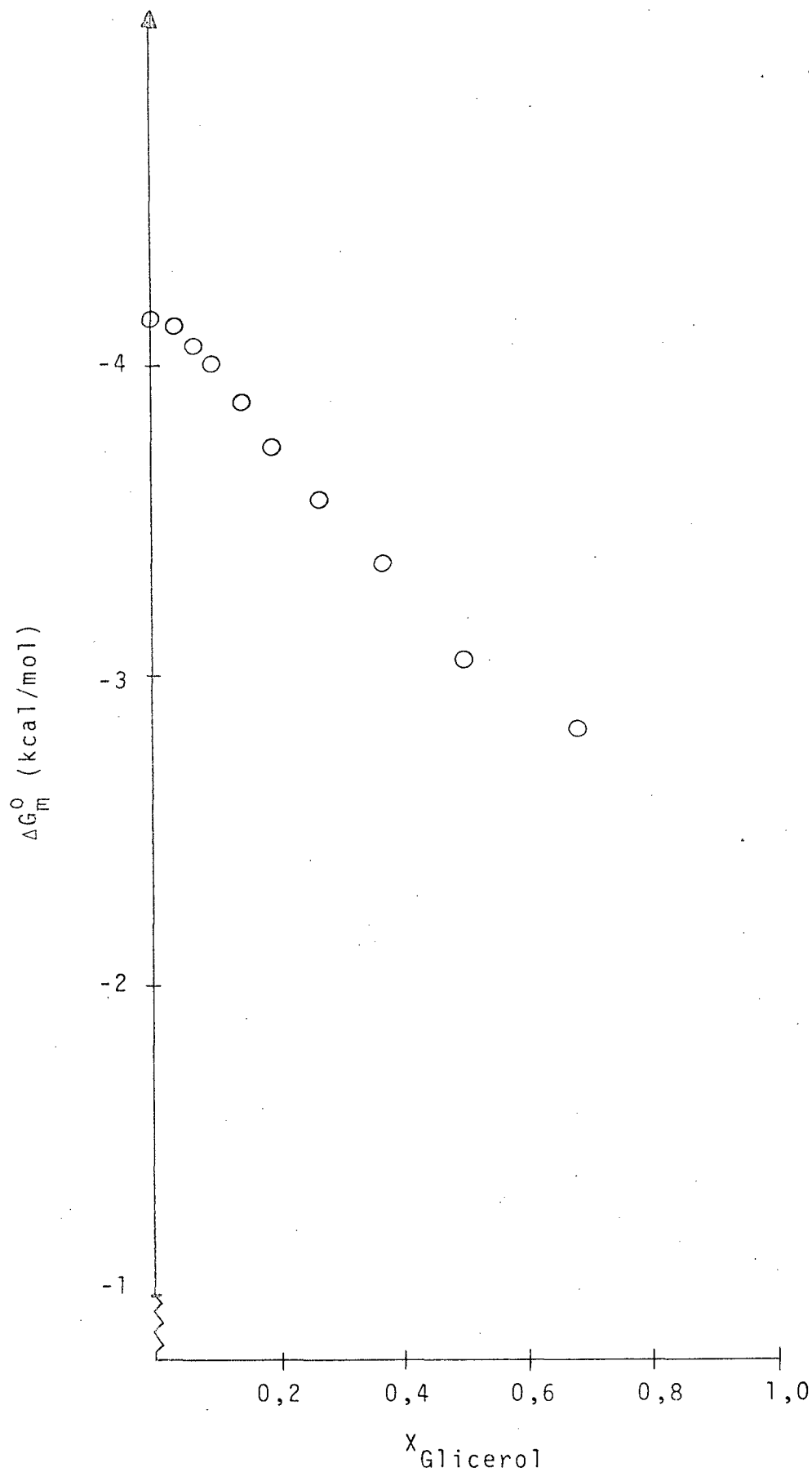


FIGURA 27. GRÁFICO DE ENERGIA LIVRE DE MICELIZAÇÃO VERSUS A FRAÇÃO MOLAR DE GLICEROL A 25°C, PARA SOLUÇÕES AQUOSAS DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO.

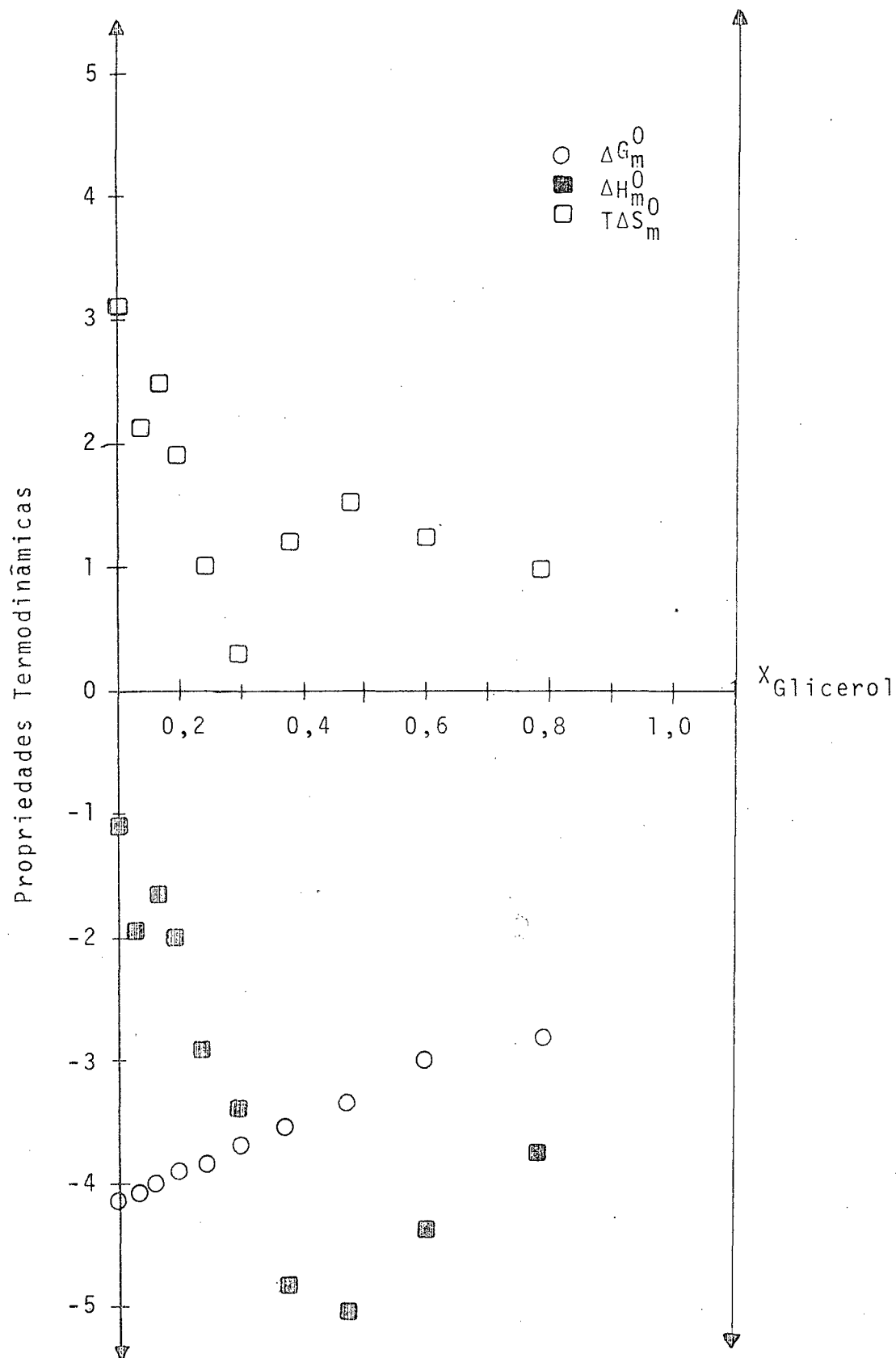


FIGURA 28. DEPENDÊNCIA DAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DO SISTEMA H_2O - GLICEROL- CTAB, COM A FRAÇÃO MOLAR DE GLICEROL À $25^\circ C$.

4.2.3. Sistema H_2O -CTAB-Formamida

Os resultados das medidas de tensão superficial encontram-se nas Tabelas LIV - LXXIII e os gráficos correspondentes nas Figuras 29-36. A Tabela LXXIV apresenta os valores de CMC para o intervalo inteiro de frações molares de formamida e as Figuras 37,38 mostram o comportamento gráfico destes dados. A dependência da CMC com a temperatura está representada na Figura 39.

Os valores dos parâmetros termodinâmicos de micelização são fornecidos nas Tabelas LXXV - LXXVI e as Figuras 40, 41 mostram a dependência dos mesmos com a fração molar do cosolvente.

TABELA LIV - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA- FORMAMIDA À 25°C.

FORMAMIDA % Vol.=10% ; X=0,048

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)
0,00	69,3	1,70	40,8
0,20	60,7	1,80	40,8
0,50	51,8	1,90	41,1
0,80	47,3	2,10	41,4
1,00	44,5	2,20	41,3
1,10	42,3	2,30	41,8
1,20	41,3	2,40	41,6
1,30	41,1	3,00	41,5
1,40	40,9		
1,50	41,0		
1,60	41,6		

TABELA LV - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA- FORMAMIDA À 40°C.

FORMAMIDA % Vol.=10% ; X=0,048

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)
		2,20	40,2
0,00	61,7	2,30	40,0
0,50	53,2	2,50	40,5
1,00	46,9	2,60	40,4
1,10	44,6	2,70	40,8
1,30	42,2	2,80	40,3
1,50	40,0	2,90	40,8
1,70	40,5	3,00	40,5
1,90	40,6	3,50	40,8
2,00	40,1		

TABELA LVI - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA- FORMAMIDA À 25^oC.
FORMAMIDA % Vol.=20% ; X=0,101

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)
0,00	67,8	1,80	41,2
0,20	57,1	2,00	41,0
0,50	52,1	2,10	40,5
0,80	50,8	2,20	40,6
1,00	49,1	2,30	40,8
1,20	48,2	2,40	40,5
1,50	45,4	2,60	40,3
1,60	44,2	3,00	40,7
1,70	42,6	3,50	40,9

TABELA LVII - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA- FORMAMIDA À 40^oC.
FORMAMIDA % Vol.=20% ; X=0,101

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)
0,00	66,7	2,40	37,3
0,50	54,7	2,50	37,6
0,90	47,5	2,60	37,5
1,30	45,5	2,70	37,2
1,70	40,5	2,80	37,4
2,10	38,1		
2,30	37,0		

TABELA LVIII - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA- FORMAMIDA À 25⁰C.

FORMAMIDA % Vol.=30% ; X=0,162

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)
0,00	66,5	3,00	35,4
0,50	52,2	3,10	35,6
1,00	47,2	3,20	35,5
2,00	42,5	3,30	35,6
2,50	38,6	3,40	35,2
2,60	37,6	3,50	35,2
2,70	37,6	3,60	35,6
2,80	36,3	3,70	35,6
2,90	36,3		

TABELA LIX - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA- FORMAMIDA À 40⁰C.

FORMAMIDA % Vol.=30% ; X=0,162

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)
0,00	59,4	2,90	33,2
0,50	49,6	3,00	32,6
1,00	45,2	3,50	31,9
2,00	41,6	4,00	31,9
2,50	36,8	5,00	31,6
2,60	34,5	6,00	31,5
2,80	34,1		

TABELA LX - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA- FORMAMIDA À 25°C.

FORMAMIDA % Vol.=40% ; X=0,231

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)
0,00	65,1	10,0	44,8
1,60	52,5	12,0	44,9
2,40	50,5	14,0	44,8
4,00	47,0	16,0	44,4
5,00	44,8	20,0	44,3
6,00	44,6	24,0	43,9
8,00	44,7	32,0	43,4

TABELA LXI - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA- FORMAMIDA À 40°C.

FORMAMIDA % Vol.=40% ; X=0,231

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)
0,00	65,2	10,0	44,7
1,60	52,3	12,0	44,3
2,40	50,2	14,0	44,3
4,00	46,5	16,0	44,3
5,00	46,2	20,0	44,1
6,00	45,9	24,0	43,7
7,00	44,4	30,0	43,5
8,00	44,0		

TABELA LXII - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA- FORMAMIDA À 25⁰C.

FORMAMIDA % Vol.=50% ; X=0,311

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)
0,00	63,9	12,5	44,3
2,00	52,8	15,0	44,6
3,00	51,1	17,5	44,5
5,00	47,2	20,0	44,3
7,00	45,6	25,0	44,0
8,00	44,6	30,0	43,8
9,00	44,3	40,0	43,3
10,00	44,0		

TABELA LXIII - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA- FORMAMIDA À 40⁰C.

FORMAMIDA % Vol.=50% ; X=0,311

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)
0,00	63,9	15,0	43,8
2,00	53,7	17,5	44,1
3,00	51,9	20,0	43,9
5,00	47,9	25,0	43,7
7,50	45,2	30,0	43,5
10,00	44,5	40,0	43,0
12,50	43,4		

TABELA LXIV - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA- FORMAMIDA A 25°C.

FORMAMIDA % Vol.=60% ; X=0,403

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)
0,00	63,2	15,0	44,8
2,50	56,0	20,0	44,7
5,00	52,2	22,5	45,0
7,50	50,0	25,0	45,0
10,00	47,8	30,0	44,9
12,50	46,0	40,0	44,4
14,00	44,8	50,0	44,0

TABELA LXV - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA- FORMAMIDA A 40°C.

FORMAMIDA % Vol.=60% ; X=0,403

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)
0,00	63,4	18,0	44,4
2,50	56,2	19,0	43,9
5,00	52,3	20,0	43,9
7,50	50,5	22,5	43,9
10,00	48,3	25,0	44,0
12,50	45,9	30,0	44,0
15,00	44,8	40,0	44,2
17,00	44,6	50,0	43,9

TABELA LXVI - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA- FORMAMIDA À 25^oC.

FORMAMIDA % Vol.=70% ; X=0,515

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)
0,0	62,2	35,0	44,6
8,8	54,0	44,0	44,8
15,0	49,0	53,0	44,8
18,0	46,8	61,0	44,0
22,0	45,5	70,0	44,2
26,0	44,4	79,0	44,1
30,0	44,6	88,0	43,6

TABELA LXVII - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA- FORMAMIDA À 40^oC.

FORMAMIDA % Vol.=70% ; X=0,515

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)
0,00	62,4	35,0	43,8
8,80	52,7	44,0	43,9
15,0	50,0	53,0	43,9
18,0	48,4	61,0	42,7
22,0	46,8	70,0	43,4
26,0	45,8	79,0	43,5
30,0	44,5	88,0	42,8

TABELA LXVIII - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA- FORMAMIDA À 25^oC.

FORMAMIDA % Vol.=80% ; X=0,643

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)
0,00	61,3	55,0	43,6
10,0	55,1	60,0	44,1
20,0	50,8	70,0	44,2
30,0	48,2	80,0	44,0
40,0	46,1	90,0	44,0
45,0	43,8	100,0	43,7
50,0	43,7		

TABELA LXIX - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA- FORMAMIDA À 40^oC.

FORMAMIDA % Vol.=80% ; X=0,643

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)
0,00	61,7	55,0	43,9
10,0	53,8	60,0	43,2
20,0	50,9	70,0	43,5
30,0	48,9	80,0	43,3
40,0	46,6	90,0	43,4
45,0	45,0	100,0	43,4
50,0	44,0		

TABELA LXX - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA- FORMAMIDA À 25^oC.

FORMAMIDA % Vol.=90% ; X=0,803

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)
0,00	60,1	81,0	44,0
9,00	57,0	90,0	44,0
27,0	52,4	99,0	44,0
45,0	48,6	108,0	43,7
54,0	46,5	117,0	43,8
63,0	44,6	126,0	precipita
65,0	44,5	135,0	-

TABELA LXXI - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA- FORMAMIDA À 40^oC.

FORMAMIDA % Vol.=90% ; X=0,803

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)
0,00	60,4	81,0	44,0
9,00	56,5	90,0	43,9
27,0	52,4	99,0	44,0
45,0	48,5	108,0	43,7
54,0	46,5	117,0	43,6
63,0	47,0	126,0	43,3
65,0	45,5	135,0	43,2

TABELA LXXII - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA- FORMAMIDA A 25°C.
FORMAMIDA % Vol.=100% ; X=1,000

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)
0,00	59,5	100,0	45,7
10,0	57,1	110,0	45,2
30,0	53,7	120,0	precipita
50,0	50,7	130,0	
70,0	48,6	140,0	
90,0	46,1	150,0	

TABELA LXXIII - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA- FORMAMIDA A 40°C.
FORMAMIDA % Vol.=100% ; X=1,000

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial γ (dinas/cm)
0,00	59,5	100,0	45,9
10,0	56,7	110,0	45,4
30,0	53,6	120,0	44,9
50,0	50,9	130,0	44,8
70,0	48,4	140,0	45,0
90,0	46,6	150,0	44,5

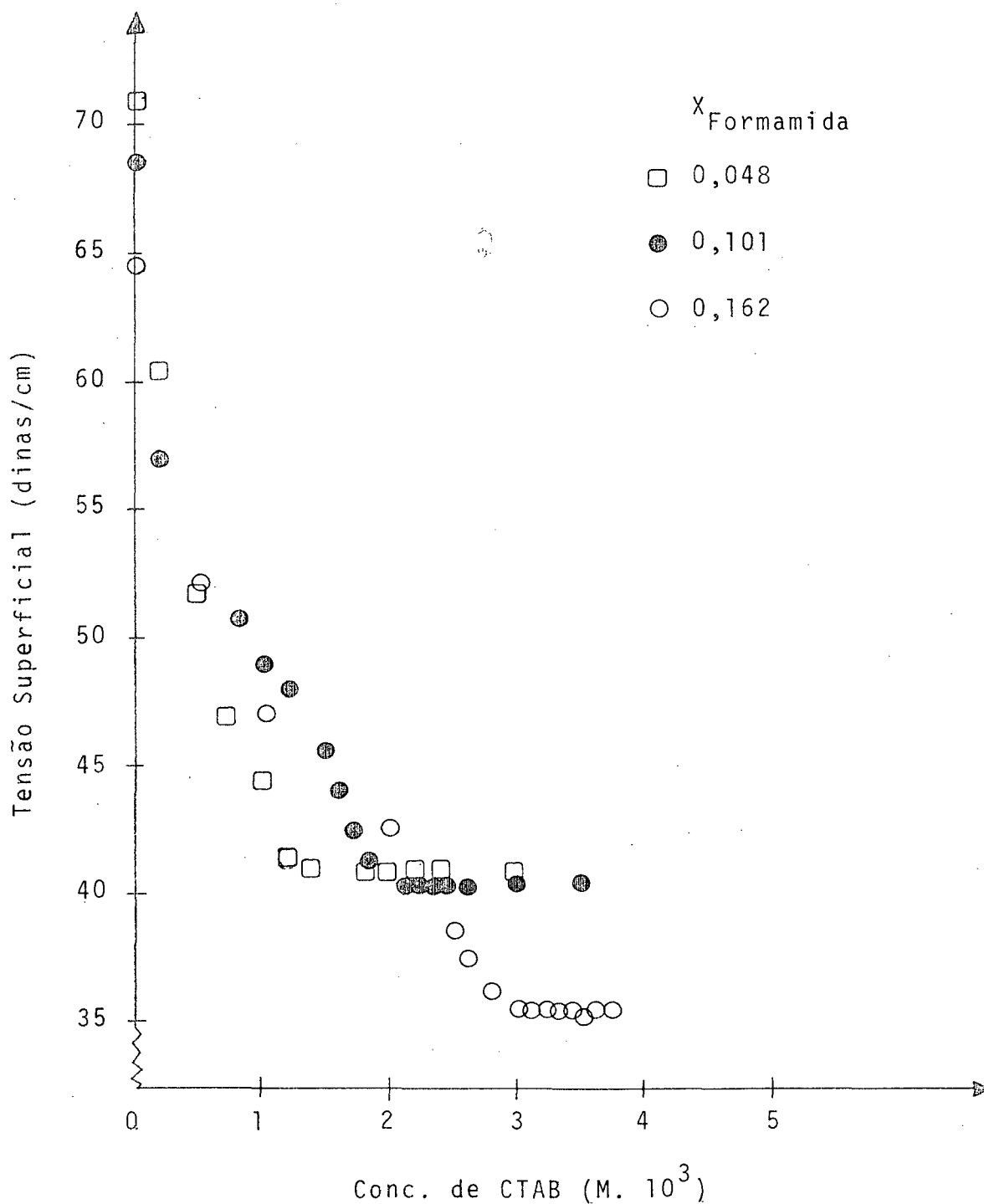


FIGURA 29. DEPENDÊNCIA DA TENSÃO SUPERFICIAL COM A CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE FORMAMIDA À 25°C.

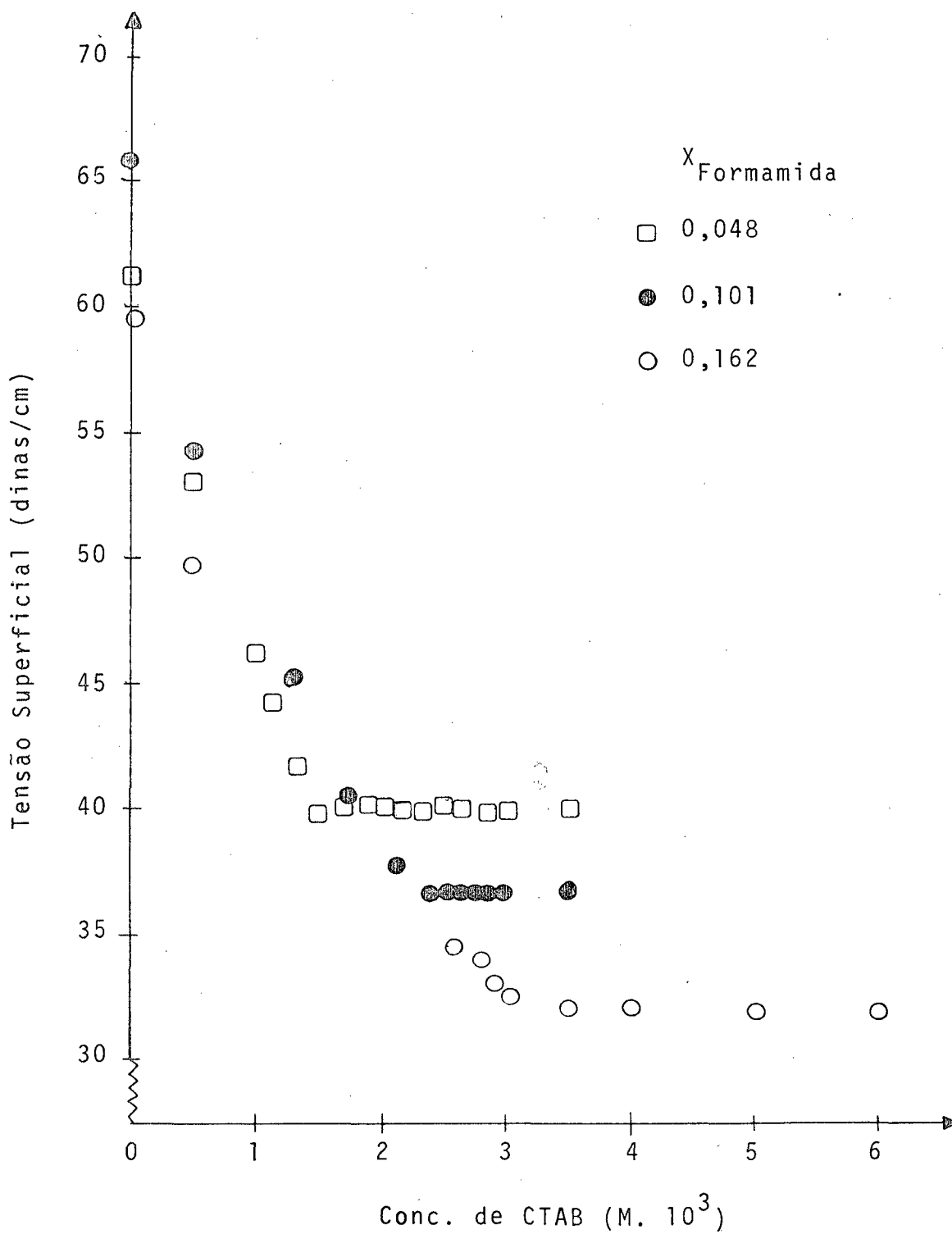


FIGURA 30. DEPENDÊNCIA DA TENSÃO SUPERFICIAL COM A CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE FORMAMIDA À 40°C .

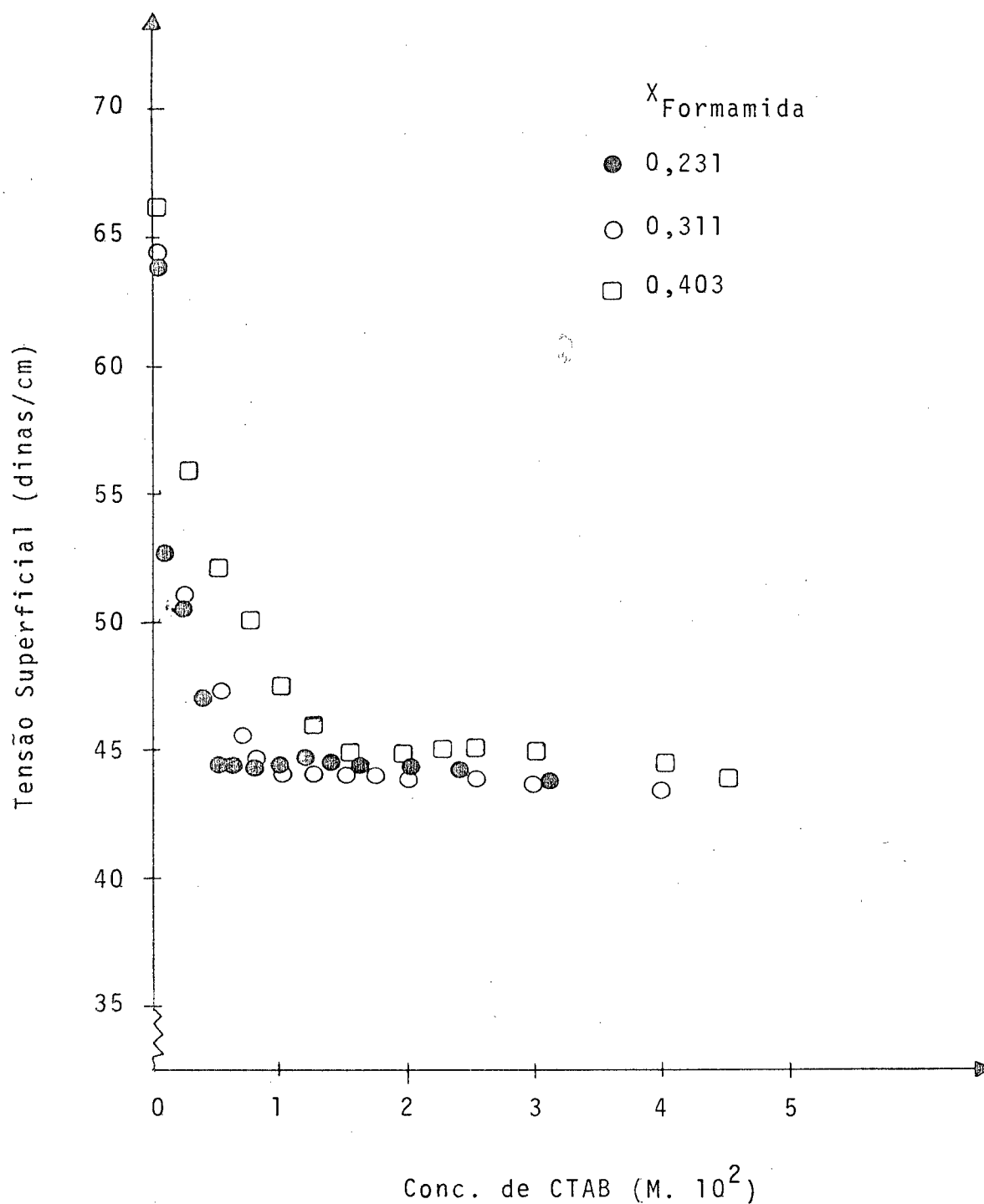


FIGURA 31. DEPENDÊNCIA DA TENSÃO SUPERFICIAL COM A CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE FORMAMIDA À 25°C.

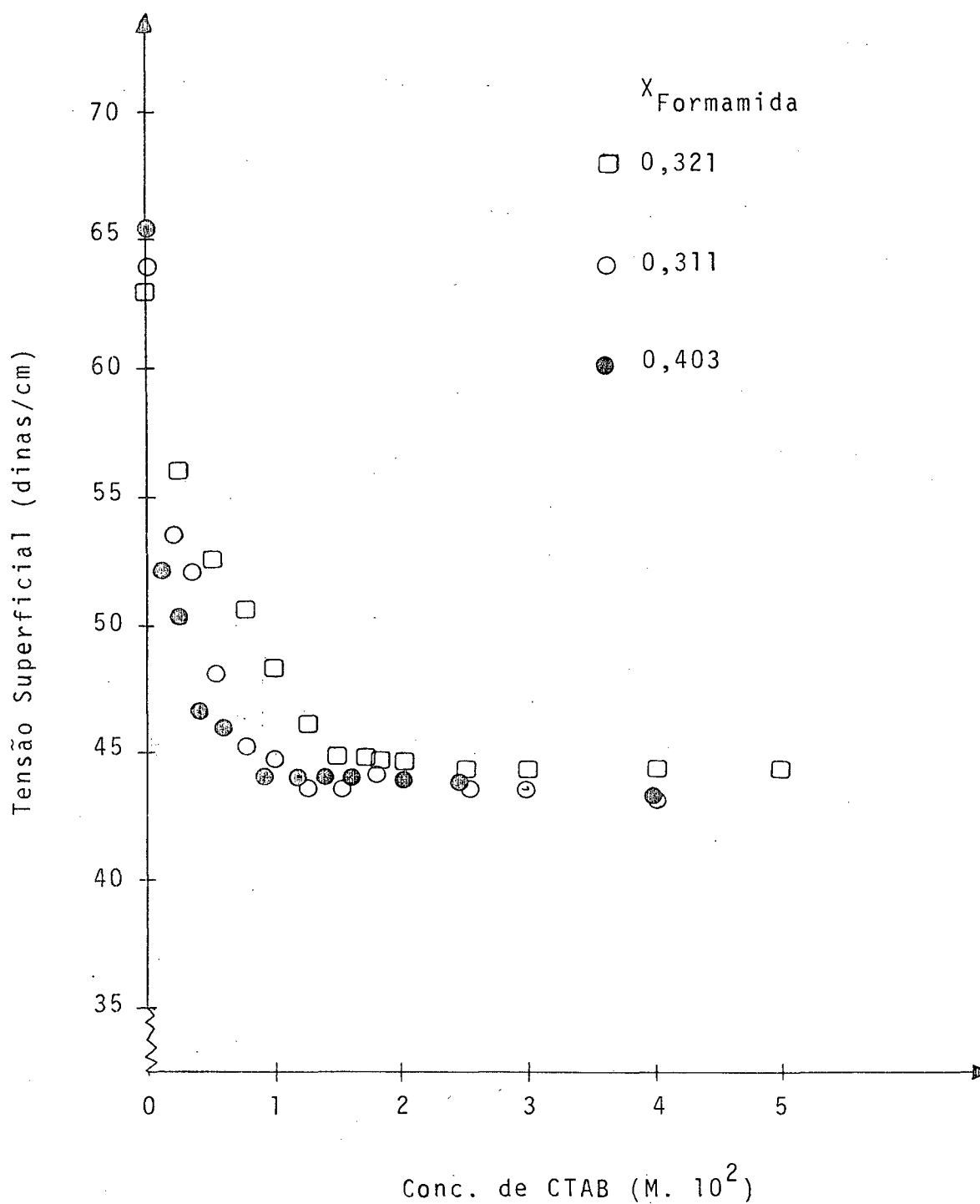


FIGURA 32. DEPENDÊNCIA DA TENSÃO SUPERFICIAL COM A CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE FORMAMIDA À 40°C.

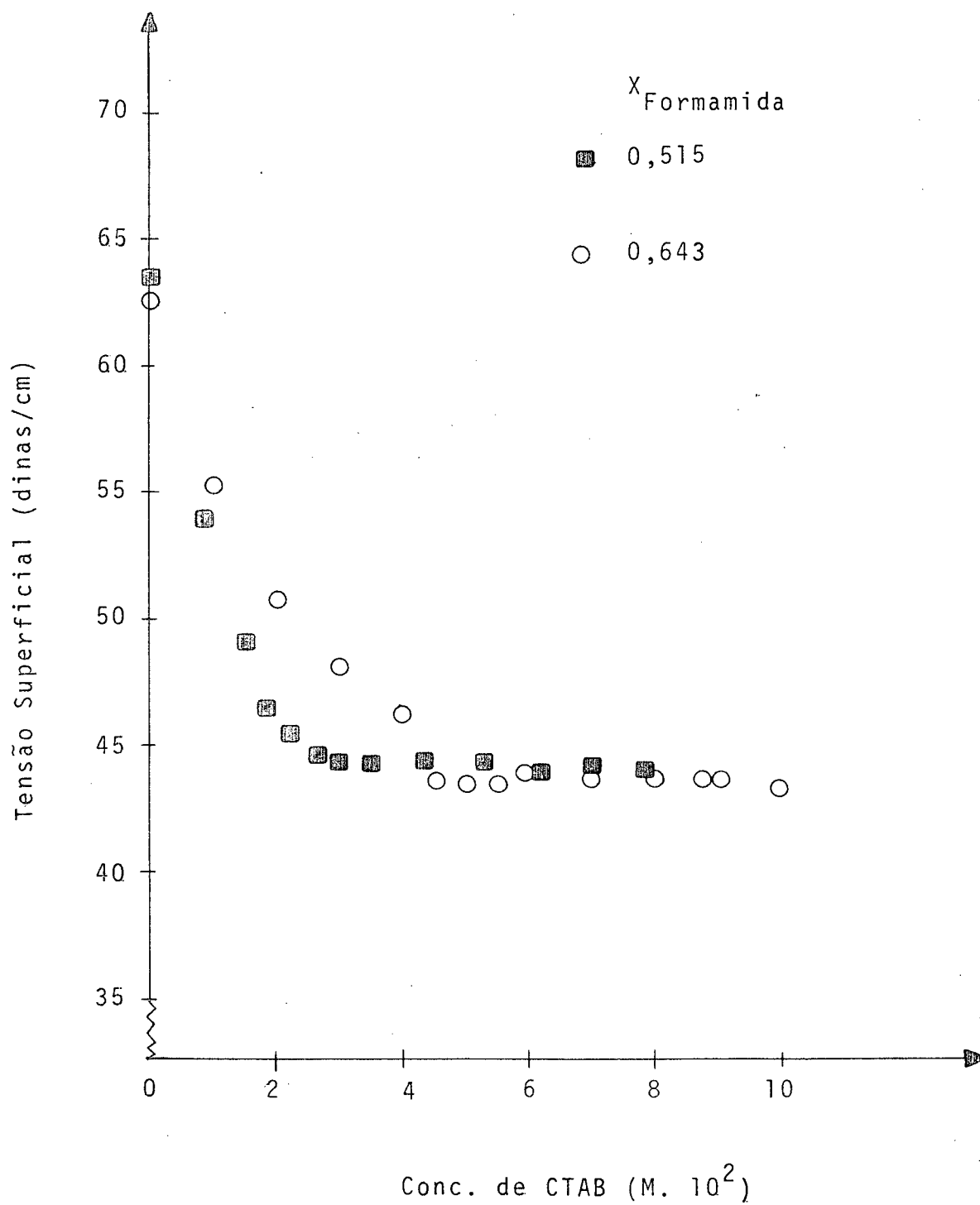


FIGURA 33. DEPENDÊNCIA DA TENSÃO SUPERFICIAL COM A CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE FORMAMIDA A $25^\circ C$.

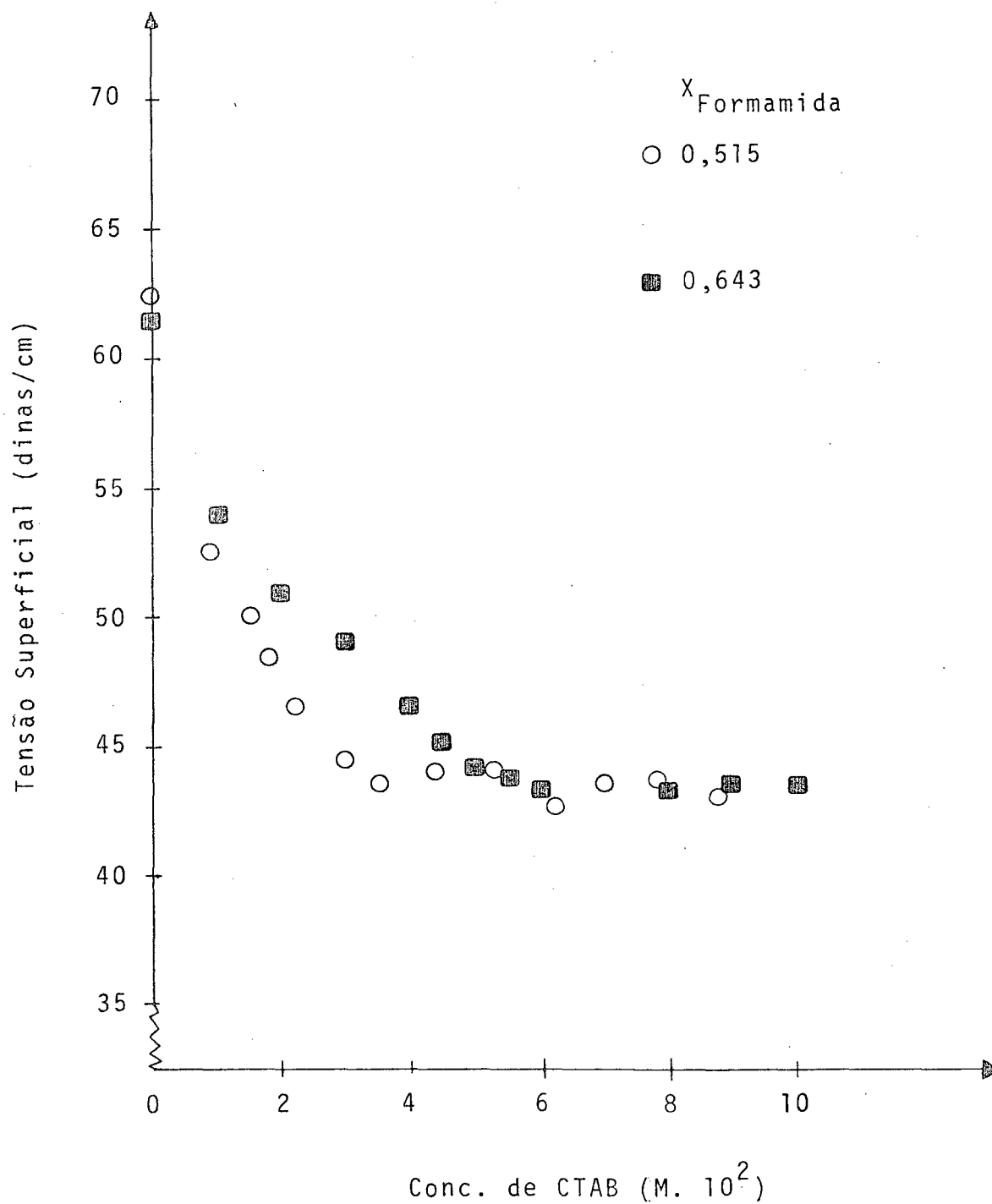


FIGURA 34. DEPENDÊNCIA DA TENSÃO SUPERFICIAL COM A CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE FORMAMIDA À 40°C.

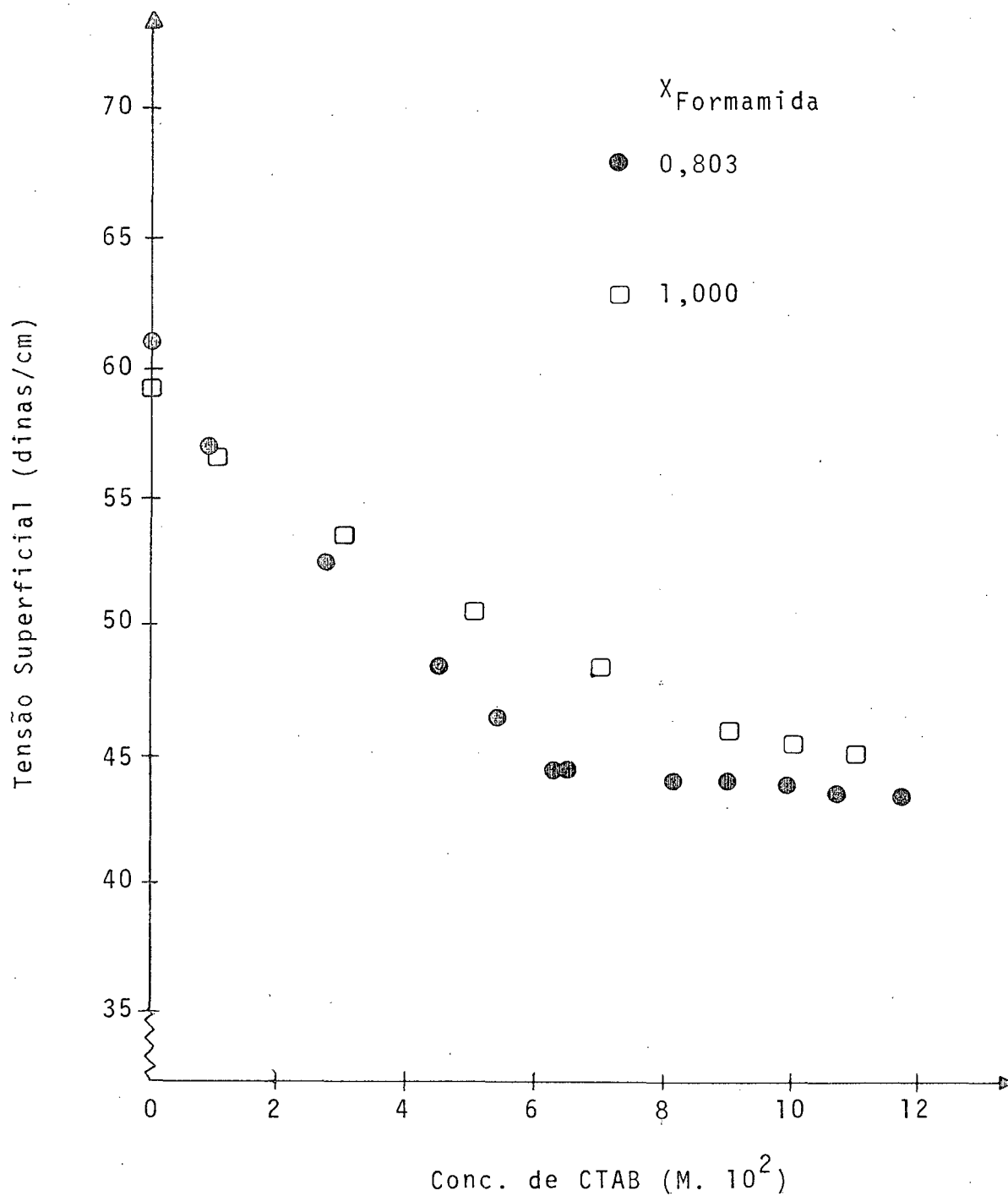


FIGURA 35. DEPENDÊNCIA DA TENSÃO SUPERFICIAL COM A CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE FORMAMIDA A 25°C.

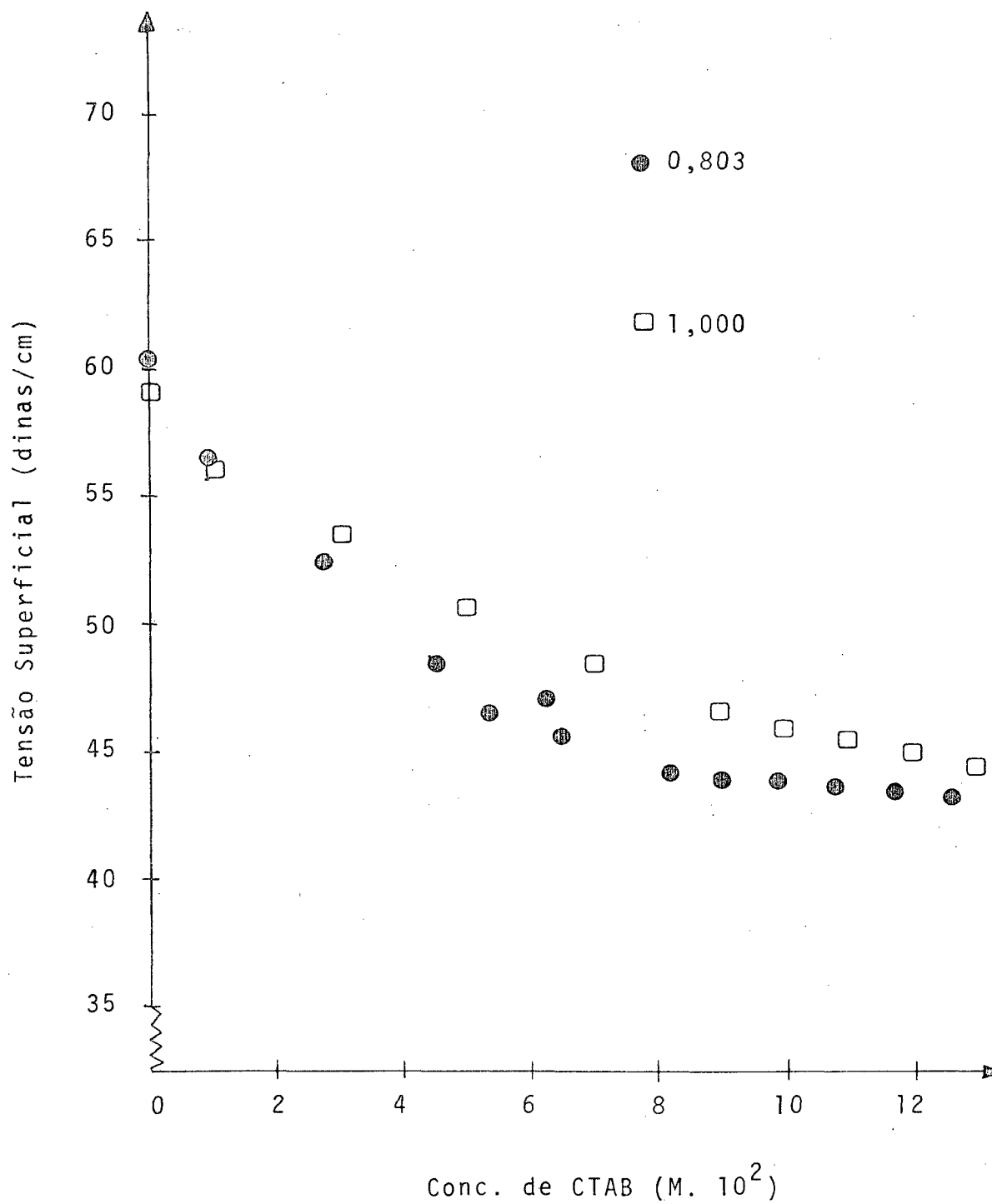


FIGURA 36. DEPENDÊNCIA DA TENSÃO SUPERFICIAL COM A CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE FORMAMIDA A 40°C.

TABELA LXXIV - CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE FORMAMIDA (F).

Porcentagem de Formamida por volume (% Vol.)	Fração Molar de Formamida (X_F)	Concentração Micelar Crítica 25°C (M.10 ³)	Concentração Micelar Crítica 40°C (M.10 ³)
0	0	0,92	1,0
10	0,048	1,2	1,5
20	0,101	1,8	2,3
30	0,162	3,0	4,0
40	0,231	5,0	7,0
50	0,311	9,0	12,5
60	0,403	14,0	19,0
70	0,515	26,0	35,0
80	0,643	45,0	59,2
90	0,803	64,0	83,0
100	1,000	85,0	110,0

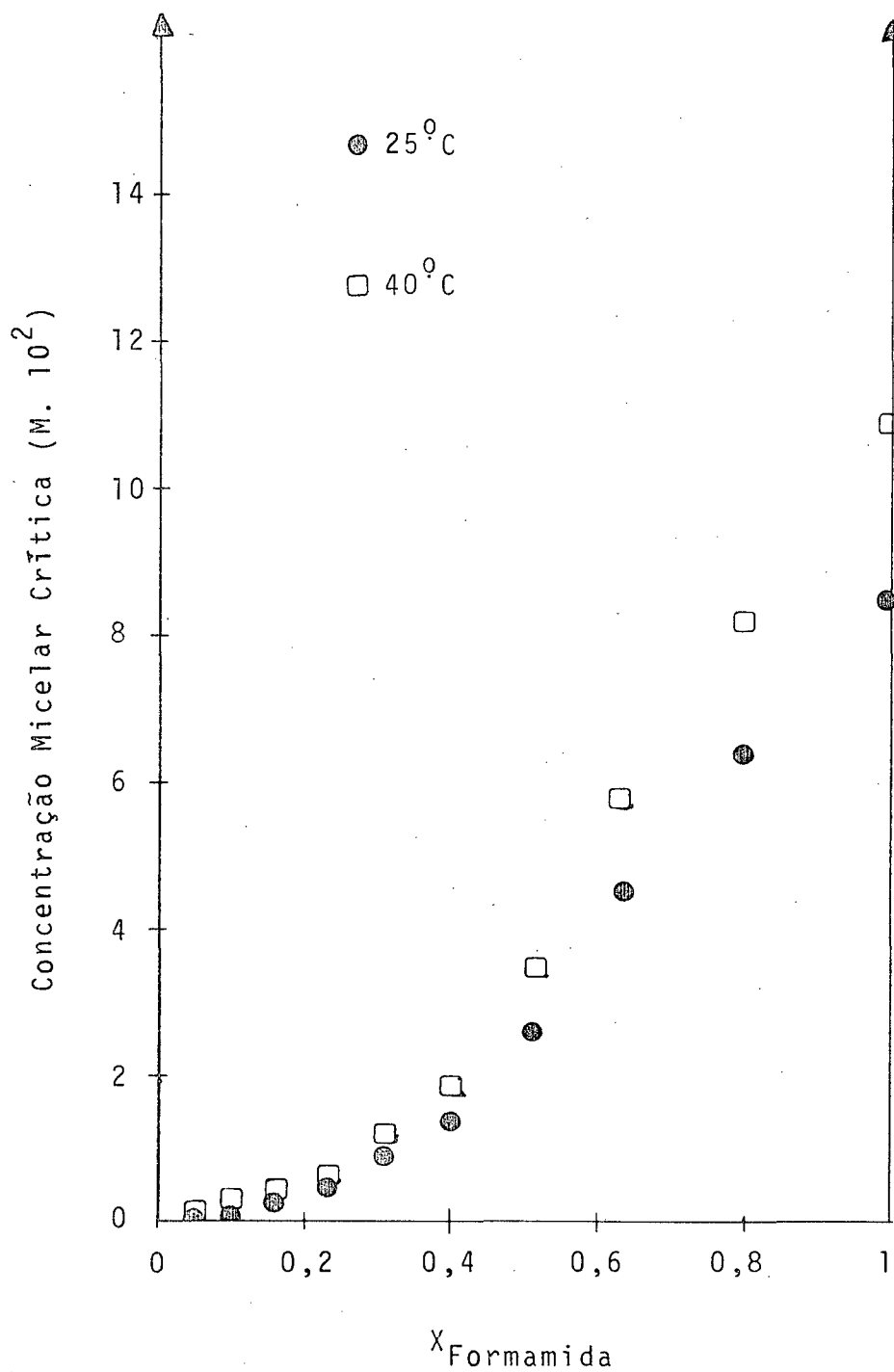


FIGURA 37. DEPENDÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA (CMC) DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÃO AQUOSA COMO FUNÇÃO DA FRAÇÃO MOLAR DE FORMAMIDA À 25°C E 40°C.

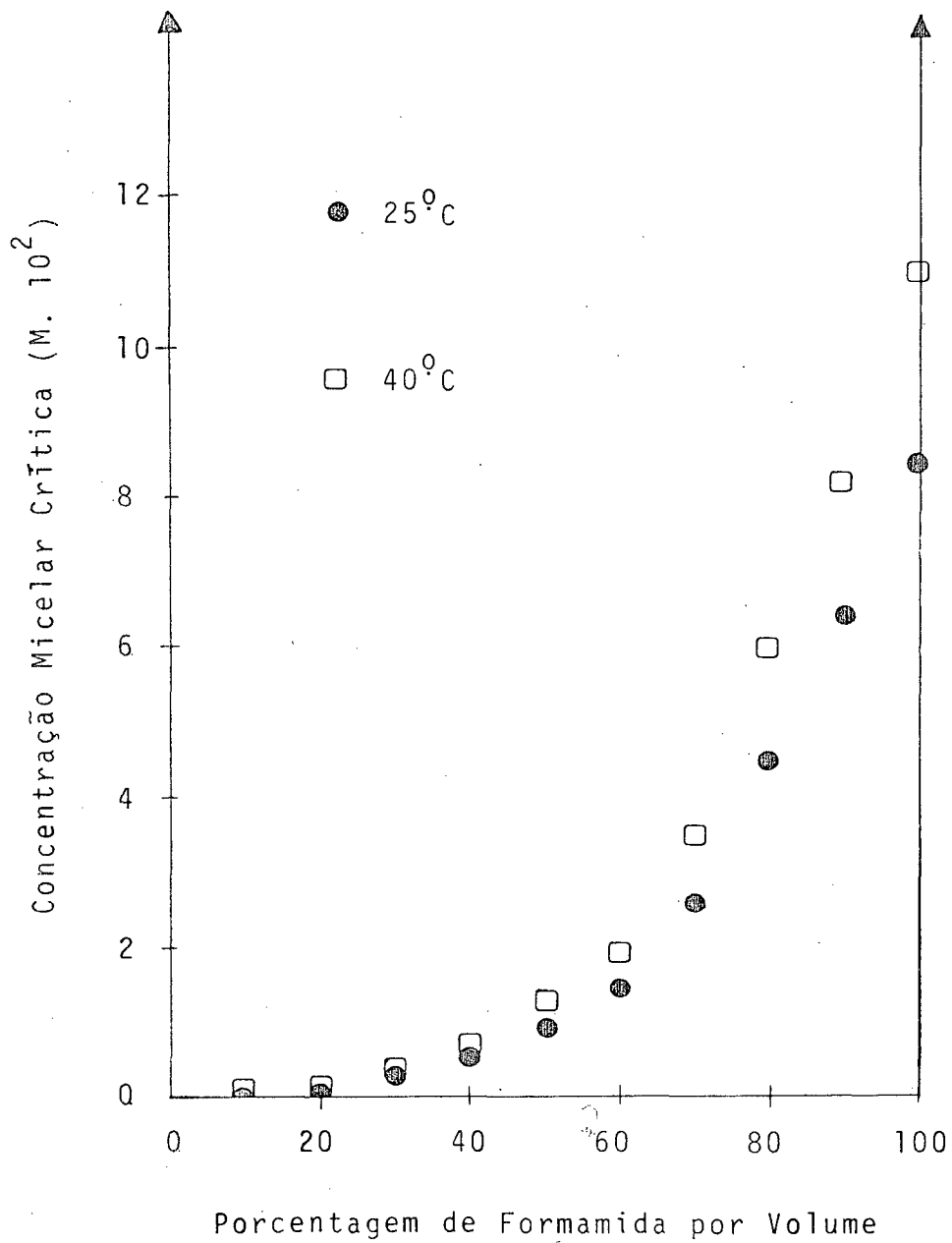


FIGURA 38. DEPENDÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA (CMC) DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÃO AQUOSA COMO FUNÇÃO DA PORCENTAGEM EM VOLUME DE FORMAMIDA À 25° E 40°C.

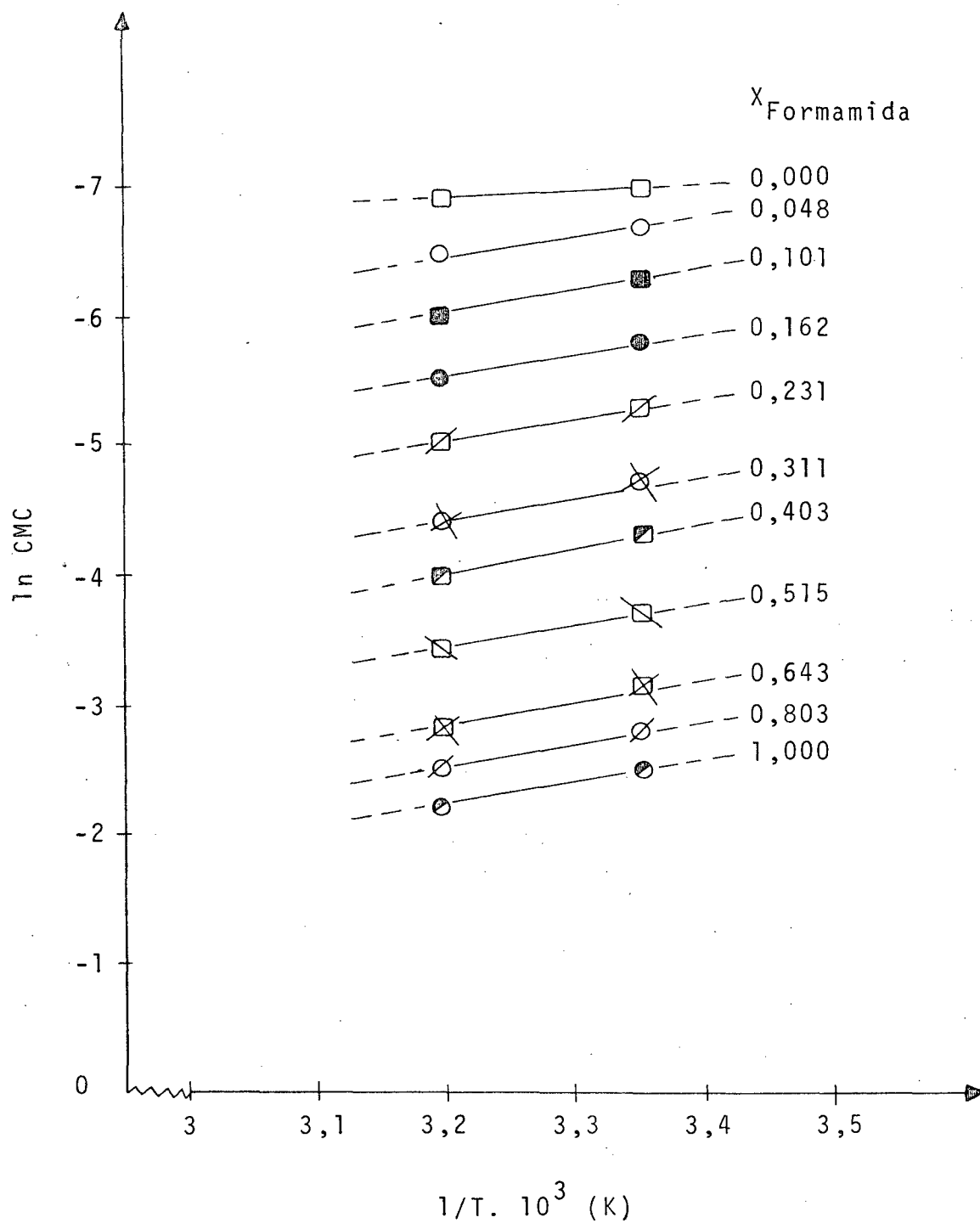


FIGURA 39. DEPENDÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA (CMC) DO BROMETO CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA DE FORMAMIDA COMO FUNÇÃO DA TEMPERATURA.

TABELA LXXV - ALGUMAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS PARA A FORMAÇÃO DE MICELAS DE BROMETO DE CETILTRIMETIL-AMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-FORMAMIDA À 25°C.

Fração Molar de Formamida (X_F)	Energia Livre de Micelização ΔG_m^0 (kcal/mol)	Entalpia de Micelização ΔH_m^0 (kcal/mol)	Entropia de Micelização ΔS_m^0 (u.e)
0,00	-4,14	-1,03	+10,43
0,048	-3,98	-2,75	+4,13
0,101	-3,74	-3,03	+2,38
0,162	-3,44	-3,55	-0,37
0,231	-3,14	-4,15	-3,39
0,311	-2,79	-4,05	-4,23
0,403	-2,53	-3,77	-4,16
0,515	-2,16	-3,67	-5,06
0,643	-1,84	-3,38	-5,17
0,803	-1,62	-3,21	-5,33
1,000	-1,46	-3,18	-5,78

TABELA LXXVI - ALGUMAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS PARA A FORMAÇÃO DE MICELAS DE BROMETO DE CETILTRIMETIL-AMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-FORMAMIDA À 40°C.

Fração Molar de Formamida (X_F)	Energia Livre de Micelização ΔG_m^0 (kcal/mol)	Entalpia de Micelização ΔH_m^0 (kcal/mol)	Entropia de Micelização ΔS_m^0 (u.e)
0,00	-4,30	-1,03	+10,44
0,048	-4,05	-2,75	+4,15
0,101	-3,78	-3,03	+2,40
0,162	-3,44	-3,55	-0,35
0,231	-3,09	-4,15	-3,38
0,311	-2,73	-4,05	-4,22
0,403	-2,47	-3,77	-4,15
0,515	-2,09	-3,67	-5,04
0,643	-1,76	-3,38	-5,17
0,803	-1,55	-3,21	-5,30
1,000	-1,37	-3,18	-5,78

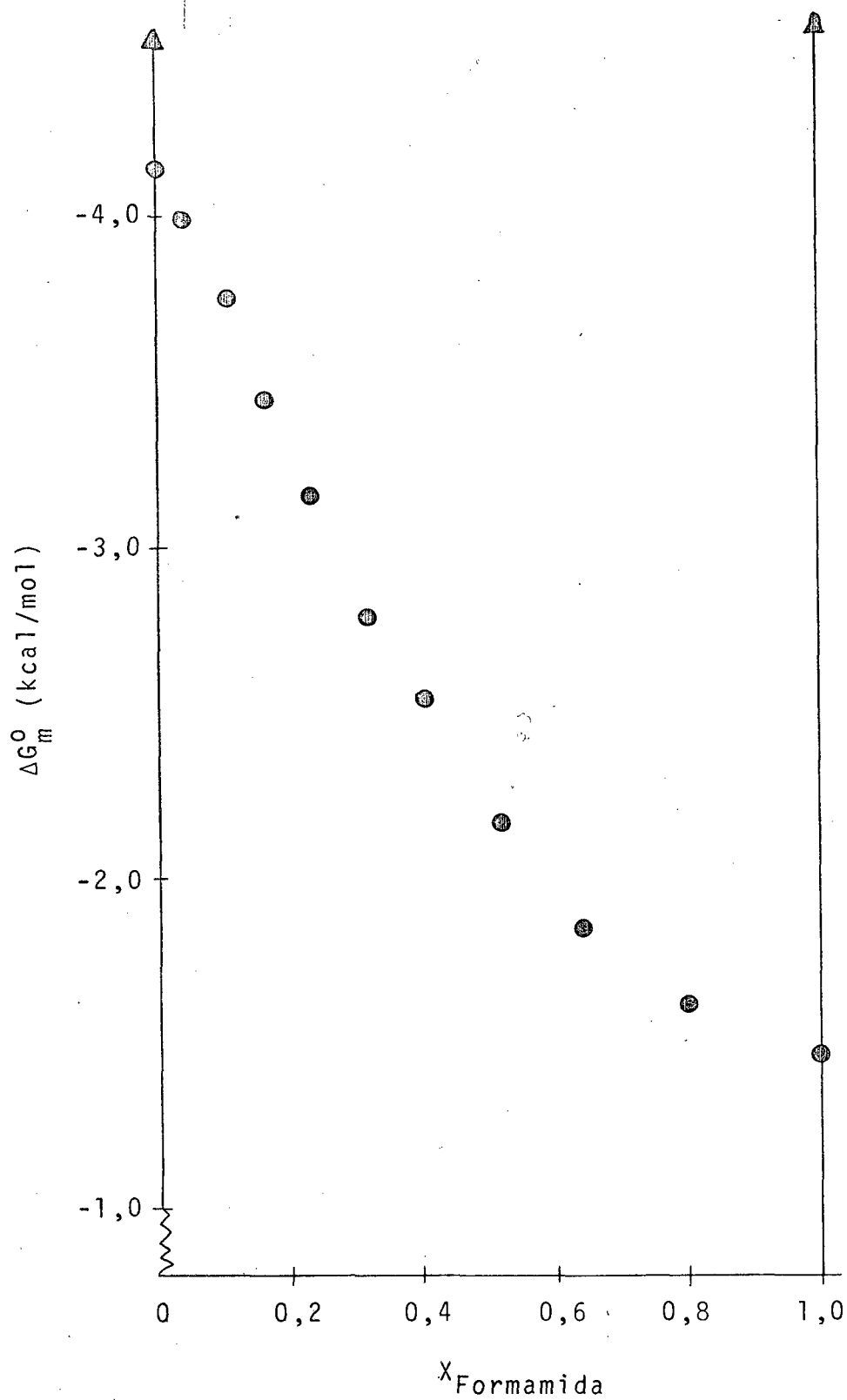


FIGURA 40: DEPENDÊNCIA DA ENERGIA LIVRE DE MICELIZAÇÃO COM A FRAÇÃO MOLAR DE FORMAMIDA À 25°C PARA SOLUÇÕES AQUOSAS EM FORMAMIDA DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO.

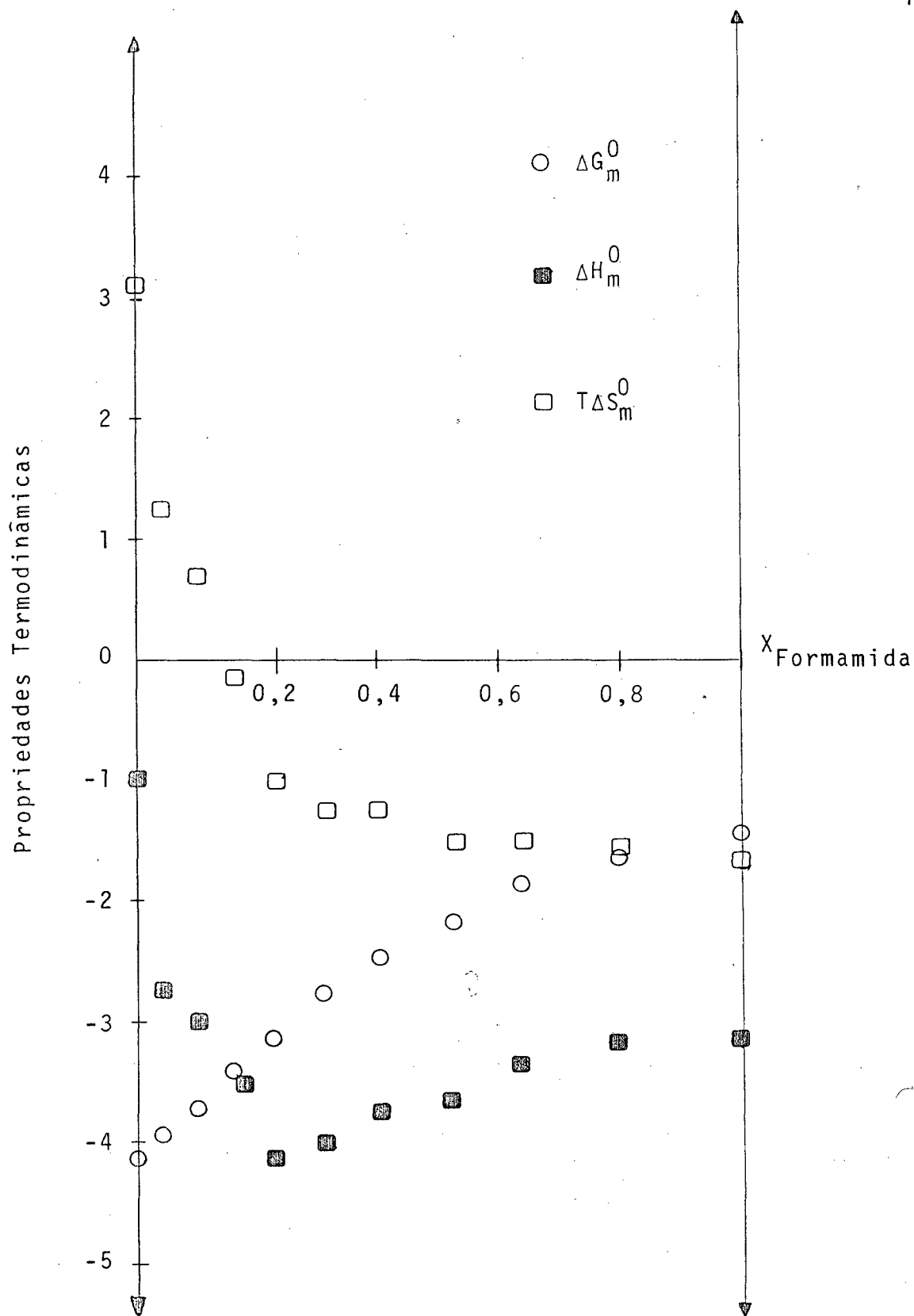


FIGURA 41. DEPENDÊNCIA DAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DO SISTEMA H_2O - FORMAMIDA- CTAB COM A FRAÇÃO MOLAR DE FORMAMIDA À $25^\circ C$.

4.3. Concentração Micelar Crítica do Brometo de cetiltrimetil-amônio em soluções aquosas na Presença de Cossolventes

Como pode ser visto nas Tabelas XXIX, LI e LXXIV o CTAB forma micelas em água, EG, G e F puros e na faixa inteira de soluções água-cossolvente. Os resultados obtidos para a CMC nos cossolventes puros, tanto a 25°C como a 40°C devem ser considerados com cuidado, pois os três cossolventes são higroscópicos e foram utilizadas sem secagem prévia. Além disso a tensão superficial foi medida sob condições atmosféricas normais.

Uma análise das Figuras 13,14,24,25,37 e 38 mostra que em todos os casos a adição de cossolvente aumenta a concentração micelar crítica do CTAB. Por exemplo, a 40°C a CMC do CTAB em água é $1,00 \cdot 10^{-3}$. Em glicerol é $18,00 \cdot 10^{-3}$, em formamida $110 \cdot 10^{-3}$ M e em etileno glicol $200 \cdot 10^{-3}$.

A Figura 42 compara de forma gráfica a dependência da CMC do CTAB para os três sistemas ternários na faixa inteira de concentração. Como pode ser observado, tanto para o caso do EG, como para o da F, a CMC exhibe uma variação máxima quando $X_{\text{cossolvente}} \approx 0,3$, sugerindo que a formação dos complexos estequiométricos EG. 2H₂O e F. 2H₂O tem um efeito importante sobre o processo de micelização.

Para soluções aquosas de G a variação da CMC do surfactante é menos definida. Mesmo assim, uma análise da Figura 24, mostra um máximo de variação quando $X_G \approx 0,18$, o que corresponde a um complexo G-H₂O, com estequiometria 1:5 ou 1:6.

O efeito dos cossolventes sobre o processo de micelização está consistente com os resultados obtidos para os sis

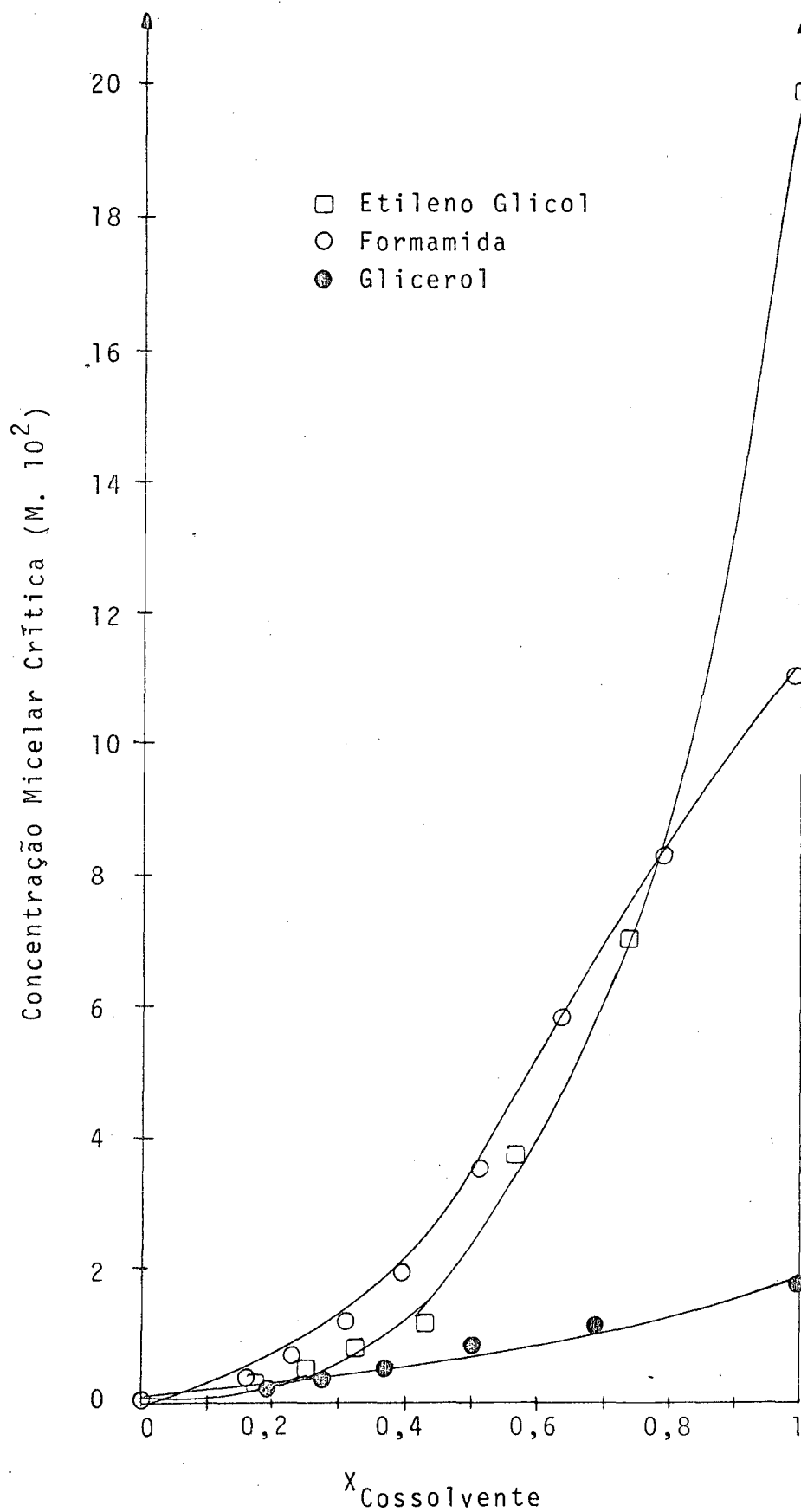


FIGURA 42. DEPENDÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA (CMC) DO BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB EM SOLUÇÃO AQUOSA COMO FUNÇÃO DA FRAÇÃO MOLAR DE COSSOLVENTE A 40°C

temas binários H_2O -EG, H_2O -G e H_2O -F, indicando um máximo de interação nas mesmas frações molares onde existe o efeito mais acentuado sobre o processo de micelização. Nos três casos a formação de pontes de hidrogênio entre a água e o cossolvente, leva a uma diminuição do efeito hidrofóbico.

Uma comparação de valores obtidos para a CMC de CTAB e os surfactantes cloreto de lauril carnitina (LCCl), e cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em soluções aquosas de EG a $25^\circ C$, é dada na Tabela LXXVII⁽⁸⁴⁻⁸⁶⁾. Os resultados experimentais mostram que para CTAB e CPCl, cujas estruturas são semelhantes, os valores de CMC são comparáveis. Por outro lado, o LCCl, que é um surfactante zwitteriônico e mais hidrofílico, exibe valores de CMC maiores.

TABELA LXXVII - CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA (CMC) EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE ETILENO GLICOL A 25^oC DOS SURFACTANTES: BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB), CLORETO DE LAURIL CARNITINA (LCC1) E CLORETO DE CETILPIRIDINIO (CPC1).

Fração Molar de Etileno Glicol	CMC Para CTAB (M. 10 ³)	CMC Para LCC1* (M. 10 ³)	CMC Para CPC1** (M. 10 ³)
0,0	0,92	1,5	0,9
0,0350	1,10	1,8	1,2
0,0750	1,40	2,5	1,2
0,122	1,80	15,8	1,6
0,177	2,60	17,8	2,1
0,245	4,40	31,5	2,0
0,326	7,20	70,5	5,0
0,430	10,00	109,5	9,5
0,564	28,00	178,5	-
0,744	46,00	235,5	-
1,00	-	300,0	230,0

* Dados extraídos do Trabalho de Dissertação de Tese do Prof. Luiz Fernando Dias Probst para obtenção do Grau de Mestre pela Universidade Federal de Santa Catarina. (56,84)

** Dados extraídos do Trabalho intitulado Efeito de Cossolvente sobre a Formação de Micelas de Cloreto de Cetilpiridínio realizado por Lavinel Ionescu e Maria José Brandão Miguez. (85,86).

4.4. Energia Livre de Micelização (ΔG_{mic}^0)

Os valores encontrados para a energia livre de micelização, a 25°C e 40°C, estão resumidas nas Tabelas XXX, XXXI, LII, LIII, LXXV, LXXVI e a representação gráfica dos mesmos, em função da fração molar de cossolvente, está representada nas Figuras 16, 27 e 40. A Figura 43 mostra a dependência da energia livre de micelização com a fração molar dos cossolventes, a 25°C, para os três sistemas juntos.

Como pode ser visto nas Figuras acima citadas, a energia livre de micelização (ΔG_{mic}^0) exibe um decréscimo quase linear em função da concentração de cossolvente. Também pode se observar que em geral os valores de ΔG_{mic}^0 , são mais negativos em soluções aquosas de glicol e menos negativas em soluções aquosas de formamida, sendo que as soluções aquosas de etileno glicol apresentam valores intermediários (Figura 43). Estes resultados indicam que o processo de micelização do CTAB tem a seguinte ordem de espontaneidade para soluções aquosas: $H_2O-G > H_2O-EG > H_2O-F$.

Os resultados também indicam que para os solventes puros, a ordem de espontaneidade é a seguinte: $H_2O > G > EG > F$. Além disso, a adição de qualquer um dos três cossolventes a soluções aquosas de CTAB, tem um efeito inibidor sobre a formação de micelas.

A Tabela LXXVIII mostra, para efeitos comparativos, a energia livre de micelização para dois outros surfactantes - cloreto de lauril carnitina (LCCl) e cloreto de cetilpiridínio

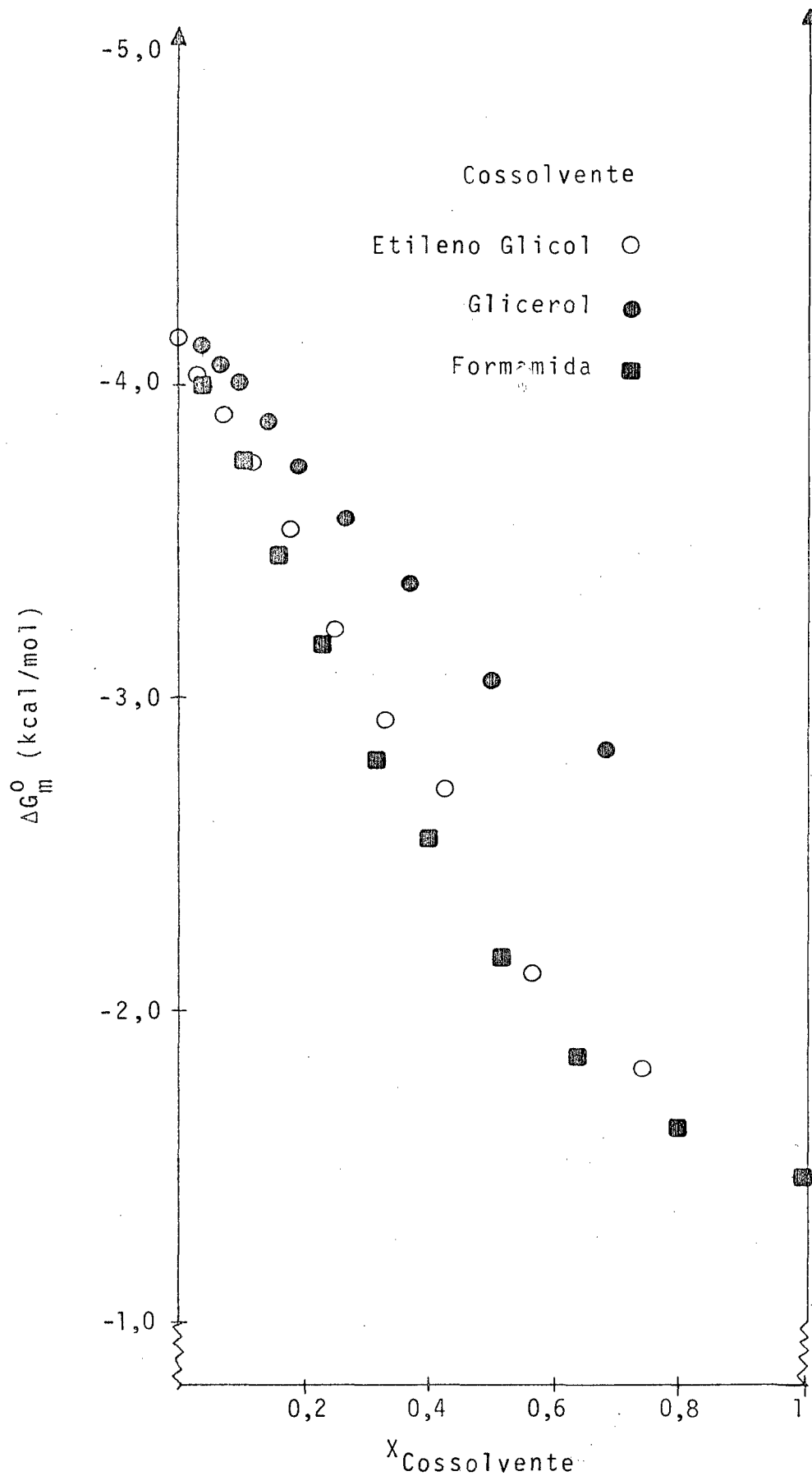


FIGURA 43. GRÁFICO DE ENERGIA LIVRE DE MICELIZAÇÃO VERSUS A FRAÇÃO MOLAR DE COSSOLVENTE À 25°C PARA SOLUÇÕES AQUOSAS DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB).

TABELA LXXVIII - ENERGIA LIVRE DE MICELIZAÇÃO (ΔG_m^0) PARA O BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB), CLORETO DE LAURIL CARNITINA (LCCl) E CLORETO DE CETILPIRIDINIO (CPCl) EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE ETILENO GLICOL A 25°C.

Fração Molar de Etileno Glicol	ΔG_m^0 Para CTAB (kcal/mol)	ΔG_m^0 Para LCCl* (kcal/mol)	ΔG_m^0 Para CPCl** (kcal/mol)
0,0	-4,14	-3,85	-4,14
0,035	-4,04	-3,74	-3,98
0,075	-3,89	-3,55	-3,98
0,122	-3,74	-2,45	-3,81
0,177	-3,53	-2,39	-3,65
0,245	-3,21	-2,06	-3,68
0,326	-2,92	-1,57	-3,14
0,430	-2,73	-1,31	-2,76
0,564	-2,12	-1,02	-
0,744	-1,82	-0,86	-
1,00	-	-0,71	-0,87

* Dados extraídos do Trabalho de Dissertação de Tese do Prof. Luiz Fernando Dias Probst para obtenção do Grau de Mestre pela Universidade Federal de Santa Catarina (84).

** Dados extraídos do Trabalho intitulado Efeito de Cossolvente sobre a Formação de Micelas de Cloreto de Cetilpiridinio realizado por Lavinel Ionescu e Maria José Brandão Miguez. (85,86).

(CPCl) - em soluções aquosas de etileno glicol. Na Figura 44 os mesmos dados estão representados em função da fração molar do cossolvente.

Através dela pode-se concluir que a adição do etile no glicol tem um efeito mais pronunciado sobre o processo de micelização do cloreto de lauril carnitina do que o processo equivalente para o CTAB e o CPCl. Isto poderia ser explicado em termos das estruturas dos três surfactantes. O LCCL é o mais polar e mais hidrofílico dos três surfactantes.

A micelização do CTAB foi estudada numa série de soluções aquosas, incluindo cossolventes como metanol, etanol, acetona, tetrahidrofurano, dimetilformamida e outros. Este assunto já foi tratado no item 2.6.

A Figura 45 ilustra uma análise comparativa da energia livre de micelização, em função de $X_{\text{cossolvente}}$ para os sistemas ternários deste estudo e outros exemplos representativos. Em geral pode-se classificar o efeito dos cossolventes sobre o processo de micelização em três categorias:

a) cossolventes que permitem a formação de micelas na faixa inteira de soluções aquosas, incluindo glicerol, etileno glicol e formamida;

b) cossolventes que permitem a formação de micélas num intervalo de soluções aquosas nas quais $X_{\text{cossolventes}}$ atinge valor de aproximadamente 0,3. Este grupo inclui solventes apróticos dipolares como DMSO, DMF e DMA, as quais formam hidratos estequimétricos bem definidos;

c) cossolventes como etanol, metanol, n-propanol, isopropanol, acetona, dioxano e outros, os quais permitem a

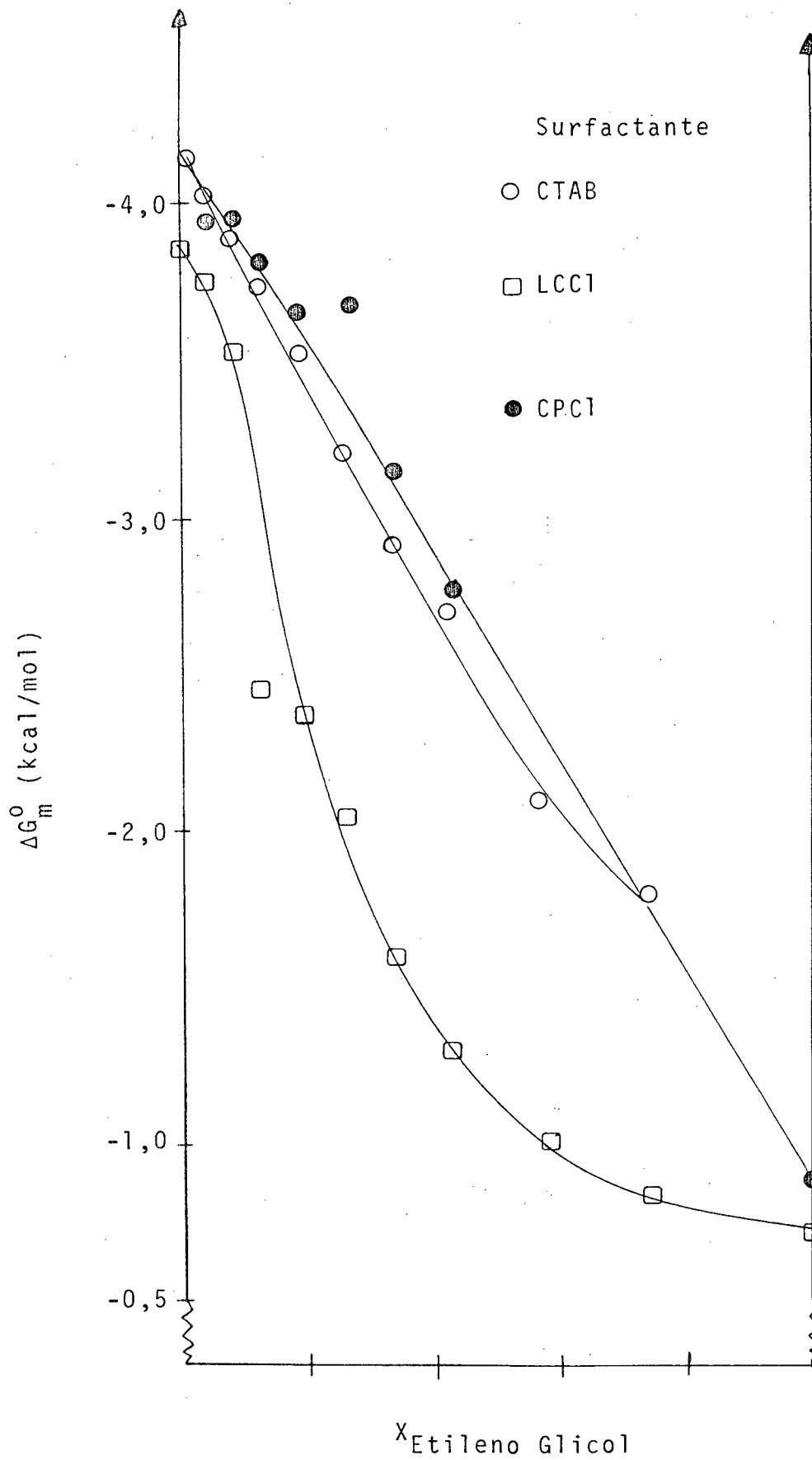


FIGURA 44. DEPENDÊNCIA DA ENERGIA LIVRE DE MICELIZAÇÃO PARA DIVERSOS SURFACTANTES COM A FRAÇÃO MOLAR DE ETILENO GLICOL A 25°C.

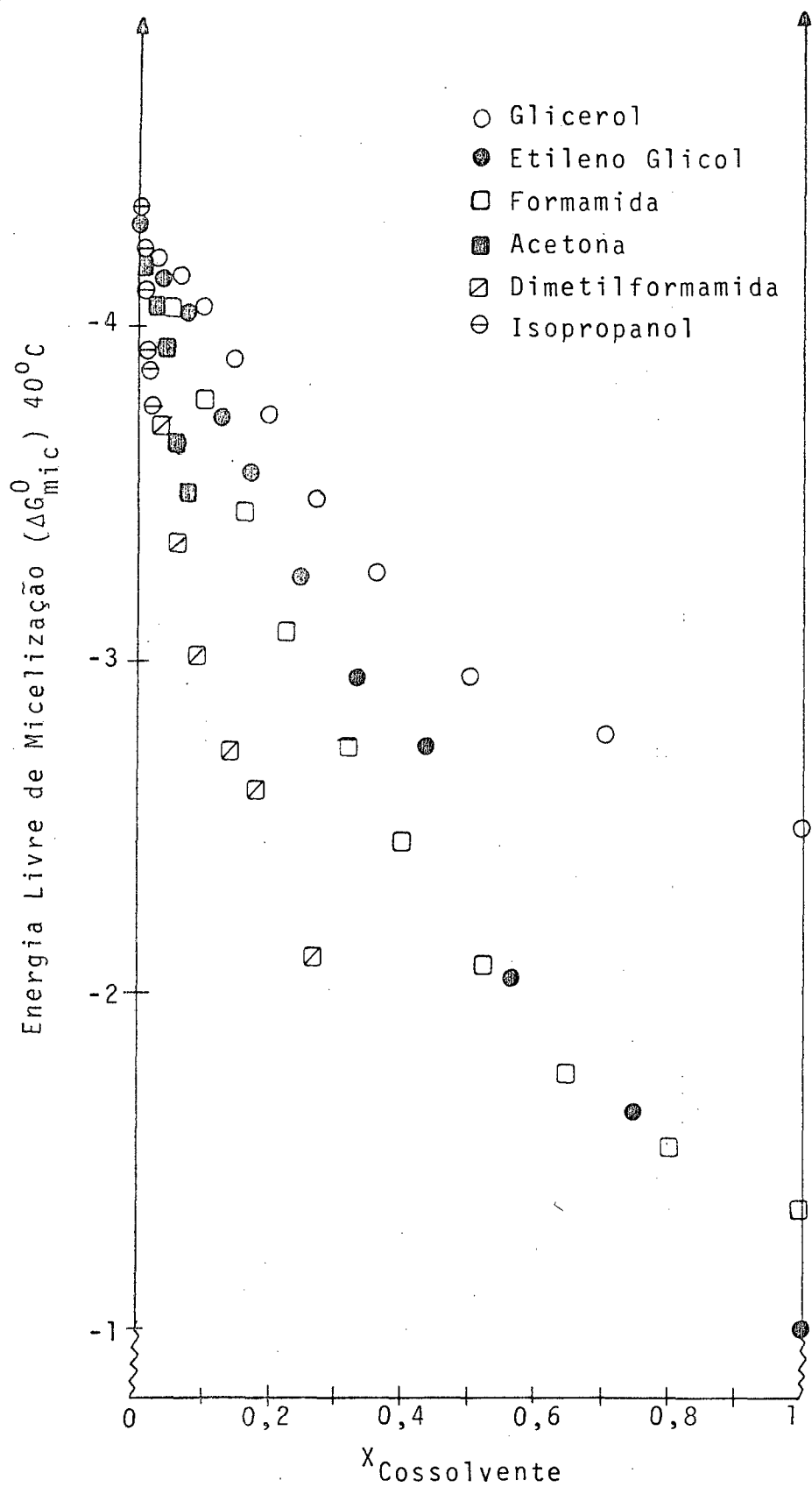


FIGURA 45. DEPENDÊNCIA DA ENERGIA LIVRE DE MICELIZAÇÃO DO CTAB EM SOLUÇÕES AQUOSAS COMO FUNÇÃO DA FRAÇÃO MOLAR DE DIVERSOS COSSOLVENTES À 40°C.

formação de micelas em soluções aquosas numa faixa em que X_{cos} solvente $\approx 0,1$.

Uma conclusão mais geral é que a adição de cossolventes às soluções aquosas de CTAB, tem um efeito inibidor sobre a formação de micelas. Os monoálcoois de cadeia curta, representam uma exceção, pois a frações molares muito baixas, facilitam o processo de micelização.

A partir das Tabelas XXX,XXXI,LII,LIII,LXXVeLXXVI pode-se também analisar a influência da temperatura sobre o processo de micelização do CTAB. Para os três sistemas observa-se que a frações molares mais baixas dos cossolventes os valores de energia livre são mais baixos a 40°C do que a 25°C , evidenciando que o aumento de temperatura favorece o processo de micelização. Contudo, a medida que os teores de cossolventes aumentam, os valores de ΔG_m^0 tornam-se mais negativos a 25°C . Isto demonstra que a influência da temperatura sobre o processo de micelização é bastante complexa. ^(87,88) Segundo Swarbrick e Daruwala ⁽⁸⁷⁾, dois tipos de interação são responsáveis pelo processo de micelização. Interações hidrofóbicas e a quebra da estrutura da água. Portanto, nas temperaturas mais elevadas a quebra da estrutura da água é facilitada e, em compensação, as interações hidrofóbicas são diminuídas. À temperaturas baixas, ocorre o inverso. Ocorre assim, um balanço destes dois efeitos, no intervalo de temperatura estudado ^(87,88).

4.5. Entalpia e Entropia de Micelização

Os parâmetros termodinâmicos para o sistema CTAB-H₂O-EG estão resumidos nas Tabelas XXX e XXXI e representados de forma gráfica na Figura 17. Em todo o intervalo de composição de cossolvente, a entalpia é exotérmica, variando de -1,03 kcal/mol em água pura, até -5,18 kcal/mol ($X_{EG} = 0,774$). Em geral pode-se concluir que a variação máxima em ΔH_{mic}^0 e ΔS_{mic}^0 acontece quando $X_{EG} \approx 0,3$. É importante salientar que os parâmetros termodinâmicos experimentais, ou sejam, ΔG_{mic}^0 , ΔH_{mic}^0 e ΔS_{mic}^0 são parâmetros estreitamente ligados ao processo de micelização somente para soluções de CTAB em água pura e etileno glicol puro. No intervalo intermediário de concentrações, ou seja, no caso de soluções aquosas contendo cossolvente, os parâmetros experimentais estão relacionados com o processo de micelização e as interações intermoleculares no sistema ternário. É difícil separar claramente os dois processos.

A variação máxima no comportamento do sistema ternário H₂O-CTAB-EG, quando $X_{EG} \approx 0,3$, pode ser explicada em termos de formação de pontes de hidrogênio, reestruturação da água e uma diminuição do efeito hidrofóbico. O complexo formado entre a água e etileno glicol é provavelmente EG.2H₂O.

Os valores experimentais obtidos para as funções termodinâmicas do sistema CTAB-H₂O-G estão apresentados nas Tabelas LII e LIII e uma representação gráfica dos mesmos é dada na Figura 28. Novamente a entalpia é exotérmica e varia até -3,73 kcal/mol quando $X_G = 0,687$. A entropia de micelização, a 25°C, tem valores de +10,43 u.e. para $X_G = 0,000$ e -3,10 u.e.

para $X_G = 0,687$. Os resultados experimentais podem ser explicados através da formação de um complexo $G.5H_2O$ ou $G.6H_2O$.

O terceiro sistema, H_2O -CTAB-F, tem os valores experimentais para os parâmetros termodinâmicos, resumidos nas Tabelas LXXV e LXXVI. Para todo o intervalo de composição, a entalpia é negativa e varia de $-1,03$ kcal/mol ($X_{H_2O} = 1,00$) até $-3,18$ kcal/mol ($X_F = 1,00$).

A entropia de micelização a $25^\circ C$ tem valores de $+10,43$ u.e. ($X_{H_2O} = 1,00$), $-4,23$ u.e. ($X_F = 0,311$) e $-5,78$ u.e. ($X_F = 1,00$), indicando um grau de estruturação mais alto no sistema ternário H_2O -CTAB-F a concentrações altas de formamida.

C_A_P_I_T_U_L_O_V

CONCLUSÕES

A análise dos resultados experimentais nos permite afirmar que o surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) forma micelas em água, etileno glicol, glicerol e formamida pura e na faixa inteira de soluções aquosas contendo estes cossolventes. O processo de micelização é menos espontâneo em soluções aquosas dos cossolventes do que em água pura. O efeito dos cossolventes pode ser explicado em termos da quebra da estrutura da água e uma diminuição do efeito hidrofóbico nos sistemas ternários. A quebra da estrutura da água resulta da formação de complexos do tipo EG. $2H_2O$, F. $2H_2O$ e G. $6H_2O$, contendo pontes de hidrogênio.

Os parâmetros termodinâmicos determinados experimentalmente, quais sejam, CMC, ΔG_{mic}^0 , ΔH_{mic}^0 e ΔS_{mic}^0 estão de acordo com esta conclusão, também reforçada através de medidas de parâmetros de excesso para os sistemas binários água-cossolvente.

O estudo efetuado é importante porque os surfactantes e as micelas têm uma variedade de aplicações práticas em catálise, modelos de membranas, solubilização, separação, flotação, impermeabilidade e outros. Além disso, uma análise detalhada dos resultados obtidos pode levar a um melhor entendimento das propriedades da água e das interações intra e intermoleculares que acontecem em soluções aquosas.

C A P Í T U L O V I

R E F E R Ê N C I A S

1. HARTLEY, G.S. - Aqueous Solution of Paraffin Chain Salts. Hermann, Paris, 1936.
2. ELWORTHY, P.H.; FLORENCE, A.T.; 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. - Surfactantes and Micelles. Monograph, University of Detroit, Detroit, Michigan, 1976.
6. FÁVERE, V.T. - Formação de Micelas de CTAB em Soluções Aquosas de Acetona, Dioxano, Tetrahydrofurano e Acetonitrilo - Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1980.
7. MITTAL, K.L.; MUKERJEE, P. - The Wide World of Micelles in Micelization, Solubilization and Microemulsions. K.L. Mittal Ed., Plenum Press, New York, p.1, 1977.
8. BUNTON, C.A. - Micellar Catalysis and Inhibition, Pure.Appl., Chem, 49:969, 1977.
9. LINDMAN, B.; WENNERSTRÖM H. - Micelles. Amphiphile Aggregation in Aqueous Solutions. in Topics in Current Chemistry Vol. 87, Springer Verlag, Berlin, 1980

10. FUNG, D.S. - Molecular Interactions in Solutions of Surfactants and Micelles, Doctoral Dissertation, University of Detroit, 1978.
11. JONES, M.N. - Biological Interfaces, An Introduction to the Surface and Colloid Science of Biochemical and Biological Systemes, Elsevier, Amsterdam, 1975.
12. ADAMSON, A.W. - Physical Chemistry of Surfaces. Interscience Publishers, New York, 1967.
13. SHAW, D.J. - Introduction to Colloid and Surface Chemistry Butterworths & Co (Publishers) Ltd. England, 1980.
14. SEBBA, F. - Ionic Flotation, Elsevier, Amsterdam, 1962.
15. GABBI, V.R.M. - Separação de Compostos de Tório na Presença de Surfactantes. Tese de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Fpolis, SC, 1981.
16. A.G.I. Stoian, A. Ionescu, S. Manea, A. Andries Romanian Patent 58,018 (Cl. A61L13106), Dec., 1974, Chem. Abstracts, 85, 37262t (1976).
17. RÜBIO, D.A.R. - Estudo do Efeito Salino sobre a Hidrólise do p-Nitrofeniletilfosfato de Lítio na Presença de Micelas a Concentrações Altas de Hidróxido de Sódio. Tese de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 1981.
18. MACMILAN, K.L.; HART, N.L. - Effects of Low Concentrations of Cetyltrimethylammonium Bromide on Diluted Bovine Spermatozoa. Aust. J. Biol. Sci., 30, 297 (1977).
19. MATHEWS, W.K.; LARSEN, J.W.; PIKAL, M.J. - Effect of Solubilization on Counterion Binding to Micelles. Tetrahedron Letters, 6, 513 (1972).

20. MOROI, Y.; AKISADA, H.; SAITO, M.; MATUURA, R. - Interaction Between Ionic Surfactants and Polyethylene Oxide in Relation to Mixed Micelle Formation in Aqueous Solution. J. Colloid Interface Sci., 61, 233 (1977).
21. JAEGER, D.A.; ROBERTSON, R.E. - Micellar Effects on the Monohalogenation of n-Pentyl Phenyl Ether. J. Org. Chem., 42, 3298 (1977).
22. LIN, E.C.C. - Glycerol Utilization and its Regulation in Mammals. Ann. Rev. Biochem. 46: 765-95, 1977.
23. GOODMAN, L.S.; GILMAN, A. - The Pharmacological Basis of Therapeutics, 4th Ed., MacMillan, New York, 1966.
24. WEISSBERGER, A., Ed. - Technique of Organic Chemistry, Vol. VII, 2nd Edition, Interscience Publishers, Inc. New York, 1955.
25. RAY, A. & NEMETHY, G. - Densities and Partial Molal Volumes of Water-Ethylene Glycol Mixtures. J. Chem. Eng. Data, 18: 309, 1973.
26. DIPAOLO, G. BELEEAU, B. - Apparent Molal Volumes and Heat Capacities of Some Tetraalkylammonium Bromides, Alkyltrimethylammonium Bromides, and Alkali Halides in Aqueous Glycerol Solutions. Can. J. Chem. 53: 3452, 1975.
27. DIPAOLO, G.; BELEEAU, B. - L'EAU ET LES SYSTEMES BIOLOGIQUES Colloques internationaux du C.N.R.S. N° 246 Roscoff, 2-6 Juin 1975.
28. MURTHY, N.M.; SUBRAHMANYAM, S.V. - Behavior of Excess Heat Capacity of Aqueous Non-Electrolytes. Ind. J. Pure Appl. Phys. 15:485, 1977.

29. MURTY, N.M.; SUBRAHMANYAM, S.V. - Solution Structure of Aqueous Non-Electrolytes-Adiabatic Compressibility Studies. Acustica 40:1978.
30. MURTHY, N.M.; SUBRAHMANYAM, V. - Heat Capacities of Dilute Aqueous Solutions of t-Butanol; n-Propanol, Ethyleneglycol & Glycerol; Evaluation of ΔC_{p2}^0 . Ind. J. Chem., 16A: 558-560, 1978.
31. ZINCHENKO, V.D.; MANK, V.V. & MOISEV, V.A. - Proton mobility in Water-Ethylene Glycol System. Ukr. Khim. Zh., 43: 371, 1977.
32. UEDA, M.; URAHATA, T.; KATAYAM, A. & KUROKI, N. - Effect of Urea on the Solubility of Benzene and Toluene in Water. Seni Gakkaishi, 32: T301, 1977.
33. BEAUDOIN, J.L. - Internal and External Hydroxyl - Vibrations of Glycerol. J. Chim. Phys., 74(3): 268, 1977.
34. VISSER, C. & SOMSEN, G. - Enthalpies of Solution of Tetra-n-Butylammonium Bromide in Binary Mixtures of Water, Formamide, N-Methylformamide and N,N-Dimethylformamide. J. Solution Chem., 3: 847, 1974.
35. BOUGARD, J. & JADOT, R. - Solvation in Aqueous N,N-Dimethylformamide. J. Chem. Thermodyn., 7: 1185, 1975.
36. VISSER, C. de; PERRON, Ferald & DESNOYERS, J.E. - Volumes and Heat Capacities of Mixtures of N,N-Dimethylformamide and Water at 298,15 K. J. Chem. Eng. Data, 22: 74. 1977.
37. VISSER, C.; HEUVELSLAND, W.J.; DUNN, L.A. & SOMSEN, G. - Some Properties of Binary Aqueous Liquid Mixtures. J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 74, 1978.

38. VISSER, C.; HEUVELSLAND, W.J. & SOMSEN, G. - Enthalpies of Solution of Some Electrolytes with a Large Cation in Mixtures of Water with Aprotic Solvents. In Advances in Chemistry, Vol. 177, Furter, W.F., Ed. Amer. Chem. Soc., Washington, p. 99, 1979.
39. HEUVELSLAND, W.J.; VISSER, C.; SOMSEN, G.; LOSURDO, A. & WEN, W.Y. - Hydrofobic Hidration of Some Different Types of Quaternary Ammonium Bromides in Mixtures of Water and N,N-Dimethylformamide. J. Solution Chem., 8: 25, 1979.
40. HEUVELSLAND, W.J.M.; VISSER, C. de & SOMSEN, G. - Hydrofobic Hidration of Tetra-alkylammonium Bromides in Mixtures of Water and Some Aprotic Solvents. J. Phys. Chem., 82: 29, 1978.
41. RAY, A. - Solvophobic Interactions and Micelle Formation in Structure Forming Nonaqueous Solvent. Nature, 231: 313, 1971.
42. RAY, A. - Micelle Formation in Pure Ethylene Glycol. J. Amer. Chem. Soc., 91: 6511, 1969.
43. GOPAL, R. & SINGH, J.R. - Studies on the Properties of Large Ions in Solvents of High Dielectric Constants - Part II - Electrical Conduance of Some Salts Containing an Ion with a Long Alkly Chain in NMA, DMA and DMA. J. Indian Chem. Soc., 49: 667, 1972.
44. GOPAL, R. & SINGH, J.R. - Studies on the Properties of Large Ions in Solvents of High Dielectric Constants - Parte III - Refractive Index of Solutions of Some Salts Containing an Ion with a Long Alkly Chain in Formamide, N-Methylacetamide, N,N-Dime+hylformamide and N,N-Dimethylacetamide. J. Phys. Chem., 77: 554, 1973.

45. GOPAL, R. & AGARWAL, D.K. - Properties of Colloidal Electrolytes in Solvents of High Dielectric Constants: Part I - Viscosity of Some Colloidal Electrolytes in Formamide. Indian J. Chem., 11: 800, 1973.
46. GOPAL, R.; SINGH, J.R. - Studies on the Properties of Large Ions in Solvents of High Dielectric Constant, Zeit. Kolloid Polyn.; 239: 699, 1970
47. SINGH, H.N.; SALEEM, S.M.; SINGH, R.P. & BIRDI, K.S. - Micelle Formation of Ionic Surfactants in Polar Nonaqueous Solvents. J. Phys. Chem., 84: 2191, 1980.
48. FUNG, D. & IONESCU, L.G. - Formation of Micelles of Laurylcarnitine Chloride in Ethylene Glycol and Glycerol, National Meeting of the American Association for the Advancement of Science held in Denver, Colorado, Feb. 1977, Contributed Papers, Abstr. 29.
49. IONESCU, L.G. - Formação de Micelas de Acilcarnitinas em Glicerol. Arch. Biol. Med. Exper., 12: 272, 1979.
50. IONESCU, L.G. & FUNG, D. - Formação de Micelas de Acilcarnitinas em Etileno Glicol, Soc. Bras. Bioq., IX Reunião Anual, Simpósio de Membranas Biológicas, IUB symposium 98, PAABS Regional Symposium 4, Resumos, 16, Caxambū (MG), abril, 1980.
51. IONESCU, L.G.; FUNG, D.S. - Formation of Micelles of Acylcarnitines in Glycerol, Bull. Chem. Soc. Japan. 54:2503-2506, 1981.
52. IONESCU, L.G. & FUNG, D. - Formation of Micelles of Acylcarnitine Chlorides in Ethylene Glycol. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 2907-2912, 1981.

53. RAY, A. & NEMETHY, G. - Micelle Formation by Nonionic Detergents in Water-Ethylene Glycol Mixtures. J. Phys. Chem., 75: 809, 1971.
54. FUNG, D.S. - Formation of Micelles of Various Surfactantes in Polyalcohols Research Report nº 1. Department of Chemistry and Chemical Engineering, University of Detroit, Detroit, Michigan, 1976.
55. FUNG, D.S. - Formation of Micelles of Various Surfactantes in Polyalcohols, Research Report Nº 2. Department of Chemistry and Chemical Engineering, University of Detroit, Detroit, Michigan, 1977.
56. PROBST, L.F.D. - Formação de Micelas de Cloreto de Lauril Carnitina em Soluções Aquosas de Etileno Glicol. Relatório nº 1. Laboratório de Química de Superfícies, UFSC, Florianópolis, SC, 1981.
57. CZERNIAWSKI, B.J. & IONESCU, L.G. - Effects of N,N-Dimethyl acetamide on the Formation of Micelles of Cethyltrimethyl ammonium Bromide in Water. Research Report, Department of Chemistry and Chemical Engineering, University of Detroit, Detroit, Michigan, 1977.
58. IONESCU, L.G.; TOKUHIRO, T. & CZERNIAWSKI, B.J. - Effect of Polar Solvents on the Formation of Micelles of Cetyltrimethylammonium Bromide in Aqueous Solutions, Proceedings 52nd Colloid and Surface Science Symposium, Knoxville, Tenn., p. 162, 1978.
59. IONESCU, L.G.; TOKUHIRO, T.; CZERNIAWSKI, B.J. & SMITH, E. S. - Formation of Micelles of Cetyltrimethylammonium Bromide in Water-Dimethylsulfoxide Solutions, in Solution Chemistry of Surfactants, K.L. Mittal, Ed. Plenum Press, New York, New York, p. 487, 1979.

60. 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.
61. TOKUHIRO, T.; IONESCU, L.G. & FUNG, D.S. - Effect of Inter-molecular Interactions on the Formation of Micelles. J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 75: 975, 1979.
62. TOKUHIRO, T. & IONESCU, L.G. - Temperature Effect on Molecular Dynamics in Micellar System. Proton Spin-Lattice Relaxation Study of Cetyltrimethylammonium Bromide in Water-Dimethylsulfoxide Mixtures, in Solution Chemistry of Surfactants, K.L. Mittal, ed. Plenum Press, New York, p. 497, 1979.
63. IONESCU, L.G.; TOKUHIRO, T. & CZERNIAWSKI, B.J. - Formation of Hexadecyltrimethylammonium Bromide in Water N,N-Dimethylformamide Solutions. Bull. Chem. Soc. Japan, 52:922, 1979.
64. IONESCU, L.G. & DE FAVERE, V.T. - Formação de Micelas de Brometo de Cetiltrimetilamônio em Soluções Aquosas e Tetrahidrofurano", IX Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Bioquímica e Simpósio de Membranas Biológicas, Ca-xambū, Minas Gerais, 24-28 de abril de 1980. Cf. Resumos, F-17.
65. IONESCU, L.G. & DE FAVERE, V.T. - Formação de Micelas de Brometo de Cetiltrimetilamônio em Soluções Aquosas de Dioxano. Supl. Ciência e Cultura 32(7): 57 - D.2.4., 1980.
66. IONESCU, L.G. & DE FAVERE, V.T. - Formation of Micelles of Cetyltrimethylammonium Bromide in Aqueous Solutions of Acetone, 55th Colloid and Surface Science Symposium of the American Chemical Society. Cleveland, Ohio, USA, June 14-17, 1981, Cf. Symposium Abstracts.

67. IONESCU, L.G. & DE FAVERE, V.T. - Formação de Micelas de Brometo de Cetiltrimetilamônio em Soluções Aquosas de Acetonitrilo, 33^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, Salvador, Bahia, 8-15 de julho de 1981. Cf. Supl. Ciência e Cultura 33(7), 95 - D.2.4. (1981)
68. IONESCU, L.G. & DE FAVERE, V.T. - Formation of Micelles of Cetyltrimethylammonium Bromide in Solutions of Water-Acetone. in Solution Behavior of Surfactants - Theoretical and Applied Aspects, K.L. Mittal and E.J. Fendler, Eds., Plenum Press, New York, 1982.
69. IONESCU, L.G.; DE FAVERE, V.T.; NOME F. - Formation of Micelles of Cetyltrimethylammonium Bromide in Water-Acetonitrile Solutions, submitted for publication.
70. 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.
71. IONESCU, L.G. & DE PAULA SOARES MOL, F. - Efeito do Etanol sobre a Formação de Micelas de Brometo de Cetiltrimetilamônio em Água, Supl. Ciência e Cultura 32(7): 58-D.2.4, 1980.
72. IONESCU, L.G. & DE PAULA SOARES MOL, F. - Efeito de Isopropanol sobre a Formação de Micelas de Brometo de Cetiltrimetilamônio em Água, 33^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, Salvador, Bahia, 8-15 de julho 1981. Cf. Supl. Ciência e Cultura, 33(7), 96-D.2.4. (1981).

73. IONESCU, L.G. & DE PAULA SOARES MOL, F. - Efeito do Metanol sobre a Formação de Micelas de Brometo de Cetiltrimetilamônio, IX Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Bioquímica e Simpósio de Membranas Biológicas, Caxambú, Minas Gerais, 24-28 de abril 1980. Cf. Resumos, F. 18.
74. DO AIDO, T.H.M. - Formação de Micelas de Brometo de Cetiltrimetilamônio em Soluções Aquosas na Presença de Sais. Tese de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 1980.
75. IONESCU, L.G. & DO AIDO, T.H.M. - Efeito do Cloreto de Sódio sobre a Formação de Micelas de Brometo de Cetiltrimetilamônio (CTAB) em Água, X Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Bioquímica e III Reunião Regional da PAABS Cone Sul, Caxambú, Minas Gerais, 23-26 de abril de 1981, Arq. Biol. Tecnol., 24(1), C12, 77 (1981).
76. IONESCU, L.G. & DO AIDO, T.H.M. - Efeito do Sódio p-Toluenosulfonato sobre a Formação de Micelas de Brometo de Cetiltrimetilamônio em Água, 33^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, Salvador, Bahia, 8-15 de julho 1981. Cf. Supl. Ciência e Cultura, 33(7), 97-D.2.4. (1981).
77. DESNOYERS, J.E.; LISI, R. de; OSTIGUY, C. & PERRON, G. - Direct Measurements of the Thermodynamic Properties of Surfactants in Solution Chemistry of Surfactants, Vol. 1, Ed. K.L. Mittal, Plenum Press, New York, 1979.
78. LISI, R. de; OSTIGUY, C.; PERRON, G. & DESNOYERS, J.E. - Complete Thermodynamic Properties of Nonyl - and Decyltrimethylammonium Bromides in Water. J. Colloid Interface Sci., 71: 147, 1978.
79. DESNOYERS, J.E.; LISI, R. de & PERRON, G. - Thermochemistry of Aqueous Micellar Systems. Pure and Appl. Chem., 52: 443, 1980.

80. PRIGOGINE, I. & DEFAY, R. - Tension Superficielle Dinamique des Solutions Regulieres. J. Chim. Phys., 46: 367, 1949.
81. LEWIS, G.N. & RANDALL, M. - Termodynamics, revised by K.S. Pitzer e L. Brewer. 2nd Ed., McGraw-Hill Book Company, New York, 1962.
82. DE SOUZA, V.E. - Formação de Micelas de Cloreto de Cetilpiridínio em Soluções Aquosas de Dimetilsulfóxido, Dimetilformamida e Dimetilacetamida. Tese de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 1981.
83. IONESCU, L.G. & PROBST, S.M.H. - Formation of Micelles of Cetyltrimethylammonium Bromide in Water - Glycerol Solutions, Arq. Biol. Technol. 25(1): 106, 1982.
84. PROBST, L.F.D. - Formação de Micelas de Cloreto de Laurilcarnitina em Soluções Aquosas de Etileno Glicol, Tese de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 1982.
85. MIGUEZ, M.J.B. - Efeito de Cossolventes sobre a Formação de Micelas de Cloreto de Cetilpiridínio, Relatório Nº 1, Laboratório de Química de Superfícies, Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, dezembro, 1981.
86. IONESCU, L.G. & MIGUEZ, M.J.B. - Formation of Micelles of Cetylpyridinium Chloride in Water - Ethylene Glycol Solutions, Arq. Biol. Technol.; 25(1): 107, 1982.
87. SWARBRICK, J.; DARUWALA, J. - Thermodynamics of Micellization of Some Zwitterionic N-Alkyl Betaines J. Phys. Chem., 6: 2627, 1968.

88. EVANS, H.C. - Alkyl Sulphates. Part I. Critical Micelle Concentration of the Sodium Salts. J. Chem. Soc., 579, 1956.