

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

PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE DETERGENTES
CATIONICOS

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

Maria de Fátima Santana Neves

Florianópolis
Santa Catarina-Brasil
Outubro/1987.

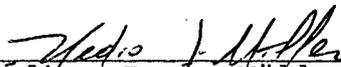
PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE DETERGEN
TES CATIONICOS

Maria de Fátima Santana Neves

Esta dissertação foi julgada e aprovada em sua forma final pelo orientador e membros da banca examinadora, composta dos professores:



Prof. Faruk José Nome Aguilera, Ph.D.
Orientador



Prof. Hédio José Müller, Ph.D.
Coordenador

Banca Examinadora:



Prof. Faruk José Nome Aguilera, Ph.D.



Prof. Wilson Erbs, Ph.D.



Prof^a Maria da Graça Nascimento, Ph.D.

À meus pais,
Roberto e
Camilla

AGRADECIMENTOS

- Ao meu orientador e "grande chefe", Prof. Faruk Nome", pelos ensinamentos, dedicação e amizade.
- Aos colegas do Deptº de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará.
- À Prof.^a Maria da Graça Nascimento pela amizade, contribuição e incentivo.
- Ao Prof. Alfredo Tibúrcio Nunes Pires pela ajuda na coleta de dados, colaboração e amizade.
- Ao Prof. Wilson Erbs.
- Ao Prof. Méricles Thadeu Moretti pela contribuição matemática.
- Aos colegas do curso, em especial à Jane, Dilma e Roseane.
- Aos laboratoristas Adenir "Dena", Evandro e Luís.
- Aos professores e funcionários do Curso de Pós-Graduação em Físico-Química.
- Às bibliotecárias Diva e Beatriz pela presteza e atenção.
- À UFSC, UFC, UNICAMP, CNPq, CAPES e FINEP.
- À Deus.

ÍNDICE GERAL

	PAG.
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	
1.1 - Objetivos.....	1
1.2 - Detergente.....	2
1.3 - Concentração micelar crítica.....	3
1.3.1 - Formação das micelas.....	3
1.3.2 - Importância no estudo da CMC.....	4
1.3.3 - Modelo físico da micela.....	4
1.3.4 - Fatores que influenciam a CMC.....	5
1.3.5 - Métodos para determinar a CMC.....	7
1.3.5.1 - Métodos que não necessitam aditivos..	7
1.3.5.2 - Métodos que envolvem aditivos.....	15
1.4 - Grau de ionização micelar.....	16
1.4.1 - Métodos para determinar α	16
1.4.2 - Fatores que influenciam o grau de ionização mi celar.....	19
1.5 - Partição do álcool entre as fases aquosa e micelar....	21
1.6 - Microemulsões.....	24
CAPÍTULO II - PARTE EXPERIMENTAL	
2.1 - Reagentes e soluções.....	25
2.2 - Instrumentação.....	26
2.3 - Técnicas experimentais.....	27
CAPÍTULO III - RESULTADOS E DISCUSSÃO	
3.1 - Determinação da CMC e do grau de ionização micelar para o CTABr, CTACl, CTAF e CTAOH em solução aquosa.....	29

3.2 - Determinação da CMC e do grau de ionização micelar para os detergentes CTABr, CTACl, CTAF e CTAOH em solução de n-butanol/H ₂ O.....	39
3.3 - Partição do n-butanol entre as fases aquosa e micelar do CTABr.....	58
3.4 - Efeito de n-butanol em microemulsões de CTABr/n-butanol/octano/H ₂ O.....	62
CAPÍTULO IV - CONCLUSÕES.....	70
REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	71
APÊNDICES.....	77

ÍNDICE DE FIGURAS

	PAG.
FIGURA 1 - Representação esquemática das regiões de uma micela esférica catiônica de CTABr.....	6
FIGURA 2 - Variação da tensão superficial com a concentração do detergente.....	8
FIGURA 3 - Condutância equivalente dos eletrólitos KCl e CH_3COOH versus a raiz quadrada de suas concentrações, à 25°C	11
FIGURA 4 - Condutância específica e condutância equivalente em função da concentração do detergente, à uma determinada temperatura.....	13
FIGURA 5 - Representação esquemática de uma parte superficial da mistura micela do detergente e álcool..	22
FIGURA 6 - Condutividade específica versus concentração dos detergentes CTABr, CTACl, CTAF e CTAOH em água, à 25°C	30
FIGURA 7 - Tensão superficial versus o logaritmo da concentração dos detergentes CTABr e CTACl em água, à 25°C	31
FIGURA 8 - Condutividade equivalente versus a raiz quadrada da concentração dos detergentes CTABr e CTACl em água, à 25°C	33
FIGURA 9 - Condutância específica (y) versus concentração do detergente (x), à uma temperatura constante.....	34
FIGURA 10 - Grau de ionização micelar versus a concentração dos detergentes CTABr, CTACl, CTAOH e CTAF em água, à 25°C	37

- FIGURA 11 - Tensão superficial versus a concentração do CTABr em n-butanol/água 0,2 N, 0,3 N e 0,4 N , à 25°C..... 40
- FIGURA 12 - Condutividade específica versus concentração do CTABr em água e em solução n-butanol/água 0,1 N 0,2 N, 0,3 N, 0,4 N, 0,5 N, 0,6 N, 0,7 N e 0,8 N, à 25°C..... 42
- FIGURA 13 - Condutividade específica versus concentração do CTACl em água e em solução n-butanol/água 0,1 N, 0,2 N, 0,3 N, 0,4 N, 0,5 N, 0,6 N, 0,7 N e 0,8 N, à 25°C..... 43
- FIGURA 14 - Condutividade específica versus concentração do CTAOH em água e em solução n-butanol/água 0,1 N, 0,2 N, 0,3 N, 0,4 N, 0,5 N, 0,6 N, 0,7 N e 0,8 N, à 25°C..... 44
- FIGURA 15 - Condutividade específica versus concentração do CTAF em água e em solução n-butanol/água 0,1 N, 0,2 N, 0,3 N, 0,4 N, 0,5 N, 0,6 N, 0,7 N e 0,8 N, à 25°C..... 45
- FIGURA 16 - Concentração micelar crítica versus concentração de n-butanol/água para os detergentes CTABr, CTACl e CTABr corrigido a viscosidade, à 25°C.. 46
- FIGURA 17 - Razão entre a viscosidade absoluta e a concentração do CTABr em n-butanol/água nas concentrações de 0,1 N a 0,8 N, à 25°C..... 47
- FIGURA 18 - Grau de ionização micelar em função da concentração do CTABr em água e em soluções n-butanol/água de 0,1 N a 0,8 N, à 25°C..... 49

- FIGURA 19 - Grau de ionização micelar em função da concentração do CTACl em água e em soluções n-butanol/água de 0,1 N a 0,8 N, à 25°C..... 50
- FIGURA 20 - Grau de ionização micelar em função da concentração do CTAF em água e em soluções n-butanol/água de 0,1 N a 0,8 N, à 25°C..... 51
- FIGURA 21 - Grau de ionização micelar em função da concentração do CTAOH em água e em soluções n-butanol/água de 0,1 N a 0,8 N, à 25°C..... 52
- FIGURA 22 - Grau de ionização micelar em função da concentração do CTABr corrigida a viscosidade em soluções n-butanol/água de 0,1 N a 0,8 N, a 25°C... 53
- FIGURA 23 - Valores de α (na região $x > x_t$) em função da concentração de n-butanol para os detergentes CTABr, CTACl, CTAOH, CTAF e CTABr corrigido a viscosidade, à 25°C..... 56
- FIGURA 24 - Volume molal aparente do n-butanol versus a concentração do álcool em CTABr 2×10^{-4} M, 4×10^{-4} M, 3×10^{-3} M, 6×10^{-3} M, 2×10^{-2} M e 4×10^{-2} M, à 25°C..... 59
- FIGURA 25 - Volume parcial molal do n-butanol em função da concentração de CTABr, à 25°C..... 61
- FIGURA 26 - Coeficiente de distribuição do n-butanol em função da concentração do CTABr, à 25°C..... 63
- FIGURA 27 - Razão da condutividade específica ($L_s/L_{s,o}$) em função da fração volumétrica de octano para 20% E + 80% H₂O, 30% E + 70% H₂O, 50% E + 50% H₂O e 70% E + 30% H₂O, à 25°C..... 65

- FIGURA 28 - Valores de a e b da equação de Bruggeman em função do percentual de emulsionante, à 25°C..... 67
- FIGURA 29 - Viscosidade absoluta em sistemas formados de 20% E + 80% H₂O, 30% E + 70% H₂O, 50% E + 50% H₂O e 70% E + 30% H₂O em função da percentagem de octano, à 25°C..... 69

ÍNDICE DAS TABELAS

	PAG.
TABELA 1 - Grau de ionização micelar e concentração micelar crítica de diferentes detergentes catiônicos....	18
TABELA 2 - Número de hidratação de alguns íons.....	36
TABELA 3 - Valores de α para o CTABr, CTACl, CTAF e CTAOH em água e em solução 0,8 N n-butanol/água.....	48
TABELA 4 - Coeficientes angulares abaixo e acima da CMC em misturas de detergentes (CTABr) e n-butanol/H ₂ O.	55
TABELA 5 - Valores de a, b e ϕ_{max} . para as misturas de 20% E + 80% H ₂ O, 30% E + 70% H ₂ O, 50% E + 50% H ₂ O e 70% E + 30% H ₂ O.....	66

ÍNDICE DE APÊNDICES

	PAG.
APÊNDICE 1 - Condutividade Específica do CTABr em água, à 25°C.....	77
APÊNDICE 2 - Tensão Superficial do CTABr e CTACl em água, à Temperatura Ambiente.....	78
APÊNDICE 3 - Condutividade Específica do CTACl em água, à 25°C.....	79
APÊNDICE 4 - Condutividade Específica do CTAOH em Água, à 25°C.....	80
APÊNDICE 5 - Condutividade Específica do CTAF em Água, à 25°C.....	81
APÊNDICE 6 - Condutividade Específica do CTABr em Solução Aquosa 0,1 N em n-Butanol, à 25°C.....	82
APÊNDICE 7 - Condutividade Específica do CTABr em Solução Aquosa 0,2 N em n-Butanol, à 25°C.....	83
APÊNDICE 8 - Condutividade Específica do CTABr em Solução Aquosa 0,3 N em n-Butanol, à 25°C.....	84
APÊNDICE 9 - Condutividade Específica do CTABr em Solução Aquosa 0,4 N em n-Butanol, à 25°C.....	85
APÊNDICE 10 - Condutividade Específica do CTABr em Solução Aquosa 0,5 N em n-Butanol, à 25°C.....	86
APÊNDICE 11 - Condutividade Específica do CTABr em Solução Aquosa 0,6 N em n-Butanol, à 25°C.....	87
APÊNDICE 12 - Condutividade Específica do CTABr em Solução Aquosa 0,7 N em n-Butanol, à 25°C.....	88
APÊNDICE 13 - Condutividade Específica do CTABr em Solução Aquosa 0,8 N em n-Butanol, à 25°C.....	89
APÊNDICE 14 - Condutividade Específica do CTACl em Solução Aquosa 0,1 N em n-Butanol, à 25°C.....	90

APÊNDICE 15 - Condutividade Específica do CTACl em Solução Aquosa 0,2 N em n-Butanol, à 25°C.....	91
APÊNDICE 16 - Condutividade Específica do CTACl em Solução Aquosa 0,3 N em n-Butanol, à 25°C.....	92
APÊNDICE 17 - Condutividade Específica do CTACl em Solução Aquosa 0,4 N em n-Butanol, à 25°C.....	93
APÊNDICE 18 - Condutividade Específica do CTACl em Solução Aquosa 0,5 N em n-Butanol, à 25°C.....	94
APÊNDICE 19 - Condutividade Específica do CTACl em Solução Aquosa 0,6 N em n-Butanol, à 25°C.....	95
APÊNDICE 20 - Condutividade Específica do CTACl em Solução Aquosa 0,7 N em n-Butanol, à 25°C.....	96
APÊNDICE 21 - Condutividade Específica do CTACl em Solução Aquosa 0,8 N em n-Butanol, à 25°C.....	97
APÊNDICE 22 - Condutividade Específica do CTAOH em Solução Aquosa 0,1 N em n-Butanol, à 25°C.....	98
APÊNDICE 23 - Condutividade Específica do CTAOH em Solução Aquosa 0,2 N em n-Butanol, à 25°C.....	99
APÊNDICE 24 - Condutividade Específica do CTAOH em Solução Aquosa 0,3 N em n-Butanol, à 25°C.....	100
APÊNDICE 25 - Condutividade Específica do CTAOH em Solução Aquosa 0,4 N em n-Butanol, à 25°C.....	101
APÊNDICE 26 - Condutividade Específica do CTAOH em Solução Aquosa 0,5 N em n-Butanol, à 25°C.....	102
APÊNDICE 27 - Condutividade Específica do CTAOH em Solução Aquosa 0,6 N em n-Butanol, à 25°C.....	103
APÊNDICE 28 - Condutividade Específica do CTAOH em Solução Aquosa 0,7 N em n-Butanol, à 25°C.....	104
APÊNDICE 29 - Condutividade Específica do CTAOH em solução Aquosa 0,8 N em n-Butanol, à 25°C.....	105

APÊNDICE 30 - Condutividade Específica do CTAF em Solução Aquosa 0,1 N em n-Butanol, à 25°C.....	106
APÊNDICE 31 - Condutividade Específica do CTAF em Solução Aquosa 0,2 N em n-Butanol, à 25°C.....	107
APÊNDICE 32 - Condutividade Específica do CTAF em Solução Aquosa 0,3 N em n-Butanol, à 25°C.....	108
APÊNDICE 33 - Condutividade Específica do CTAF em Solução Aquosa 0,4 N em n-Butanol, à 25°C.....	109
APÊNDICE 34 - Condutividade Específica do CTAF em Solução Aquosa 0,5 N em n-Butanol, à 25°C.....	110
APÊNDICE 35 - Condutividade Específica do CTAF em Solução Aquosa 0,6 N em n-Butanol, à 25°C.....	111
APÊNDICE 36 - Condutividade Específica do CTAF em Solução Aquosa 0,7 N em n-Butanol, à 25°C.....	112
APÊNDICE 37 - Condutividade Específica do CTAF em Solução Aquosa 0,8 N em n-Butanol, à 25°C.....	113
APÊNDICE 38 - Programa para calcular os valores do grau de ionização micelar.....	114
APÊNDICE 39 - Densidade corrigida em função da concentração do CTABr e da concentração do n-butanol, à 25°C.....	117
APÊNDICE 40 - Condutividade específica em função do %E , %H ₂ O e %C ₈ H ₁₈ na mistura inicial de 20% E + 80% H ₂ O e 30% E + 70% H ₂ O, à 25°C.....	118
APÊNDICE 41 - Condutividade específica em função da %E , %H ₂ O e %C ₈ H ₁₈ na mistura inicial de 50% E + 50% H ₂ O, à 25°C.....	119
APÊNDICE 42 - Condutividade específica em função da %E , %H ₂ O e %C ₈ H ₁₈ na mistura inicial de 70% E + 30% H ₂ O, à 25°C.....	120

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

- CTABr - brometo de hexadeciltrimetilamônio
- CTACl - cloreto de hexadeciltrimetilamônio
- CTAOH - hidróxido de hexadeciltrimetilamônio
- CTAF - fluoreto de hexadeciltrimetilamônio
- SDS - dodecil sulfato de sódio
- CMC - concentração micelar crítica
- C_8H_{18} - octano
- α - grau de ionização micelar
- γ - tensão superficial
- ϕ - fração volumétrica
- L_s - condutância específica
- $L_{s,0}$ - condutância específica a $\phi C_8H_{18} = 0$
- Λ - condutância equivalente ou molar
- O/W - microemulsão tipo óleo em água
- W/O - microemulsão tipo água em óleo
- BUOH - n-butanol
- E - relação entre a massa do CTABr e a massa do n-butanol
- ρ - densidade
- η - viscosidade
- FA^{mic} - fração de moléculas de álcool solubilizadas na micela
- $V_{\phi, BUOH}$ - volume molar aparente do butanol

RESUMO

Foram determinados os valores da concentração micelar crítica (CMC) para os detergentes brometo, cloreto, hidróxido e fluoreto de hexadeciltrimetilamônio (CTABr, CTACl, CTAOH e CTAF) em água e em soluções aquosas contendo n-butanol. Para o CTABr e CTACl foram feitas medidas de tensão superficial e de condutividade, à 25°C. O CTAOH e CTAF foram analisados através de medidas de condutividade.

Os graus de ionização micelar (α) destes quatro detergentes foram determinados em água e em soluções de n-butanol/água, através de medidas de condutividade. Em todos os casos α é igual a um (1) na região dos monômeros e diminui até atingir um valor constante a partir de uma determinada concentração do detergente.

O comportamento volumétrico do n-butanol em soluções micelares de CTABr foi analisado através de medidas de densidade à 25°C, calculando-se o coeficiente de distribuição para o n-butanol entre as fases micelar e aquosa.

Medidas de condutividade e viscosidade em microemulsões formadas por CTABr/n-butanol/octano/água, à 25°C, foram feitas em sistemas constituídos de 20% E + 80% H₂O, 30% E + 70% H₂O, 50% E + 50% H₂O e 70% E + 30% H₂O. O grau de ionização do detergente muda com a adição de solvente orgânico.

ABSTRACT

Values of critical micellar concentration (CMC) for the cationic surfactants hexadecyltrimethylammonium bromide, chloride, hydroxide and fluoride (CTABr, CTACl, CTAOH e CTAF) in water and in aqueous n-butanol were determined. Surface tension and conductivity measurements were made for CTABr and CTACl at 25°C. The surfactants CTAOH and CTAF were analysed by conductivity measurements.

Ionization degrees (α) for these four surfactants were determined in water and in the presence of aqueous n-butanol through conductivity measurements. The α values decreased from one (1) in the monomer region to a constant value in a particular concentration of each surfactant.

The volumetric behaviour of n-butanol were investigated by means of density measurements in micellar solutions of CTABr at 25°C. A distribution coefficient for n-butanol between the aqueous and micellar phases was calculated from the experimental data.

Conductivity and viscosity measurements in CTABr/n-butanol/octane/water microemulsions at 25°C, were performed in 20% E + 80% H₂O, 30% E + 70% H₂O, 50% E + 50% H₂O and 70% E + 30% H₂O systems. The ionization degree changes with the addition of organic solvent.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1.1 - OBJETIVOS

A velocidade de várias reações orgânicas e inorgânicas é afetada pelas micelas^{1,2}. A escolha de um meio de reação e de um catalisador adequado é de grande importância para a realização de qualquer processo cinético³. Portanto, a avaliação das propriedades físico-químicas de detergentes, se faz necessário para um melhor acompanhamento e análise de dados cinéticos em reações catalisadas por micelas.

O objetivo deste trabalho é avaliar as propriedades físico-químicas de detergentes catiônicos através da:

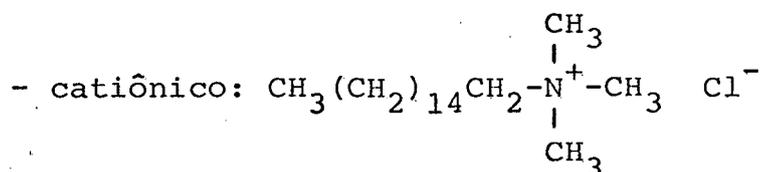
1. Análise dos efeitos do n-butanol na alteração gradual da formação de micelas dos detergentes brometo, cloreto, hidróxido e fluoreto de hexadeciltrimetilamônio mediante medidas condutimétricas e de tensão superficial.
2. Determinação do grau de ionização micelar destes quatro detergentes em função da concentração do álcool e da concentração do detergente.
3. Análise da partição do n-butanol entre as fases aquosa e micelar para o brometo de hexadeciltrimetilamônio.
4. Estudo dos efeitos da adição de n-butanol em microemulsões.

Para um melhor entendimento dos resultados obtidos experimentalmente, é feita em seguida uma breve introdução dos fundamentos teóricos.

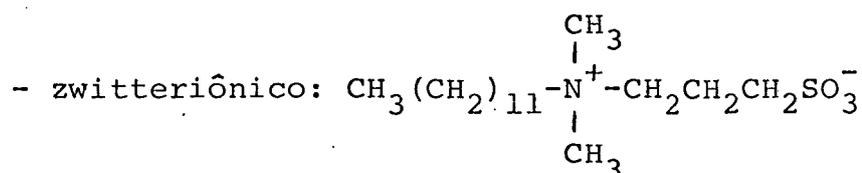
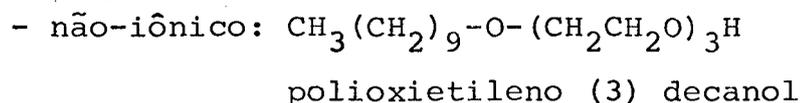
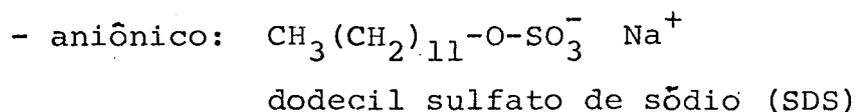
1.2 - DETERGENTE

Detergente, também chamado surfactante, apresenta em sua estrutura molecular uma região hidrofóbica, que é uma longa cadeia de hidrocarbonetos e uma região hidrofílica, que é a cabeça polar. Uma substância que apresenta esta estrutura é chamada de tensoativa.

De acordo com a região hidrofílica, os detergentes podem ser classificados¹ em catiônicos, aniônicos, não-iônicos e zwitteriônicos. Seguem abaixo alguns exemplos de detergentes comumente utilizados:



cloreto de hexadeciltrimetilamônio (CTACl)



3-(N,N-dimetil-N-dodecilamônio)-propano 1- sulfonato

Em soluções diluídas¹ todo detergente existe na forma de monômeros os quais atuam como eletrólitos fortes, porém quan

do sua concentração excede a um certo valor mínimo, chamada concentração micelar crítica (CMC), são observadas variações bruscas em diversas propriedades físicas, tais como tensão superficial , condutância elétrica, densidade, turbidez, viscosidade e outras. Este comportamento aparentemente anômalo pode ser explicado em termos da formação de agregados chamados micelas.

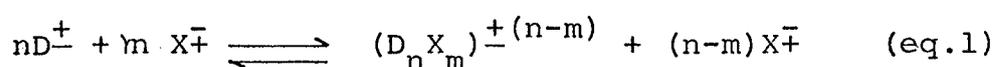
Dentre as propriedades físico-químicas dos detergentes destacam-se a concentração micelar crítica (CMC) e o grau de ionização micelar (α).

1.3 - CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA

1.3.1 - FORMAÇÃO DAS MICELAS

As micelas são formadas a partir dos monômeros envolvendo um equilíbrio dinâmico, o qual é governado pelo balanço entre as forças atrativas pelas quais são responsáveis as regiões hidrofóbicas e no caso de micelas catiônicas e aniônicas, as forças repulsivas entre os grupos hidrofílicos⁴.

As micelas são agregados dinamicamente estáveis pois sua energia livre de formação é negativa; e sua formação pode ser representada pelo equilíbrio⁵.



onde ,

- D : detergente catiônico ou aniônico
- X : contra-íon com carga contrária a da molécula do detergente
- n : número de monômeros na micela ou número de agregação micelar, comumente atribuído o símbolo N.
- m : número de contra-íons ligados à micela

O número de agregação micelar depende da concentração do detergente, do comprimento da cadeia de hidrocarboneto do detergente, do tipo e estrutura do grupo hidrofílico, da natureza do contra-íon, da temperatura e da concentração e tipo de aditivos adicionados⁶.

1.3.2 - IMPORTÂNCIA NO ESTUDO DA CMC

A determinação da concentração a partir da qual inicia a formação de agregados coloidais é importante, pois as micelas podem ser usadas como catalisadores ou inibidores no estudo cinético de reações químicas², em operações industriais e em estudos de interações termodinâmicas^{7,8}.

A CMC de uma determinada solução representa uma propriedade física tão importante para a literatura de surfactantes, quanto o ponto de fusão, ebulição ou índice de refração de uma substância pura.

1.3.3 - MODELO FÍSICO DA MICELA

Vários modelos foram propostos para a estrutura da micela. Stigter⁹ propôs um modelo em soluções diluídas como um agre

gado esférico composto por 3 regiões (Figura 1): a região hidrofóbica constituída pelas cadeias de hidrocarbonetos, a camada de Stern que contém o grupo hidrofílico do detergente, os contra-íons e a água de hidratação e a dupla camada elétrica ou camada de Gouy-Chapman que contém os contra-íons dissociados neutralizando a carga residual das micelas. Neste modelo, o raio da região hidrofóbica aproxima-se do comprimento das cadeias de hidrocarbonetos e a espessura da camada de Stern aproxima-se do diâmetro do grupo polar hidratado. Este modelo não considera a penetração de água e sítios de solubilização de compostos orgânicos aromáticos.

As micelas iônicas são aproximadamente esféricas, embora sua forma varie com o aumento da concentração do detergente ou com a adição de substâncias ao sistema¹⁰.

As micelas podem inverter sua forma em sistemas constituídos de grande concentração de solvente não-polar, detergente e pequena quantidade de água. Os grupos hidrofílicos do detergente, contra-íons e moléculas de água ficam dispostos no centro da micela e as cadeias de hidrocarbonetos na superfície em contato com o solvente. Uma micela que apresenta esta forma é conhecida como micela reversa¹¹.

1.3.4 - FATORES QUE INFLUENCIAM A CMC

O valor da CMC é afetado pela hidrofobicidade da cadeia de hidrocarbonetos, carga líquida do detergente, natureza do grupo hidrofílico, do contra-íon e de fatores que alteram o equilíbrio monômero-micela, tais como temperatura, pressão, concentração e tipos de eletrólitos adicionados¹².

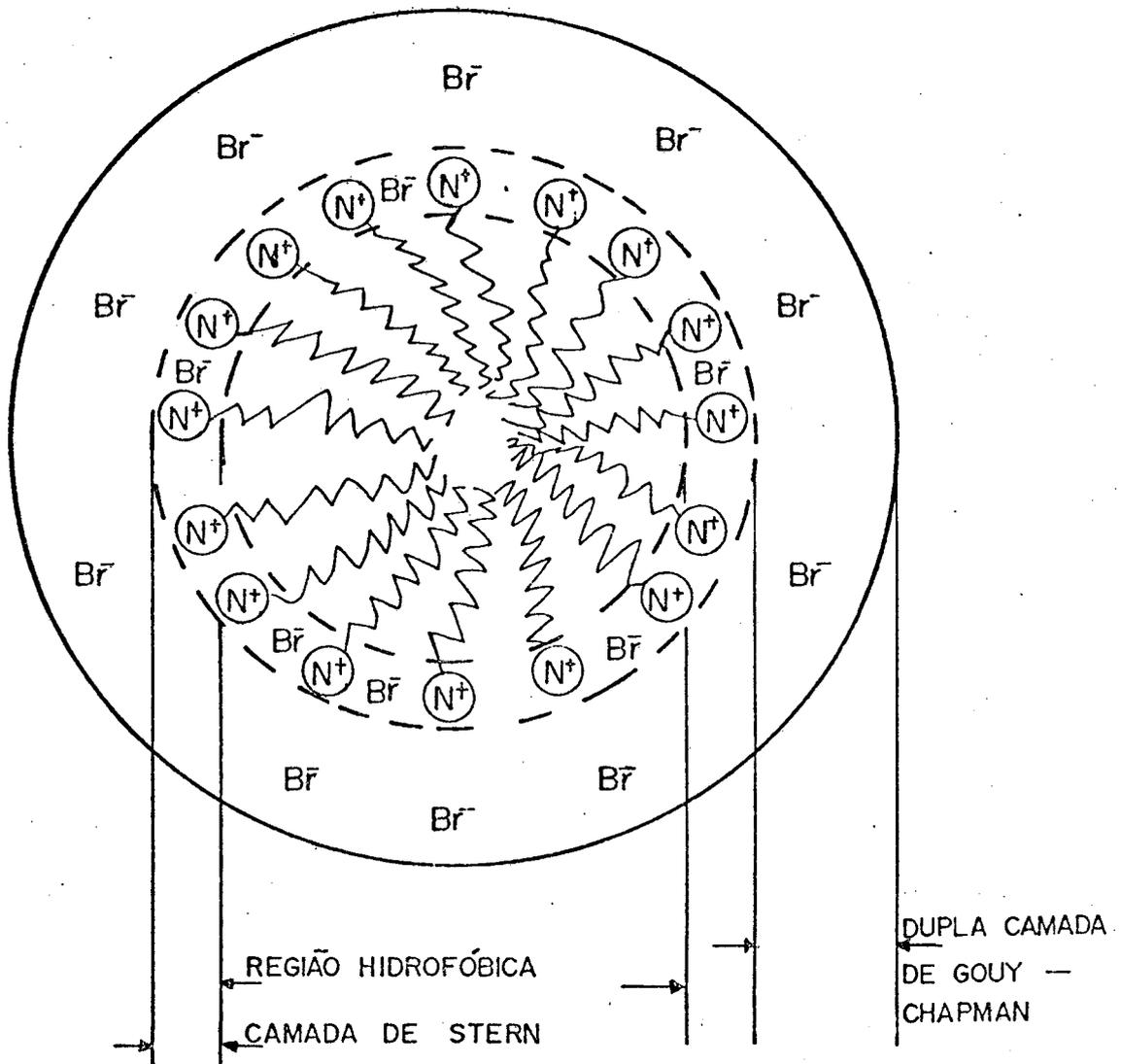


FIGURA 1 - Representação esquemática das regiões de uma micela esférica catiônica de CTABr. (Br^-) representa os contra-íons, (N^+) representa os grupos de cabeça polar e (www) as cadeias de hidrocarbonetos.

1.3.5 - MÉTODOS PARA DETERMINAR A CMC

A CMC é determinada através da variação de uma propriedade física em função da concentração do detergente; uma descontinuidade na curva indica o valor da CMC.

Vários são os métodos para determinar a CMC. Mukerjee¹³ coletou cerca de 71 métodos, os quais classificou em métodos que não necessitam aditivos e métodos que necessitam aditivos.

1.3.5.1 - MÉTODOS QUE NÃO NECESSITAM ADITIVOS

a) TENSÃO SUPERFICIAL

A tensão superficial (γ) é definida como o trabalho necessário para aumentar a superfície em uma unidade de área através de um processo isotérmico e reversível¹⁴.

No gráfico da tensão superficial versus concentração do detergente (Figura 2) observa-se que a medida que a concentração do detergente aumenta a tensão superficial diminui devido à localização dos monômeros na superfície da solução; porém quando a CMC é alcançada, a tensão superficial permanece aproximadamente constante pois todo monômero adicionado irá formar as micelas no interior da solução.

Dentre os vários métodos¹⁴ para determinar a tensão superficial tem-se: método do capilar, das placas de Wilhelmy, do anel (du Noüy), do volume e peso da gota e método da gota pendente.

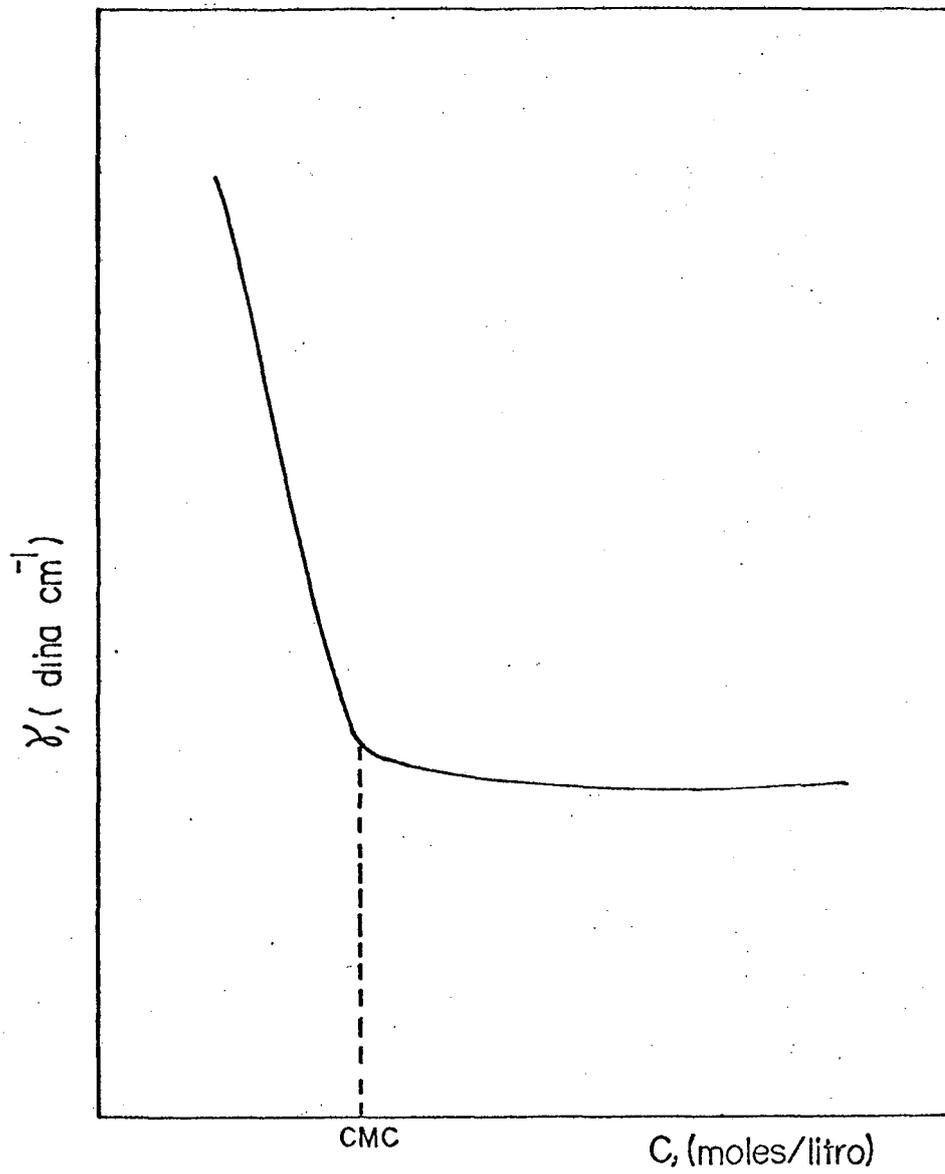


FIGURA 2 - Variação da tensão superficial com a concentração do detergente.

b) CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

Este método baseia-se em medidas de resistência elétrica de soluções. Em soluções eletrolíticas é geralmente usado o termo condutância específica (L_s) que é definido como o inverso da resistência específica ρ (equação 2). A resistência específica é a resistência de uma amostra do condutor que possui dimensões de 1 cm de comprimento e 1 cm² de área¹⁵.

$$L_s = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \times \frac{l}{A} = \frac{K}{R} \quad (\text{eq.2})$$

onde,

L_s : condutância específica

ρ : resistência específica

R : resistência elétrica

l : distância entre as placas do eletrodo

A : área das placas do eletrodo

K : constante da célula

Com a finalidade de representar a condutância de um equivalente-grama do eletrólito é conveniente utilizar o termo condutância equivalente (Λ), que é a condutância específica de uma solução que contém um equivalente-grama do eletrólito por cm³. A condutância equivalente é obtida multiplicando-se a condutância específica pelo volume em cm³ que contém 1 equivalente-grama do eletrólito (equação 3). É também usado o termo condutância molar que é a condutância específica de uma solução que contém um mol do eletrólito¹⁵ por cm³.

$$\Lambda = L_s \cdot V = 1000 \frac{L_s}{C} \quad (\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ eq}^{-1}) \quad (\text{eq.3})$$

onde,

Λ : condutância equivalente ou molar

L_s : condutância específica

C : concentração do eletrólito

Medidas da condutância equivalente em função da concentração do eletrólito mostram (Figura 3)¹⁶ que estes podem ser classificados em eletrólitos fortes e fracos. Os eletrólitos fortes apresentam condutância equivalente elevada em relação aos eletrólitos fracos e valores que aumentam pouco com a diluição do eletrólito, é o caso da maioria dos sais e dos ácidos fortes. Os eletrólitos fracos apresentam condutância equivalente bem menores a altas concentrações, porém para grandes diluições estes valores crescem acentuadamente.

O valor de Λ extrapolado à concentração nula é chamado condutância equivalente em diluição infinita (Λ_0) e é igual a soma das condutâncias iônicas equivalentes à diluição infinita (equação 4); esta equação é conhecida como lei de Kohlrausch da migração independente dos íons¹⁵.

$$\Lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^- \quad (\text{eq.4})$$

Para eletrólitos fortes Λ_0 pode ser obtido através do gráfico de Λ versus \sqrt{C} (Figura 3).

A determinação de Λ_0 para eletrólitos fracos pode

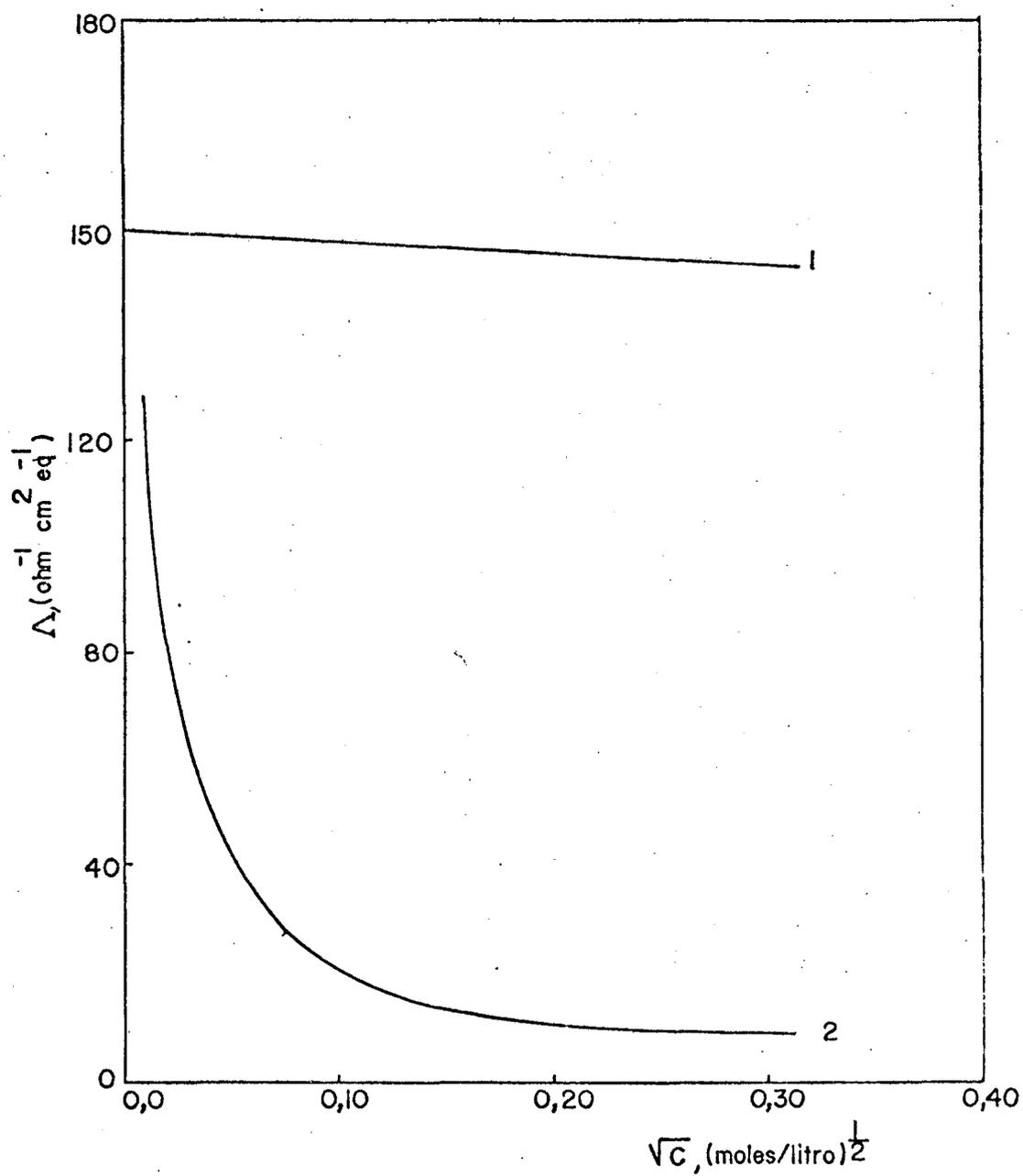


FIGURA 3 - Condutância equivalente dos eletrólitos KCl (1), e CH_3COOH (2) versus a raiz quadrada de suas concentrações, à 25°C.

ser feita através da relação obtida por Ostwald que relaciona a condutância equivalente com a concentração (equação 5)¹⁶:

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda_0} + \frac{1}{K(\Lambda_0)^2} \cdot C\Lambda \quad (\text{eq.5})$$

onde,

Λ : condutância equivalente

Λ_0 : condutância equivalente em diluição infinita

C : concentração do eletrólito

K : constante de equilíbrio

Através do coeficiente linear no gráfico de $\frac{1}{\Lambda}$ versus $C\Lambda$ obtêm-se o valor de Λ_0 .

Dentre as aplicações da condutimetria estão as determinações da concentração micelar crítica (CMC) e do grau de ionização micelar (α).

A CMC é obtida através da mudança no coeficiente angular da curva de condutância específica versus concentração do detergente ou através da mudança no coeficiente angular da curva de condutância equivalente versus a raiz quadrada da concentração do detergente (Figura 4).

Em soluções diluídas os detergentes atuam como eletrólitos fortes e seguem a equação de Onsager¹⁵ (equação 6):

$$\Lambda = \Lambda_0 - (A + B\Lambda_0) \sqrt{C} \quad (\text{eq.6})$$

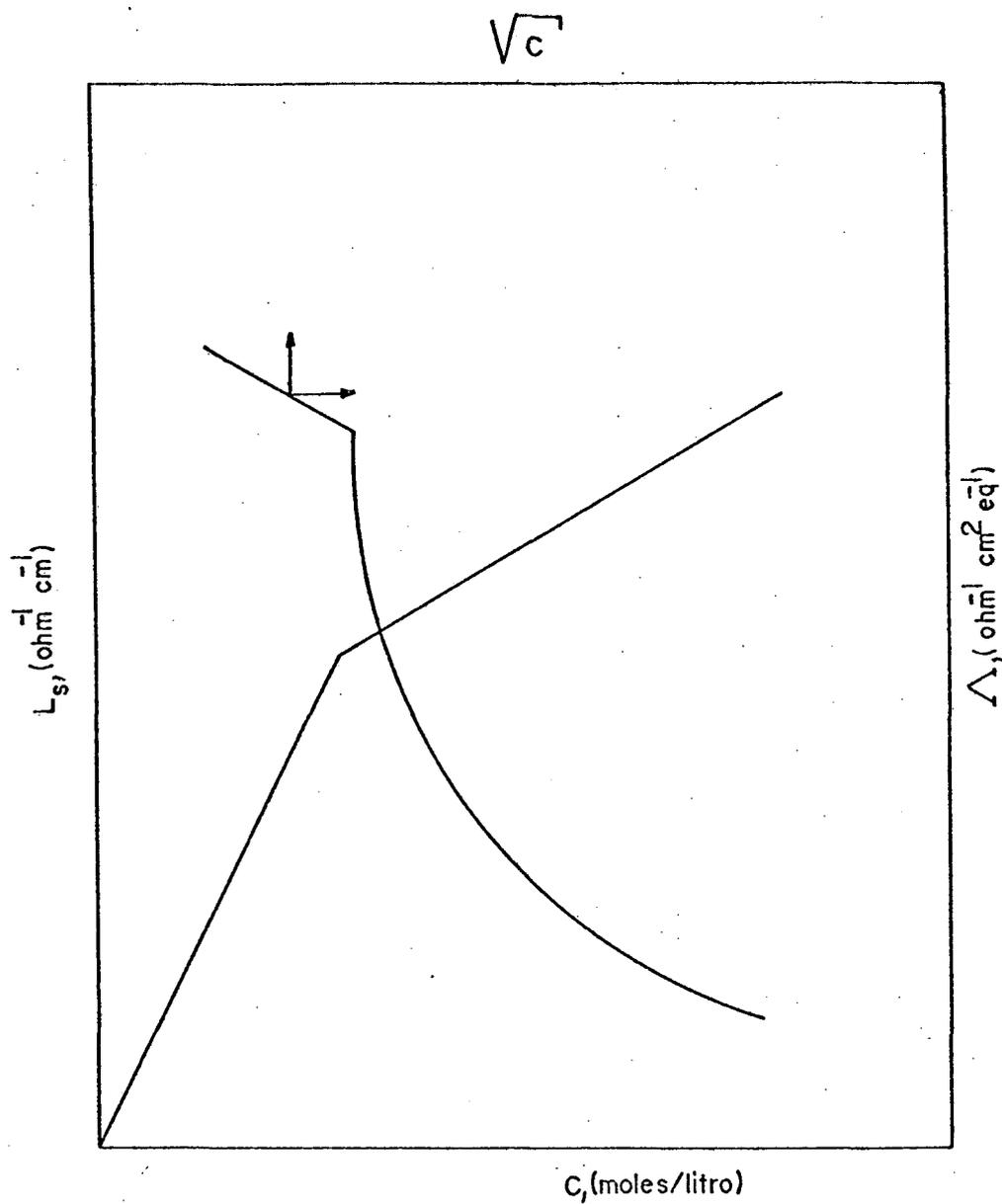


FIGURA 4 - Condutância específica (L_s) e condutância equivalente (Λ) em função da concentração do detergente, à uma determinada temperatura.

onde,

A e B: constantes que dependem da temperatura e do tipo do solvente (constante dielétrica, viscosidade e valência dos íons)

A formação das micelas afeta a condutância de substâncias tenso-ativas devido aos seguintes fatores¹⁷:

1. Diminuição da resistência total
2. Redução do número de contra-íons disponíveis para o transporte da corrente pois, devido a elevada carga superficial da micela alguns contra-íons ficam aderidos na camada de Stern, reduzindo também a carga líquida das micelas.
3. Aumento do efeito exercido pelas atmosferas iônicas dos contra-íons livres retardando a migração dos íons do surfactante.

Os dois últimos fatores provocam uma diminuição na condutância equivalente à medida que a concentração cresce acima da CMC, e são mais determinantes que o primeiro fator, que apresenta efeito contrário¹⁷.

c) OUTROS MÉTODOS¹³

c.1. Métodos óticos e espectroscópicos baseados em medidas de espalhamento de luz, índice de refração e espectro de absorção.

c.2. Métodos calorimétricos baseados em medidas do calor específico e do calor de diluição.

c.3. Medidas de propriedades coligativas.

c.4. Métodos de propriedades de transporte baseados em medidas do coeficiente de difusão, coeficiente de sedimentação e viscosidade.

c.5. Medidas potenciométricas

c.6. Métodos que relacionam propriedades em solução tais como densidade e volume parcial.

1.3.5.2 - MÉTODOS QUE ENVOLVEM ADITIVOS

- a. Variação no espectro de corantes adicionados em pequenas quantidades a soluções aquosas de surfactantes; os espectros são diferentes nas regiões abaixo e acima da CMC.
- b. Solubilização de substâncias insolúveis em água devido a presença de micelas.

1.3.5.3 - OUTROS MÉTODOS

- a. Medidas de tensão interfacial entre uma solução aquosa de um detergente e um líquido imiscível.
- b. Medidas baseadas em variações na velocidade de floculação.

1.4 - GRAU DE IONIZAÇÃO MICELAR (α)

O grau de ionização micelar (α) de detergentes iônicos é de grande importância no estudo quantitativo da catálise e inibição micelar¹⁸, nos modelos de troca iônica^{19,20}, e na forma e tamanho das micelas²¹.

O grau de ionização micelar (α) é definido por

$$\alpha = 1 - \beta \quad (\text{eq.7})$$

onde,

β : é a razão entre o número de contra-íons na micela (m) e o número de monômeros na micela (N).

Assim, α é definido segundo a equação 8:

$$\alpha = 1 - \frac{m}{N} = \frac{N - m}{N} \quad (\text{eq.8})$$

1.4.1 - MÉTODOS PARA DETERMINAR α

Na literatura são citados vários métodos para determinar o grau de ionização micelar (α). Os mais comuns são condutimetria^{5,22,23}, espalhamento de luz^{24,25} e medidas potenciométricas²⁶.

A determinação do grau de ionização micelar através de medidas de condutividade, é feita utilizando o método desenvolvido por Evans⁵, o qual relaciona a variação da condutividade em função da concentração do detergente através da equação 9 :

$$1000 S_2 = \frac{(N - m)^2}{N^{4/3}} (1000 S_1 - \lambda_x) + \frac{(N - m)}{N} \lambda_x \quad (\text{eq.9})$$

onde,

S_1, S_2 : coeficientes angulares das curvas no gráfico de condutância específica versus concentração molar do detergente, abaixo e acima da CMC respectivamente (Figura 4).

N : número de íons detergentes (monômeros) na micela, ou número de agregação micelar.

m : número de contra-íons na micela

λ_x : condutância iônica do contra-íon.

Obtido o valor do número de contra-íons na micela (m), pode-se então calcular α através da equação 8.

O coeficiente angular na curva abaixo da CMC (S_1) é devido às contribuições exercidas pelas mobilidades iônicas dos contra-íons e monômeros, e o coeficiente angular acima da CMC (S_2) é devido às contribuições das mobilidades dos contra-íons dissociados, monômeros e micelas²⁷.

O valor de α pode também ser calculado através da equação simplificada de Evans (equação 10):

$$\alpha = \frac{S_2}{S_1} \quad (\text{eq.10})$$

Os valores obtidos experimentalmente do grau de ionização micelar (α) dependem do método empregado. Na tabela 1 são apresentados valores de α e da CMC para diferentes detergentes catiônicos

TABELA 1 - Grau de Ionização Micelar e Concentração Micelar Crítica de Diferentes Detergentes Catiônicos²³.

Detergente	α		$10^3 \times \text{CMC}$, M	
	Conductividade*	Outros Métodos	Conductividade	Out. Métodos
CTAOH	0,52	0,49; 0,70	2,3 - 3,4	1,8; 0,86
CTABr	0,22	0,24; 0,25; 0,22	0,8	0,9
CTACl	0,37	0,36; 0,50	1,4	1,3
CTANO ₃	0,30	0,36; 0,35	1,4	1,3
(CTA) ₂ SO ₄	0,26	0,35	0,6	-
(CTA) ₂ CO ₃	0,29	-	0,8	-

* Aplicando a eq. de Evans.

\cos^{23} . Dentre os detergentes catiônicos mostrados, o CTABr é o que apresente valores de α mais concordantes obtidos por diferentes métodos. Comparando os valores de α obtidos pelo método condutimétrico que, $\alpha_{CTAOH} > \alpha_{CTACl} > \alpha_{CTANO_3} > \alpha_{CTABr}$. Um pequeno valor de α para as micelas de CTABr indica que o contra-íon Br^- liga-se mais à superfície das micelas de CTA^+ que os demais contra-íons citados. Ou seja, a concentração dos contra-íons Br^- na camada de Stern será bem maior que a dos contra-íons OH^- nas micelas de CTAOH²⁸.

Os diânions apresentam valores de α próximos aos dos monoânions e segundo Sepúlveda e Cortés²³ isto indica que a carga do contra-íon não é fundamental na determinação de α .

1.4.2 - FATORES QUE INFLUENCIAM O GRAU DE IONIZAÇÃO MICELAR

O grau de ionização micelar depende da natureza do contra-íon, das interações hidrofóbicas, da densidade de carga na superfície da micela, da temperatura, da forma e tamanho das micelas e da adição de eletrólitos²⁹.

Abaixo, será discutido como alguns destes fatores influenciam no grau de ionização micelar.

a. α EM FUNÇÃO DO TIPO DO CONTRA-ÍON

Se o contra-íon é do tipo hidrofílico (não apresenta grupos alquilas), α varia com o tamanho do contra-íon hidratado³⁰. O aumento do tamanho do contra-íon hidrofílico além de dificultar o acondicionamento na camada de Stern, aumenta a energia

das interações hidrofóbicas para formar as micelas. Consequentemente os valores de α e da CMC crescem com o aumento do tamanho do contra-íon hidrofílico⁶.

Para os contra-íons que apresentam grupos hidrofóbicos, α diminui com o aumento do raio do contra-íon, devido a tendência de adicionar os efeitos hidrofóbicos às atrações eletrostáticas entre o contra-íon e a superfície da micela³⁰.

b. α EM FUNÇÃO DA ADIÇÃO DE ÁLCOOIS

Os efeitos da adição de álcoois nas propriedades de sistemas micelares são de grande importância para a química de superfície. Sistemas constituídos por álcool, água e detergente são usados como meio de reação em estudos de equilíbrio químico e velocidade de reação¹.

Estes efeitos podem ser estudados sob dois aspectos: solubilização de álcoois nas micelas e modificações na estrutura da água³¹.

A adição de álcoois em pequenas quantidades provoca uma diminuição na CMC devido provavelmente à modificações na estrutura da água³².

Altas concentrações de álcoois aumentam a CMC. Este aumento pode ser devido a alteração na constante dielétrica do solvente, modificações no coeficiente de partição do álcool entre a fase aquosa e micelar, ou diminuição do efeito hidrofóbico³².

Zana et col.³³ propuseram uma representação esquemática para explicar a solubilização dos álcoois nas micelas (Fi

gura 5). As moléculas de álcool ficam intercaladas entre os íons do detergente, que por efeito estérico, aumentam a distância média entre os grupos hidrofílicos, diminuindo a densidade de carga na superfície da micela e conseqüentemente aumentando a ionização micelar. Um outro efeito que foi observado é relativo a constante dielétrica na camada-barreira (água, grupos de cabeça iônica, alguns contra-íons e um ou dois grupos metilenos da cadeia de hidrocarboneto do detergente), que fica diminuída devido a substituição de moléculas de água por álcool. A polaridade na camada-barreira fica reduzida e as repulsões entre os grupos iônicos aumentam, desestabilizando a micela e fazendo com que certo número de moléculas do detergente dissociem-se para reduzir as repulsões³³.

1.5 - PARTIÇÃO DO ÁLCOOL ENTRE AS FASES AQUOSA E MICELAR

Quando um álcool é adicionado a uma solução micelar aquosa, ele se distribuirá entre as fases aquosa e micelar. O volume parcial molar será afetado por esta partição possibilitando assim, obter informações sobre o grau de solubilização dos alcoois nas micelas. A fração solubilizada de álcool adicionado provavelmente aumenta com o comprimento da molécula do álcool³⁴. Um aumento no número de carbonos do álcool resulta num aumento das interações hidrofóbicas nas micelas do detergente, ou seja, a penetração de álcool na fase micelar torna-se mais favorável com o aumento da cadeia do álcool³⁵.

O volume parcial molar de um componente de uma mistura varia com a composição¹⁶. A adição de alcoois afeta a estrutura do solvente e interações soluto-solvente, devido à mudanças^o

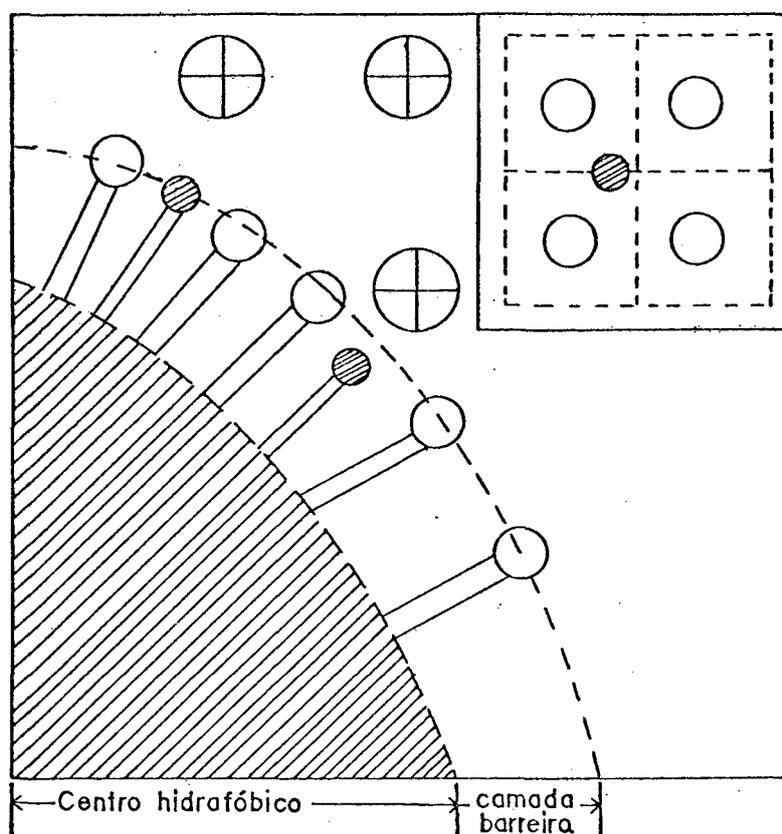


FIGURA 5 - Representação esquemática de uma parte superficial da mistura micela do detergente e álcool. (○) representa o grupo hidrofílico do detergente, (⊕) contra-íon, (●) grupo hidroxílico do álcool. Na parte superior da figura é mostrado uma representação planar da superfície da micela.

na composição e constante dielétrica do meio³⁶.

Como o álcool fica distribuído entre as fases aquosa e micelar, o volume parcial molar do álcool (V_{CnOH}) pode ser representado pela equação 11³⁶.

$$V_{\text{CnOH}} = F_A^{\text{mic}} V_{\text{CnOH}}^{\text{mic}} + (1 - F_A^{\text{mic}}) V_{\text{CnOH}}^{\text{aq}} \quad (\text{eq.11})$$

onde,

F_A^{mic} : fração de moléculas de álcool solubilizadas na micela.

$V_{\text{CnOH}}^{\text{mic}}$: volume parcial molar do álcool na fase micelar

$V_{\text{CnOH}}^{\text{aq}}$: volume parcial molar do álcool na fase aquosa

O coeficiente de partição do álcool (K) entre as fases aquosa e micelar é definido através da equação 12:

$$K = \frac{x_{\text{CnOH}}^{\text{mic}}}{x_{\text{CnOH}}^{\text{aq}}} \quad (\text{eq.12})$$

onde,

$x_{\text{CnOH}}^{\text{mic}}$: fração molar de álcool na fase micelar

$x_{\text{CnOH}}^{\text{aq}}$: fração molar de álcool na fase aquosa

1.6 - MICROEMULSÕES

As microemulsões são sistemas intermediários entre as emulsões e as soluções micelares. As emulsões são sistemas heterogêneos formados por duas fases imiscíveis, onde uma fase fica dispersa na outra sob a forma de gotículas. As microemulsões são aparentemente estáveis, homogêneas e transparentes e são usualmente formadas por uma dispersão muito fina de óleo em água ou água em óleo. Geralmente, ainda que não sistemático, as microemulsões são formadas pela adição à uma emulsão de um agente tensoativo auxiliar ou co-surfactante (álcool)³⁷.

Foram, propostas várias estruturas e modelos físicos para explicar e prever as propriedades das microemulsões³⁸. Um dos modelos considera a microemulsão como uma microgota esférica, cujo raio varia de 50 - 1000 Å, dividida em três regiões : centro, fase contínua e interfase. Dependendo da proporção relativa de água e de óleo, da temperatura, do balanço hidrofílico/lipofílico do agente tensoativo (surfactante) e do co-surfactante (álcool), as microemulsões podem ser classificadas: óleo em água (O/W) e água em óleo (W/O)^{37,39}. Nas microemulsões (O/W) as moléculas de óleo ficam no centro da microgota, as de água na fase contínua e a interfase é estabilizada por uma camada de surfactante e co-surfactante. As microemulsões tipo (W/O) terão água no centro da microgota e óleo na fase contínua. Microemulsões tipo (O/W) são comparadas às micelas normais e as do tipo (W/O) são comparadas às micelas reversas³⁹.

CAPÍTULO II

PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - REAGENTES E SOLUÇÕES

O brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTABr) usado (Aldrich Chemical Company, Inc.) foi purificado mediante duas cristalizações consecutivas em etanol/acetona e secado a vácuo⁴⁰. A pureza do CTABr foi confirmada pela ausência do mínimo na curva de tensão superficial versus concentração do detergente.

O hidróxido de hexadeciltrimetilamônio (CTAOH) foi obtido⁴⁰ a partir do CTABr, utilizando uma resina de troca iônica (Ionenaustaucher III - Merck). Inicialmente a resina foi ativada em solução concentradas de HCl (Merck), e então lavada com soluções concentradas de hidróxido de potássio (KOH) (Merck) até que uma alíquota coletada não mais precipitasse cloreto em solução de nitrato de prata e ácido nítrico. Posteriormente, a coluna foi lavada com água bidestilada até pH 7. Uma solução de CTABr 0,2N foi então passada lentamente pela coluna e volumes de 100 ml foram coletados e testados com nitrato de prata e ácido nítrico. Se o teste de brometo fosse positivo, a última alíquota obtida era rejeitada. A concentração do CTAOH assim obtido, foi determinada titulando-se uma amostra do detergente com uma solução padrão de ácido clorídrico (Titrisol), usando fenolftaleína como indicador, e foi então guardado na geladeira.

Os detergentes cloreto de hexadeciltrimetilamônio (CTACl) e fluoreto de hexadeciltrimetilamônio (CTAF) foram preparados através da neutralização do CTAOH com ácido clorídrico e

ácido fluorídrico respectivamente, com auxílio de um pH-metro.

Soluções estoque dos detergentes CTABr, CTAOH, CTACl e CTAF foram preparadas em água e em n-butanol (Merck)/água. As concentrações das soluções n-butanol/água preparadas foram : 0,1 N, 0,2 N, 0,3 N, 0,4 N, 0,5 N, 0,6 N, 0,7 N e 0,8 N.

Foram preparadas microemulsões misturando-se nas proporções estabelecidas detergente (CTABr), n-butanol, octano e água. A razão em peso n-butanol/CTABr usada foi de 1,26, equivalente a uma razão molar 6,2. Inicialmente foram preparadas as misturas de CTABr/n-butanol (chamada emulsionante, E) e água nas seguintes proporções em peso; 20% E + 80% H₂O; 30% E + 70% H₂O; 50% E + 50% H₂O e 70% E + 30% H₂O. O octano (Riedel de Haen AG Seel - Hannover) foi adicionado à mistura de emulsionante e água e as novas percentagens foram então calculadas.

2.2 INSTRUMENTAÇÃO

- Condutímetro modelo D812 da Wiss-Techn.Werskstätten com eletrodo de platina, acoplado a um banho termostático.

- Viscosímetro tipo BH₂ da Hoppler.

- Tensiômetro Fisher, modelo 20, o qual emprega-se o método de du Noüy (método do anel).

- Densímetro PAAP DMA 60.

- Computador tipo TK 3000//e

2.3 - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Foram feitas medidas de condutividade a 25°C dos detergentes CTABr, CTACl, CTAOH e CTAF em água e em soluções aquosa contendo 0,1 N, 0,2 N, 0,3 N, 0,4 N, 0,5 N, 0,6 N, 0,7 N e 0,8 N de n-butanol.

Para determinar a condutividade específica de cada solução, é necessário o conhecimento prévio da constante da célula. Isto foi feito usando-se uma solução padrão de cloreto de potássio (KCl) 0,02 N cuja condutividade específica a 25°C é conhecida⁴¹.

Inicialmente foi medida a resistência do solvente ; volumes medidos da solução estoque do detergente no mesmo solvente foram adicionados com auxílio de uma bureta e a resistência foi medida após cada adição e agitação da solução. Este mesmo procedimento foi feito para os quatro detergentes, CTABr, CTACl, CTAOH e CTAF, usando como solvente água e soluções aquosa de n-butanol nas concentrações de 0,1 N a 0,8 N para cada detergente, à temperatura de 25°C.

Para o CTAOH as medidas foram feitas sob atmosfera de nitrogênio, para evitar a dissolução do dióxido de carbono.

Todas as soluções em que foram medidas as condutividades foram preparadas com água deionizada e bidestilada, cuja condutividade específica medida a 25°C, foi de $1,4 \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Foram feitas também medidas de condutividade a 25°C, da mistura emulsionante (E) e água nas proporções : 20% E + 80% H₂O, 30% E + 70% H₂O, 50% E + 50% H₂O e 70% E + 30% H₂O.

Com auxílio de uma bureta, volumes conhecidos de octano foram adicionados à mistura e após agitação e homogeneização, a resistência da solução foi medida. O octano foi adicionado até não mais se ter uma microemulsão.

Foram feitas medidas de viscosidade das soluções de CTABr em n-butanol/água nas concentrações de 0,1 N a 0,8 N, e também das misturas de emulsionante, água e octano.

A viscosidade de cada solução a 25°C foi determinada medindo-se o tempo de queda de uma esfera situada num tubo cilíndrico, devidamente cheio com as soluções.

Foram feitas medidas de tensão superficial de soluções de CTABr e CTACl em água e em n-butanol/água à temperatura ambiente (+ 25°C), numa faixa de concentração de 0,1 CMC até 3 x CMC aproximadamente em todos os casos.

O comportamento volumétrico do n-butanol em soluções micelares de CTABr foi investigado através de medidas de densidade. Todas as soluções foram preparadas por peso. Foram feitas medidas de densidade de soluções álcool/H₂O, CTABr/H₂O e CTABr/H₂O/álcool. Na mistura CTABr/H₂O/álcool foram feitas medidas de densidade variando a concentração de álcool de 0,1 N até 0,8 N mantendo a concentração do detergente constante e igual a 2×10^{-4} N, 4×10^{-4} N, 3×10^{-3} N, 6×10^{-3} N, 2×10^{-2} N, 4×10^{-2} N.

CAPÍTULO III

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - DETERMINAÇÃO DA CMC E DO GRAU DE IONIZAÇÃO MICELAR PARA O CTABr, CTACl, CTAF E CTAOH EM SOLUÇÃO AQUOSA

As determinações da concentração micelar crítica (CMC) dos detergentes CTABr e CTACl foram feitas a 25°C através de medidas de condutividade e tensão superficial.

Para realizar as medidas de condutividade determinou-se inicialmente a constante da célula, cujo valor foi 0,563 cm⁻¹ a 25°C.

A CMC determinada para o CTABr por condutividade (Apêndice 1) foi de $9,4 \times 10^{-4}$ M (Figura 6) e por tensão superficial, utilizando-se o método do anel (Apêndice 2), o valor foi de $9,1 \times 10^{-4}$ M (Figura 7); estes valores concordam com os da literatura^{12,23,42,43}.

A CMC do CTACl determinada através de medidas de condutividade (Apêndice 3) foi de $1,25 \times 10^{-3}$ (Figura 6) e por tensão superficial (Apêndice 2) foi de $1,23 \times 10^{-3}$ (Figura 7); estes valores concordam com os da literatura^{12,23,43}.

Através de medidas de condutividade os detergentes CTAOH (Apêndice 4) e CTAF (Apêndice 5) não mostram uma descontinuidade acentuada na região da CMC, dificultando a sua determinação. Alguns pesquisadores²⁵ explicam este comportamento em termos da variação do tamanho micelar. Os valores aproximados obtidos para a CMC do CTAOH e CTAF, calculados como sendo a concentração a

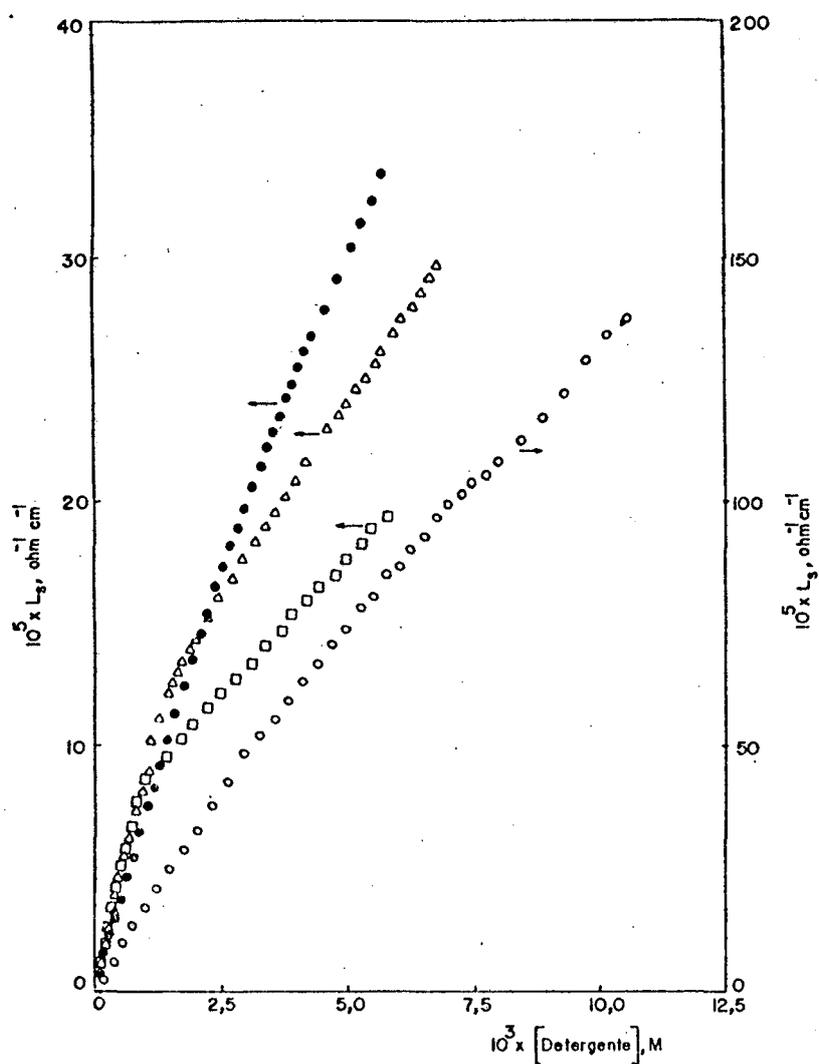


FIGURA 6 - Condutividade específica versus concentração dos detergentes CTABr (□), CTACl (Δ), CTAF (●) e CTAOH (○) em água, à 25°C.

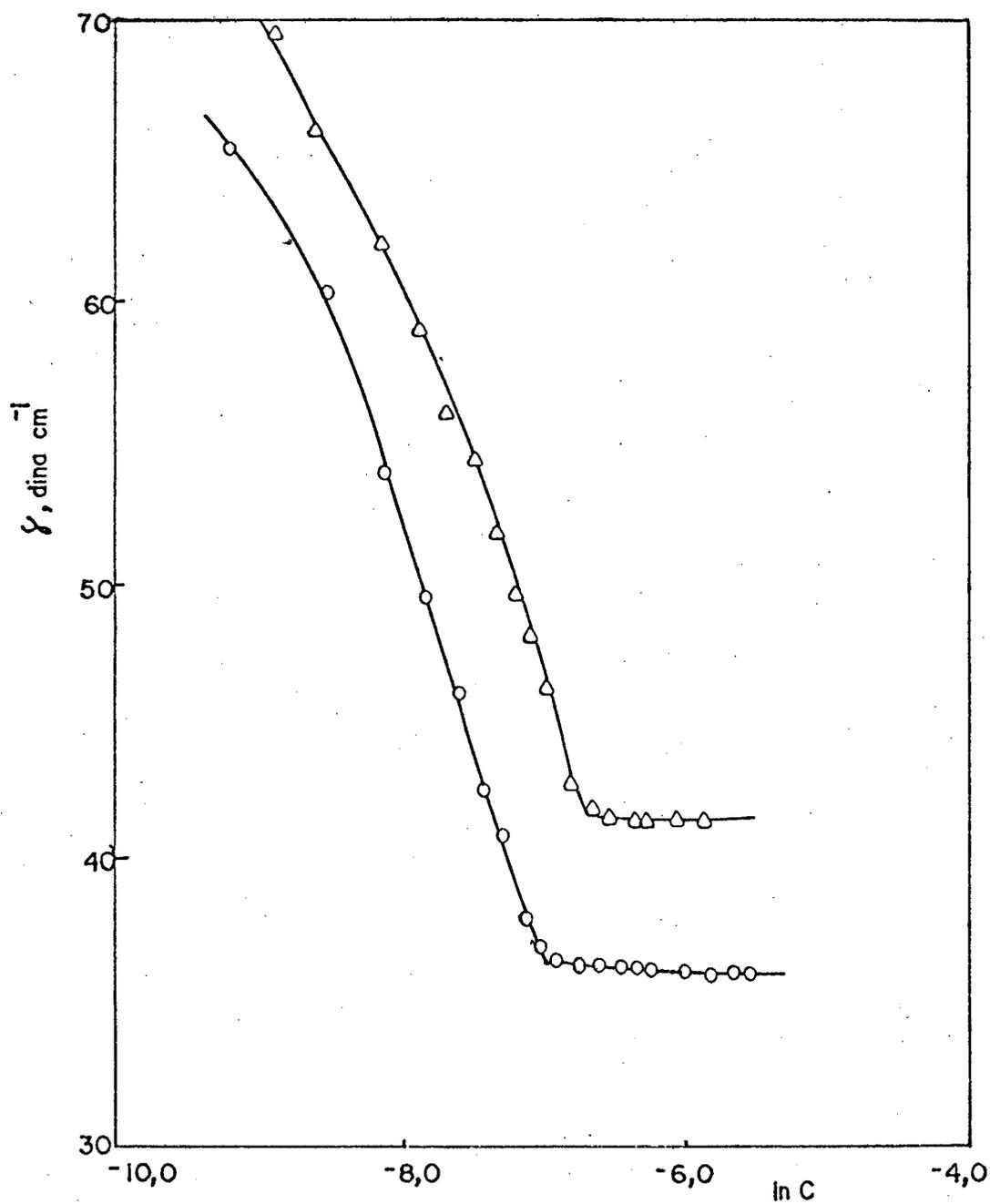


FIGURA 7 - Tensão superficial versus o logaritmo da concentração dos detergentes CTABr (o) e CTACl (Δ) em água, à 25°C .

partir da qual ocorre um desvio da linearidade na região dos mo
números, são respectivamente $2,85 \times 10^{-3}$ M e $1,40 \times 10^{-3}$ M (Fig
ra 6).

O valor da CMC pode também ser obtido através do gráfico da condutância equivalente (equação 3) versus a raiz qua
drada da concentração do detergente (Figura 8). Através deste grá
fico pode-se observar que para concentrações menores que a CMC ,
os detergentes comportam-se como eletrólitos fortes e apresentam
valores da CMC de $9,3 \times 10^{-4}$ M e $1,22 \times 10^{-3}$ M para o CTABr e CTACl
respectivamente.

Os valores do grau de ionização micelar (α) para os quatro detergentes estudados, foram determinados por condutime
tria através da variação da condutância específica em função da
concentração do detergente, aplicando a equação simplificada de
Evans (equação 10).

Os valores de α foram calculados considerando-se três regiões no gráfico condutância específica (y) versus con
centração do detergente (x), conforme figura 9. Foi feito um
tratamento matemático onde estas regiões foram analisadas do se
guinte modo:

1) Na região abaixo da CMC foi feita uma regressão linear de x_r \hat{a} x_s ,
determinando-se os coeficientes a_1 e b_1 , conforme a equação

$$y_1 = a_1 x + b_1.$$

2) Regressão linear de x_t \hat{a} x_n , determinando-se os coeficientes
 a_3 e b_3 , segundo a equação $y_3 = a_3 x + b_3$.

3) Na região intermediária de x_s \hat{a} x_t , foi feita uma regressão da
função $y_2 = C - a_2 e^{b_2 x}$, onde os coeficientes a_2 e b_2 são deter
minados pelo sistema:

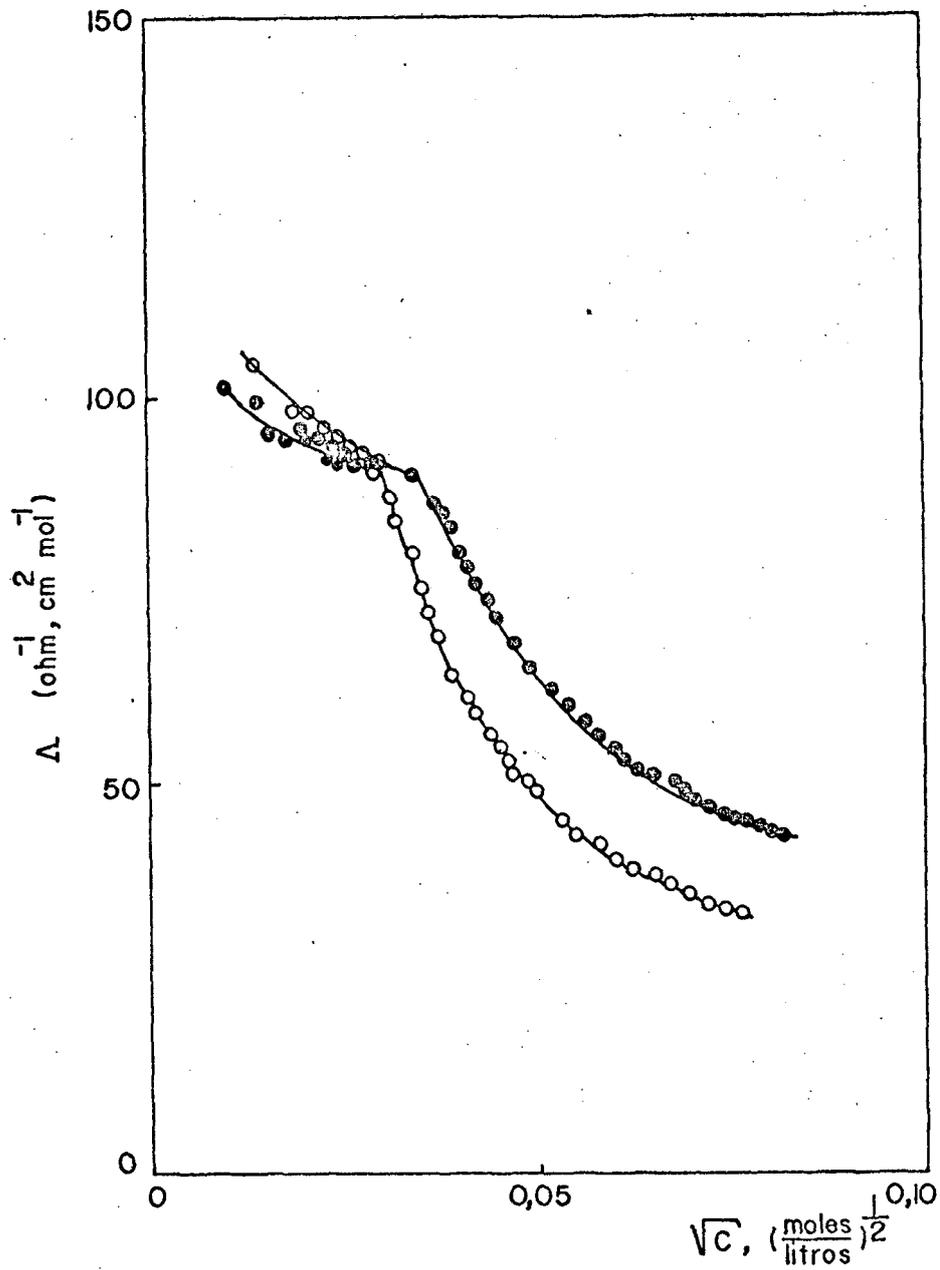


FIGURA 8 - Condutividade equivalente versus a raiz quadrada da concentração dos detergentes CTABr (○) e CTACl (●) em água, à 25°C.

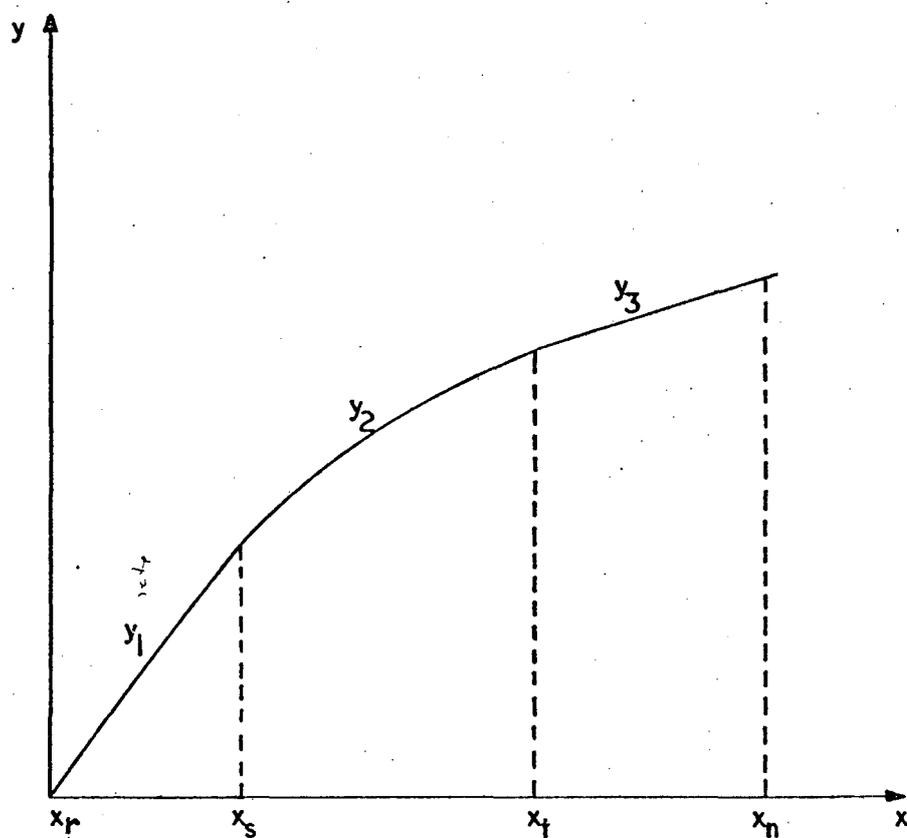


FIGURA 9 - Condutância específica (y) versus concentração do detergente (x), à uma temperatura constante.

$$\begin{array}{l}
 y_2'(x_s) = a_1 \\
 y_2'(x_t) = a_3
 \end{array}
 \quad \text{ou} \quad
 \begin{array}{l}
 -a_2 b_2 e^{b_2 x_s} = a_1 \\
 -a_2 b_2 e^{b_2 x_t} = a_3
 \end{array}$$

onde y_2' é a primeira derivada da função y_2 .

A solução deste sistema é:

$$b_2 = \frac{\ln \frac{a_1}{a_3}}{x_s - x_t} \quad (\text{eq.12})$$

$$a_2 = - \frac{a_1}{b_2 e^{b_2 x_s}} \quad (\text{eq.13})$$

Com auxílio de um programa no computador (Apêndice 38) e utilizando-se a equação 10, calculou-se os valores do grau de ionização micelar considerando-se as três regiões no gráfico (Figura 9):

- 1) $x < x_s$, $\alpha = 1$ por definição, já que os monômeros se comportam como eletrólitos fortes.
- 2) $x_s < x < x_t$, $\alpha_i = \frac{y_2'(x_i)}{a_1}$
- 3) $x > x_t$, $\alpha = \frac{a_3}{a_1}$

O uso da equação 10 deve-se ao fato de que além de simplificar em muito os cálculos, não é necessário conhecer ou dar um valor arbitrário ao número de agregação micelar.

Através deste tratamento matemático, observou-se que α varia com a concentração do detergente até atingir um valor constante. Esta variação é mais acentuada para os detergentes

CTAOH e CTAF que para o CTABr e CTACl (Figura 10).

Comparando os valores de α na região acima de x_t (Figura 10), temos que:

$$\alpha_{CTAF} = \alpha_{CTAOH} > \alpha_{CTACl} > \alpha_{CTABr}$$

$$0,70 \quad 0,68 \quad 0,36 \quad 0,25$$

Observa-se que para os mesmos sistemas estudados, (CTABr, CTACl, CTAOH e CTAF em H_2O), α aumenta do brometo para o fluoreto; isto pode estar relacionado com o tamanho do respectivo contra-íon hidratado.

Para alguns íons, o número de moléculas de água ligadas ao contra-íon (ou número de hidratação estimado) pode estar relacionado ao tipo de contra-íon, de acordo com a tabela 2:

TABELA 2 - Número de Hidratação de Alguns Íons⁴⁴.

ÍON	Nº HIDRATAÇÃO
I^-	0,5
Br^-	1,5
Cl^-	2,0
F^-	5,0
OH^- (a)	6,0

(a) valor obtido da referência 25.

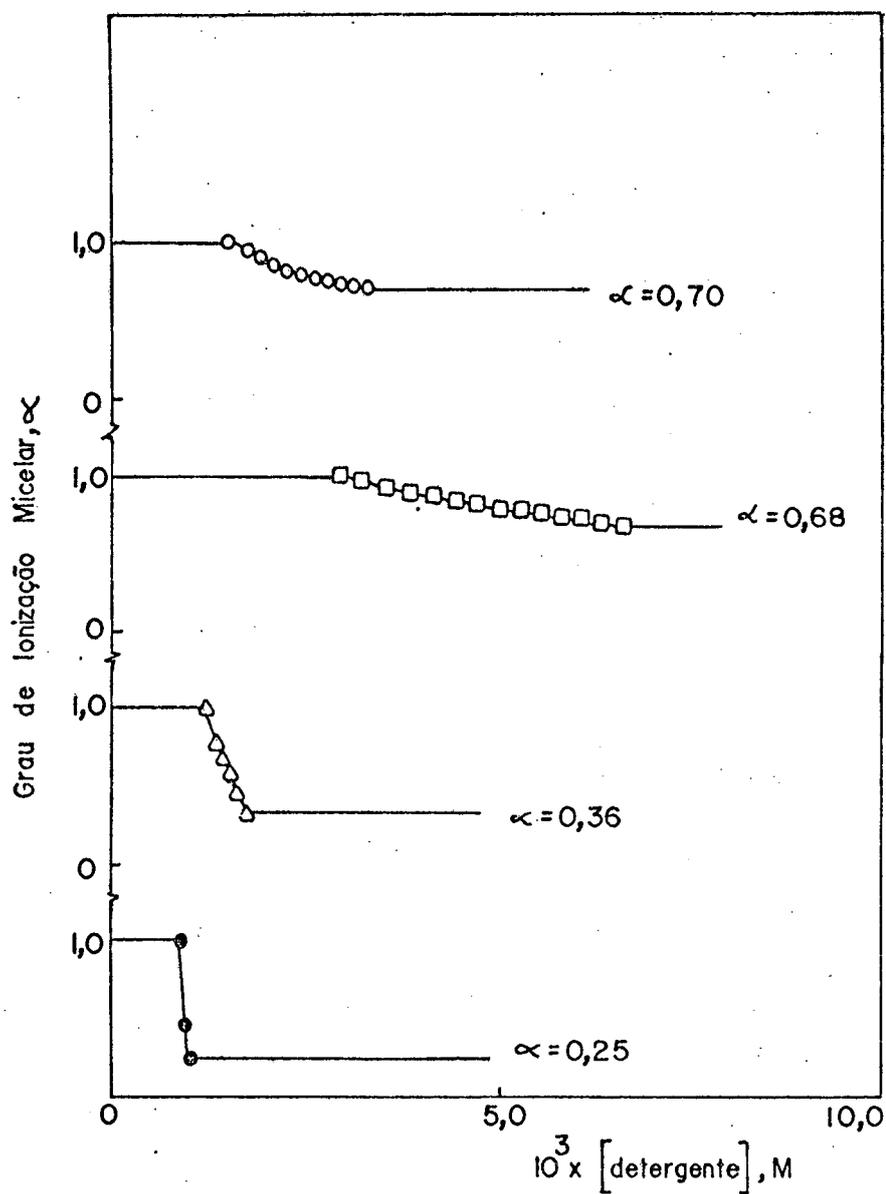


FIGURA 10 - Grau de ionização micelar versus a concentração dos de-
tergentes CTABr (●), CTACl (Δ), CTAOH (□) e
CTAF (○) em água, à 25°C.

Como o número de hidratação do contra-íon cloreto é maior que o do contra-íon brometo, isto poderia dificultar a penetração do cloreto na camada de Stern, diminuindo a neutralização dos grupos hidrofílicos do detergente devido a menor camada de contra-íons adjacentes aos grupos hidrofílicos, resultando em um aumento de α . O contra-íon cloreto estaria menos ligado à superfície da micela CTA^+ que o brometo, resultando em $\alpha_{CTACl} > \alpha_{CTABr}$. Resultados semelhantes para os valores α foram obtidos para $CTABr$, $CTACl$ e $CTAOH$ através de medidas de espalhamento de luz²⁵.

Comparando os detergentes $CTAOH$ e $CTABr$, pode-se observar de acordo com os valores da CMC, que as micelas de $CTAOH$ são formadas a uma concentração cerca de três vezes maior que as de $CTABr$ e suas micelas têm um grau de ionização aproximadamente três vezes maior.

Segundo Zana e col.²⁸ um alto valor de α para as micelas de $CTAOH$ ($\alpha_{CTAOH} = 0,70 \pm 0,06$) em relação as de $CTABr$ poderia ser em parte explicado em termos do número de agregação micelar, o qual nas micelas de $CTAOH$ é cerca de duas vezes menor ($N \approx 46$) que para as micelas de $CTABr$. Este grande valor de α para micelas de $CTAOH$ indica uma menor concentração de íons OH^- na camada de Stern que de íons Br^- na mesma região das micelas de $CTABr$.

Sepúlveda e Cortés²³ afirmam que a energia de ligação dos contra-íons não é determinante para o valor de α , mas também deve-se considerar outros fatores tais como forma e tamanho das micelas.

Romsted⁶ propôs que somente fatores que direta ou indiretamente alteram o balanço entre atração hidrofóbica - repulsão eletrostática poderiam variar o valor de α .

Diferenças nas propriedades micelares (α e CMC) do CTAOH e CTABr podem influenciar a velocidade das reações químicas. Para uma determinada concentração do detergente e usando reagentes insolúveis em água, a probabilidade de encontrar micelas de CTAOH será menor que de CTABr, visto que a CMC do CTAOH é bem maior que a de CTABr.

3.2 - DETERMINAÇÃO DA CMC E DO GRAU DE IONIZAÇÃO MICELAR (α) PARA OS DETERGENTES CTABr, CTACl, CTAF E CTAOH EM SOLUÇÕES DE n-BUTANOL/H₂O

Foram feitas medidas de tensão superficial empregando o método do anel, para calcular a CMC em soluções de CTABr na faixa de concentração de 0 a 10^{-2} M. Como solvente foi utilizado uma solução aquosa de n-butanol na faixa de concentração de 0,1 N até 0,8 N, à temperatura ambiente ($\pm 25^{\circ}\text{C}$). Pode-se observar, conforme a figura 11, que a medida que a concentração de n-butanol aumenta, a adição de mais detergente não reduz a tensão superficial como seria esperado. Isto deve-se ao fato de que o álcool satura a interface ar/água, reduzindo a tensão superficial de tal modo que a adição de mais detergente não modifica este valor. Isto dificulta a determinação da CMC do detergente em presença de n-butanol.

Resolveu-se então usar o método condutimétrico com a finalidade de comparar os valores da CMC e do α para as micelas de CTABr, CTACl, CTAF e CTAOH em n-butanol/água. Os quatro detergentes foram analisados na faixa de concentração de 0 - 10^{-2} M e o n-butanol de 0,1 N até 0,8 N. Nos apêndices de números 6 a 37

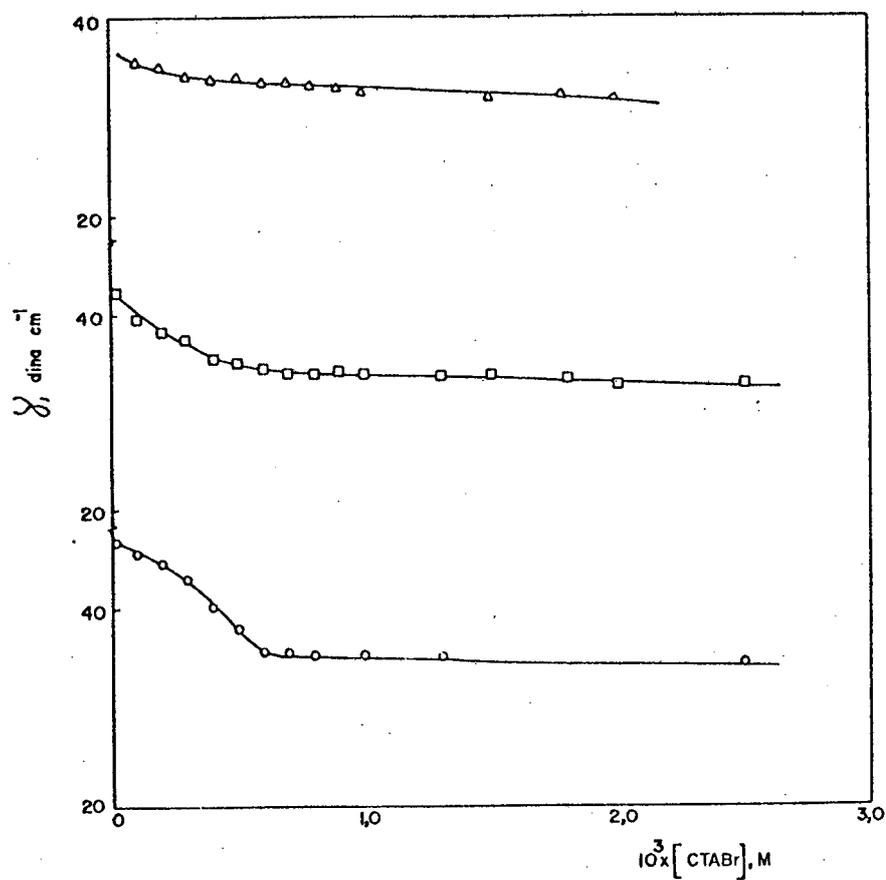


FIGURA 11 - Tensão superficial versus concentração do CTABr em n-butanol/água 0,2 N (○), 0,3 N (□) e 0,4 N (Δ), à 25°C.

são mostrados os dados de condutividade específica em função da concentração dos detergentes CTABr, CTACl, CTAOH e CTAF, usando como solvente soluções de n-butanol/água. Estes dados estão plotados nas figuras 12, 13, 14 e 15 para os detergentes CTABr, CTACl, CTAOH e CTAF respectivamente. Analisando estas figuras, observa-se que para concentrações maiores que a CMC, a adição de pequenas quantidades de álcool resulta em valores da condutância específica maiores do que os observados quando o detergente estava só na presença de água. A adição de álcool a uma solução aquosa de um eletrólito uni-univalente geralmente resultaria na diminuição da condutividade, desde que o poder de ionização do solvente resultante fosse menor¹². Esta diferença de comportamento observado quando n-butanol é adicionado a soluções aquosas de detergentes, deve envolver a formação de micelas.

Como a transição entre monômeros e micelas não ocorre em uma concentração nítida quando o detergente encontra-se na presença de água e álcool, considerou-se o valor da CMC como sendo a concentração a partir da qual inicia o desvio da linearidade na região dos monômeros. A determinação do valor da CMC torna-se mais difícil de ser obtido a altas concentrações de n-butanol, devido a existência de praticamente uma única reta no gráfico de condutância específica versus concentração do detergente.

Observou-se que a adição de n-butanol às soluções aquosas de CTABr e CTACl proporciona inicialmente uma diminuição no valor da CMC e depois um aumento, conforme figura 16. Nesta figura são apresentados também valores da CMC para o CTABr em soluções n-butanol/água onde as medidas da condutância específica foram corrigidas multiplicando-se pela viscosidade da solução. Na figura 17 é apresentada a razão entre a viscosidade da solução e a concentração para a CTABr. Não se observa grande diferença nos

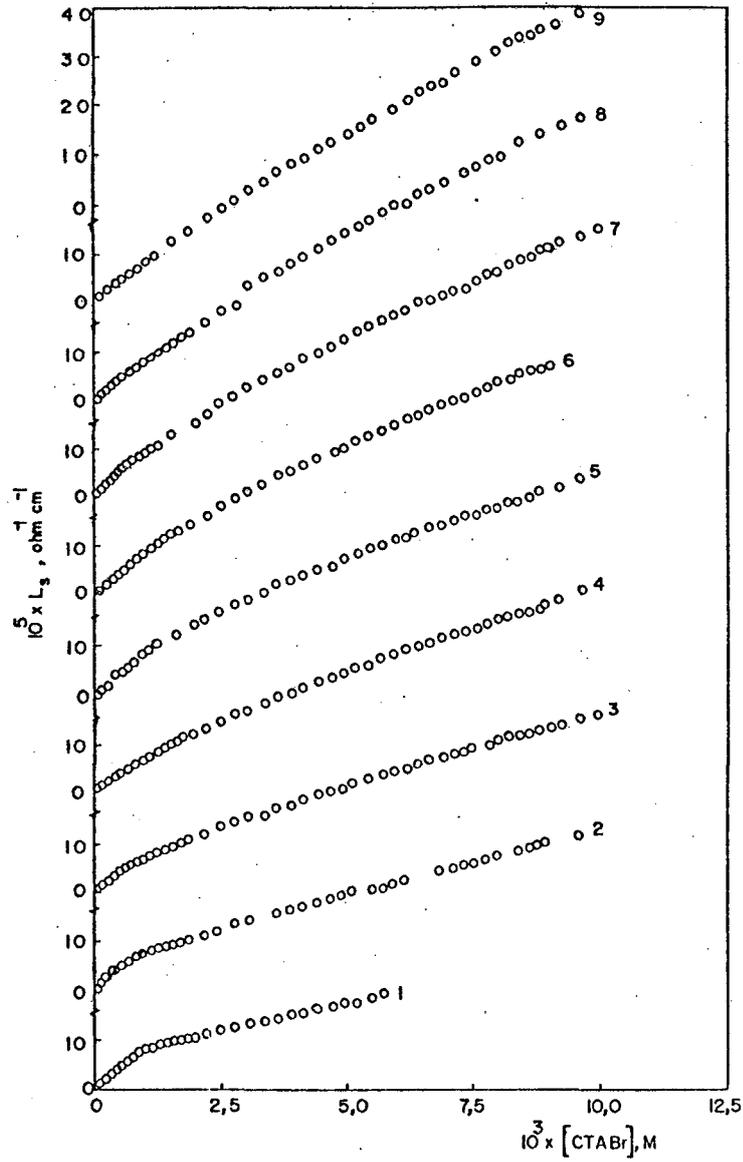


FIGURA 12 - Condutividade específica versus concentração do CTABr em água (1) e em solução n-butanol/água 0,1 N (2) , 0,2 N (3), 0,3 N (4), 0,4 N (5), 0,5 N (6), 0,6 N(7), 0,7 N (8) e 0,8 N (9), à 25°C.

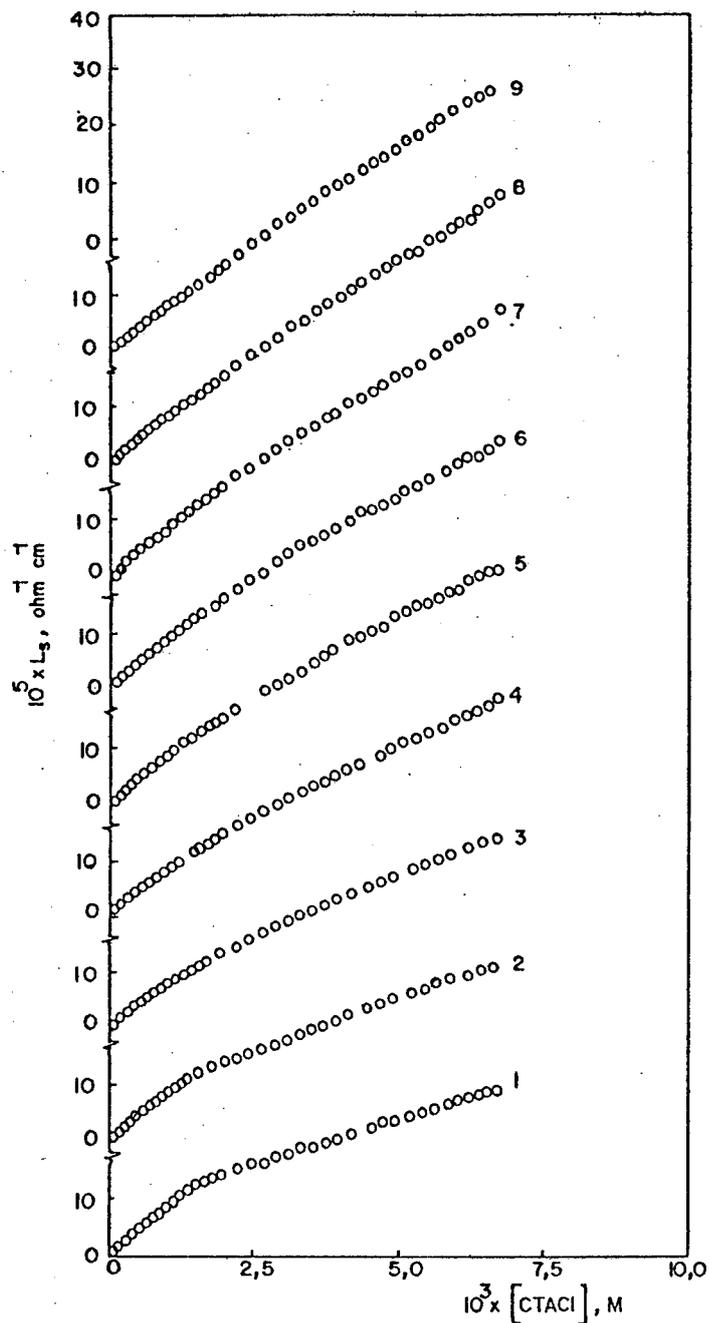


FIGURA 13 - Condutividade específica versus concentração do CTACl em água (1) e em solução de n-butanol/água (1), 0,1 N (2), 0,2 N (3), 0,3 N (4), 0,4 N (5), 0,5 N (6), 0,6 N (7), 0,7 N (8) e 0,8 N (9), à 25°C.

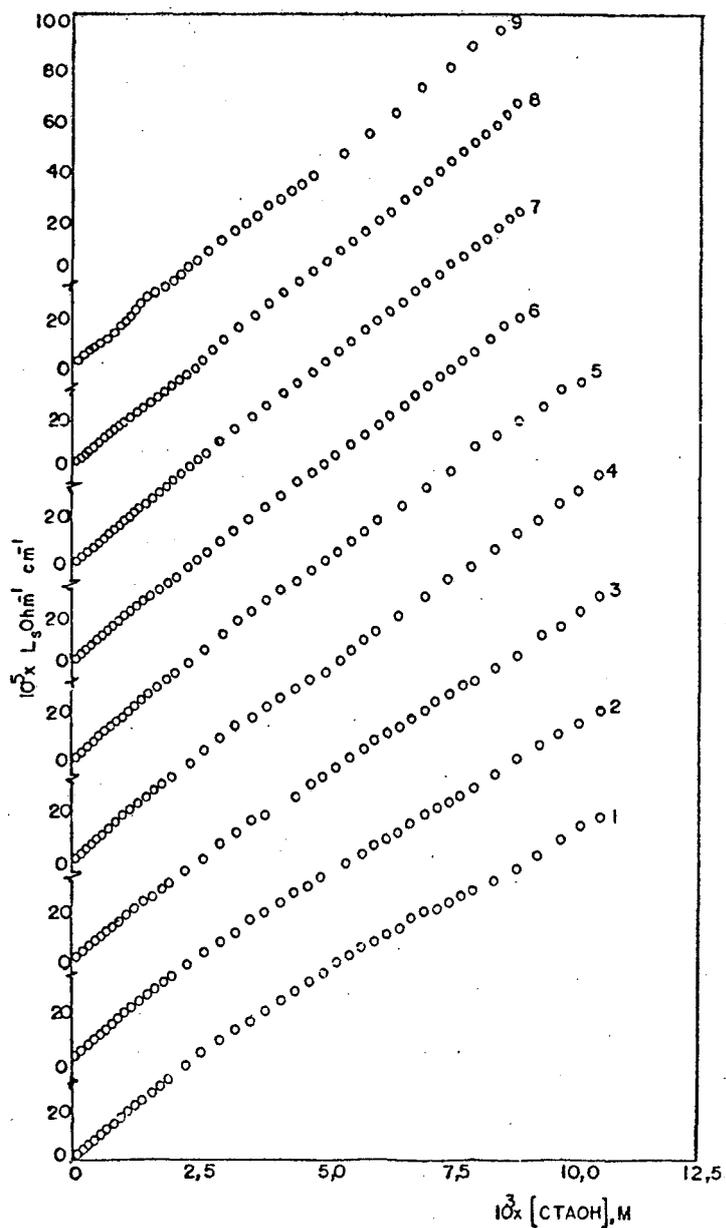


FIGURA 14 - Condutividade específica versus concentração do CTAOH em água (1) e em soluções n-butanol/água 0,1 N (2) , 0,2 N (3) , 0,3 N (4) , 0,4 N (5) , 0,5 N (6) , 0,6 N (7) , 0,7 N (8) e 0,8 N (9) , à 25°C.

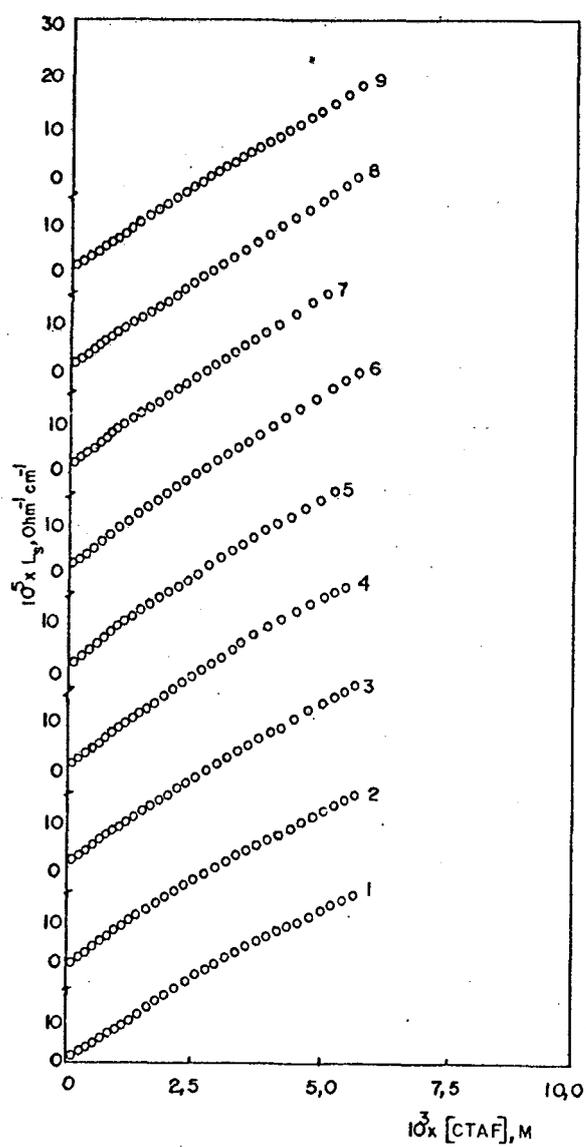


FIGURA 15 - Condutividade específica versus concentração do CTAF em água (1) e em soluções n-butanol/água 0,1 N (2) , 0,2 N (3) , 0,3 N (4) , 0,4 N (5) , 0,5 N (6) , 0,6 N (7) , 0,7 N (8) e 0,8 N (9) , à 25°C.

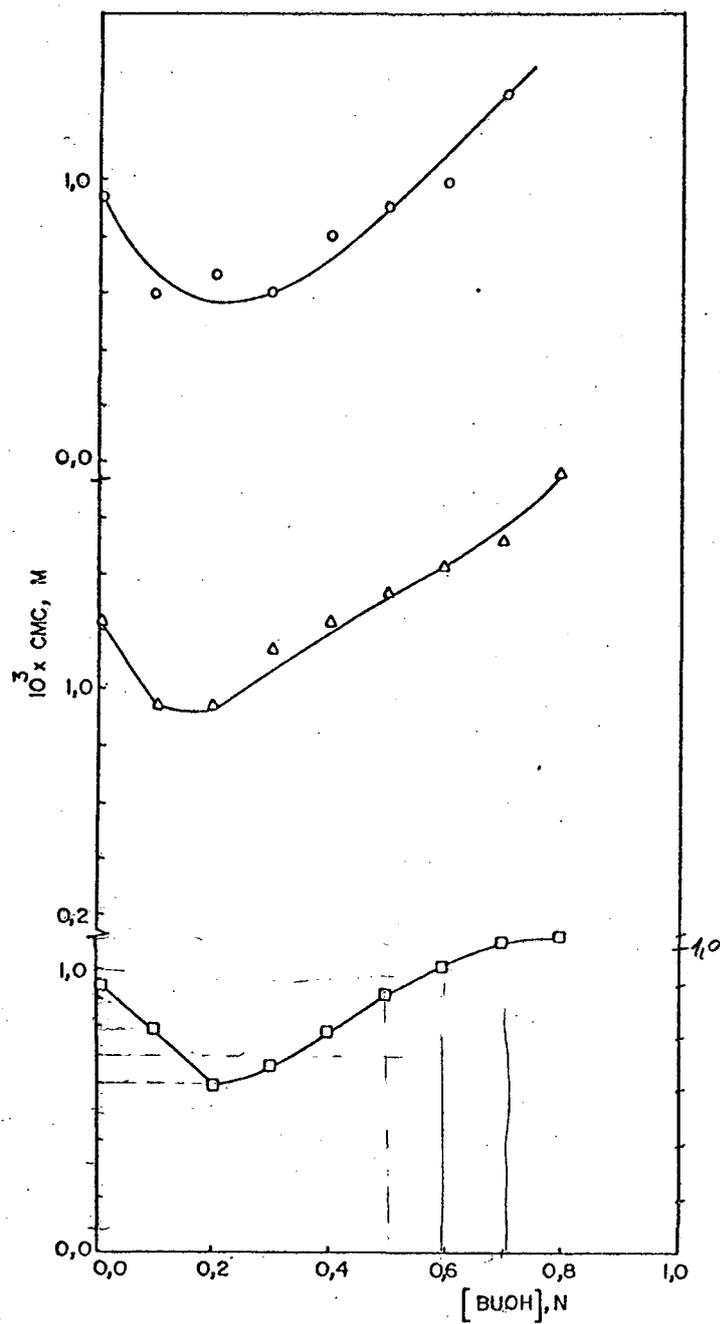


FIGURA 16 - Concentração micelar crítica versus concentração de n-butanol/água para os detergentes CTABr (\square), CTACl (Δ) e CTABr corrigido a viscosidade (\circ), à 25°C.

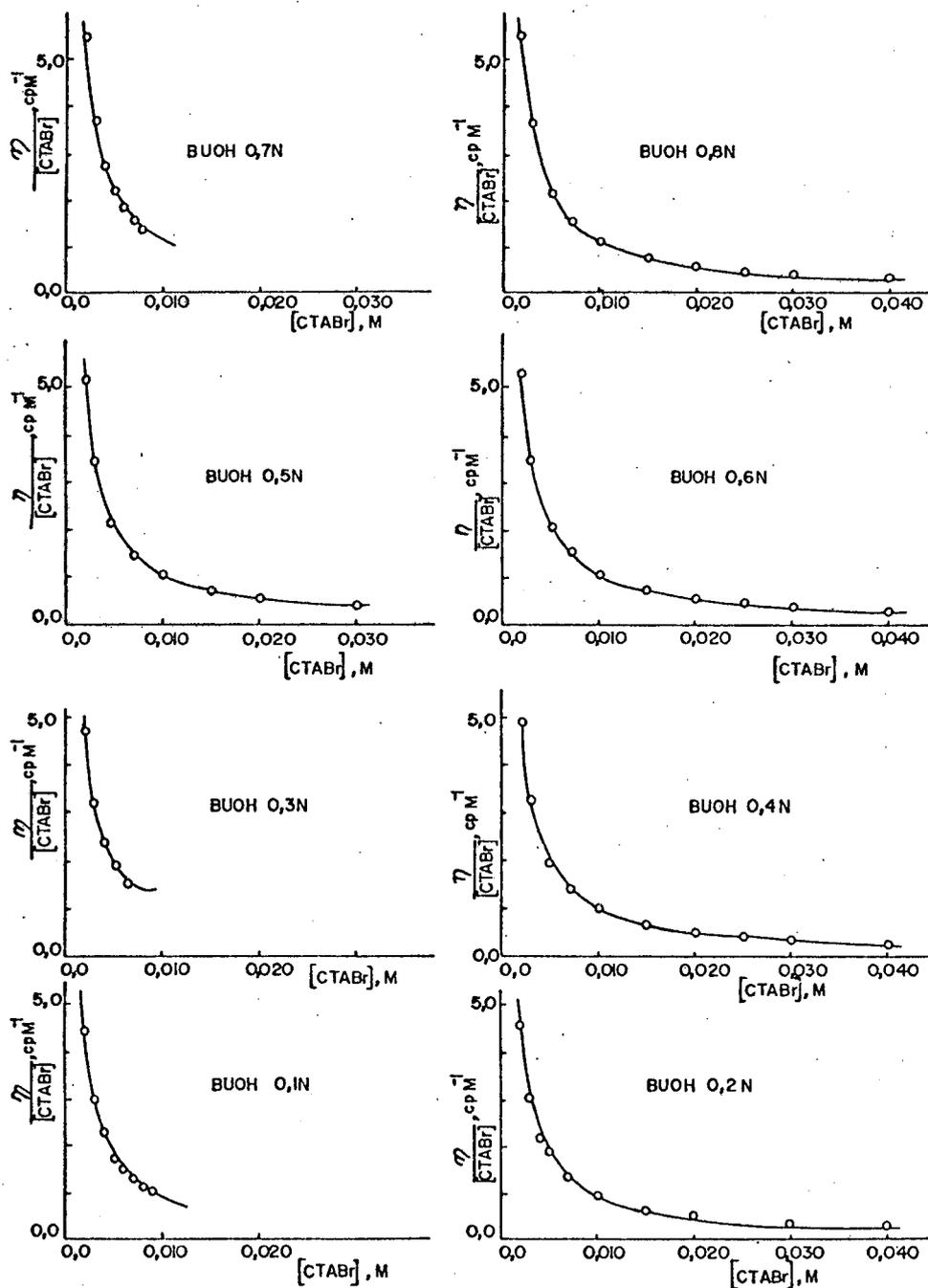


FIGURA 17 - Razão entre a viscosidade absoluta e a concentração do CTABr ($\frac{\eta_{\text{abs}}}{[\text{CTABr}]}$) versus a concentração do CTABr em n-butanol/água nas concentrações de 0,1 N a 0,8 N, à 25°C.

valores da CMC quando comparados aos valores de CTABr sem corrigir a viscosidade.

Os valores do grau de ionização micelar para os detergentes CTABr, CTACl, CTAOH e CTAF em soluções de n-butanol / água foram determinados utilizando-se o mesmo tratamento matemático referido no item anterior (3.1).

Os valores obtidos de α estão plotados em função da concentração dos detergentes CTABr, CTACl, CTAF, CTAOH e CTABr corrigido a viscosidade, nas figuras 18, 19, 20, 21 e 22 respectivamente, variando a concentração do n-butanol. Em todos os casos os valores de α partem desde 1 na região dos monômeros, diminuem numa determinada faixa de concentração do detergente até atingir um valor constante.

Na tabela 3 são apresentados os valores de α quando estes adquirem valores constantes (região $x > x_t$, figura 9) em água e solução 0,8 N n-butanol/água para os quatro detergentes estudados.

TABELA 3 - Valores de α para o CTABr, CTACl, CTAF e CTAOH em Água e em Solução 0,8 N n-Butanol/Água

	CTABr	CTACl	CTAF	CTAOH
H ₂ O	0,25	0,36	0,70	0,68
0,8 N nBUOH/H ₂ O	0,68	0,86	0,89	0,93

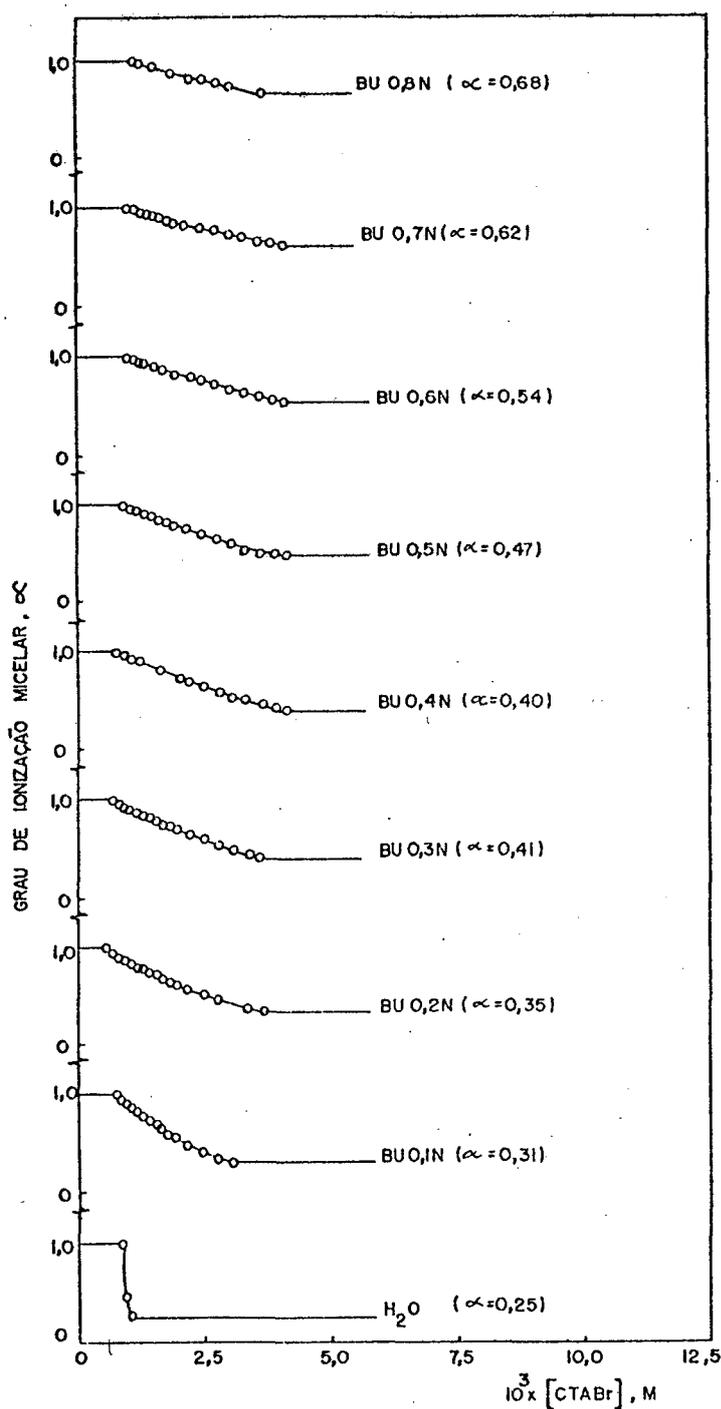


FIGURA 18 - Grau de ionização micelar em função da concentração do CTABr em água e em solução n-butanol/água de 0,1 N a 0,8.N, à 25°C.

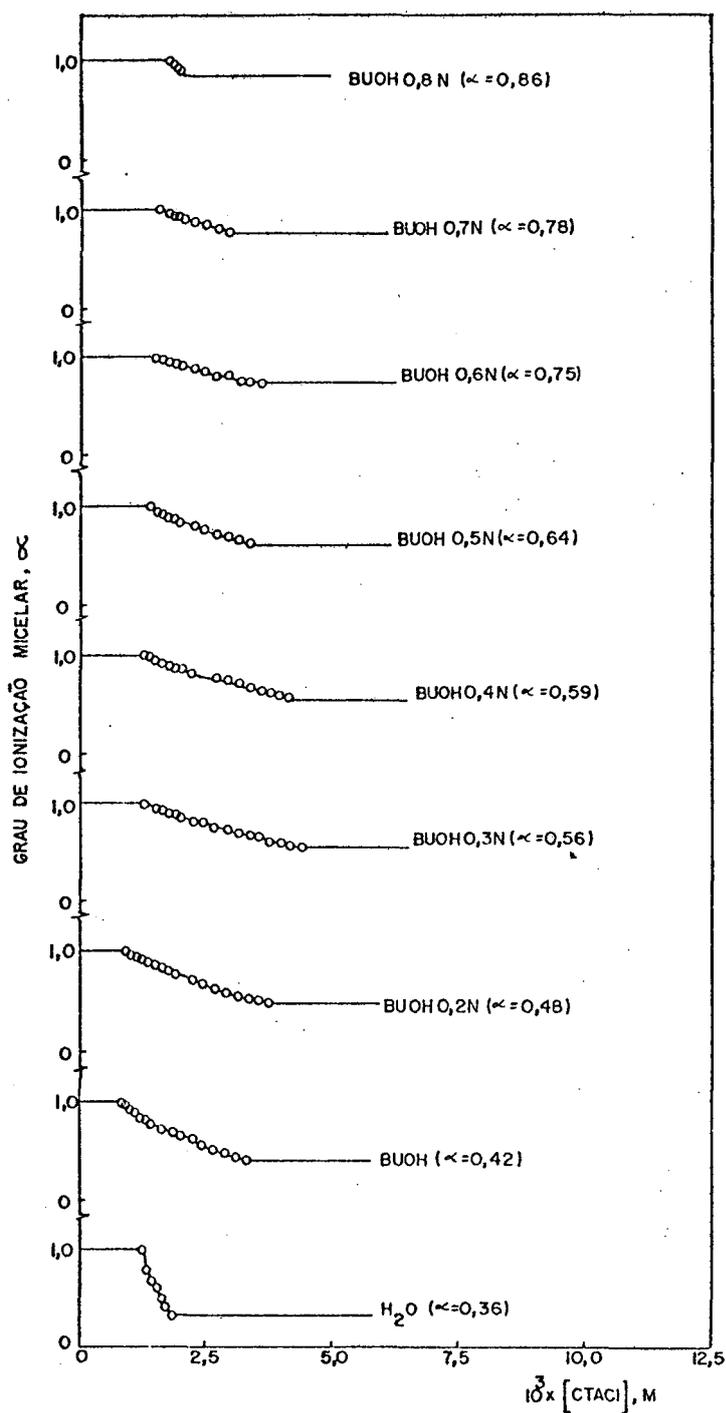


FIGURA 19 - Grau de ionização micelar em função da concentração do CTACl em água e em solução n-butanol/água de 0,1 N a 0,8 N, à 25°C.

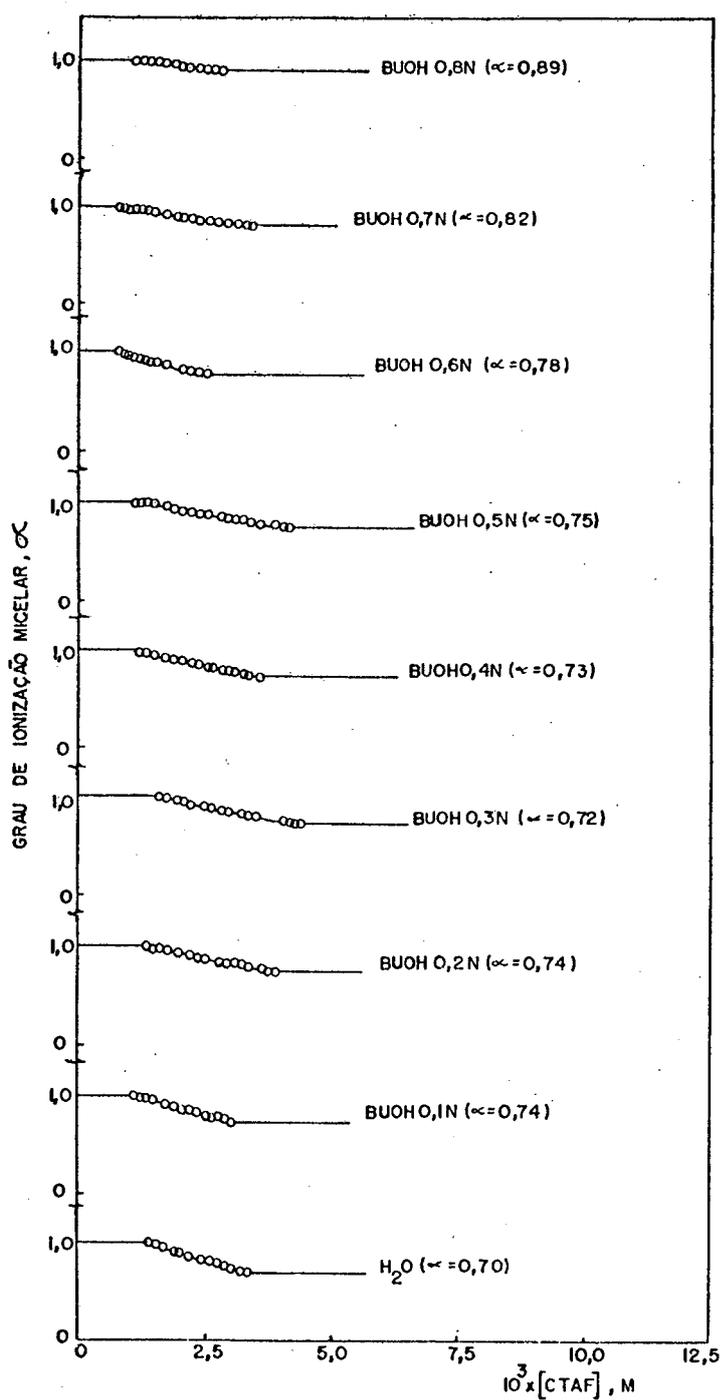


FIGURA 20 - Grau de ionização micelar em função da concentração do CTAF em água e em solução n-butanol/água de 0,1 N a 0,8 N, à 25°C.

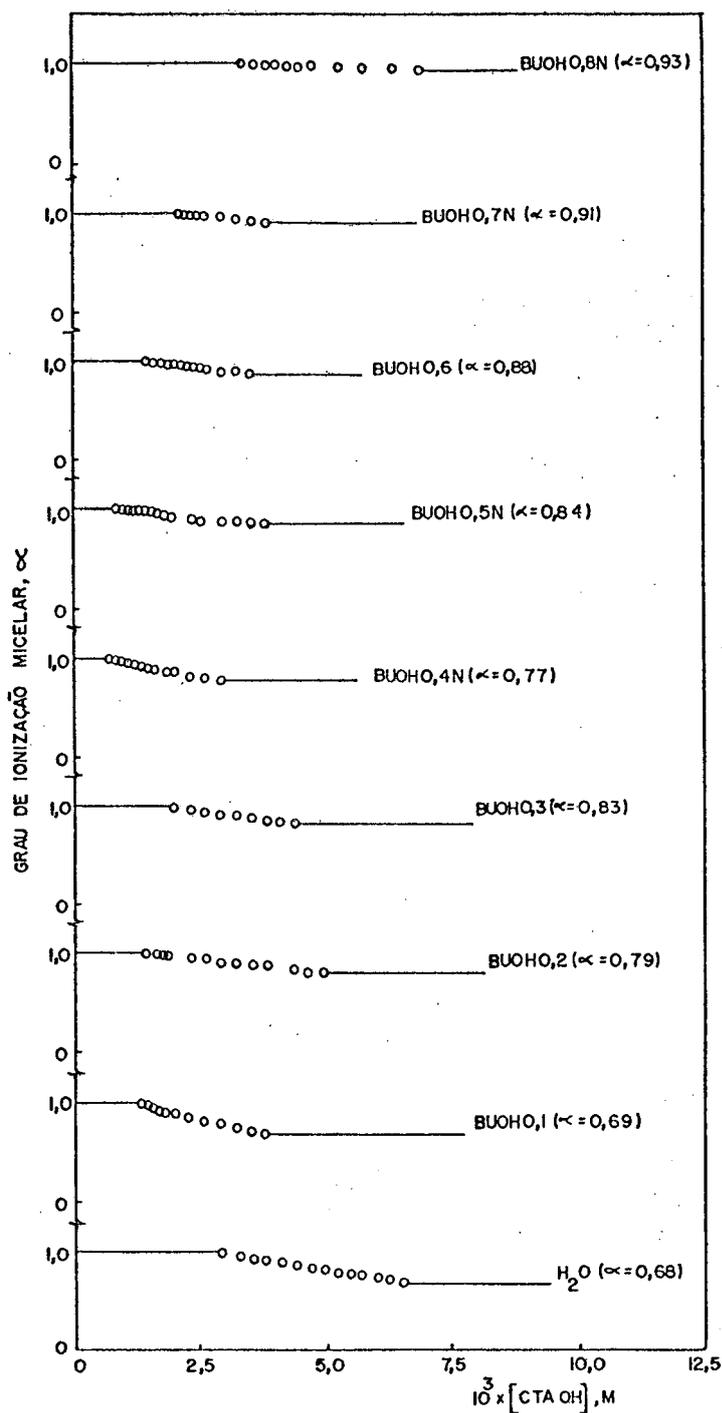


FIGURA 21 - Grau de ionização micelar em função da concentração do CTAOH em água e em solução n-butanol/água de 0,1 N a 0,8 N, à 25°C.

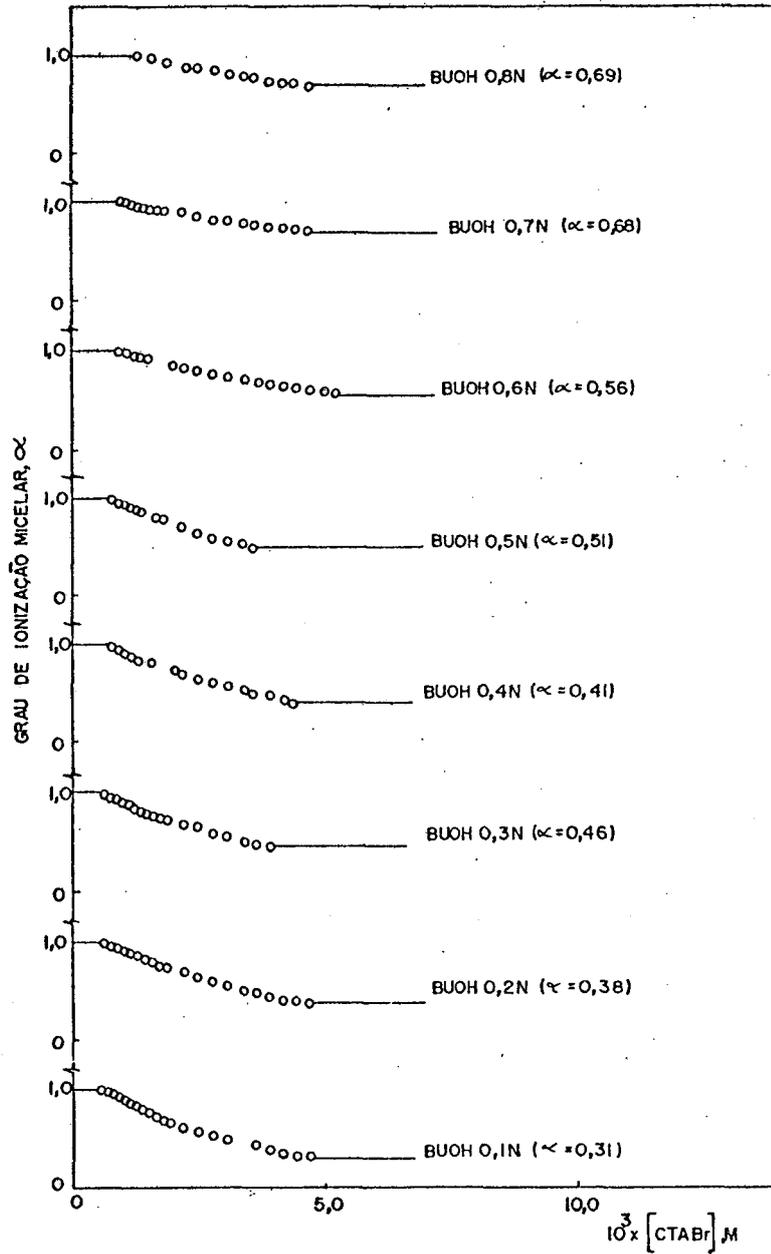


FIGURA 22 - Grau de ionização micelar em função da concentração do CTABr corrigido a viscosidade em solução n-butanol/água de 0,1 N a 0,8 N, à 25°C.

Observa-se que o efeito do n-butanol nos valores de α é mais acentuado para os detergentes CTABr e CTACl que para o CTAF e CTAOH.

O efeito da adição de n-butanol nas soluções dos detergentes pode também ser analisado através dos coeficientes angulares abaixo e acima da CMC, conforme tabela 4.

Observa-se que os coeficientes angulares abaixo da CMC permanecem praticamente constantes quando n-butanol é adicionado ao sistema detergente/água. Porém os coeficientes angulares acima da CMC aumentam gradativamente com o aumento da concentração do álcool, indicando que a partição do n-butanol nas fases micelar e aquosa resulta num pequeno aumento da condutividade talvez devido a liberação de alguns íons do detergente da micela para a fase aquosa³².

Na figura 23 são plotados os valores de α para os quatro detergentes catiônicos em função da concentração de n-butanol/água, quando estes atingem valores constantes (região onde $x > x_t$ nas figuras 18 a 22). Observa-se uma variação linear entre o grau de ionização micelar e a concentração do n-butanol, sendo que os detergentes CTABr e CTACl apresentam maiores coeficientes angulares que o CTAF e CTAOH, indicando um maior efeito do álcool nos valores de α para o CTABr e CTACl.

Vários pesquisadores têm mostrado interesse no estudo do efeito da adição de álcoois a sistemas micelares.^{31,33} Singh e Swarup³² analisando o efeito de álcoois mono-hidroxilados na CMC de detergentes catiônicos e aniônicos através de medidas de condutividade, observaram uma diminuição no valor da CMC quando pequenas quantidades de álcool eram adicionadas a sistemas deter

TABELA 4 - Coeficientes Angulares Abaixo e Acima da CMC em Misturas de Detergente e n-butanol/H₂O. (a)

[n-BUOH], N	CTABr		CTACl		CTAF		CTAOH	
	S ₁	S ₂						
0,0	0,1581	0,0403	0,1566	0,0563	0,1256	0,0881	0,2891	0,1963
0,1	0,1550	0,0479	0,1562	0,0650	0,1229	0,0906	0,3156	0,2171
0,2	0,1546	0,0544	0,1483	0,0713	0,1263	0,0942	0,2937	0,2314
0,3	0,1446	0,0598	0,1464	0,0823	0,1373	0,0983	0,3023	0,2508
0,4	0,1585	0,0629	0,1530	0,0899	0,1427	0,1043	0,3312	0,2565
0,5	0,1595	0,0744	0,1542	0,0987	0,1413	0,1057	0,3141	0,2642
0,6	0,1504	0,0820	0,1499	0,1111	0,1421	0,1107	0,3156	0,2767
0,7	0,1431	0,0892	0,1454	0,1137	0,1321	0,1081	0,3089	0,2812
0,8	0,1422	0,0972	0,1388	0,1192	0,1195	0,1069	0,3008	0,2796

(a) - Os valores de S₁ e S₂ foram obtidos através das figuras 12, 13, 14 e 15 para os detergentes CTABr, CTACl, CTAOH e CTAF respectivamente.

S₁ - Coeficiente angular abaixo da CMC (região de x_r a x_s na Figura 9).

S₂ - Coeficiente angular acima da CMC (região de x_t a x_n na Figura 9).

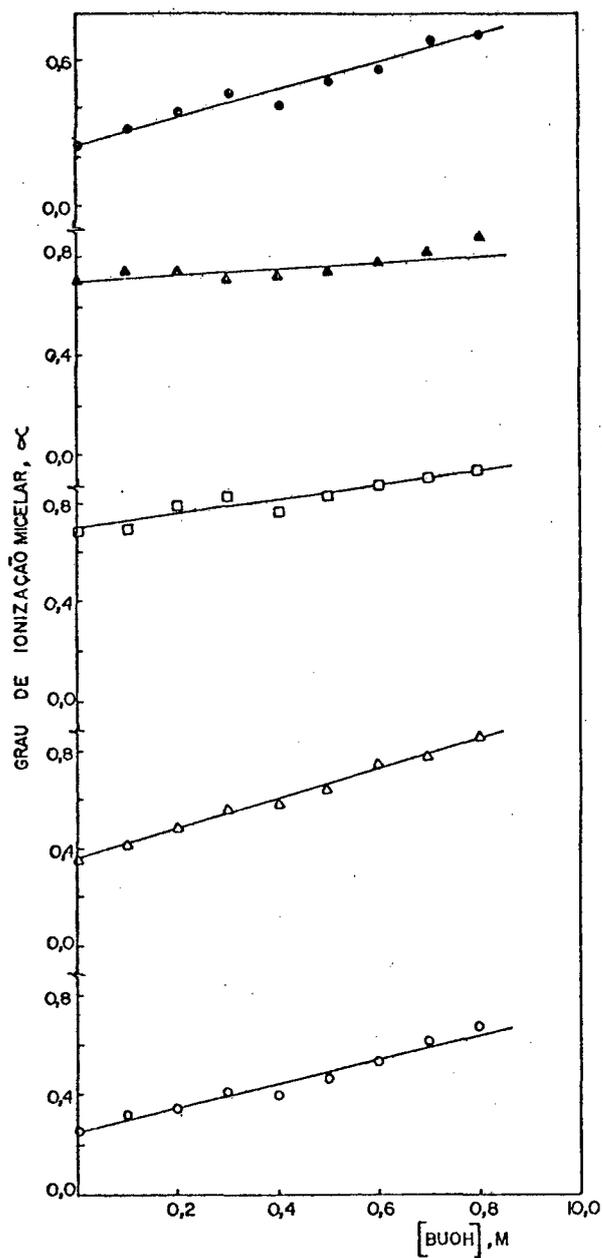


FIGURA 23 - Valores de α (na região $x > x_t$) em função da concentração de n-butanol para os detergentes CTABr (o) , CTACl (▲), CTAOH (□), CTAF (▲) e CTABr corrigido a viscosidade (●), à 25°C.

gente/água e um aumento posterior a medida que mais álcool era adicionado. A diminuição da CMC foi explicada em termos de modificações na estrutura da água e uma adição posterior de álcool ocasionaria um aumento na CMC devido a partição do álcool entre as fases micelar e aquosa, conduzindo a desestabilização das micelas. Esta partição depende do comprimento da cadeia do álcool³². Alcoois de cadeias pequenas como metanol e etanol são muito hidrofílicos e se dissolvem predominantemente na água, porém álcoois com 8 carbonos na cadeia apresentam pequena solubilidade na água e então incorporam-se predominantemente nos agregados micelares. Os álcoois com 3 a 7 carbonos apresentam uma variação gradual no comportamento hidrofílico e hidrofóbico⁴⁵.

Zana e col.³³ analisaram os efeitos de álcoois primários desde etanol a hexanol na formação de micelas de brometo de alquiltrimetilamônio e observaram que a adição destes álcoois provoca uma diminuição na CMC e um aumento no valor de α . Os resultados foram explicados considerando os efeitos causados devido a solubilização do álcool na densidade de carga da superfície e na constante dielétrica na camada barreira. Eles sugeriram que o n-butanol e álcoois de cadeias maiores afetam a região hidrofóbica, o que não ocorre para álcoois de cadeias menores. Eles também observaram, que a adição de grandes quantidades de álcoois como propanol, butanol e pentanol aumentam os valores de α , que em soluções aquosas eram em torno de 0,2 para aproximadamente 1, surgindo a questão se para grandes valores de α ainda existe micelas. Os altos valores de α revelam uma forte diminuição no número de agregação e dificultam a determinação da CMC devido a pequena variação nos coeficientes angulares abaixo e acima da CMC.

3.3 - PARTIÇÃO DO n-BUTANOL ENTRE AS FASES AQUOSA E MICELAR DO CTABr

O estudo da partição do n-butanol em soluções micelares de CTABr foi feito através de medidas de densidade em sistemas formados por CTABr/n-butanol/água, à 25°C.

Os valores medidos da densidade para os sistemas estudados foram corrigidos através de regressão linear para as concentrações de n-butanol de 0,1 N à 0,8 N, mantendo-se constante a concentração do detergente. Isto foi necessário em virtude das soluções terem sido preparadas por peso do volume. A partir destes dados (apêndice 39) foi calculado o volume molar aparente do n-butanol ($V_{\phi, \text{BUOH}}$) através da equação 14:⁴¹

$$V_{\phi, \text{BUOH}} = \frac{1000(\rho^* - \rho)}{m \rho^* \rho} + \frac{M}{\rho} \quad (\text{eq.14})$$

onde,

M : peso molecular do n-butanol

m : molalidade do álcool (mol Kg^{-1})

ρ : densidade da solução

ρ^* : densidade do solvente (CTABr + H₂O)

A densidade do solvente foi obtida através do coeficiente linear no gráfico de densidade versus a concentração do n-butanol, para cada concentração de detergente usado. Os valores obtidos para o volume molar aparente em função da concentração do n-butanol são mostrados na figura 24. Observa-se que o volume aumenta linearmente com a concentração do álcool, mantendo-se cons

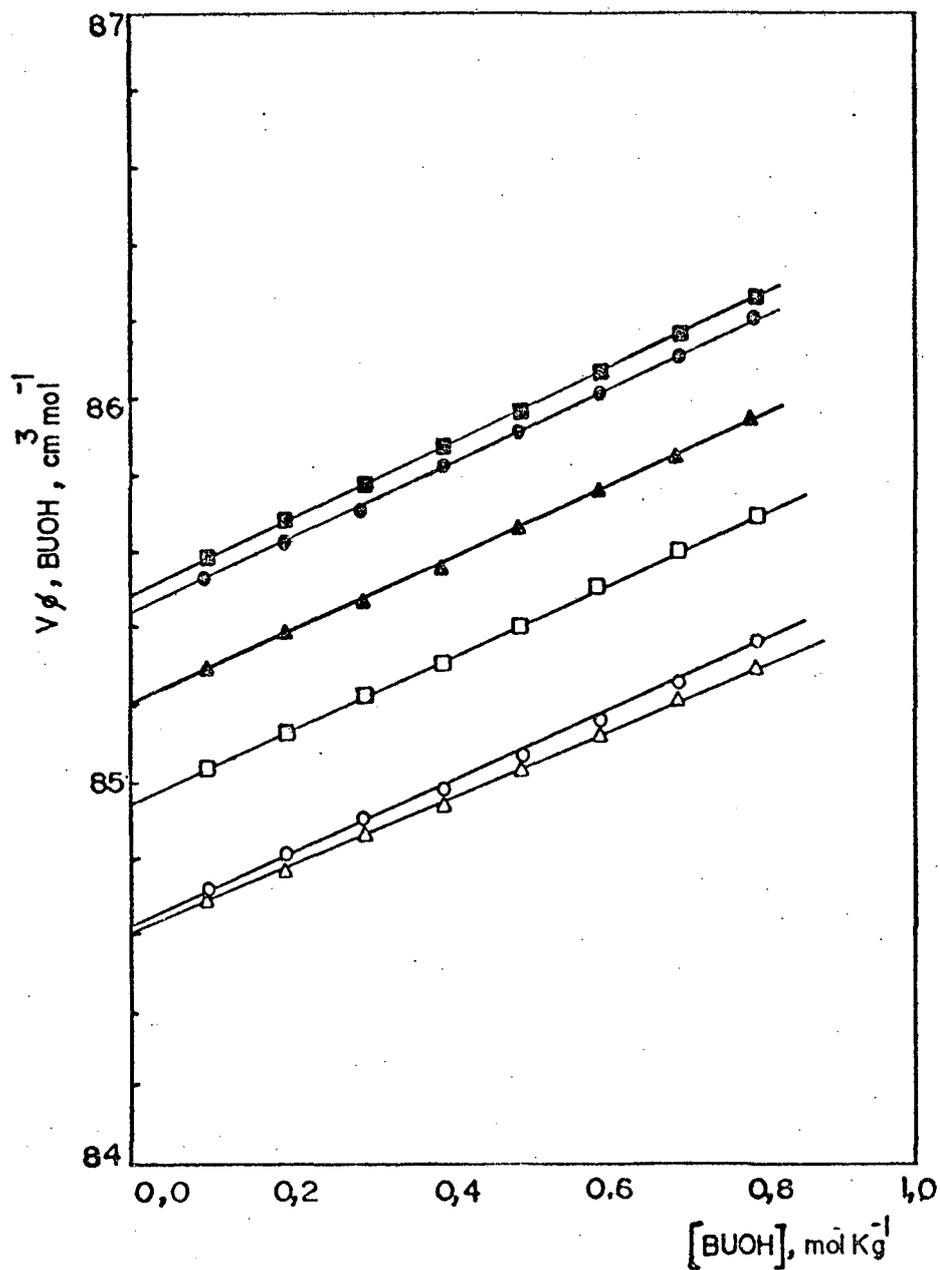


FIGURA 24 - Volume molal aparente do n-butanol versus a concentração do álcool em CTABr 2×10^{-4} M (○), 4×10^{-4} M (△), 3×10^{-3} M (□), 6×10^{-3} M (▲), 2×10^{-2} M (●) e 4×10^{-2} M (■), à 25°C.

tante a concentração do detergente. O volume parcial molal do n-butanol foi obtido por extrapolação na figura 24 e seus valores são mostrados na figura 25. Observa-se que na região abaixo da CMC (figura 25) o volume permanece aproximadamente constante, o que nos fornece o volume do álcool na fase aquosa ($\approx 84,6$ ml/mol); quando a CMC é alcançada os valores do volume aumentam e atingem valores constantes, o que corresponde ao volume do n-butanol solubilizado na micela ($\approx 85,5$ ml/mol). Este valor é obtido com maior precisão através do coeficiente linear no gráfico de $1/\Delta V$ (ΔV = diferença do volume de n-butanol na micela e em meio aquoso) versus $1/[CTABr]$, o que nos fornece $85,6$ ml/mol. A diferença no volume observada para o n-butanol é aproximadamente um (1).

Segundo Kvrammer e col.³⁶ esta diferença deve aumentar com o aumento da cadeia do álcool, devido a um maior aumento na fração de álcool solubilizado na micela.

O coeficiente de distribuição do álcool entre as fases micelar e aquosa pode ser analisado através do equilíbrio dinâmico estabelecido quando o álcool é dissolvido na solução micelar (equação 15):⁴⁶

$$K = \frac{FA^{mic}}{(1-FA^{mic})(Cd + FA^{mic})} \quad (\text{eq.15})$$

onde,

K : constante de equilíbrio

FA^{mic} : fração de moléculas de álcool solubilizadas na micela

Cd : concentração do detergente

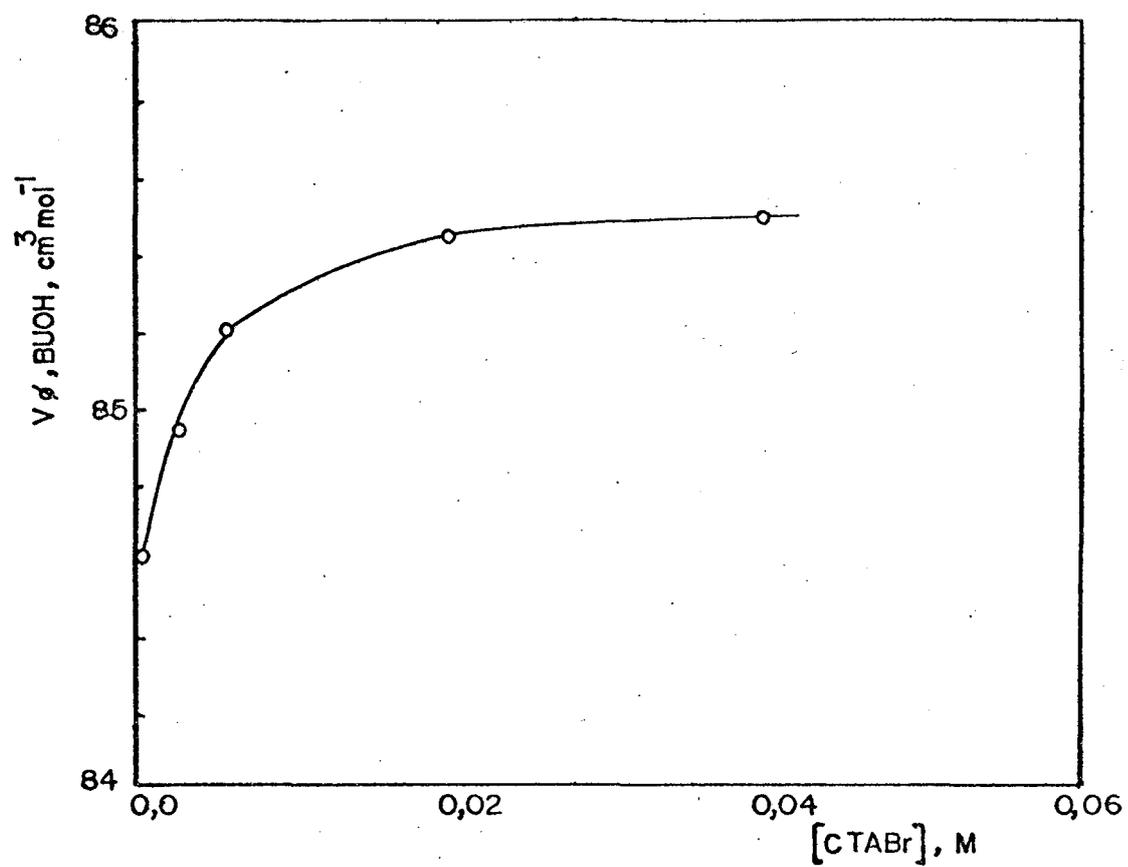


FIGURA 25 - Volume parcial molal do n-butanol em função da concentração de CTABr, à 25°C.

Observa-se que o coeficiente de distribuição e o valor de FA^{mic} dependem da concentração do detergente, conforme figura 26.

Segundo Gettins e col.⁴⁶ o valor de K determinado através de medidas de solubilidade para o n-butanol em soluções de CTABr é um (1) na região da CMC, o que concorda com os valores obtidos (figura 26).

3.4 - EFEITO DE n-BUTANOL EM MICROEMULSÕES DE CTABr/n-BUTANOL / OCTANO/H₂O

Foram feitas medidas de condutividade à 25°C de microemulsões constituídas de CTABr/n-butanol/octano/H₂O. Em todas as microemulsões a mistura de CTABr/n-butanol (conhecida como emulsionante, E) foi preparada usando-se uma razão em peso n-butanol/CTABr de 1,26 equivalente a uma razão molar 6,20. Foi usada esta razão porque o diagrama de fase já foi estudado nestas condições.⁴⁷ As medidas de condutividade foram feitas nas seguintes proporções iniciais de emulsionante e água: 20% E + 80% H₂O, 30% E + 70% H₂O, 50% E + 50% H₂O e 70% E + 30% H₂O. À cada mistura adicionou-se octano e foi feita a medida da condutividade e a nova percentagem de emulsionante (E), H₂O e octano (C₈H₁₈) foi calculada. Este procedimento foi feito até a que o octano adicionado não mais formasse a microemulsão. Nos apêndices de números 40 a 42 são mostrados os dados de condutância específica corrigida do fator F (razão entre a massa total e massa inicial do sistema) em função dos percentuais de E, H₂O e C₈H₁₈ para as misturas de

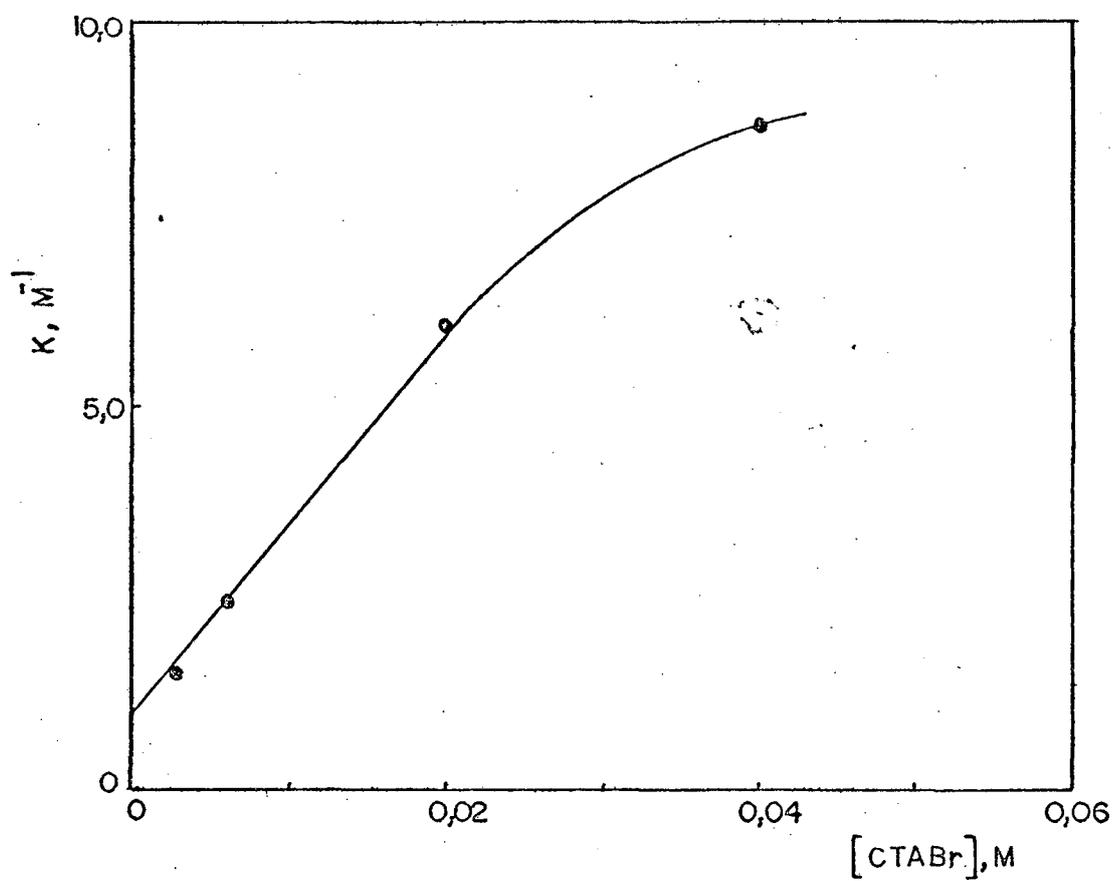


FIGURA 26 - Coeficiente de distribuição do n-butanol em função da concentração do CTABr, à 25°C.

20% E + 80% H₂O e 30% E + 70% H₂O, 50% E + 50% H₂O e 70% E + 30% H₂O, respectivamente.

Como os dados de condutividade apresentam valores relativamente elevados (da ordem de 10⁻²), pode-se analisar os sistemas estudados como microemulsão tipo óleo em água (O/W). Segundo Mackay⁴⁸ e col., uma microemulsão (O/W) pode ser analisada de acordo com a equação de Bruggeman (equação 16):⁴⁹

$$\frac{L_s}{L_{s,0}} = (1 - a \phi_{C_8H_{18}})^b \quad (\text{eq.16})$$

onde,

L_s : condutância específica

$L_{s,0}$: condutância específica a $\phi_{C_8H_{18}} = 0$

$\phi_{C_8H_{18}}$ fração volumétrica de octano

a,b : constantes segundo Bruggeman iguais a 1 e 3/2, respectivamente.

Foi sugerido⁴⁸ que o recíproco do valor de a pode ser interpretado como o volume máximo da fase de empacotamento das microgotas e o valor de b pode estar relacionado com a polidispersão da microemulsão.

Se,

$\phi_{\max} \approx 0,74$: as microgotas são não flexíveis e estão monodispersas.

$\phi_{\max} > 0,74$: as microgotas estão polidispersas ou como esferas líquidas deformáveis.

Na figura 27 são apresentados os dados da razão de

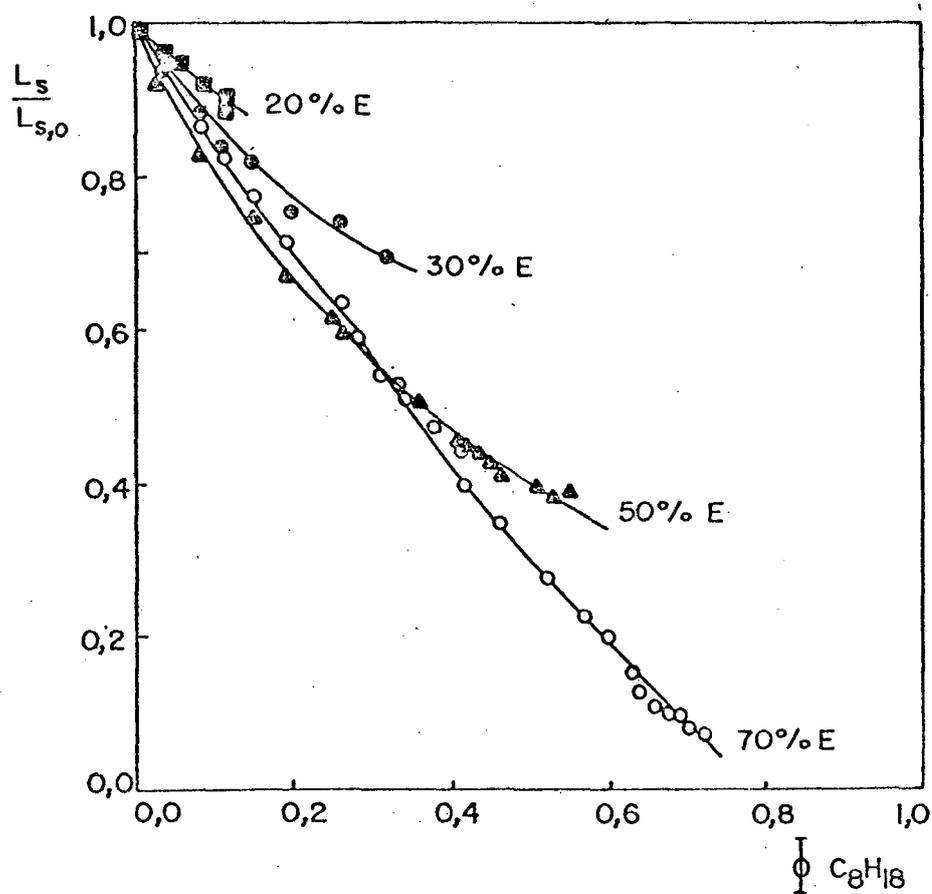


FIGURA 27 - Razão da condutividade específica ($L_s/L_{s,0}$) em função da fração volumétrica de octano para 20% E + 80% H_2O (■), 30% E + 70% H_2O (●), 50% E + 50% H_2O (▲) e 70% E + 30% H_2O (○), à 25°C.

condutividade ($L_s/L_{s,0}$) em função da fração volumétrica de octano (ϕC_8H_{18}) para 20% E + 80% H₂O, 30% E + 70% H₂O, 50% E + 50% H₂O e 70% E + 30% H₂O. A partir destes dados os valores de a e b da equação de Bruggeman foram ajustados e são mostrados na tabela 5 e figura 23.

TABELA 5 - Valores de a, b e ϕ_{max} para as misturas de 20%E+80%H₂O, 30% E + 70% H₂O, 50% E + 50% H₂O e 70% E + 30% H₂O.

Mistura Inicial	a	b	ϕ_{max} .
20% E + 80% H ₂ O	0,36	2,7	2,7
30% E + 70% H ₂ O	0,44	2,6 ($p/\phi C_8H_{18} > 0,2, b > 2,6$)	2,3
50% E + 50% H ₂ O	0,80	2,0 ($p/\phi C_8H_{18} > 0,4, b > 2$)	1,25
70% E + 30% H ₂ O	1,1	1,5 ($p/\phi C_8H_{18} > 0,6, b < 1,5$)	0,91

Observa-se que a medida que o percentual de emulsionante aumenta, o grau de polidispersão diminui. Para a mistura de 50% E + 50% H₂O e valores de $\phi C_8H_{18} > 0,4$, os dados indicam um aumento no valor de b ou diminui no valor de a, portanto uma maior polidispersão. Esta mesma interpretação pode ser dada para o sistema 30% E + 70% H₂O. Para a mistura 70% E + 30% H₂O e valores de $\phi C_8H_{18} > 0,6$, observa-se uma diminuição no valor de b ou um aumento no valor de a, indicando um menor grau de polidispersão. Este sistema apresenta valores de a e b concordantes com os valores teóricos da equação de Bruggeman para microemulsões (O/W) em sistemas polidispersos. A interpretação dos valores de a e b são concordantes para os sistemas estudados, ou seja a medida que a pro

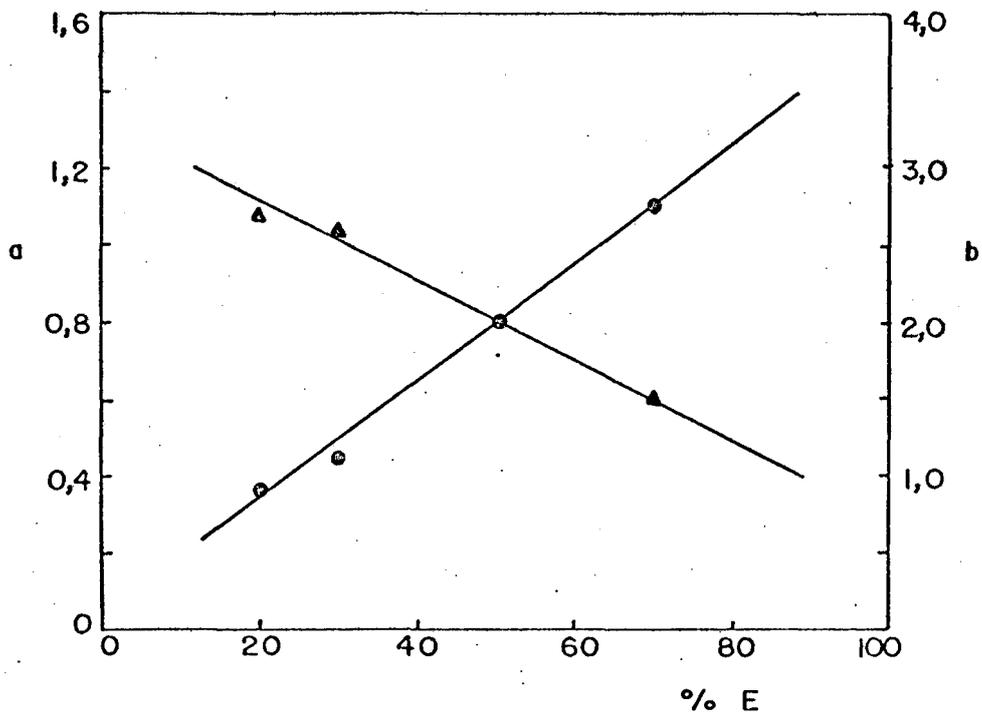


FIGURA 28 - Valores de a (●) e b (▲) da equação de Bruggeman em função do percentual de emulsificante, à 25°C.

porção do emulsionante aumenta, observa-se uma diminuição nos valores de b e um aumento nos valores de a , concordando ambos os valores no sentido da diminuição da polidispersão do sistema.

Uma explicação alternativa para o comportamento dos sistemas estudados, pode ser baseada na variação do grau de ionização do detergente. Inicialmente para sistemas detergente/ água/ álcool o valor do grau de ionização (α) é próximo da unidade (ver valores de α para sistemas CTABr/H₂O/n-BUOH). Uma adição de octano pode solubilizar o n-butanol na fase orgânica e consequentemente diminui a quantidade de álcool na interfase diminuindo o valor de α .

Foram feitas medidas de viscosidade nos sistemas 20% E + 80% H₂O, 30% E + 70% H₂O, 50% E + 50% H₂O e 70% E + 30% H₂O com a adição de octano, à 25°C (figura 29).

Observa-se que para 20% E e 30% E, a viscosidade aumenta com a adição de octano, o que poderia ser explicado em termos de um aumento no tamanho das partículas. Porém para 50% E e 70% E, a viscosidade diminui com a adição de octano, ou seja o octano estaria diluindo a mistura. Estas observações são importantes em estudos cinéticos em microemulsões, onde devem ser consideradas as variações que ocorrem na viscosidade dos sistemas.

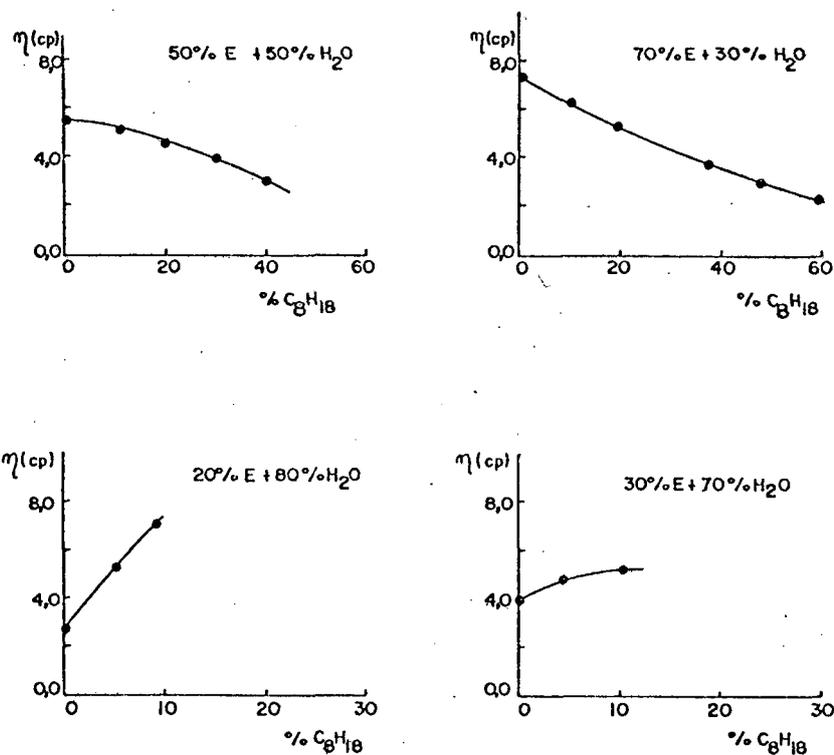


FIGURA 29 - Viscosidade absoluta em sistemas formados de 20% E + 80% H_2O , 30% E + 70% H_2O , 50% E + 50% H_2O e 70% E + 30% H_2O em função da percentagem de octano, à $25^\circ C$.

CAPÍTULO IV

CONCLUSÕES

1. O valor da CMC e de α varia significativamente com o tipo de contra-íon (Br^- , Cl^- , OH^- e F^-) para micelas catiônicas de hexadeciltrimetilamônio.

2. Para os contra-íons fluoreto e hidróxido o grau de ionização micelar varia com a concentração do detergente; este resultado explica as falhas do modelo de pseudo-fase troca iônica para estes detergentes em tratamento cinético de dados.

3. A adição de n-butanol a sistemas micelares de CTABr, CTACl, CTAOH e CTAF modifica as propriedades micelares, α e a CMC.

4. A distribuição do álcool entre as fases micelar e aquosa varia com a concentração do detergente, e com a natureza do álcool utilizado.

5. Em microemulsão o grau de ionização do detergente é uma função da composição do sistema.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA

01. FENDLER, J.H. & FENDLER, E.J. Catalysis in micellar and macromolecular systems. New York, Academic Press, 1975.
02. FENDLER, J.H. Interactions and reactions in reversed micellar systems. Acc. Chem. Res., 9: 153-61, 1976.
03. MARTINEK, K. et alii. The principles of enzyme stabilization. VI. Catalysis by water-soluble enzyme entrapped into reversed micelles of surfactants in organic solvents. Biochim. & Biophys. Acta, Biophys., 657: 277-94, 1981.
04. TANFORD, C. The hydrophobic effect. 2. ed. New York, J. Wiley & Sons, 1980. p. 57.
05. EVANS, H.C. Alkyl sulphates part I - Critical micelle concentrations of the sodium salts. J. Chem. Soc.,: 579-86, 1956.
06. ROMSTED, L.S. Rate enhancements in micellar systems. Thesis (Ph.D.). Department of Chemistry, Indiana University, Bloomington, Ind. 1975.
07. SHINODA, K. & HUTCHISON, E. Pseudo-phase separation model for thermodynamic calculations on micellar solutions. J. Phys. Chem., 66: 577-82, 1962.
08. EMERSON, M.F. & HOLTZER, A. On the ionic strength dependence of micelle number. J. Phys. Chem., 69: 3718-21, 1965.
09. STIGTER, D. Micelle formation by ionic surfactants I. Two phase model, Gouy-Chapman model, hydrophobic interactions. J. Coll. Interf. Sci., 47(2): 473-81, 1974.

10. CORKILL, J.M. & HERRMANN, K.W. Solution structure in concentrated non-ionic surfactants systems. J. Phys. Chem., 67: 934-7, 1963.
11. ZAMPIERE, G.G.; JACKLE, H. & LUISI, P.P. Determination of structural parameters of reverse micelle after uptake of proteins. J. Phys. Chem., 90: 1849-53, 1986.
12. SING, H.N.; SABAH, S. & MAHALWAR, D.S. Electrolytic conductivities of anionic and cationic surfactant in 1-propanol-water mixtures. J. Coll. Interf. Sci., 59(2): 386-9, 1977.
13. MUKERJEE, P. & MYSELS, K.J. Critical micelle concentrations of aqueous surfactants systems, NSDRS-NBS 36, 1971.
14. ADAMSON, A.W. Physical chemistry of surfaces. 3 ed. New York, J. Wiley & Sons, 1976.
15. GLASSTONE, S. Tratado de química física. 2 ed. Madrid, Aguilar, 1979.
16. ATKINS, P.W. Physical chemistry. 3ed. Oxford, Oxford University Press, 1986.
17. SHAW, D.J. Introdução à química dos colóides e de superfícies. São Paulo, E. Blücher, 1975. p.57.
18. BUNTON, C.A.; ROMSTED, L. S. & SEPÚLVEDA, L. Quantitative treatment of effects upon deprotonation equilibria. J. Phys. Chem., 84: 2611-8, 1980.
19. BARTET, D.; GAMBOA, C. & SEPÚLVEDA, L. Association of anions to cationic micelles. J. Phys. Chem., 84: 272-5, 1980.

20. GAMBOA, C.; SEPÚLVEDA, L. & SOTO, R. Free energies of transfer of anions from water to cationic micelles from ionic exchange measurements. J. Phys. Chem., 85: 1429-34, 1981.
21. DORSHOW, R. et alii. Dynamic light scattering from cetyltrimethylammonium bromides micelles. J. Phys. Chem., 86: 2388-95, 1982.
22. ROBINS, D.C. & THOMAS, L.L. The effect of counterions on micellar properties of 2-dodecylaminoethanol salts. I. Surface tension and electrical conductance studies. J. Coll. Interf. Sci., 26(4): 107-15, 1968.
23. SEPÚLVEDA, L. & CORTÉS, J. Ionization degrees and critical micelle concentration of hexadecyltrimethylammonium and tetradecyltrimethylammonium micelles with different counterions. J. Phys. Chem., 89: 5322-4, 1985.
24. EKWALL, P.; MANDELL, L. & SOLYOM, P. The aqueous cetyltrimethylammonium bromide solutions. J. Coll. Interf. Sci., 35(4): 519-28, 1971.
25. ATHANASSAKIS, V. et alii. Fractional ionization of cetyltrimethylammonium hydroxide micelles determined by dynamic light scattering. Chem. Phys. Lett., 115(4/5): 467-71, 1985.
26. SHEDLOYSKY, L.; JAKOB, C.W. & EPSTEIN, M.B. Study of pNa of aqueous solutions of sodium decyl, dodecyl, and tetradecyl sulfates by E.M.F. measurements. J. Phys. Chem., 67: 2075-9, 1963.

27. BRADY, J.E. et alii. Counterion specificity as the determinant of surfactant aggregation. J. Phys. Chem., 90: 1853-9, 1986.
28. LIANOS, P. & ZANA, R. Micellar properties of alkyltrimethylammonium hydroxides in aqueous solution. J. Phys. Chem., 87: 1289-91, 1983.
29. ZANA, R. Ionization of cationic micelles: effect of the detergent structure. J. Coll. Interf. Sci., 78(2): 330-7, 1980.
30. MUKERJEE, P.; MYSELS, K.J. & KAPAUAN, P. Counterion specificity in the formation of ionic micelles: size, hydration, and hydrophobic bonding effects. J. Phys. Chem., 71(3) : 4166-75, 1967.
31. LARSEN, J.W. & TEPLEY, L.B. Effect of aqueous alcoholic solvents on counterion binding to CTAB micelles. J. Coll. Interf. Sci., 49(1): 113-8, 1974.
32. SINGH, H.N. & SWARUP, S. Effect of monohydroxy alcohols and urea on the CMC of surfactants. Bull. Chem. Soc. Japan, 51(5): 1534-8, 1978.
33. ZANA, R.; YIV, S.; STRAZIELLE, C. & LIANOS, P. Effect of alcohol on the properties of micellar systems. J. Coll. Interf. Sci., 80(1): 208-23, 1981.
34. MANABE, M., SHIRAMA, K. & KODA, M. The partial molar volumes of normal alkanols in aqueous sodium dodecyl sulfate solutions. Bull. Chem. Soc. Japan, 49(11): 2904-7, 1976.
35. HAYASE, K. & SHIGEO, H. The distribution of higher alcohols in aqueous micelles solutions. Bull. Chem. Soc. Japan, 50(1): 83-5, 1977.

36. KVAMMEN, O. et alii. Partial molar volumes of some 1-alcohols in micellar solutions. Acta Chem. Scand., A37; 393-7, 1983.
37. SKOULIOUS, A. & GUILLON, D. Les microémulsions relèvent-elles des phénomènes polycritiques? J. Phys. Lett., 38; L-137-40, 1977.
38. DAMASZEWSKI, L. & MACKAY, R.A. Equilibrium vapor pressure in microemulsions: a test of the pseudophase model. J. Coll. Interf. Sci., 97: 166-75, 1984.
39. BUNTON, C.A. & BUZZACCARINI, F. Quantitative treatment of bromide ion nucleophilicity in a microemulsion. J. Phys. Chem., 86: 5010-14, 1982.
40. STADLER, E. et alii. Kinetic behaviour of cetyltrimethylammonium hydroxide. The dehydrochlorination of 1,1,1-trichloro-2,2-bis(p-chlorophenyl) ethane and some of its derivatives. J. Phys. Chem., 88; 1892-6, 1984.
41. SHOEMAKER, D.P. & GARLAND, C.W. Experiments in physical chemistry. 2 ed. Tokyo, McGraw-Hill Kogakusha, c 1967. p. 198.
42. NUNEZ-TOLIN, V. et alii. Tension measurements by the drop weight method for continuously varying surfactant concentration. J. Coll. Interf. Sci., 85(2): 597-600, 1982.
43. PAREDES, S.; TRIBOUT, M. & SEPÚLVEDA, L. Enthalpies of micellization of quaternary tetradecyl - and cetyltrimethylammonium. J. Phys. Chem., 88; 1871-5, 1984.

44. DORSHOW, R.B.; BUNTON, C.A. & NICOLI, D.F. Comparative study of intermicellar interactions using dynamic light scattering. J. Phys. Chem., 87; 1409-16, 1983.
45. JÖNSSON, B. & WENNERSTRÖM, H. Phase equilibria in a three - component water-soap-alcohol system. A thermodynamic model. J. Phys. Chem., 91; 338-52, 1987.
46. GETTINS, J. et alli. Thermodynamic and kinetic parameters associated with the exchange process involving alcohols and micelles. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2. 74: 1957-64, 1978.
47. IVANA, A.S. Reações em microemulsões: desidrocloração do DDT e derivados. Curso de Pós-Graduação em Físico-Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1986.
48. MACKAY, R.A. & AGARWAL, R. Conductivity measurements in nonionic microemulsions. J. Coll. Interf. Sci., 65(2): 225-31, 1978.
49. NIEUWKOOP, J.V. & SNOEI, G. Conductivity measurements in single-phase microemulsions of the system sodium dodecyl sulfate/1-butanol/water/heptane. J. Coll. Interf. Sci., 103(2): 417-35, 1985.

APÊNDICE 1 - Condutividade Específica do CTABr em água, à 25°C.

[CTABr], M	$L_s, \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$	[CTABr], M	$L_s, \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
$0,66 \times 10^{-4}$	$0,80 \times 10^{-5}$	$1,54 \times 10^{-3}$	$1,00 \times 10^{-4}$
1,33	1,47	1,66	1,02
1,99	2,08	1,78	1,06
2,65	2,52	1,90	1,08
3,30	3,21	2,02	1,12
4,00	3,83	2,14	1,14
4,61	4,54	2,26	1,17
5,26	5,07	2,38	1,20
5,91	5,63	2,50	1,23
6,56	6,17	2,79	1,28
7,20	6,72	3,08	1,35
7,84	7,35	3,36	1,42
8,48	7,77	3,64	1,48
9,12	8,22	3,91	1,55
9,76	8,53	4,18	1,61
$1,04 \times 10^{-3}$	8,75	4,44	1,66
1,10	8,89	4,71	1,72
1,16	9,14	4,96	1,76
1,23	9,31	5,22	1,83
1,29	9,39	5,47	1,89
1,41	9,77	5,72	1,94

APÊNDICE 2 - Tensão Superficial do CTABr e CTACl em água, à Temperatura Ambiente.

$[\text{CTABr}] \times 10^3, \text{M}$	$\gamma, \text{dina cm}^{-1}$	$[\text{CTACl}] \times 10^3, \text{M}$	$\gamma, \text{dina cm}^{-1}$
0,10	65,3	0,10	69,5
0,20	60,3	0,18	66,0
0,30	53,9	0,28	62,3
0,40	49,5	0,37	58,9
0,50	46,2	0,46	56,0
0,60	42,8	0,55	54,3
0,70	41,0	0,64	51,7
0,80	38,0	0,74	49,7
0,90	37,0	0,83	48,0
1,00	36,8	0,92	46,3
1,20	36,5	1,10	42,9
1,40	36,8	1,29	42,0
1,60	36,7	1,47	41,7
1,80	36,7	1,66	41,7
2,00	36,6	1,81	41,7
2,50	36,5	2,30	41,7
3,00	36,3	2,76	41,7
3,50	36,3		
4,00	36,3		

APÊNDICE 3 - Condutividade Específica do CTACl em água, à 25°C.

[CTACl], M	$L_s, \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$	[CTACl], M	$L_s, \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
$0,53 \times 10^{-4}$	$0,69 \times 10^{-5}$	$1,81 \times 10^{-3}$	$1,39 \times 10^{-4}$
1,06	1,08	1,91	1,42
1,59	1,48	2,00	1,44
2,12	2,11	2,23	1,53
2,64	2,53	2,46	1,61
3,17	3,01	2,69	1,69
3,69	3,63	2,91	1,76
4,21	4,05	3,13	1,83
4,73	4,50	3,34	1,89
5,24	4,90	3,55	1,95
5,76	5,41	3,76	2,02
6,27	5,83	3,97	2,08
6,79	6,28	4,17	2,16
7,30	6,65	4,57	2,30
7,80	7,18	4,77	2,35
8,31	7,55	4,96	2,40
8,82	8,10	5,15	2,46
9,32	8,43	5,33	2,50
$1,03 \times 10^{-3}$	8,98	5,52	2,56
1,13	$1,03 \times 10^{-4}$	5,66	2,62
1,23	1,11	5,88	2,68
1,38	1,20	6,05	2,75
1,43	1,22	6,23	2,80
1,52	1,27	6,40	2,86
1,62	1,31	6,57	2,92
1,72	1,35	6,74	2,96

APÊNDICE 4 - Condutividade Específica do CTAOH em Água, à 25°C.

[CTAOH], M	$L_s, \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$	[CTAOH], M	$L_s, \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
$1,39 \times 10^{-4}$	$2,25 \times 10^{-5}$	$2,93 \times 10^{-3}$	$4,85 \times 10^{-4}$
2,09	4,17	3,23	5,21
2,78	4,90	3,53	5,52
3,47	6,55	3,82	5,99
4,16	7,45	4,10	6,36
4,84	8,22	4,39	6,75
5,53	9,84	4,67	7,13
6,21	$1,10 \times 10^{-4}$	4,94	7,46
6,88	1,23	5,26	7,87
7,56	1,36	5,48	8,10
8,23	1,46	5,74	8,58
8,91	1,56	6,00	8,71
9,58	1,67	6,25	9,08
$1,02 \times 10^{-3}$	1,73	6,51	9,31
1,09	1,88	6,75	9,71
1,16	1,98	7,00	9,98
1,22	2,08	7,24	$1,01 \times 10^{-3}$
1,29	2,16	7,48	1,03
1,35	2,24	7,71	1,05
1,48	2,49	7,95	1,08
1,61	2,71	8,40	1,13
1,74	2,89	8,84	1,17
1,87	3,13	9,27	1,22
2,00	3,31	9,69	1,29
2,31	3,80	$1,01 \times 10^{-2}$	1,34
2,62	4,33	1,05	1,38

APÊNDICE 5 - Condutividade Específica do CTAF em Água, à 25°C.

[CTAF], M	$L_s, \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$	[CTAF], M	$L_s, \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
$0,38 \times 10^{-4}$	$0,49 \times 10^{-5}$	$1,35 \times 10^{-3}$	$9,79 \times 10^{-5}$
0,75	0,73	1,42	$1,02 \times 10^{-4}$
1,13	0,97	1,58	1,14
1,50	1,24	1,75	1,25
1,98	1,59	1,91	1,36
2,25	1,81	2,06	1,46
2,62	2,10	2,22	1,55
2,99	2,35	2,37	1,66
3,36	2,61	2,52	1,73
3,72	2,90	2,67	1,82
4,09	3,15	2,82	1,90
4,45	3,43	2,96	1,97
4,81	3,73	3,10	2,06
5,17	3,99	3,24	2,14
5,54	4,23	3,38	2,22
5,90	4,50	3,52	2,28
6,25	4,73	3,65	2,36
6,61	5,03	3,78	2,42
6,97	5,31	3,91	2,48
7,32	5,52	4,04	2,55
8,03	5,96	4,17	2,62
8,73	6,46	4,29	2,67
9,43	6,95	4,54	2,79
$1,05 \times 10^{-3}$	7,58	4,78	2,92
1,08	7,89	5,01	3,04
1,15	8,34	5,24	3,14
1,22	8,84	5,46	3,24

APÊNDICE 6 - Condutividade Específica do CTABr em Solução Aquosa
0,1 N em n-Butanol, à 25°C.

[CTABr], M	$L_s, \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$	[CTABr], M	$L_s, \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
$0,66 \times 10^{-4}$	$0,80 \times 10^{-5}$	$2,79 \times 10^{-3}$	$1,34 \times 10^{-4}$
1,33	1,36	3,08	1,43
1,99	2,13	3,64	1,59
2,65	2,75	3,91	1,67
3,30	3,15	4,18	1,76
4,00	3,91	4,44	1,83
4,61	4,47	4,71	1,91
5,26	5,07	4,96	1,99
5,91	5,36	5,16	2,05
6,56	6,07	5,47	2,11
7,20	6,65	5,71	2,18
7,84	6,99	5,96	2,23
8,48	7,26	6,20	2,30
9,12	7,50	6,43	2,37
9,76	7,67	6,67	2,43
$1,04 \times 10^{-3}$	7,95	6,90	2,50
1,10	8,10	7,12	2,55
1,16	8,34	7,35	2,62
1,23	8,56	7,57	2,67
1,29	8,70	7,78	2,72
1,41	9,15	8,00	2,77
1,54	9,54	8,42	2,89
1,66	9,93	8,63	2,96
1,78	$1,03 \times 10^{-4}$	8,83	3,03
1,90	1,07	9,03	3,08
2,20	1,17	9,23	3,11
2,50	1,25	9,62	3,20

APÊNDICE 7 - Condutividade Específica do CTABr em Solução Aquosa
0,2 N em n-Butanol, à 25°C.

[CTABr], M	$L_s, \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$	[CTABr], M	$L_s, \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
$0,66 \times 10^{-4}$	$0,72 \times 10^{-5}$	$3,41 \times 10^{-3}$	$1,63 \times 10^{-4}$
1,33	1,27	3,64	1,75
1,99	1,91	3,91	1,83
2,65	2,45	4,18	1,94
3,30	3,09	4,44	2,02
4,00	3,56	4,71	2,12
4,61	4,27	4,96	2,18
5,26	4,77	5,16	2,27
5,91	5,21	5,47	2,35
6,56	5,74	5,71	2,42
7,20	5,99	5,96	2,49
8,48	6,58	6,20	2,57
9,12	6,91	6,43	2,64
9,76	7,20	6,67	2,73
$1,04 \times 10^{-3}$	7,46	6,90	2,80
1,10	7,77	7,12	2,86
1,16	8,10	7,35	2,92
1,23	8,31	7,57	2,99
1,29	8,58	7,83	3,09
1,41	9,17	8,00	3,13
1,54	9,64	8,22	3,20
1,66	$1,01 \times 10^{-4}$	8,42	3,24
1,78	1,06	8,63	3,29
1,90	1,11	8,83	3,35
2,20	1,22	9,03	3,41
2,50	1,34	9,23	3,47
2,79	1,44	9,62	3,61

APÊNDICE 8 - Condutividade Específica do CTABr em Solução Aquosa
0,3 N em n-Butanol, à 25°C.

[CTABr], M	$L_s, \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$	[CTABr], M	$L_s, \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
$1,33 \times 10^{-4}$	$1,32 \times 10^{-5}$	$3,41 \times 10^{-3}$	$1,90 \times 10^{-4}$
1,99	1,90	3,64	2,01
2,65	2,47	3,91	2,12
3,30	2,68	4,18	2,22
4,00	3,31	4,44	2,32
4,61	3,88	4,71	2,42
5,26	4,62	4,96	2,50
5,91	5,07	5,16	2,62
6,56	5,63	5,47	2,69
7,20	5,94	5,71	2,79
8,48	6,70	5,96	2,87
9,12	7,18	6,20	2,95
9,76	7,59	6,43	3,03
$1,04 \times 10^{-3}$	7,98	6,67	3,09
1,10	8,22	6,90	3,22
1,16	8,53	7,12	3,25
1,23	8,88	7,35	3,33
1,29	9,22	7,57	3,37
1,41	9,96	7,83	3,47
1,54	$1,07 \times 10^{-4}$	8,00	3,54
1,66	1,14	8,22	3,61
1,78	1,19	8,42	3,68
1,90	1,25	8,63	3,73
2,20	1,39	8,83	3,78
2,50	1,52	9,03	3,88
2,79	1,65	9,23	3,94
3,08	1,76	9,62	4,11

APENDICE 9 - Condutividade Específica do CTABr em Solução Aquosa
0,4 N em n-Butanol, à 25°C.

[CTABr], M	$L_s, \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$	[CTABr], M	$L_s, \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
$0,66 \times 10^{-4}$	$0,84 \times 10^{-5}$	$4,18 \times 10^{-3}$	$2,46 \times 10^{-4}$
1,33	1,52	4,44	2,55
1,99	2,01	4,71	2,68
2,65	2,71	4,96	2,77
4,61	4,50	5,22	2,89
5,26	5,21	5,47	2,98
5,91	5,74	5,71	3,06
6,56	6,15	5,96	3,16
7,20	6,61	6,20	3,22
7,84	7,20	6,43	3,33
9,12	7,97	6,67	3,41
9,76	8,44	6,90	3,47
$1,04 \times 10^{-3}$	8,81	7,12	3,59
1,16	9,59	7,35	3,66
1,29	$1,04 \times 10^{-4}$	7,57	3,70
1,66	1,23	7,78	3,80
2,02	1,43	8,00	3,86
2,20	1,56	8,22	3,94
2,50	1,70	8,42	3,99
2,79	1,85	8,63	4,08
3,08	1,98	8,83	4,17
3,36	2,12	9,03	4,20
3,64	2,25	9,23	4,30
3,91	2,35	9,62	4,43

APÊNDICE 10- Condutividade Específica do CTABr em Solução Aquosa
0,5 N em n-Butanol, à 25°C.

[CTABr], M	$L_s, \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$	[CTABr], M	$L_s, \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
$0,66 \times 10^{-4}$	$0,73 \times 10^{-5}$	$3,36 \times 10^{-3}$	$2,31 \times 10^{-4}$
1,33	1,39	3,64	2,45
1,99	1,96	3,91	2,59
2,65	2,81	4,18	2,73
3,30	3,12	4,44	2,84
4,00	3,75	4,71	2,98
4,61	4,43	4,96	3,08
5,26	5,03	5,22	3,22
5,91	5,63	5,47	3,31
6,56	6,12	5,71	3,43
7,20	6,62	5,96	3,52
7,82	7,55	6,20	3,63
9,12	8,12	6,43	3,73
9,76	8,54	6,67	3,88
$1,04 \times 10^{-3}$	9,08	6,90	3,96
1,10	9,41	7,12	4,02
1,16	9,91	7,35	4,11
1,23	$1,04 \times 10^{-4}$	7,57	4,23
1,29	1,08	7,78	4,33
1,41	1,16	8,00	4,40
1,54	1,25	8,22	4,47
1,66	1,33	8,42	4,61
1,78	1,40	8,63	4,65
1,90	1,48	8,83	4,69
2,20	1,66	9,03	4,81
2,50	1,84	9,23	4,85
2,79	2,01	9,62	4,98

APÊNDICE 11- Condutividade Específica do CTABr em Solução Aquosa
0,6 N em n-Butanol, à 25°C.

[CTABr], M	$L_s, \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$	[CTABr], M	$L_s, \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
$0,66 \times 10^{-4}$	$0,73 \times 10^{-5}$	$3,91 \times 10^{-3}$	$2,68 \times 10^{-4}$
1,33	1,33	4,18	2,87
2,65	2,53	4,44	2,99
3,30	3,09	4,71	3,13
4,00	3,68	4,96	3,25
4,61	4,33	5,22	3,41
5,26	4,98	5,47	3,52
5,91	5,57	5,71	3,66
6,56	6,09	5,96	3,75
7,82	7,12	6,20	3,88
8,48	7,50	6,43	4,02
9,12	8,06	6,67	4,11
9,76	8,43	6,90	4,17
$1,00 \times 10^{-3}$	8,89	7,12	4,26
1,11	9,41	7,35	4,33
1,16	9,87	7,57	4,43
1,23	$1,05 \times 10^{-4}$	7,78	4,61
1,29	1,10	8,00	4,77
1,54	1,32	8,22	4,81
2,02	1,56	8,42	4,90
2,26	1,71	8,63	4,94
2,50	1,93	8,83	5,12
2,79	2,06	9,03	5,16
3,08	2,23	9,23	5,26
3,36	2,40	9,62	5,36
3,64	2,57	$1,00 \times 10^{-2}$	5,52

APÊNDICE 12- Condutividade Específica do CTABr em Solução Aquosa
0,7 N em n-Butanol, à 25°C.

[CTABr], M	$L_s, \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$	[CTABr], M	$L_s, \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
$1,33 \times 10^{-4}$	$1,25 \times 10^{-5}$	$3,08 \times 10^{-3}$	$2,34 \times 10^{-4}$
1,99	1,83	3,36	2,49
2,65	2,51	3,64	2,66
4,00	3,52	3,91	2,83
4,61	4,27	4,18	2,98
5,91	5,26	4,44	3,13
6,56	5,74	4,71	3,27
7,20	6,25	4,96	3,41
7,82	6,66	5,22	3,59
8,48	7,20	5,47	3,70
9,12	7,65	5,71	3,83
9,76	7,98	5,96	3,99
$1,04 \times 10^{-3}$	8,62	6,20	4,11
1,10	8,93	6,43	4,26
1,16	9,45	6,67	4,33
1,23	9,84	6,90	4,47
1,29	$1,04 \times 10^{-4}$	7,12	4,54
1,41	1,11	7,35	4,69
1,54	1,20	7,57	4,77
1,66	1,28	7,78	4,94
1,78	1,36	8,42	5,26
1,90	1,43	8,83	5,41
2,20	1,59	9,23	5,57
2,50	1,83	9,62	5,74
2,79	1,94	$1,00 \times 10^{-2}$	5,93

APÊNDICE 13- Condutividade Específica do CTABr em Solução Aquosa
0,8 N em n-Butanol, à 25°C.

[CTABr], M	$L_s, \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$	[CTABr], M	$L_s, \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
$0,66 \times 10^{-4}$	$0,82 \times 10^{-5}$	$3,91 \times 10^{-3}$	$2,83 \times 10^{-4}$
1,33	1,37	4,18	2,96
1,99	1,98	4,44	3,14
2,65	2,35	4,71	3,27
4,00	3,45	4,96	3,43
4,61	4,02	5,22	3,59
5,26	4,62	5,47	3,73
5,91	5,12	5,71	3,86
6,56	5,74	5,96	3,94
7,20	6,17	6,20	4,17
7,84	6,62	6,43	4,30
9,12	7,62	6,67	4,43
9,80	8,15	6,90	4,50
$1,04 \times 10^{-3}$	8,56	7,12	4,65
1,11	9,08	7,35	4,77
1,12	9,62	7,57	4,90
1,22	9,96	7,78	5,03
1,29	$1,04 \times 10^{-4}$	8,00	5,12
1,54	1,28	8,22	5,26
1,90	1,48	8,42	5,36
2,26	1,75	8,63	5,41
2,50	1,90	8,83	5,52
2,79	2,12	9,03	5,63
3,08	2,30	9,23	5,69
3,36	2,48	9,62	5,93
3,64	2,67	$1,00 \times 10^{-2}$	6,19

APÊNDICE 14 - Condutividade Específica do CTACl em Solução Aquosa
0,1 N em n-Butanol, a 25°C.

[CTACl], M	$L_s, \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$	[CTACl], M	$L_s, \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
$0,53 \times 10^{-4}$	$0,51 \times 10^{-5}$	$1,81 \times 10^{-3}$	$1,31 \times 10^{-4}$
1,06	0,98	1,91	1,36
1,59	1,50	2,00	1,41
2,12	1,99	2,23	1,44
2,64	2,35	2,46	1,54
3,17	2,90	2,69	1,63
3,69	3,41	2,91	1,72
4,21	3,91	3,13	1,80
4,73	4,43	3,34	1,90
5,24	4,67	3,55	1,98
5,76	5,36	3,76	2,08
6,27	5,74	3,97	2,15
6,79	6,13	4,17	2,24
7,30	6,59	4,37	2,31
7,80	6,97	4,57	2,40
8,31	7,40	4,77	2,48
8,82	7,71	4,96	2,55
9,32	8,21	5,15	2,63
9,82	8,49	5,33	2,69
$1,03 \times 10^{-3}$	8,79	5,52	2,72
1,13	9,32	5,70	2,79
1,23	9,89	5,88	2,86
1,33	$1,04 \times 10^{-4}$	6,23	2,98
1,43	1,13	6,40	3,04
1,62	1,25	6,57	3,08
		6,74	3,16

APÊNDICE 15 - Condutividade Específica do CTACl em Solução Aquosa
0,2 N em n-Butanol, à 25°C.

[CTACl], M	$L_s, \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$	[CTACl], M	$L_s, \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
$0,53 \times 10^{-4}$	$0,59 \times 10^{-5}$	$1,91 \times 10^{-3}$	$1,34 \times 10^{-4}$
1,06	0,95	2,23	1,50
1,59	1,38	2,46	1,62
2,12	1,85	2,69	1,74
2,64	2,29	2,91	1,85
3,17	2,79	3,13	1,95
3,69	3,21	3,34	2,05
4,21	3,63	3,55	2,16
4,73	4,02	3,76	2,25
5,24	4,65	3,97	2,35
5,76	5,12	4,17	2,45
6,27	5,47	4,37	2,54
6,79	6,04	4,57	2,61
7,30	6,19	4,77	2,67
7,80	6,62	4,96	2,75
9,32	7,62	5,15	2,83
9,82	7,77	5,33	2,90
$1,03 \times 10^{-3}$	8,24	5,52	2,98
1,13	8,82	5,70	3,06
1,23	9,46	5,88	3,14
1,33	$1,01 \times 10^{-4}$	6,05	3,20
1,43	1,06	6,23	3,25
1,52	1,12	6,40	3,33
1,62	1,17	6,57	3,39
1,72	1,22	6,74	3,45

APÊNDICE 16 - Condutividade Específica do CTACl em Solução Aquosa
0,3 N em n-Butanol, a 25°C.

[CTACl], M	$L_s, \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$	[CTACl], M	$L_s, \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
$0,53 \times 10^{-4}$	$0,58 \times 10^{-5}$	$1,91 \times 10^{-3}$	$1,44 \times 10^{-4}$
1,06	1,06	2,00	1,51
1,59	1,73	2,23	1,64
2,12	1,92	2,46	1,78
3,17	2,87	2,69	1,91
3,69	3,41	2,91	2,02
4,21	3,78	3,34	2,27
5,24	4,90	3,55	2,36
5,76	5,12	3,76	2,48
6,27	5,71	3,97	2,57
6,79	6,12	4,17	2,68
7,30	6,49	4,37	2,75
7,80	6,87	4,57	2,86
8,31	7,20	4,77	2,93
8,82	7,69	4,96	3,04
9,32	8,02	5,15	3,16
9,82	8,35	5,33	3,22
$1,03 \times 10^{-3}$	8,71	5,52	3,31
1,13	9,47	5,70	3,35
1,23	$1,02 \times 10^{-4}$	5,88	3,50
1,43	1,16	6,05	3,54
1,52	1,23	6,23	3,63
1,62	1,28	6,40	3,66
1,72	1,34	6,57	3,78
1,81	1,41	6,74	3,88

APÊNDICE 17 - Condutividade Específica do CTACl em Solução Aquosa
0,4 N em n-Butanol, a 25°C.

[CTACl], M	$L_s, \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$	[CTACl], M	$L_s, \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
$0,53 \times 10^{-4}$	$0,59 \times 10^{-5}$	$1,81 \times 10^{-3}$	$1,44 \times 10^{-4}$
1,06	1,04	1,91	1,52
1,59	1,33	2,00	1,59
2,12	1,79	2,23	1,73
3,17	2,72	2,69	2,02
3,69	3,29	2,91	2,15
4,21	3,78	3,13	2,24
4,73	4,33	3,34	2,38
5,24	4,77	3,55	2,50
5,76	5,47	3,76	2,63
6,27	5,80	3,97	2,76
6,79	6,09	4,17	2,90
7,30	6,57	4,37	2,99
7,80	6,91	4,57	3,09
8,31	7,45	4,77	3,18
8,82	7,83	4,96	3,33
9,32	8,29	5,15	3,43
9,82	8,56	5,33	3,52
$1,03 \times 10^{-3}$	8,98	5,52	3,59
1,13	9,74	5,70	3,63
1,23	$1,04 \times 10^{-4}$	5,88	3,75
1,33	1,11	6,05	3,80
1,43	1,19	6,23	3,96
1,52	1,26	6,40	4,05
1,62	1,33	6,57	4,11
1,72	1,39	6,74	4,17

APÊNDICE 18 - Condutividade Específica do CTACl em Solução Aquosa
0,5 N em n-Butanol, à 25°C.

[CTACl], M	$L_s, \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$	[CTACl], M	$L_s, \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
$0,53 \times 10^{-4}$	$0,60 \times 10^{-5}$	$1,81 \times 10^{-3}$	$1,50 \times 10^{-4}$
1,06	0,96	1,91	1,57
1,59	1,42	2,00	1,64
2,12	1,98	2,23	1,80
2,64	2,54	2,46	1,95
3,17	2,98	2,69	2,12
3,69	3,59	2,91	2,26
4,21	4,11	3,13	2,42
4,73	4,50	3,34	2,54
5,24	5,21	3,55	2,66
5,76	5,57	3,76	2,75
6,27	5,83	3,97	2,87
6,79	6,36	4,17	3,01
7,30	6,70	4,37	3,18
7,80	7,18	4,57	3,22
8,31	7,54	4,77	3,31
8,82	7,96	4,96	3,43
9,32	8,44	5,15	3,52
9,82	8,35	4,33	3,63
$1,03 \times 10^{-3}$	9,22	5,52	3,75
1,13	$1,00 \times 10^{-4}$	5,70	3,88
1,23	1,08	5,88	3,94
1,33	1,16	6,05	4,02
1,43	1,23	6,23	4,14
1,52	1,31	6,40	4,20
1,62	1,38	6,57	4,33
1,72	1,44	6,74	4,47

APÊNDICE 19 - Condutividade Específica do CTACl em Solução Aquosa
0,6 N em n-Butanol, à 25°C.

[CTACl], M	$L_s, \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$	[CTACl], M	$L_s, \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
$0,53 \times 10^{-4}$	$0,58 \times 10^{-5}$	$1,81 \times 10^{-3}$	$1,50 \times 10^{-4}$
1,06	0,99	1,91	1,58
1,59	1,39	2,00	1,63
2,12	2,03	2,23	1,81
2,64	2,45	2,46	1,95
3,17	2,95	2,69	2,14
3,69	3,41	2,91	2,29
4,21	3,91	3,13	2,45
4,73	4,40	3,34	2,63
5,76	5,31	3,55	2,72
6,27	5,87	3,76	2,86
6,79	6,17	3,97	2,93
7,30	6,47	4,17	3,11
7,80	6,91	4,37	3,21
8,31	7,36	4,57	3,35
8,82	7,84	4,77	3,47
9,32	8,22	4,96	3,61
9,82	8,69	5,15	3,68
$1,03 \times 10^{-3}$	9,11	5,33	3,78
1,13	9,81	5,52	3,96
1,23	$1,06 \times 10^{-4}$	5,70	4,02
1,33	1,13	5,88	4,14
1,43	1,21	6,05	4,26
1,52	1,29	6,23	4,36
1,62	1,36	6,40	4,47
1,72	1,43	6,74	4,77

APÊNDICE 20 - Condutividade Específica do CTACl em Solução Aquosa
0,7 N em n-Butanol, à 25°C.

[CTACl], M	$L_s, \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$	[CTACl], M	$L_s, \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
$0,53 \times 10^{-4}$	$0,57 \times 10^{-5}$	$1,91 \times 10^{-3}$	$1,55 \times 10^{-4}$
1,06	0,98	2,00	1,63
1,59	1,48	2,23	1,80
2,12	2,01	2,46	1,98
2,64	2,45	2,69	2,13
3,17	2,98	2,91	2,28
3,69	3,47	3,13	2,43
4,21	3,99	3,34	2,56
4,73	4,33	3,55	2,73
5,24	4,69	3,76	2,87
5,76	5,12	3,97	3,01
6,27	5,63	4,17	3,13
7,30	6,62	4,37	3,27
7,80	6,77	4,57	3,39
8,31	7,28	4,77	3,52
8,82	8,04	4,96	3,63
9,82	8,53	5,15	3,73
$1,03 \times 10^{-3}$	8,79	5,33	3,83
1,08	9,15	5,52	3,99
1,13	9,51	5,70	4,11
1,23	$1,04 \times 10^{-4}$	5,88	4,20
1,33	1,10	6,05	4,33
1,43	1,18	6,23	4,36
1,52	1,27	6,40	4,50
1,72	1,41	6,57	4,65
1,81	1,48	6,74	4,81

APÊNDICE 21 - Condutividade Específica do CTACl em Solução Aquosa
0,8 N em n-Butanol, à 25°C.

[CTACl], M	$L_s, \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$	[CTACl], M	$L_s, \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
$0,53 \times 10^{-4}$	$0,42 \times 10^{-5}$	$1,91 \times 10^{-3}$	$1,48 \times 10^{-4}$
1,06	1,00	1,95	1,54
1,59	1,38	2,00	1,56
2,12	1,87	2,23	1,74
2,64	2,21	2,46	1,91
3,17	2,78	2,69	2,07
3,69	3,11	2,91	2,24
4,21	3,61	3,13	2,40
4,73	4,02	3,34	2,55
5,24	4,36	3,55	2,68
5,76	4,90	3,76	2,83
6,79	5,64	3,97	2,98
7,30	5,96	4,17	3,09
7,80	6,33	4,37	3,22
8,31	6,86	4,57	3,35
8,82	7,16	4,77	3,45
9,32	7,61	4,96	3,59
9,82	7,96	5,15	3,75
$1,03 \times 10^{-3}$	8,35	5,33	3,83
1,13	9,18	5,52	3,96
1,23	9,89	5,70	4,05
1,33	$1,06 \times 10^{-4}$	5,88	4,23
1,43	1,14	6,05	4,33
1,53	1,21	6,23	4,43
1,76	1,39	6,40	4,50
1,81	1,42	6,57	4,69
1,86	1,45	6,74	4,85

APÊNDICE 22 - Condutividade Específica do CTAOH em Solução Aquosa
0,1 N em n-Butanol, à 25°C.

[CTAOH], M	$L_s, \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$	[CTAOH], M	$L_s, \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
$0,70 \times 10^{-4}$	$1,24 \times 10^{-5}$	$2,62 \times 10^{-3}$	$4,33 \times 10^{-4}$
1,39	2,56	2,93	4,73
2,09	3,86	3,23	5,16
2,78	4,94	3,53	5,63
3,47	6,39	3,82	5,93
4,16	7,68	4,10	6,32
4,84	8,92	4,39	6,65
5,53	9,95	4,67	6,98
6,21	$1,14 \times 10^{-4}$	4,94	7,30
6,88	1,26	5,48	7,88
7,56	1,34	5,74	8,22
8,23	1,48	6,00	8,58
8,91	1,61	6,25	8,89
9,58	1,73	6,51	9,15
$1,02 \times 10^{-3}$	1,82	6,75	9,54
1,09	1,95	7,00	9,88
1,16	2,08	7,24	$1,01 \times 10^{-3}$
1,22	2,16	7,48	1,03
1,29	2,31	7,71	1,06
1,35	2,40	7,95	1,09
1,48	2,56	8,40	1,15
1,61	2,76	8,84	1,22
1,74	2,95	9,27	1,27
1,87	3,18	9,69	1,31
2,00	3,37	$1,01 \times 10^{-2}$	1,36
2,31	3,88	1,05	1,41

APÊNDICE 23 - Condutividade Específica do CTAOH em Solução Aquosa
0,2 N em n-Butanol, à 25°C.

[CTAOH], M	$L_s, \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$	[CTAOH], M	$L_s, \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
$0,70 \times 10^{-4}$	$0,74 \times 10^{-5}$	$2,93 \times 10^{-3}$	$4,69 \times 10^{-4}$
1,39	2,12	3,23	5,12
2,09	3,43	3,53	5,63
2,78	4,47	3,82	5,80
3,47	5,69	4,39	6,58
4,16	6,91	4,67	7,00
4,84	8,09	4,94	7,32
5,53	9,26	5,21	7,74
6,21	$1,04 \times 10^{-4}$	5,48	8,10
6,88	1,15	5,74	8,45
7,56	1,27	6,00	8,80
8,23	1,40	6,25	9,08
8,91	1,47	6,51	9,38
9,58	1,59	6,75	9,71
$1,02 \times 10^{-3}$	1,73	7,00	$1,00 \times 10^{-3}$
1,16	1,97	7,24	1,04
1,22	2,03	7,48	1,07
1,29	2,12	7,71	1,10
1,35	2,17	7,95	1,11
1,48	2,38	8,40	1,18
1,61	2,57	8,84	1,24
1,74	2,76	9,27	1,31
1,87	2,99	9,69	1,34
2,00	3,20	$1,01 \times 10^{-2}$	1,41
2,31	3,68	1,05	1,48
2,62	4,17		

APÊNDICE 24 - Condutividade Específica do CTAOH em Solução Aquosa
0,3 N em n-Butanol, à 25°C.

[CTAOH], M	$L_s, \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$	[CTAOH], M	$L_s, \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
$0,70 \times 10^{-4}$	$1,68 \times 10^{-5}$	$2,00 \times 10^{-3}$	$3,45 \times 10^{-4}$
1,39	3,01	2,31	3,99
2,09	4,17	2,62	4,43
2,78	5,52	2,93	4,90
3,47	6,47	3,23	5,47
4,16	7,58	3,53	5,74
4,84	8,71	3,82	6,19
5,53	$1,01 \times 10^{-4}$	4,10	6,58
6,21	1,13	4,39	6,93
6,88	1,25	4,67	7,36
7,56	1,37	4,94	7,76
8,23	1,48	5,48	8,53
8,91	1,59	5,74	8,89
9,58	1,72	6,00	9,23
$1,02 \times 10^{-3}$	1,82	6,51	9,89
1,09	1,92	7,00	$1,07 \times 10^{-3}$
1,16	2,05	7,48	1,14
1,22	2,15	7,95	1,18
1,29	2,28	8,40	1,26
1,35	2,40	8,84	1,33
1,48	2,59	9,27	1,38
1,61	2,81	9,69	1,44
1,74	2,99	$1,01 \times 10^{-2}$	1,50
1,94	3,35	1,05	1,56

APÊNDICE 25 - Condutividade Específica do CTAOH em Solução Aquosa
0,4 N em n-Butanol, à 25°C.

[CTAOH], M	$L_s, \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$	[CTAOH], M	$L_s, \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
$0,70 \times 10^{-4}$	$1,09 \times 10^{-5}$	$2,00 \times 10^{-3}$	$3,50 \times 10^{-4}$
1,39	2,32	2,31	4,02
2,09	4,17	2,62	4,54
2,78	5,12	2,93	5,12
3,47	5,80	3,23	5,63
4,16	7,38	3,53	5,89
4,84	8,98	3,82	6,40
5,53	$1,01 \times 10^{-4}$	4,10	6,82
6,21	1,13	4,39	7,22
6,88	1,24	4,67	7,64
7,56	1,36	4,94	8,07
8,23	1,50	5,21	8,40
8,91	1,62	5,48	8,85
9,58	1,74	5,74	9,23
$1,02 \times 10^{-3}$	1,85	6,00	9,71
1,09	1,98	6,51	$1,03 \times 10^{-3}$
1,16	2,08	7,00	1,11
1,22	2,22	7,48	1,17
1,29	2,32	7,95	1,27
1,35	2,42	8,40	1,31
1,48	2,68	8,84	1,37
1,61	2,86	9,27	1,44
1,74	3,08	9,69	1,49
1,87	3,29	$1,01 \times 10^{-2}$	1,52

APÊNDICE 26 - Condutividade Específica do CTAOH em Solução Aquosa
0,5 N em n-Butanol, a 25°C.

[CTAOH], M	$L_s, \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$	[CTAOH], M	$L_s, \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
$0,70 \times 10^{-4}$	$1,15 \times 10^{-5}$	$2,38 \times 10^{-3}$	$3,94 \times 10^{-4}$
1,39	2,34	2,50	4,17
2,09	3,52	2,62	4,33
2,78	5,03	2,93	4,98
3,47	6,05	3,23	5,36
4,16	7,14	3,53	5,81
4,84	8,61	3,82	6,25
5,53	9,64	4,10	6,73
6,21	$1,11 \times 10^{-4}$	4,44	7,31
6,88	1,21	4,67	7,59
7,56	1,35	4,94	8,01
8,23	1,44	5,21	8,30
8,91	1,54	5,48	8,78
9,58	1,67	5,74	9,12
$1,02 \times 10^{-3}$	1,76	6,00	9,51
1,09	1,90	6,25	9,96
1,16	2,00	6,51	$1,02 \times 10^{-3}$
1,22	2,12	6,75	1,07
1,29	2,22	7,00	1,11
1,35	2,33	7,24	1,14
1,48	2,56	7,48	1,17
1,61	2,75	7,71	1,21
1,74	3,01	7,95	1,24
1,87	3,22	8,40	1,31
2,00	3,39	8,62	1,35
2,10	3,56	8,84	1,37

APÊNDICE 27 - Condutividade Específica do CTAOH em Solução Aquosa
0,6 N em n-Butanol, à 25°C.

[CTAOH], M	$L_s, \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$	[CTAOH], M	$L_s, \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
$0,70 \times 10^{-4}$	$0,90 \times 10^{-5}$	$2,38 \times 10^{-3}$	$4,11 \times 10^{-4}$
1,39	2,25	2,50	4,33
2,09	3,43	2,62	4,47
2,78	4,81	2,93	5,03
3,47	5,96	3,23	5,52
4,16	7,35	3,53	5,83
4,84	8,43	3,82	6,33
5,53	9,46	4,16	6,87
6,21	$1,08 \times 10^{-4}$	4,39	7,21
6,88	1,21	4,67	7,66
7,56	1,34	4,94	8,14
8,23	1,44	5,21	8,52
8,91	1,57	5,48	8,89
9,58	1,68	5,74	9,38
$1,02 \times 10^{-3}$	1,80	6,00	9,74
1,09	1,92	6,25	$1,02 \times 10^{-3}$
1,16	2,02	6,51	1,05
1,22	2,16	6,75	1,09
1,29	2,28	7,00	1,13
1,35	2,37	7,24	1,17
1,48	2,59	7,48	1,20
1,61	2,81	7,71	1,24
1,74	3,04	7,95	1,28
1,87	3,22	8,17	1,30
2,00	3,45	8,40	1,36
2,10	3,68	8,62	1,39
2,25	3,91	8,84	1,41

APÊNDICE 28 - Condutividade Específica do CTAOH em Solução Aquosa
0,7 N em n-Butanol, à 25°C.

[CTAOH], M	$L_s, \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$	[CTAOH], M	$L_s, \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
$0,70 \times 10^{-4}$	$1,18 \times 10^{-5}$	$2,38 \times 10^{-3}$	$4,08 \times 10^{-4}$
1,39	2,26	2,50	4,33
2,09	3,63	2,62	4,54
2,78	4,73	2,93	5,03
3,47	6,01	3,23	5,57
4,16	7,31	3,53	5,98
4,84	8,57	3,82	6,51
5,53	9,59	4,10	6,90
6,21	$1,09 \times 10^{-4}$	4,39	7,28
6,88	1,19	4,67	7,71
7,56	1,32	4,94	8,10
8,23	1,45	5,21	8,56
8,91	1,56	5,48	8,96
9,58	1,68	5,74	9,38
$1,02 \times 10^{-3}$	1,81	6,00	9,84
1,09	1,91	6,25	$1,01 \times 10^{-3}$
1,16	2,05	6,51	1,06
1,22	2,16	6,75	1,10
1,29	2,26	7,00	1,14
1,35	2,35	7,24	1,17
1,48	2,59	7,48	1,23
1,61	2,81	7,71	1,25
1,74	3,01	7,95	1,29
1,87	3,22	8,17	1,31
2,00	3,43	8,40	1,36
2,10	3,68	8,62	1,40
2,25	3,88	8,84	1,45

APÊNDICE 29 - Condutividade Específica do CTAOH em Solução Aquosa
0,8 N em n-Butanol, à 25°C.

[CTAOH], M	$L_s, \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$	[CTAOH], M	$L_s, \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
$1,26 \times 10^{-4}$	$1,94 \times 10^{-5}$	$3,83 \times 10^{-3}$	$6,30 \times 10^{-4}$
2,51	3,83	4,05	6,66
3,76	5,73	4,28	6,91
5,01	8,25	4,50	7,25
6,25	$1,00 \times 10^{-4}$	4,72	7,62
7,48	1,23	5,27	8,53
8,72	1,46	5,81	9,37
9,95	1,68	6,35	$1,02 \times 10^{-3}$
$1,24 \times 10^{-3}$	2,09	6,87	1,11
1,36	2,30	7,39	1,19
1,48	2,48	7,90	1,28
1,60	2,71	8,40	1,36
1,72	2,92	8,89	1,42
1,84	3,11	9,38	1,50
1,96	3,29	9,86	1,59
2,08	3,47	$1,03 \times 10^{-2}$	1,67
2,20	3,70	1,08	1,73
2,32	3,94	1,13	1,81
2,44	4,08	1,17	1,88
2,67	4,50	1,22	1,96
2,91	4,89	1,26	2,03
3,14	5,31	1,35	2,15
3,37	5,63	1,43	2,29
3,60	5,94	1,51	2,40

APÊNDICE 30 - Condutividade Específica do CTAF em Solução Aquosa
0,1 N em n-Butanol, à 25°C.

[CTAF], M	$L_s, \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$	[CTAF], M	$L_s, \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
$0,38 \times 10^{-4}$	$0,37 \times 10^{-5}$	$1,35 \times 10^{-3}$	$9,38 \times 10^{-5}$
0,75	0,67	1,42	9,87
1,13	0,89	1,58	$1,09 \times 10^{-4}$
1,50	1,29	1,75	1,21
1,98	1,40	1,91	1,30
2,25	1,73	2,06	1,41
2,62	1,92	2,22	1,51
2,99	2,25	2,37	1,59
3,36	2,47	2,52	1,67
3,72	2,68	2,67	1,76
4,09	3,01	2,82	1,85
4,45	3,21	2,96	1,93
4,81	3,52	3,10	2,01
5,17	3,70	3,24	2,11
5,54	3,91	3,38	2,17
5,90	4,27	3,52	2,22
6,25	4,50	3,65	2,30
6,61	4,81	3,78	2,35
6,97	5,03	3,91	2,46
7,32	5,26	4,04	2,50
8,03	5,69	4,17	2,57
8,73	6,20	4,29	2,62
9,43	6,70	4,54	2,76
$1,01 \times 10^{-3}$	7,13	4,78	2,90
1,08	7,57	5,01	3,01
1,15	8,04	5,24	3,13
1,22	8,49	5,46	3,22

APÊNDICE 31 - Condutividade Específica do CTAF em Solução Aquosa
0,2 N em n-Butanol 0,2 N, à 25°C.

[CTAF], M	$L_s, \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$	[CTAF], M	$L_s, \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
$0,38 \times 10^{-4}$	$0,49 \times 10^{-5}$	$1,35 \times 10^{-3}$	$9,74 \times 10^{-5}$
0,75	0,68	1,42	$1,02 \times 10^{-4}$
1,13	0,96	1,58	1,15
1,50	1,15	1,75	1,25
2,25	1,74	1,91	1,36
2,62	2,01	2,06	1,47
2,99	2,28	2,22	1,57
3,36	2,47	2,37	1,65
3,72	2,76	2,52	1,74
4,09	3,04	2,67	1,85
4,45	3,24	2,82	1,92
4,81	3,54	2,96	2,02
5,17	3,78	3,10	2,10
5,54	4,05	3,24	2,19
5,90	4,33	3,38	2,27
6,25	4,58	3,65	2,41
6,61	4,85	3,78	2,47
6,97	5,03	3,91	2,58
7,32	5,34	4,04	2,66
8,03	5,80	4,17	2,72
8,73	6,31	4,29	2,77
9,43	6,86	4,54	2,90
$1,01 \times 10^{-3}$	7,33	4,78	3,04
1,08	7,88	5,01	3,18
1,15	8,37	5,24	3,25
1,22	8,75	5,46	3,41
1,28	9,31	5,67	3,52

APÊNDICE 32 - Condutividade Específica do CTAF em Solução Aquosa
0,3 N em n-Butanol, à 25°C.

[CTAF], M	$L_s, \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$	[CTAF], M	$L_s, \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
$0,38 \times 10^{-4}$	$0,38 \times 10^{-5}$	$1,28 \times 10^{-3}$	$9,87 \times 10^{-4}$
0,75	0,64	1,35	1,03
1,13	0,88	1,42	1,08
1,50	1,15	1,58	1,20
1,88	1,33	1,75	1,31
2,25	1,59	1,94	1,44
2,62	1,85	2,06	1,52
2,99	2,13	2,22	1,64
3,36	2,39	2,37	1,73
3,72	2,66	2,52	1,83
4,09	2,95	2,67	1,91
4,45	3,27	2,82	2,02
5,17	3,88	2,96	2,11
5,54	4,18	3,10	2,20
5,90	4,50	3,24	2,29
6,25	4,77	3,38	2,45
6,61	5,07	3,52	2,52
6,97	5,36	4,04	2,73
7,32	5,63	4,17	2,81
8,03	6,19	4,29	2,86
8,73	6,68	4,42	2,96
9,43	7,26	4,54	3,04
$1,01 \times 10^{-3}$	$7,81 \times 10^{-4}$	4,78	3,16
1,08	8,31	5,01	3,31
1,15	8,88	5,24	3,41
1,22	9,41	5,46	3,52
		5,67	3,68

APÊNDICE 33 - Condutividade Específica do CTAF em Solução Aquosa
0,4 N em n-Butanol, à 25°C.

[CTAF], M	$L_s, \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$	[CTAF], M	$L_s, \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
$0,38 \times 10^{-4}$	$0,34 \times 10^{-5}$	$1,35 \times 10^{-3}$	$1,05 \times 10^{-4}$
0,75	0,57	1,42	1,09
1,13	0,79	1,58	1,21
1,50	1,01	1,75	1,34
1,88	1,25	1,91	1,46
2,25	1,56	2,06	1,55
2,62	1,83	2,22	1,66
2,99	2,13	2,37	1,76
3,36	2,48	2,52	1,85
3,72	2,84	2,67	1,93
4,09	3,15	2,82	2,02
4,45	3,47	2,96	2,12
4,81	3,73	3,10	2,21
5,17	4,11	3,24	2,30
5,54	4,40	3,38	2,38
5,90	4,77	3,52	2,46
6,25	4,98	3,65	2,55
6,61	5,26	3,78	2,62
6,97	5,63	3,91	2,75
7,32	5,93	4,04	2,77
8,03	6,45	4,17	2,84
8,73	7,00	4,29	2,90
9,43	7,53	4,54	2,99
$1,01 \times 10^{-3}$	8,07	4,78	3,24
1,08	8,48	5,01	3,33
1,15	8,98	5,24	3,50
1,22	9,46	5,46	3,61

APÊNDICE 34 - Condutividade Específica do CTAF em Solução Aquosa
0,5 N em n-Butanol, à 25°C.

[CTAF], M	$L_s, \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$	[CTAF], M	$L_s, \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
$0,38 \times 10^{-4}$	$0,48 \times 10^{-5}$	$1,35 \times 10^{-3}$	$1,05 \times 10^{-4}$
0,75	0,68	1,42	1,09
1,13	0,90	1,58	1,22
1,50	1,14	1,75	1,33
1,88	1,44	1,91	1,44
2,25	1,80	2,06	1,56
2,62	2,10	2,22	1,66
2,99	2,50	2,37	1,76
3,36	2,78	2,52	1,86
3,72	3,04	2,67	1,95
4,09	3,43	2,82	2,05
4,45	3,73	2,96	2,13
5,17	4,27	3,10	2,22
5,54	4,65	3,24	2,33
5,90	4,90	3,38	2,41
6,25	5,12	3,52	2,48
6,61	5,57	3,65	2,56
6,97	5,69	3,91	2,67
7,32	5,93	4,04	2,81
8,03	6,50	4,17	2,89
8,73	7,07	4,29	2,96
9,43	7,58	4,54	3,09
$1,01 \times 10^{-3}$	8,09	4,78	3,22
1,08	8,56	5,01	3,37
1,15	9,11	5,24	3,59
1,22	9,56	5,46	3,66
1,28	$1,00 \times 10^{-4}$	5,67	3,75

APENDICE 35 - Condutividade Específica do CTAF em Solução Aquosa
0,6 N em n-Butanol, à 25°C.

[CTAF], M	$L_s, \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$	[CTAF], M	$L_s, \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
$0,38 \times 10^{-4}$	$0,31 \times 10^{-5}$	$1,22 \times 10^{-3}$	$9,15 \times 10^{-5}$
0,75	0,53	1,28	9,65
1,13	0,86	1,35	9,98
1,50	1,12	1,42	$1,07 \times 10^{-4}$
1,88	1,45	1,58	1,18
2,25	1,71	1,75	1,30
2,62	2,03	2,06	1,50
2,99	2,31	2,22	1,62
3,36	2,61	2,37	1,72
3,72	2,86	2,52	1,81
4,09	3,20	2,67	1,92
4,45	3,50	2,85	2,03
4,80	3,68	2,96	2,12
5,17	4,14	3,10	2,20
5,54	4,36	3,24	2,29
5,90	4,65	3,38	2,37
6,25	5,03	3,52	2,46
6,61	5,26	3,65	2,52
6,97	5,63	3,78	2,61
7,32	5,73	3,91	2,72
8,03	6,31	4,04	2,79
8,73	6,77	4,17	2,86
9,43	7,23	4,29	2,93
$1,01 \times 10^{-3}$	7,74	4,54	3,08
1,08	8,24	4,78	3,24
1,15	8,73	5,01	3,39
		5,24	3,52

APÊNDICE 36 - Condutividade Específica do CTAF em Solução Aquosa
0,7 N em n-Butanol, à 25°C.

[CTAF], M	$L_s, \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$	[CTAF], M	$L_s, \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
$0,38 \times 10^{-4}$	$0,31 \times 10^{-5}$	$1,28 \times 10^{-3}$	$9,17 \times 10^{-5}$
0,75	0,56	1,35	9,64
1,13	0,78	1,42	$1,01 \times 10^{-4}$
1,50	1,09	1,58	1,12
1,88	1,35	1,75	1,23
2,25	1,68	1,91	1,34
2,62	1,91	2,06	1,44
2,99	2,25	2,22	1,55
3,36	2,50	2,37	1,65
3,72	2,81	2,55	1,76
4,09	3,04	2,67	1,85
4,45	3,33	2,82	1,93
4,81	3,63	2,96	2,04
5,17	3,88	3,13	2,14
5,54	4,08	3,24	2,22
5,90	4,36	3,38	2,32
6,25	4,69	3,52	2,38
6,61	4,90	3,65	2,55
6,97	5,26	3,91	2,62
7,32	5,41	4,04	2,72
8,03	5,89	4,17	2,80
8,73	6,37	4,29	2,87
9,43	6,85	4,54	2,99
$1,01 \times 10^{-3}$	7,34	4,78	3,14
1,08	7,81	5,01	3,27
1,15	8,24	5,24	3,45
1,22	8,69	5,46	3,59

APÊNDICE 37 - Condutividade Específica do CTAF em Solução Aquosa
0,8 N em n-Butanol, à 25°C.

[CTAF], M	$L_s, \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$	[CTAF], M	$L_s, \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
$0,38 \times 10^{-4}$	$0,28 \times 10^{-5}$	$1,35 \times 10^{-3}$	$8,87 \times 10^{-5}$
0,75	0,49	1,42	9,27
1,13	0,69	1,58	$1,04 \times 10^{-4}$
1,50	0,89	1,75	1,15
1,88	1,11	1,91	1,25
2,25	1,33	2,06	1,35
2,62	1,54	2,22	1,48
2,99	1,82	2,37	1,55
3,36	2,08	2,52	1,63
3,72	2,31	2,67	1,74
4,09	2,49	2,85	1,85
4,45	2,86	2,96	1,92
4,81	3,07	3,10	2,01
5,17	3,35	3,24	2,10
5,54	3,54	3,38	2,18
5,90	3,83	3,52	2,27
6,25	4,08	3,65	2,35
6,61	4,36	3,78	2,41
6,97	4,54	3,91	2,50
7,32	4,85	4,04	2,59
8,03	5,36	4,17	2,66
8,73	5,77	4,29	2,73
9,43	6,21	4,54	2,89
$1,01 \times 10^{-3}$	6,67	4,78	3,03
1,08	7,17	5,01	3,16
1,15	7,58	5,24	3,31
1,22	7,98	5,46	3,41

APÊNDICE 38 - Programa para calcular os valores do grau de ionização micelar.

```

10 REM PROGRAMA DE CONDUTIVIDADE
12 REM USA EC. CUBICA PARA ANALIZAR
18 DIM TY(280)
19 DIM CA(280),UN(280)
20 DIM X(280),Y(280)
22 DIM E(280),S(8)
25 DIM PV(20),PD$(20)
26 DIM ALFA(50)
27 TP = 0:MP = 1:NC = 1
30 INPUT "ENTRE NOME DO ARQUIVO ";N$
40 D$ = CHR$(4)
45 IM$ = CHR$(9)
50 PRINT D$;"OPEN" + N$
52 OA = 0
60 PRINT D$;"READ" + N$
65 INPUT NP
70 FOR I = 1 TO NP: INPUT X(I): NEXT
75 FOR I = 1 TO NP: INPUT Y(I): NEXT
80 INPUT N$: INPUT DA$: INPUT NO$
90 INPUT DE$: INPUT UX$: INPUT UY$
100 INPUT SO$: INPUT PH: INPUT TE
110 INPUT PA
120 IF PA = 0 GOTO 190
130 FOR I = 1 TO PA
140 INPUT PD$(I): INPUT PV(I)
150 NEXT I
190 PRINT D$;"CLOSE" + N$
195 PN = NP
200 REM IMPRENTAR DESCRICOES E VALORES
202 INPUT "ENTRE 1 PARA DADOS NA IMPRESSORA ";IM
204 IF IM = 1 THEN GOSUB 3800
205 PRINT
210 PRINT "NOME DO ARQUIVO: ";N$
220 PRINT "DATA          : ";DA$
230 PRINT "NOME DO PESQUISADOR: ";NO$
240 PRINT "DESCR. DO EXPERIMENTO: ";DE$
250 PRINT "UNIDADES DO EIXO-X: ";UX$
260 PRINT "UNIDADES DO EIXO-Y: ";UY$
270 PRINT "SOLVENTE          : ";SO$
272 PRINT : PRINT
273 IF IM = 1 GOTO 280
275 PRINT : PRINT
276 INPUT "ENTRE QUALQUIER NUMERO PARA SEGUIR ";ON
280 PRINT : PRINT " PH: ";PH
290 PRINT "TEMPERATURA ";TE
300 IF PA = 0 GOTO 350
310 FOR I = 1 TO PA
320 PRINT "DESC. DO PARAMETRO #";I;": ";PD$(I)
340 PRINT "O SEU VALOR E: ";PV(I)
342 PRINT
345 NEXT I
346 GOSUB 870
347 IF IM = 1 GOTO 350
348 PRINT : INPUT "ENTRE QUALQUIER NUMERO PARA SEGUIR ";ON
350 PRINT : PRINT "# DE PONTOS NO ARQUIVO: ";NP
360 PRINT :NR = 1 + INT (NP / 20)

```

```

370 RE = NP - (NR - 1) * 20
380 FOR J = 1 TO NR
390 LL = (J - 1) * 20:HL = J * 20
391 LL = LL + 1
400 IF J = NR THEN HL = LL + RE - 1
410 FOR I = LL TO HL
420 PRINT I;
430 PRINT TAB( 6)X(I);
435 PRINT TAB( 20)Y(I)
440 NEXT I
450 NEXT J
460 IF IM = 1 THEN PR# 0
470 INPUT "entre limite da reta 1:";NI
480 INPUT "entre limite da reta 2:";NF
490 NI = 1;N2 = NI
500 GOSUB 760
510 A1 = CA:B1 = CL
520 NI = NF;N2 = NP
530 GOSUB 760
540 A3 = CA:B3 = CL
550 NI = NI;N2 = NF
555 GOSUB 980
557 FOR J = NI TO NF
559 ALFA(J) = (- A * B * EXP (B * X(J))) / A1
561 NEXT J
565 CMC = (B1 - B3) / (A3 - A1)
570 INPUT "entre i para imprimir resultados";IM
580 IF IM = 1 THEN PR# 1
585 PRINT "nome do arquivo ";N#
590 PRINT : PRINT "res. da reta 1"
600 PRINT "coef.ang=";A1
610 PRINT "coef.lin=";B1
620 PRINT : PRINT "res. da reta 2"
630 PRINT "coef.ang=";A3
640 PRINT "coef.lin=";B3
650 PRINT : PRINT "exponencial"
660 PRINT "C-A.EXP(Bx)"
670 PRINT "A=";A
680 PRINT "B=";B
690 PRINT "C=";C
700 PRINT : PRINT "c. de dissociação"
710 FOR J = NI TO NF
720 PRINT "Alfa(";J;")=";ALFA(J): NEXT J
730 PRINT : PRINT "cmc"
740 PRINT "cmc=";CMC
745 GOTO 3900
750 REM reg linear
760 NX = N2 - N1 + 1
770 S1 = 0:S2 = 0:S3 = 0:S4 = 0
780 FOR I = N1 TO N2
790 S1 = S1 + X(I):S2 = S2 + Y(I)
800 S3 = S3 + X(I) * X(I):S4 = S4 + X(I) * Y(I)
810 NEXT I
820 AX = NX * S3 - S1 * S1
830 CL = (S2 * S3 - S1 * S4) / AX
840 CA = (NX * S4 - S1 * S2) / AX
850 RETURN
860 REM ordenacao

```

```
870 K = 0
880 FOR I = 1 TO NP - 1
890 IF X(I) < = X(I + 1) GOTO 940
900 R = X(I):Q = Y(I)
910 X(I) = X(I + 1):Y(I) = Y(I + 1)
920 X(I + 1) = R:Y(I + 1) = Q
925 S6 = - A * EXP (B * X(I))
930 K = 1
940 NEXT I
950 IF K < > 0 GOTO 870
960 RETURN
970 REM reg exponencial
980 NX = N2 - N1 + 1
990 S5 = 0:S6 = 0
1000 B = ( LOG (A1) - LOG (A3) ) / (X(N1) - X(NF))
1010 A = - A1 / (B * EXP (B * X(N1)))
1020 FOR I = N1 TO N2
1030 S5 = S5 + Y(I):S6 = - A * EXP (B * X(I))
1040 NEXT I
1050 C = (S5 - S6) / NX
1060 RETURN
3800 REM SOB-ROTINA PARA SAIDA A IMPRESORA
3810 PR# 1
3820 PRINT IN$ + "BON"
3840 RETURN
3900 INPUT "ENTRE 1 PARA ANALIZAR OUTRO ARQUIVO ";OA
3910 IF OA = 1 GOTO 27
3920 END
```

APÊNDICE 39 - Densidade corrigida em função da concentração do CTABr e da concentração do n-butanol, à 25°C.

[BUOH], m	[CTABr], M					
	2×10^{-4}	4×10^{-4}	3×10^{-3}	6×10^{-3}	2×10^{-2}	4×10^{-2}
0,1 N	0,995830	0,995831	0,005992	0,996106	0,995993	0,996060
0,2 N	0,994809	0,994813	0,994937	0,995026	0,994890	0,994951
0,3 N	0,993787	0,993795	0,993882	0,993945	0,993786	0,993841
0,4 N	0,992765	0,992778	0,992827	0,992865	0,992682	0,992732
0,5 N	0,991743	0,991760	0,991772	0,991785	0,991578	0,991623
0,6 N	0,990722	0,990742	0,990717	0,990704	0,990474	0,990513
0,7 N	0,989700	0,989724	0,089661	0,989624	0,989371	0,989404
0,8 N	0,988678	0,988707	0,988606	0,988543	0,988267	0,988295

APÊNDICE 40 - Condutividade específica em função do %E, %H₂O e %C₈H₁₈ na mistura inicial de 20% E + 80% H₂O e 30% E + 70% H₂O, à 25°C.

% E	% H ₂ O	% C ₈ H ₁₈	F x L _S x 10 ²
20,0	80,0	-	1,35
19,5	78,0	2,5	1,30
19,2	77,0	3,7	1,28
18,8	75,2	6,1	1,25
18,3	73,4	8,3	1,21
17,7	70,9	11,4	1,19
% E	% H ₂ O	% C ₈ H ₁₈	F x L _S x 10 ²
30,0	70,0	-	1,89
29,3	68,2	2,5	1,80
28,7	67,4	3,7	1,79
28,2	65,7	6,1	1,66
27,5	64,2	8,3	1,56
26,6	62,0	11,4	1,55
25,4	59,3	15,3	1,44
23,9	55,6	20,5	1,40
22,5	52,4	25,1	1,32

APÊNDICE 41 - Condutividade específica em função da %E, %H₂O e %C₈H₁₈ na mistura inicial de 50% E + 50% H₂O, à 25°C.

% E = % H ₂ O	% C ₈ H ₁₈	F x L _s x 10 ²
50	-	2,00
48,7	2,5	1,86
47,0	6,1	1,66
45,8	8,3	1,68
44,3	11,4	1,50
42,3	15,3	1,34
40,1	19,7	1,24
39,7	20,5	1,20
38,9	22,1	1,18
37,4	25,1	1,09
36,7	26,5	1,05
36,0	27,9	1,03
35,4	29,2	1,01
34,1	31,7	0,95
32,4	35,1	0,90
31,9	36,2	0,89
31,4	37,2	0,87
30,9	38,2	0,85
30,4	39,2	0,82
28,2	43,6	0,79
27,0	46,0	0,77

APÊNDICE 42 - Condutividade específica em função da %E, %H₂O e %C₈H₁₈ na mistura inicial de 70% E + 30% H₂O, à 25°C.

% E	% H ₂ O	% C ₈ H ₁₈	F x L _S x 10 ²
70,0	30,0	-	1,43
68,2	29,3	2,5	1,33
65,7	28,2	6,1	1,25
64,2	27,5	8,3	1,20
62,0	26,6	11,4	1,11
59,3	25,4	15,3	1,03
55,6	23,9	20,5	0,92
52,4	22,5	25,1	0,80
49,5	21,3	29,2	0,71
45,4	19,5	35,1	0,57
42,5	18,3	39,2	0,50
38,9	16,7	44,4	0,40
35,3	15,2	49,5	0,33
32,8	14,0	53,2	0,29
32,0	13,7	54,3	0,21
30,5	13,1	56,3	0,20
29,9	12,8	57,3	0,18
28,6	12,3	59,1	0,16
27,2	11,7	61,2	0,14
26,6	11,4	61,9	0,13
24,0	10,3	65,6	0,10