

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

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

VALFREDO TADEU DE FÁVERE

Florianópolis  
Santa Catarina - Brasil  
Julho - 1980

FORMAÇÃO DE MICELAS DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM  
SOLUÇÕES AQUOSAS DE ACETONA, DIOXANO, TETRAHIDROFURANO E ACETONITRILÓ

VALFREDO TADEU DE FÁVERE

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



Prof. Lavinel G. Ionescu, Ph.D.

ORIENTADOR



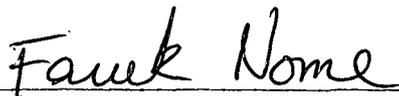
Prof. Faruk J. Nome Aguilera, Ph.D.

COORDENADOR

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Lavinel G. Ionescu, Ph.D.



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



Prof. J. J. Eduardo Numeres A., Ph.D.

Aos meus pais, e  
a minha esposa Leonir

## AGRADECIMENTOS

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

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

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

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

À minha esposa pelos desenhos e pelo paciente trabalho de datilografia.

## B I O G R A F I A

## 1 - Dados Pessoais

Nome: Valfredo Tadeu de Fãvere

Data de Nascimento: 20 de outubro de 1952

Cidade: Siderópolis - SC.

## 2 - Formação Acadêmica

Primário: Grupo Escolar Dr. Tullo Cavallazi

Cidade: Siderópolis - SC.

Ginásial: Colégio Don Orione

Cidade: Siderópolis - SC.

Científico: Colégio Marista

Cidade: Criciúma - SC.

Superior: Universidade Federal de Santa Catarina

Titulação: Licenciado em Química

Cidade: Florianópolis - SC.

## 3 - Atividade Profissional

- Técnico de Laboratório em Química - Colégio Catarinense  
Florianópolis - SC.

- Ex-professor do Instituto Estadual de Educação  
Florianópolis - SC.

- Ex-professor do Colégio de Aplicação da Universidade Federal de Santa Catarina  
Florianópolis - SC.

- Professor Auxiliar de Ensino da Universidade Federal de Santa Catarina  
Florianópolis - SC.

## R E S U M O

A formação de micelas de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em soluções aquosas de acetona, dioxano, tetrahydrofurano (THF) e acetonitrilo foi estudada por meio de tensiometria superficial.

A concentração micelar crítica (CMC) foi medida a 25°C e 40°C e, foram determinados parâmetros termodinâmicos tais como, energia livre de micelização ( $\Delta G_m^0$ ), entalpia de micelização ( $\Delta H_m^0$ ), e entropia de micelização ( $\Delta S_m^0$ ). As determinações foram feitas em água pura e soluções aquosas dos quatro cossolventes a várias frações molares (X). A 25°C, a CMC variou no sistema água-acetona de  $9,20 \times 10^{-4}$  M (água pura) até  $2,60 \times 10^{-3}$  M ( $X_{\text{acetona}} = 0,0755$ ), em água-dioxano até  $5,00 \times 10^{-3}$  M ( $X_{\text{dioxano}} = 0,0827$ ), em água-THF até  $1,50 \times 10^{-3}$  M ( $X_{\text{THF}} = 0,0520$ ) e finalmente em água-acetonitrilo variou até  $1,40 \times 10^{-3}$  M ( $X_{\text{acetonitrilo}} = 0,0788$ ). A 40°C nas mesmas frações molares a variação foi de  $1,00 \times 10^{-3}$  M (água pura) a  $3,60 \times 10^{-3}$  M (água-acetona);  $6,00 \times 10^{-3}$  M (água-dioxano);  $2,20 \times 10^{-3}$  M (água-THF) e  $2,20 \times 10^{-3}$  M (água-acetonitrilo).

Os valores correspondentes de  $\Delta G_m^0$  a 25°C nas mesmas condições variaram de -4,14 kcal/mol (água pura) até -3,52 kcal/mol (água-acetona), -3,13 kcal/mol (água-dioxano), -3,85 kcal/mol (água-THF) e -3,89 kcal/mol (água-acetonitrilo).

$\Delta H_m^0$  variou também nas mesmas condições de -1,03 kcal/mol (água pura) até -4,02 kcal/mol (água-acetona), -2,25 kcal/mol (água-dioxano), -4,73 kcal/mol (água-THF) e -4,40 kcal/mol (água-acetonitrilo).

$\Delta S_m^0$  a 25°C e nas mesmas frações molares de cossolventes variou de +10,4 u.e. (água pura) a -1,68 u.e. (água-acetona) +2,95 u.e. (água-dioxano), -3,32 u.e. (água-THF) e -1,71 u.e. (água-acetonitrilo).

Os resultados experimentais indicam que os quatro cossolventes

tem um efeito inibidor sobre a formação de micelas e, este efeito torna-se total acima de uma fração molar de aproximadamente 0,07 de THF e 0,1 de acetona, dioxano e acetonitrilo.

Os valores determinados para a entropia de micelização indicam que a ordem nos sistemas água-CTAB-cossolvente aumenta com a fração molar do último componente citado. Este ordenamento pode ser explicado em termos de formação de pontes de hidrogênio entre a água e os cossolventes. A inibição da formação de micelas é o resultado de um decréscimo considerável das forças hidrofóbicas devido as interações entre a água e estes cossolventes.

## A B S T R A C T

The formation of micelles of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) in aqueous solutions of acetone, dioxane, tetrahydrofuran (THF) and acetonitrile was studied by means of surface tensiometry.

The critical micellar concentration (CMC) was measured at 25°C and 40°C and thermodynamic parameters such as the free energy of micellization ( $\Delta G_m^0$ ), enthalpy ( $\Delta H_m^0$ ) and entropy of micellization ( $\Delta S_m^0$ ) were determined. The experimental measurements were made in pure water and aqueous solutions of the four cosolvents at various mole fractions. For the water-acetone system at 25°C, the CMC varied from  $9.20 \times 10^{-4} M$  (pure water) to  $2.60 \times 10^{-3} M$  ( $X_{\text{acetone}} = 0.0755$ ); for water-dioxane to  $5.00 \times 10^{-3} M$  ( $X_{\text{dioxane}} = 0.0827$ ); for water-THF to  $1.50 \times 10^{-3} M$  ( $X_{\text{THF}} = 0.0520$ ) and finally for water-acetonitrile up to  $1.40 \times 10^{-3} M$  ( $X_{\text{acetonitrile}} = 0.0788$ ). For 40°C and the same mole fractions the variation was between  $1.00 \times 10^{-3} M$  (pure water) and  $3.60 \times 10^{-3} M$  (water-acetone),  $6.00 \times 10^{-3} M$  (water-dioxane),  $2.20 \times 10^{-3} M$  (water-THF) and  $2.00 \times 10^{-3} M$  (water-acetonitrile).

The corresponding values of  $\Delta G_m^0$  at 25°C under the same conditions for the cosolvents varied from -4.14 kcal/mole (pure water) to -3.52 kcal/mole (water-acetone), -3.13 kcal/mole (water-dioxane), -3.85 kcal/mole (water-THF) and -3.89 kcal/mole (water-acetonitrile).

For the same conditions,  $\Delta H_m^0$  ranged from -1.03 kcal/mole (pure water) to -4.02 kcal/mole (water-acetone), -2.25 kcal/mole (water-dioxane), -4.73 kcal/mole (water-THF) and -4.40 kcal/mole (water-acetonitrile).

For the same mole fractions of cosolvents at 25°C,  $\Delta S_m^0$  varied from +10.4 e.u. (pure water) to -1.68 e.u. (water-acetone),

+2.95 e.u. (water-dioxane), -3.32 e.u. (water-THF) and -1.71 e.u. (water-acetonitrile).

The experimental results indicate that the four cosolvents have an inhibitory effect on the formation of micelles and this effect becomes complete at a mole fraction of THF of approximately 0.07 and of approximately 0.1 of acetone, dioxane and acetonitrile.

The values determined for the entropy of micellization show that the order in the systems water-CTAB-cosolvent increases with the mole fraction of the last one mentioned. This ordering can be explained in terms of the formation of hydrogen bonds between water and the cosolvents. The inhibition of micelle formation is the result of a considerable decrease of hydrophobic forces due to interactions between water and the cosolvents.

## ÍNDICE GERAL

	pág.
CAPÍTULO I - OBJETIVO DO ESTUDO .....	1
CAPÍTULO II - INTRODUÇÃO E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	2
2.1. Importância do trabalho .....	2
2.2. Surfactantes ou detergentes .....	2
2.3. Formação de micelas .....	4
2.4. Estrutura micelar .....	7
2.5. Termodinâmica de micelização .....	11
2.6. Concentração crítica micelar (CMC) .....	14
2.7. Número de agregação .....	15
2.8. Tamanho e forma das micelas .....	16
2.9. Efeito de solventes .....	21
2.9.1. Efeito dos álcoois .....	24
2.9.2. Efeito dos solventes apróticos .....	25
CAPÍTULO III - PARTE EXPERIMENTAL .....	28
3.1. Materiais .....	28
3.2. Preparação das soluções .....	28
3.3. Medidas de tensão superficial .....	29
3.4. Determinação da concentração micelar crítica (CMC) e dos parâmetros termodinâmicos .....	29
CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	31
4.1. Tensão superficial de soluções de água e cossolventes .....	31
4.2. Parâmetros termodinâmicos experimentais determinados para os vários sistemas ternários .....	38
4.2.1. Sistema ternário água-CTAB-acetona .....	38

	pág.
4.2.2. Sistema ternário água-CTAB-dioxano .....	57
4.2.3. Sistema ternário água-CTAB-THF .....	75
4.2.4. Sistema ternário água-CTAB-acetonitrilo .....	91
4.3. Concentração micelar crítica (CMC) do brometo de cetil - trimetilamônio em soluções aquosa na presença de cossolventes.	106
4.4. Energia livre de micelização, $\Delta G_m^0$ .....	111
4.5. Entalpia de micelização, $\Delta H_m^0$ .....	114
4.6. Entropia de micelização, $\Delta S_m^0$ .....	115
4.7. Energia livre de transferência, $\Delta G_{\text{transf.}}^0$ .....	117
CAPÍTULO V - CONCLUSÕES .....	119
CAPÍTULO VI - REFERÊNCIAS .....	121

## ÍNDICE DE TABELAS

		pág.
Tabela I	- Tendência da polaridade de alguns solventes próti- cos e apróticos.....	23
Tabela II	- Tensão superficial de várias soluções aquosas de acetona a 25 <sup>o</sup> C.....	34
Tabela III	- Tensão superficial de várias soluções aquosas de dioxano a 25 <sup>o</sup> C.....	34
Tabela IV	- Tensão superficial de várias soluções aquosas de tetrahidrofurano (THF) a 25 <sup>o</sup> C.....	35
Tabela V	- Tensão superficial de várias soluções aquosas de acetonitrilo a 25 <sup>o</sup> C.....	35
Tabela VI	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetil trimetilamônio (CTAB) em água a 25 <sup>o</sup> C.....	39
Tabela VII	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetil trimetilamônio (CTAB) em água a 40 <sup>o</sup> C.....	39
Tabela VIII	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetil trimetilamônio (CTAB) em água-acetona (X = 0,00500) a 25 <sup>o</sup> C.....	40
Tabela IX	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetil trimetilamônio (CTAB) em água-acetona (X = 0,00500) a 40 <sup>o</sup> C.....	40
Tabela X	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetil trimetilamônio (CTAB) em água-acetona (X = 0,0127) a 25 <sup>o</sup> C.....	41
Tabela XI	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetil trimetilamônio (CTAB) em água-acetona (X = 0,0127) a 40 <sup>o</sup> C.....	41

Tabela XII	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetil trimetilamônio (CTAB) em água-acetona ( $X = 0,0265$ ) a $25^{\circ}\text{C}$ .....	42
Tabela XIII	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetil trimetilamônio (CTAB) em água-acetona ( $X = 0,0265$ ) a $40^{\circ}\text{C}$ .....	42
Tabela XIV	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetil trimetilamônio (CTAB) em água-acetona ( $X = 0,0414$ ) a $25^{\circ}\text{C}$ .....	43
Tabela XV	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetil trimetilamônio (CTAB) em água-acetona ( $X = 0,0414$ ) a $40^{\circ}\text{C}$ .....	43
Tabela XVI	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetil trimetilamônio (CTAB) em água-acetona ( $X = 0,0577$ ) a $25^{\circ}\text{C}$ .....	44
Tabela XVII	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetil trimetilamônio (CTAB) em água-acetona ( $X = 0,0577$ ) a $40^{\circ}\text{C}$ .....	44
Tabela XVIII	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetil trimetilamônio (CTAB) em água-acetona ( $X = 0,0755$ ) a $25^{\circ}\text{C}$ .....	45
Tabela XIX	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetil trimetilamônio (CTAB) em água-acetona ( $X = 0,0755$ ) a $40^{\circ}\text{C}$ .....	45
Tabela XX	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetil trimetilamônio (CTAB) em água-acetona ( $X = 0,0949$ ) a $25^{\circ}\text{C}$ .....	46
Tabela XXI	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetil trimetilamônio (CTAB) em água-acetona ( $X = 0,0949$ ) a $40^{\circ}\text{C}$ .....	46

	pág.
Tabela XXII - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-acetona ( $X = 0,140$ ) a $25^{\circ}\text{C}$ .....	47
Tabela XXIII - Concentração micelar crítica de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em soluções de água-acetona.	51
Tabela XXIV - Algumas propriedades termodinâmicas para a formação de micelas de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em soluções de água-acetona a $25^{\circ}\text{C}$ .....	55
Tabela XXV - Algumas propriedades termodinâmicas para a formação de micelas de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em soluções de água-acetona a $40^{\circ}\text{C}$ .....	55
Tabela XXVI - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-dioxano ( $X = 0,0109$ ) a $25^{\circ}\text{C}$ .....	58
Tabela XXVII - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-dioxano ( $X = 0,0109$ ) a $40^{\circ}\text{C}$ .....	58
Tabela XXVIII - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-dioxano ( $X = 0,0228$ ) a $25^{\circ}\text{C}$ .....	59
Tabela XXIX - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-dioxano ( $X = 0,0228$ ) a $40^{\circ}\text{C}$ .....	59
Tabela XXX - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-dioxano ( $X = 0,0358$ ) a $25^{\circ}\text{C}$ .....	60
Tabela XXXI - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-dioxano ( $X = 0,0358$ ) a $40^{\circ}\text{C}$ .....	60

	pág.
Tabela XXXII - Tensão superficial de soluções de brometo de cetil trimetilamônio (CTAB) em água-dioxano ( $X = 0,0499$ ) a $25^{\circ}\text{C}$ .....	61
Tabela XXXIII - Tensão superficial de soluções de brometo de cetil trimetilamônio (CTAB) em água-dioxano ( $X = 0,0499$ ) a $40^{\circ}\text{C}$ .....	61
Tabela XXXIV - Tensão superficial de soluções de brometo de cetil trimetilamônio (CTAB) em água-dioxano ( $X = 0,0655$ ) a $25^{\circ}\text{C}$ .....	62
Tabela XXXV - Tensão superficial de soluções de brometo de cetil trimetilamônio (CTAB) em água-dioxano ( $X = 0,0655$ ) a $40^{\circ}\text{C}$ .....	62
Tabela XXXVI - Tensão superficial de soluções de brometo de cetil trimetilamônio (CTAB) em água-dioxano ( $X = 0,0827$ ) a $25^{\circ}\text{C}$ .....	63
Tabela XXXVII - Tensão superficial de soluções de brometo de cetil trimetilamônio (CTAB) em água-dioxano ( $X = 0,0827$ ) a $40^{\circ}\text{C}$ .....	63
Tabela XXXVIII- Tensão superficial de soluções de brometo de cetil trimetilamônio (CTAB) em água-dioxano ( $X = 0,102$ ) a $25^{\circ}\text{C}$ .....	64
Tabela XXXIX - Tensão superficial de soluções de brometo de cetil trimetilamônio (CTAB) em água-dioxano ( $X = 0,102$ ) a $40^{\circ}\text{C}$ .....	64
Tabela XL - Tensão superficial de soluções de brometo de cetil trimetilamônio (CTAB) em água-dioxano ( $X = 0,123$ ) a $25^{\circ}\text{C}$ .....	65
Tabela XLI - Tensão superficial de soluções de brometo de cetil trimetilamônio (CTAB) em água-dioxano ( $X = 0,123$ ) a $40^{\circ}\text{C}$ .....	65

	pág.
Tabela XLII - Concentração micelar crítica de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em soluções de água-dioxano.	69
Tabela XLIII - Algumas propriedades termodinâmicas para a formação de micelas de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em soluções de água-dioxano a 25°C.....	73
Tabela XLIV - Algumas propriedades termodinâmicas para a formação de micelas de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em soluções de água-dioxano a 40°C.....	73
Tabela XLV - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-tetrahidrofurano (THF) (X = 0,00446) a 25°C.....	76
Tabela XLVI - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-tetrahidrofurano (THF) (X = 0,00446) a 40°C.....	76
Tabela XLVII - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-tetrahidrofurano (THF) (X = 0,00907) a 25°C.....	77
Tabela XLVIII - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-tetrahidrofurano (THF) (X = 0,00907) a 40°C.....	77
Tabela XLIX - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-tetrahidrofurano (THF) (X = 0,0238) a 25°C.....	78
Tabela L - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-tetrahidrofurano (THF) (X = 0,0238) a 40°C.....	78
Tabela LI - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-tetrahidrofurano (THF) (X = 0,0373) a 25°C.....	79

Tabela LIII	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-tetrahidrofurano (THF) ( $X = 0,0373$ ) a $40^{\circ}\text{C}$ .....	79
Tabela LIII	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-tetrahidrofurano (THF) ( $X = 0,0520$ ) a $25^{\circ}\text{C}$ .....	80
Tabela LIV	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-tetrahidrofurano (THF) ( $X = 0,0520$ ) a $40^{\circ}\text{C}$ .....	80
Tabela LV	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-tetrahidrofurano (THF) ( $X = 0,0682$ ) a $25^{\circ}\text{C}$ .....	81
Tabela LVI	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-tetrahidrofurano (THF) ( $X = 0,0682$ ) a $40^{\circ}\text{C}$ .....	81
Tabela LVII	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-tetrahidrofurano (THF) ( $X = 0,0860$ ) a $25^{\circ}\text{C}$ .....	82
Tabela LVIII	- Concentração micelar crítica do brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em soluções de água-tetrahidrofurano (THF).....	85
Tabela LIX	- Algumas propriedades termodinâmicas para a formação de micelas de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em soluções de água-tetrahidrofurano (THF) a $25^{\circ}\text{C}$ .....	89
Tabela LX	- Algumas propriedades termodinâmicas para a formação de micelas de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em soluções de água-tetrahidrofurano (THF) a $40^{\circ}\text{C}$ .....	89

	pág.
Tabela LXI - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-acetonitrilo (X = 0,0177) a 25 <sup>o</sup> C.....	92
Tabela LXII - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-acetonitrilo (X = 0,0177) a 40 <sup>o</sup> C.....	92
Tabela LXIII - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-acetonitrilo (X = 0,0366) a 25 <sup>o</sup> C.....	93
Tabela LXIV - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-acetonitrilo (X = 0,0366) a 40 <sup>o</sup> C.....	93
Tabela LXV - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-acetonitrilo (X = 0,0569) a 25 <sup>o</sup> C.....	94
Tabela LXVI - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-acetonitrilo (X = 0,0569) a 40 <sup>o</sup> C.....	94
Tabela LXVII - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-acetonitrilo (X = 0,0788) a 25 <sup>o</sup> C.....	95
Tabela LXVIII - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-acetonitrilo (X = 0,0788) a 40 <sup>o</sup> C.....	95
Tabela LXIX - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-acetonitrilo (X = 0,102) a 25 <sup>o</sup> C.....	96
Tabela LXX - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-acetonitrilo (X = 0,102) a 40 <sup>o</sup> C.....	96

pág.

Tabela LXXI	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-acetonitrilo (X = 0,128) a 25 <sup>o</sup> C.....	97
Tabela LXXII	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água-acetonitrilo (X = 0,128) a 40 <sup>o</sup> C.....	97
Tabela LXXIII	- Concentração micelar crítica de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em soluções de água-acetonitrilo.....	100
Tabela LXXIV	- Algumas propriedades termodinâmicas para a formação de micelas de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em soluções de água-acetonitrilo a 25 <sup>o</sup> C....	104
Tabela LXXV	- Algumas propriedades termodinâmicas para a formação de micelas de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em soluções de água-acetonitrilo a 40 <sup>o</sup> C....	104
Tabela LXXVI	- Energia livre de transferência ( $\Delta G_{\text{transf.}}^{\circ}$ ) para os sistemas ternários água-CTAB-cossolvente a 25 <sup>o</sup> C	118

## Í D I C E D E F I G U R A S

	pág.
Figura 1 - Estrutura de alguns surfactantes comuns.....	3
Figura 2 - Diagrama ilustrando a formação de micelas.....	5
Figura 3 - Variação geral das propriedades físicas em função da concentração de surfactante.....	6
Figura 4 - Estrutura de uma micela esférica.....	8
Figura 5 - Estrutura para uma micela catiônica de CTAB.....	10
Figura 6 - Estrutura de alguns solventes apróticos dipolares .....	22
Figura 7a - Gráfico da tensão superficial versus a porcentagem por volume de cossolvente a 25 <sup>0</sup> C.....	36
Figura 7b - Gráfico da tensão superficial versus a fração molar de cossolvente a 25 <sup>0</sup> C.....	37
Figura 8 - Gráfico de tensão superficial versus a concentração de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa de acetona a 25 <sup>0</sup> C.....	48
Figura 9 - Gráfico de tensão superficial versus a concentração de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa de acetona a 40 <sup>0</sup> C.....	49
Figura 10 - Gráfico de tensão superficial versus o logaritmo da con- centração de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa de acetona a 25 <sup>0</sup> C.....	50
Figura 11 - Dependência da concentração micelar crítica (CMC) do brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa como função da fração molar de acetona a 25 <sup>0</sup> C e 40 <sup>0</sup> C....	52
Figura 12 - Dependência da concentração micelar crítica (CMC) do brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa como função da porcentagem de acetona por volume a 25 <sup>0</sup> C e 40 <sup>0</sup> C.....	53

Figura 13	- Dependência da concentração micelar crítica (CMC) do brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em soluções aquosas de acetona como função da temperatura.....	54
Figura 14	- Gráfico de energia livre de micelização versus a fração molar de acetona a 25 <sup>o</sup> C. para soluções aquosas de brometo de cetiltrimetilamônio.....	56
Figura 15	- Gráfico de tensão superficial versus a concentração de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa de dioxano a 25 <sup>o</sup> C.....	66
Figura 16	- Gráfico de tensão superficial versus a concentração de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa de dioxano a 40 <sup>o</sup> C.....	67
Figura 17	- Gráfico de tensão superficial versus o logarítmo da concentração de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa de dioxano a 25 <sup>o</sup> C.....	68
Figura 18	- Dependência da concentração micelar crítica (CMC) do brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa como função da fração molar de dioxano a 25 <sup>o</sup> C e 40 <sup>o</sup> C.....	70
Figura 19	- Dependência da concentração micelar crítica (CMC) do brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa como função da porcentagem de dioxano por volume a 25 <sup>o</sup> C e 40 <sup>o</sup> C.....	71
Figura 20	- Dependência da concentração micelar crítica (CMC) do brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) como função da temperatura em soluções aquosas de dioxano.....	72
Figura 21	- Gráfico de energia livre de micelização versus a fração molar de dioxano a 25 <sup>o</sup> C para soluções aquosas de brometo de cetiltrimetilamônio.....	74

Figura 22	- Gráfico de tensão superficial versus a concentração de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa de tetrahydrofurano (THF) a 25 <sup>0</sup> C.....	83
Figura 23	- Gráfico de tensão superficial versus a concentração de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa de tetrahydrofurano (THF) a 25 <sup>0</sup> C.....	84
Figura 24	- Dependência da concentração micelar crítica (CMC) do brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa como função da fração molar de tetrahydrofurano (THF) a 25 <sup>0</sup> C e 40 <sup>0</sup> C.....	86
Figura 25	- Dependência da concentração micelar crítica (CMC) do brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa como função da porcentagem de tetrahydrofurano (THF) por volume a 25 <sup>0</sup> C e 40 <sup>0</sup> C.....	87
Figura 26	- Dependência da concentração micelar crítica (CMC) do brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em soluções aquosas de tetrahydrofurano (THF) como função da temperatura.....	88
Figura 27	- Gráfico de energia livre de micelização versus a fração molar de tetrahydrofurano (THF) a 25 <sup>0</sup> C, para soluções aquosas de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB).....	90
Figura 28	- Gráfico de tensão superficial versus a concentração de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa de acetonitrilo a 25 <sup>0</sup> C.....	98
Figura 29	- Gráfico de tensão superficial versus a concentração de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa de acetonitrilo a 40 <sup>0</sup> C.....	99

Figura 30	- Dependência da concentração micelar crítica (CMC) do brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa como função da fração molar de acetonitrilo a 25 <sup>0</sup> C e 40 <sup>0</sup> C.....	101
Figura 31	- Dependência da concentração micelar crítica (CMC) do brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa como função da porcentagem de acetonitrilo por volume a 25 <sup>0</sup> C e 40 <sup>0</sup> C.....	102
Figura 32	- Dependência da concentração micelar crítica (CMC) do brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em soluções aquosas de acetonitrilo como função da temperatura....	103
Figura 33	- Gráfico de energia livre de micelização versus a fração molar de acetonitrilo a 25 <sup>0</sup> C, para soluções aquosas de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB).....	108
Figura 34	- Dependência da concentração micelar crítica (CMC) do brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa como função da porcentagem de cossolvente a 25 <sup>0</sup> C..	109
Figura 35	- Dependência da concentração micelar crítica (CMC) do brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa como função da fração molar de cossolvente a 25 <sup>0</sup> C.	110
Figura 36	- Gráfico de energia livre de micelização versus a fração molar de cossolvente a 25 <sup>0</sup> C, para soluções aquosas de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB).....	112
Figura 37	- Gráfico de energia livre de micelização versus a fração molar de cossolvente a 25 <sup>0</sup> C, para soluções aquosas de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB).....	113
Figura 38	- Representação gráfica dos parâmetros termodinâmicos para o sistema água-CTAB-acetona a 25 <sup>0</sup> C .....	117

## CAPÍTULO I - OBJETIVO DO ESTUDO

O presente trabalho tem como objetivo estudar o processo de micelização do brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em soluções aquosas na presença de alguns solventes apróticos dipolares a 25<sup>o</sup> e 40<sup>o</sup>C. Os solventes são respectivamente acetona, dioxano, tetrahydrofurano (THF) e acetonitrilo. O brometo de cetiltrimetilamônio  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{-}\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$  foi escolhido por ser um produto comercial útil e também devido ao fato que as suas propriedades, tais como a concentração micelar crítica (CMC), número de agregação, estrutura micelar, forma e tamanho do agregado terem sido extensivamente estudadas.

O trabalho envolve essencialmente técnicas de tensiometria superficial, e a determinação da concentração micelar crítica e de alguns parâmetros, tais como, energia livre de micelização ( $\Delta G_m^0$ ), entalpia de micelização ( $\Delta H_m^0$ ), entropia de micelização ( $\Delta S_m^0$ ) e energia livre de transferência ( $\Delta G_t^0$ ).

O efeito destes cossolventes no processo de micelização será relacionado com os parâmetros termodinâmicos calculados e explicado em termos de reestruturação da água e de interações hidrofóbicas nos sistemas ternários água-CTAB-cossolvente.

## CAPÍTULO II - INTRODUÇÃO E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1. Importância do Trabalho

O estudo dos agentes tenso-ativos, surfactantes ou detergentes é de grande importância, especialmente no sentido das várias aplicações que se tem notado no decorrer dos últimos quarenta anos.

Os detergentes são muito utilizados como modelos de membrana, em catálise micelar, no estudo das estruturas e propriedades de proteínas globulares e enzimas, e em vários processos de solubilização, emulsão, extração e polimerização em indústrias como a farmacêutica, tintas e corantes, cosméticos, fotografia, mineira, química, petroquímica e outras.

Para um melhor esclarecimento do tema, apresentar-se-á uma breve introdução sobre este tipo de compostos.

### 2.2. Surfactantes ou Detergentes

Detergentes, também conhecidos como surfactantes ou agente tenso-ativos são grupos de compostos chamados anfifílicos. Em geral eles são constituídos de duas partes, uma cadeia longa de hidrocarboneto, a qual é hidrofóbica e outra polar ou iônica que é hidrofílica.

Um surfactante é frequentemente representado pelo símbolo , onde o círculo representa a parte hidrofílica ou a cabeça, e a linha representa a parte hidrofóbica da molécula. Alguns exemplos de surfactantes são dados na Figura 1. Dependendo da estrutura química, os surfactantes podem ser classificados como catiônicos, aniônicos, zwitteriônicos ou simplesmente polares. Em água a concentração relativamente baixa, os surfactantes iônicos agem como eletrólitos fortes. Entretanto, quando sua concentração é aumentada, eles tem a tendência de

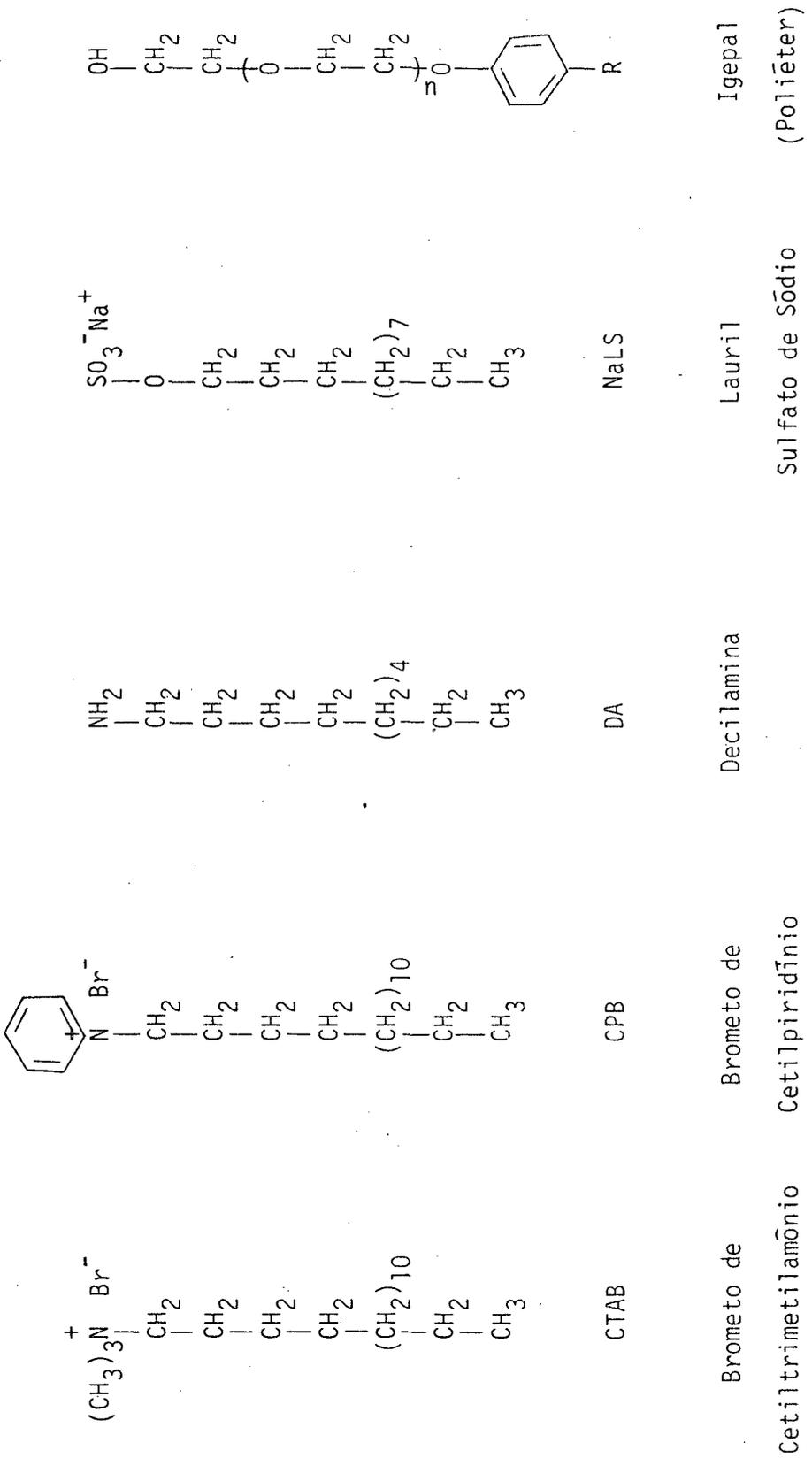


FIGURA 1. ESTRUTURA DE ALGUNS SURFACTANTES COMUNS

formar agregados coloidais também chamados micelas (1-6). Este processo é ilustrado na Figura 2.

### 2.3. Formação de Micelas

Quando moléculas de surfactantes são dissolvidas em água formam associações coloidais ou micelas. As micelas de anfifílicos simples frequentemente são pequenas com número de agregação cerca de 100. Sua formação requer a existência de duas forças opostas, uma atrativa favorecendo a agregação e uma força repulsiva que impede a formação do agregado. Mesmo em casos quando as micelas formadas são grandes e formam-se facilmente, os dois tipos de forças opostas coexistem no sistema.

Para a formação de micelas em solução aquosa, a força atrativa surge principalmente do efeito hidrofóbico atuando sobre a cadeia de hidrocarboneto do anfifílico, e a força repulsiva vem do grupo de cabeça. Além disso é importante salientar a contribuição da reestruturação da água. Assim a formação de micelas é necessariamente um processo cooperativo, requerendo participação simultânea de muitas moléculas anfifílicas.

Para que estes agregados se formem é necessário que se atinja uma concentração mínima de detergente a qual é chamada de concentração micelar crítica (CMC). A concentração micelar crítica é definida como a concentração de surfactante na qual começa a formar micelas. Para determinarmos o ponto onde começam a formar estes agregados que normalmente variam de 50 a 200 monômeros, nós podemos medir algumas propriedades físicas tais como tensão superficial, condutância elétrica, pH, F.E.M., densidade, calor específico, ressonância nuclear magnética, ultra violeta e outros (1-5). Plotando uma destas propriedades versus a concentração de surfactante nota-se uma mudança abrupta no gráfico. Este fenômeno é ilustrado na Figura 3 e pode ser usado para determinar experimentalmente a concentração micelar crítica (CMC). A atividade

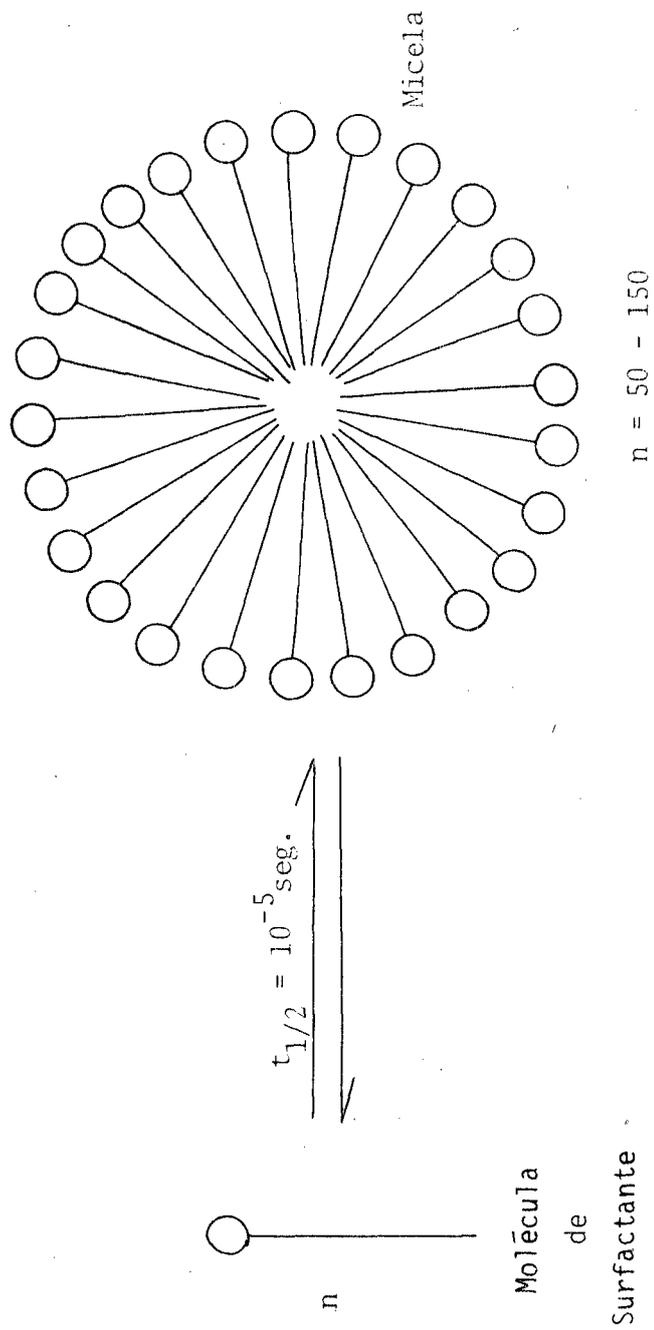


FIGURA 2. DIAGRAMA ILUSTRANDO A FORMAÇÃO DE MICELAS

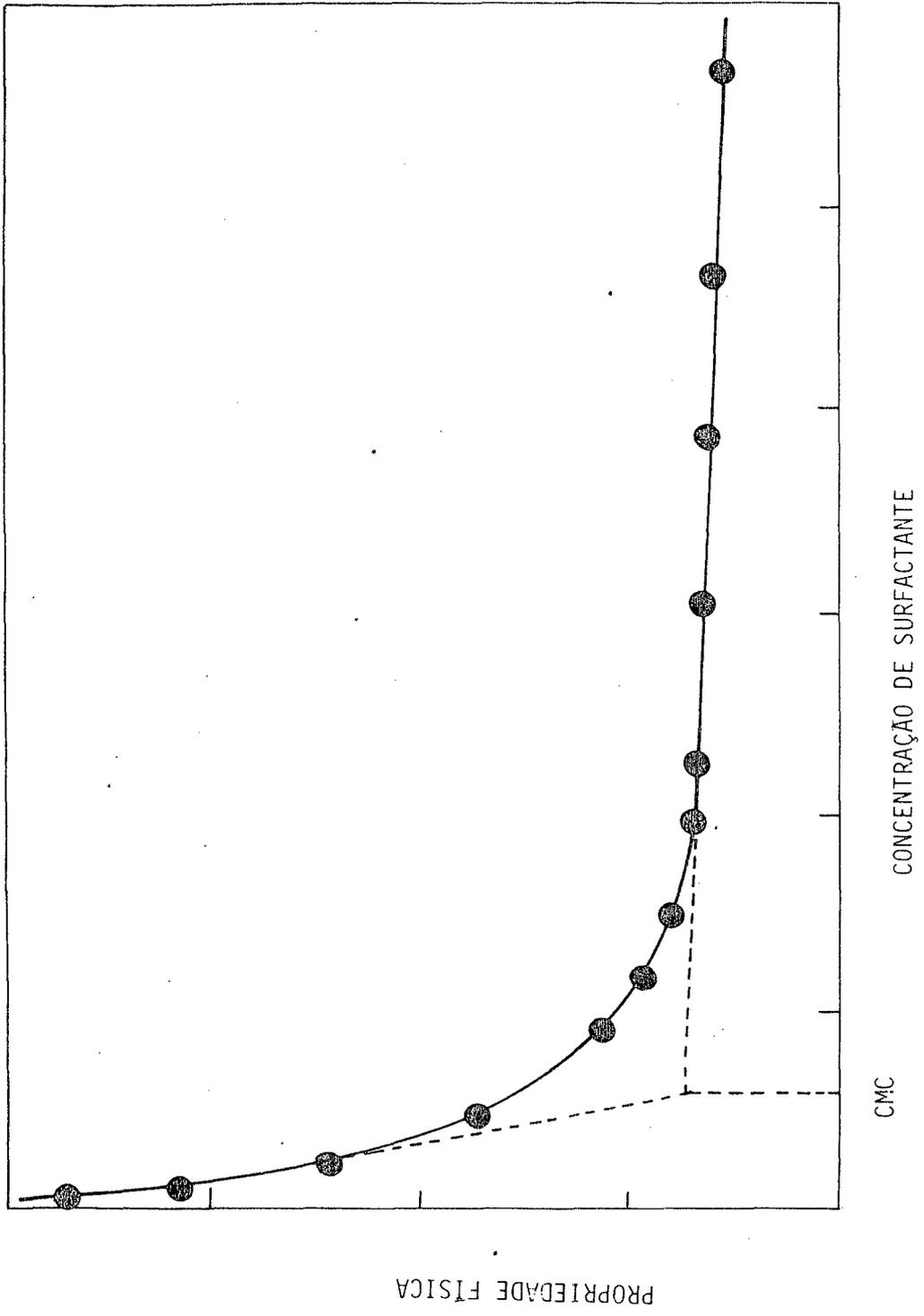


FIGURA 3. VARIAÇÃO GERAL DAS PROPRIEDADES FÍSICAS EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SURFACTANTE.

de uma molécula de detergente geralmente depende da natureza da cabeça e do comprimento da parte hidrofóbica. Quanto maior a cauda, menor é a concentração de surfactante requerida para alcançar a CMC.

O tamanho da micela e seu número de agregação é geralmente determinado pelo estudo do volume efetivo, espalhamento de luz e outras técnicas. A micela representa um sistema dinâmico. A vida média de um monômero dentro da micela é da ordem de  $10^{-5}$  seg. Isto atualmente é bastante grande quando comparado com o processo de difusão controlada e o tempo de meia vida de um estado de transição,  $t_{1/2} = 10^{-13}$  seg. (3-5).

A estrutura da micela varia de acordo com a concentração de surfactante. Em concentração normal as micelas são geralmente esféricas, com altas concentrações elas tendem a tornar-se elípticas e cilíndricas.

O centro ou interior, uma zona relativamente livre de água é formada pela cauda hidrofóbica apontando para o interior. A cabeça hidrofóbica apontando para o exterior forma uma região altamente ordenada conhecida como a dupla camada de Stern. A estrutura micelar é uma macrofase bem distinta da fase aquosa, assemelhando-se a dupla camada de lipídeos.

As micelas ocorrem na natureza. Por exemplo vários ácidos cólicos, os quais tem função na emulsificação de gorduras e muitos componentes de membranas biológicas, como as lecitinas formam micelas naturais.

#### 2.4. Estrutura Micelar

Um dos primeiros modelos de micelas é ilustrado na Figura 4. Nesta representação a micela consiste basicamente de tres partes (1-5). A parte central ou interior é hidrofóbica, relativamente livre de água e semelhante aos hidrocarbonetos líquidos nas suas propriedades. A segunda parte consiste de uma região hidrofílica, altamente ordenada e compacta chamada a dupla camada elétrica de Stern. A terceira região consiste de uma

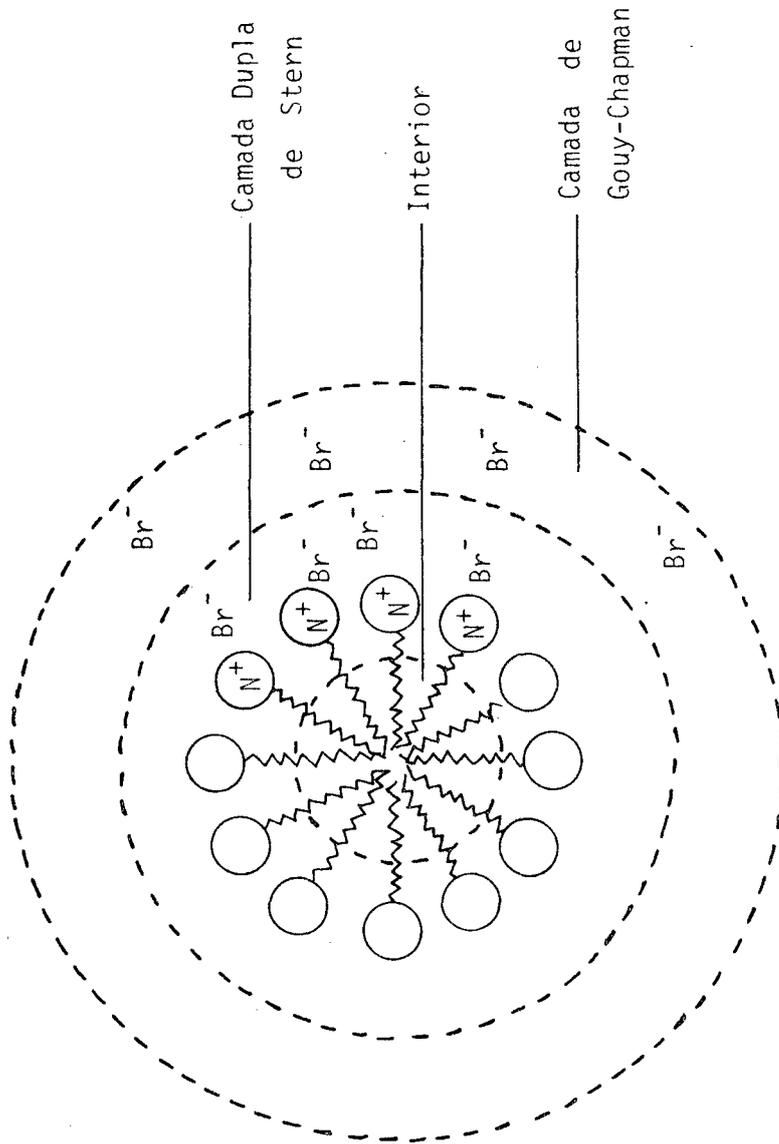
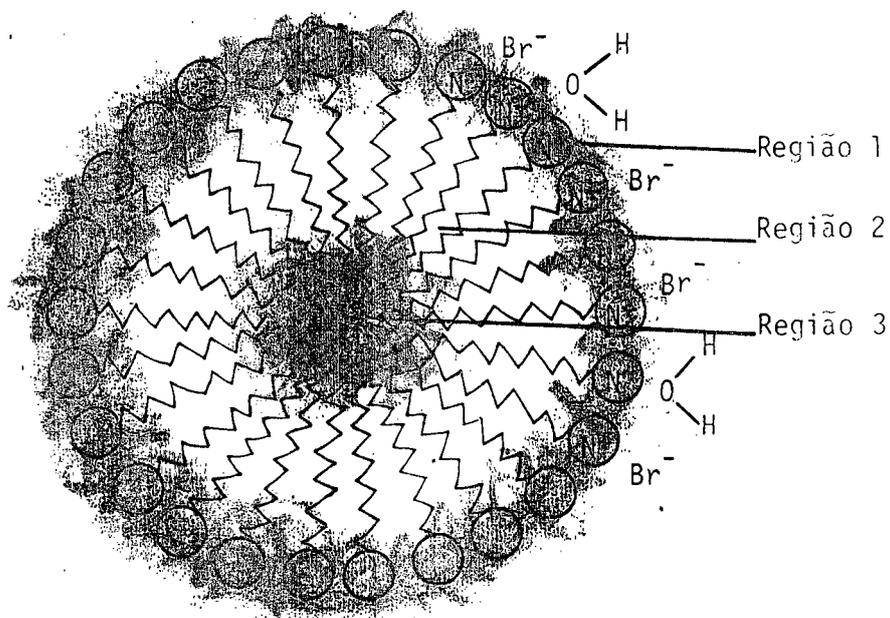


FIGURA 4. ESTRUTURA DE UMA MICELA ESFÉRICA.

camada difusa de íons, chamada camada de Gouy-Chapman.

Este primeiro modelo é muito rígido na sua estrutura e não considera aspectos dinâmicos envolvidos nos processos de micelização. Outros estudos surgiram tentando dar um melhor entendimento da estrutura das micelas. Por exemplo, em 1977 L. G. Ionescu e colaboradores estudaram o efeito de interações intermoleculares na formação de micelas e a dinâmica molecular de surfactante (7-10) O estudo foi feito através de medidas do tempo de relaxamento do spin da rede cristalina, por meio de ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$ , para os grupos metil, N-metil e metileno do brometo de cetiltrimetilamônio em água e misturas de água-dimetilsulfóxido em concentrações abaixo e acima da concentração micelar crítica. A imagem que surge para a estrutura de micelas de CTAB é ilustrada na Figura 5. O modelo consiste novamente de tres regiões. Uma superfície relativamente rígida consistindo de grupo N-metil com correspondente contra íons, onde a mobilidade do grupo de cabeça é limitada, uma região interior totalmente fluída consistindo principalmente de grupos metilênicos semelhantes a hidrocarbonetos líquidos e um centro rígido que contém essencialmente os grupos terminais metilas das moléculas do CTAB.

Gunnar E. A. Aniansson estudou a dinâmica e estrutura, através de análise cinética de dados de relaxamento de sistemas micelares e chegou as seguintes conclusões (11-14). Ele propõe uma movimentação de monômeros em ângulo reto para dentro e fora da superfície micelar, considerando um campo de energia livre de ligação hidrofóbica e um potencial do grupo final hidrofílico, quando a dupla camada está carregada. Calculou que cada grupo  $-\text{CH}_2-$  requer  $kT$  de energia para abandonar a superfície de micela, e que o tempo médio requerido para que um monômero com 12 átomos de carbono deixe a micela e da ordem de  $10^{-5}$  seg., quando o campo elétrico está ausente.



- (1) Centro relativamente rígrado, contendo os grupos metila terminais;
- (2) Região fluida, contendo a maioria dos grupos metilênicos;
- (3) Superfície relativamente rígrida, consistindo principalmente dos grupos N-metila e os contraíons ( $\text{Br}^-$ ).

FIGURA 5. ESTRUTURA PROPOSTA PARA UMA MICELA CATIONICA DE CTAB (7-9).

Existe também um movimento parcial de saída e volta para dentro da micela sem o monômero deixar a superfície micelar. A escala de tempo deste movimento também foi calculada e o tempo para este processo é na ordem de picosegundos para a saída de um grupo  $-CH_2-$ , de microsegundos para a saída de 12 grupos  $-CH_2-$ . Para uma cadeia de 16 átomos de carbono o tempo de saída seria na ordem de milisegundos. A micela usada foi a de sódio dodecilsulfato com número de agregação médio de 62 (11-14).

Calculou-se também o volume e a área da superfície do interior hidrofóbico e o número de grupos de cabeça carregados por unidade de área da parte interior. Para valor correspondente a 10mM de solução micelar, a concentração de contra íons seria maior que a CMC = 8,1 mM a 25°C e a dupla camada de Gouy-Chapman tenderia a uma espessura de 43Å a 25°C.

Concluiu-se também que os primeiros grupos  $-CH_2-$  estão frequentemente em contato com a água, e que os métodos experimentais de ressonância nuclear magnética não distinguem quando estes grupos estão no interior hidrofóbico ou fora na água, mas dá um sinal correspondente a um estado médio.

Novas propostas foram feitas em 1979 por Frederic M. Menger, (15,16). Baseado em modelos moleculares e dados experimentais, ele construiu modelos micelares de íons de dodeciltrimetilamônio usando modelos CPK, considerando critérios de simetria, deixando o mínimo de espaço livre e tomando somente as configurações trans para as cadeias de hidrocarbonetos. Com base nos modelos, resultados experimentais já publicados e intuição química ele chegou as seguintes conclusões (15,16):

A parte central possui apenas uma fração do volume da micela (15-20%). Fora do interior micelar predominam hidrocarbonetos mais água, a proporção do último componente aumenta próximo a cadeia iônica. A camada de Stern, seria chamada de região de Stern. Esta região penetra nas micelas e ocupa uma grande proporção do sistema micelar. Apenas a par-

te terminal das cadeias une os agregados juntos.

O modelo molecular sugere que micelas de dodeciltrimetilamônio devem suportar em torno de 90 a 100 monômeros e podem também ter muitos grupos de cabeça completamente ocultos em hidrocarbonetos para sustentar a estrutura aproximadamente esférica. Na realidade o número de agregação de micelas de íons de dodeciltrimetilamônio varia de 50 a 55 (3). O próprio modelo explica a penetração de água dentro das micelas, até os sete primeiros carbonos da cadeia.

## 2.5. Termodinâmica de Micelização

A formação de micelas pela associação de partes hidrofóbicas de surfactantes e a expulsão de água de solvatação de seu ambiente mais próximo, é um processo que envolve uma diminuição de energia livre no sistema (3-5, 19-25). Para surfactantes comuns, contendo cadeias de hidrocarbonetos de 10-16 átomos de carbono,  $\Delta G_m^0$  é geralmente da ordem de  $-5$  a  $-15$  kcal/mol,  $\Delta H_m^0 = -1$  a  $-10$  kcal/mol.

A diminuição de energia livre ocorre com o aumento da concentração de detergente, e a mudança da estrutura da água (3-5). Consequentemente há uma mudança de entropia no sistema, e esta é da ordem de  $+10$  a  $+30$  u.e.

A formação de micelas tem sido tratada extensivamente na literatura, pela aplicação da lei de ação das massas para o equilíbrio monômero e agregado, ou considerando a micela como uma fase solúvel, mas separada da fase aquosa (17-25). No primeiro caso, a lei de ação das massas é aplicada para o equilíbrio monômero e micelas monodispersas.



A = monômero

M = micela

A energia livre de micelização por mol de monômero,  $\Delta G_m^0$  é dado pela equação (I).

$$\frac{\Delta G_m^0}{2,303RT} = \frac{-\log M}{n} + \log A \quad (I)$$

A segunda aproximação supõe a formação de uma fase micelar, bem distinta da aquosa, e na CMC a concentração de monômeros em solução é constante.

Nenhum dos dois tratamentos é rigorosamente correto, e sua utilidade depende do número de agregação da micela. Para número de agregação pequenos, a lei de ação das massas falha, pois dá valores de CMC mais alto do que o tratamento da pseudofase. Entretanto tais tratamentos dão uma boa aproximação da energia livre de micelização. Segundo

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

a equação II e de acordo com a relação de Gibbs-Helmholtz,  $\Delta G_m^0$  pode ser separada em suas componentes entálpica e entrópica.

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

Quando o número de agregação e o grau de ionização são independentes da temperatura,  $\Delta H_m^0$  é também dado pela relação:

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

Os valores de  $\Delta H_m^0$  tem sido determinado para muitos detergentes por meio de técnicas calorimétricas. Para alguns sistemas micelares,  $\Delta H_m^0$  é positivo e a energia livre de micelização negativa origina da con-

tribuição entrópica.

Em geral, a micelização é considerada como um processo entrópico e é explicada em termos de destruição das "montanhas de gelo" de Frank e Evans da solução aquosa de moléculas de monômeros de surfactantes. Esta ruptura da estrutura da água ordenada resulta de um aumento relativamente grande na entropia (19-21).

A partir destas equações e dos valores de CMC medidos, pode-se chegar a uma interpretação termodinâmica destes parâmetros nos processos de micelização.

## 2.6. Concentração Crítica Micelar (CMC)

Os surfactantes quando dissolvidos em água e presentes a concentrações relativamente baixas atuam como eletrólitos fortes, mas quando sua concentração é aumentada formam agregados coloidais chamados micelas. A concentração mínima necessária para formação destes agregados é chamada de concentração crítica micelar (CMC) (1-5).

Geralmente a CMC está relacionada com a estrutura química do surfactante. Para detergentes contendo cadeias de hidrocarbonetos longas a CMC se situa entre  $10^{-4}$  e  $10^{-2}$  M. a maioria das CMC são determinadas por surfactantes que contêm cadeias de hidrocarbonetos de 8 a 18 átomos. Normalmente compostos com cadeias de mais de 18 átomos de carbono não formam micelas, mas assumem uma conformação de molas em solução (23).

Existem diferentes métodos experimentais para determinação da CMC, alguns deles são tensão superficial, condutância elétrica, pH, FEM, NMR, UV e outros.

O valor da CMC depende de um grande número de fatores (1-5). Primeiro, quanto mais forte a interação do monômero anfifílico com a água, maior é a tendência para a micelização e em consequência menor CMC. Segundo, quanto maior a cadeia do monômero, mais baixa a CMC

se torna. Terceiro, a adição de grupos polares, como dupla ligação (C=C), e ramificações na cadeia tendem a aumentar a CMC, mas a mudança na parte hidrofílica do monômero tem um efeito pequeno na CMC. Quarto, a adição de eletrólitos fortes reduz a CMC de micelas iônicas, e altera apenas superficialmente as micelas não iônicas. Solutos não polares podem também influir na CMC.

A temperatura também tem um efeito sobre a concentração micelar crítica. A natureza deste efeito é difícil de prever pois depende de uma série de fatores relacionados com a reestruturação da água e as interações entre moléculas de água e surfactante. A concentração micelar crítica (CMC) frequentemente depende da temperatura, mas em muitos casos a dependência é altamente irregular.

Por exemplo, para as N-alkil betaínas com dez e onze átomos de carbono ( $C_{10}$  e  $C_{11}$ ) a CMC diminui, chega a um mínimo e subsequentemente aumenta como função da temperatura e para N-alkil betaínas ( $C_{12}$ ) a CMC aumenta em função da temperatura (3).

## 2.7. Número de Agregação

O número de agregação é um dado importante porque determina o tamanho e a geometria das micelas. O número de monômeros na micela geralmente é na ordem de 50 a 200. Para determinação do número de monômero, na micela existem métodos bastante úteis tais como espalhamento de luz, difusão, viscosidade, velocidade de sedimentação, NMR e outros.

O número de agregação depende da concentração de surfactantes na solução. A presença de aditivos orgânicos e inorgânicos e a temperatura geralmente aumentam o número de agregação, mas o resultado final depende de interações complexas. O número de agregação está estritamente relacionado com o tamanho e a forma das micelas (17).

## 2.8. Tamanho e Forma das Micelas

A formação de micelas em solução aquosa, a partir de agente tenso-ativos é um fato incontestado. Entretanto, o mecanismo de sua formação e o tamanho e forma são até agora assunto de considerável debate e estudo. É acreditado que próximo a CMC o maior número de micelas são esféricas e tem um raio em torno de  $25\text{Å}^0$ .

Foi observado também que surfactantes iônicos e zwitteriônicos em solução aquosa podem formar agregados de diferentes formas e tamanhos. Estes podem variar de pequenas micelas esféricas ou globulares a cilíndricas ou elípticas, ou podem mesmo serem lamelares ou bicamadas vesiculares (20). Arranjos de micelas esféricas parecem ser favorecidos sobre todos os outros, pois neste caso não há limitação geométrica ao empacotamento de moléculas de surfactante.

Como se sabe, a micela possui uma parte central que é hidrofóbica e um grupo de cabeça localizado próximo a superfície do agregado, na interface água-micela. O volume da parte central,  $v$ , e a área da superfície da interface água-micela,  $a$ , são importantes na determinação do tamanho e forma das micelas (19-25). O tamanho e forma, como também a carga das micelas e o número de agregação tem sido estudado por uma variedade de métodos tais como espalhamento de luz, raios-x, difusão, viscosidade, sedimentação, eletroforese, condutância, propriedades coligativas e outros (17-20-26).

Um dos melhores métodos para a determinação do tamanho das micelas e o número de agregação é o espalhamento de luz. O procedimento foi desenvolvido por Debye e tem sido descrito em detalhe na literatura (27). Supondo que o peso micelar,  $M$ , não varia como função da concentração de solução e que a interação entre micelas é desprezada, a teoria do espalhamento de luz para soluções coloidais diluídas é dada pela seguinte equa-

ção:

$$\frac{KC}{R_{90}} = \frac{1}{M} + 2A_2C \quad (V)$$

C = Concentração de surfactante em gm/cc

M = Peso molecular médio das partículas coloidais

$R_{90}$  = Intensidade reduzida da luz espalhada em um ângulo de  $90^\circ$

$A_2$  = Segundo coeficiente virial

$$K = \frac{2\pi^2 N_0 (dn/dc)^2}{N\lambda^4}$$

Onde  $N_0$  = Índice de refração do solvente

$n$  = Índice de refração da solução

$N$  = Número de Avogadro

$\lambda$  = Comprimento de onda da radiação no vácuo

A equação (V) pode ser expressada em termos da turbidez da solução,  $\tau$ .

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

Onde  $H = 32\pi^2 N_0^2 (dn/dc)^2 / 3\lambda^4 N$

$c$  = velocidade de propagação da radiação no vácuo.

Para as soluções de surfactantes, a unidade de espalhamento,  $\bar{e}$  é considerado acima da CMC. Se a concentração de surfactante  $\bar{e}$  tomada como constante acima da CMC, então a equação (II) pode ser escrita na forma

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

$\tau_{\text{CMC}}$  = Turbidez da solução na CMC

Um plote de  $K(C - \text{CMC})/R_{90}$  ou  $H(C - \text{CMC})/(\tau - \tau_{\text{CMC}})$  versus  $(C - \text{CMC})$  deveria dar uma linha reta. O peso micelar,  $M$ , e o segundo coeficiente virial,  $A_2$ , podem ser determinados da interseção e a declividade da reta. A CMC pode ser obtida de  $R_{90}$  versus a curva de concentração ou pela variedade de outros métodos descritos. As equações (V-VIII) tomam como suposição que o peso micelar não varia com a concentração. Entretanto o valor aparente  $A_2$  varia consideravelmente, mas o peso micelar,  $M$ , variará muito mais. Pode-se obter também, informação do peso micelar e o volume micelar por meio de medidas de viscosidade-difusão (17).

O tratamento teórico para formação de micelas envolve essencialmente a análise termodinâmica de auto-associação ou auto-agregação de surfactantes (26-28). A auto-associação pode ser entendida em termos de efeito hidrofóbico. Este efeito inclui uma variedade de interações atrativas, tais como, forças de Van Der Waals, efeito da estrutura da água ou mudanças da energia livre interfacial. Uma maneira de quantificar a hidrofobicidade é em termos de energia livre de transferência de moléculas de surfactantes da água para a fase não aquosa.

Israelachvili, Mitchel e Ninham (26) recentemente desenvolveram uma teoria que explica as propriedades observadas de micelas globulares e cilíndricas e bicamadas de vesículas formadas por surfactantes iônicos e não iônicos.

Além das interações de energia livre, eles também consideram a função de restrições geométricas, no processo auto-associação. Em geral, o tratamento sugere que a agregação de anfifílicos ou surfactantes, resulta na formação das estruturas, as quais são favorecidas pela entropia. O empacotamento, por outro lado, restringe o tamanho e a forma de mi-

celas.

Surfactantes com uma cadeia ou cauda tendem a formar principalmente micelas esféricas ou cilíndricas, enquanto que surfactantes com duas caudas formam bicamadas lamelares ou vesiculares. A introdução de restrição no empacotamento, com o aumento de concentração de surfactante, conduz a restrições nas formas de micelas permitidas. Assim, a baixa concentração, micelas esféricas são termodinamicamente favorecidas e em altas concentrações, micelas elípticas ou cilíndricas são preferencialmente formadas.

Para um sistema contendo um surfactante em solução diluída o equilíbrio termodinâmico conduz a seguinte expressão (20-26).

$$\mu_N^0 + KT \ln(X_N/N) = \mu_1^0 + KT \ln X_1 \quad (\text{VIII})$$

$\mu_N^0$  = Potencial químico de surfactante não micelizado

$\mu_1^0$  = Potencial químico de energia (isolada) de molécula de surfactante

$N$  = Número de agregação

$X_N$  = Fração molar de surfactante incorporado na micela

$K$  = Constante de Boltzmann

$T$  = Temperatura

$X_1$  = Fração molar de surfactante não micelizado

Esta equação pode também ser escrita na forma

$$X_N = NX_1^X \exp.(N(\mu_1^0 - \mu_N^0)/KT) \quad (\text{IX})$$

O número de agregação médio,  $\bar{N}$ , e o desvio padrão,  $\sigma$ , na qual mede o tama-

inho de distribuição micelar, são dados pelas equações (X-XI) respectivamente.

$$\bar{N} = \partial \ln(S - X_1) / \partial \ln X_1 \quad (X)$$

$S = \sum X_N$  = Concentração total de surfactante expressado em unidade de fração molar.

$$\sigma^2 = \langle N - \bar{N} \rangle^2 = \frac{\sum N^2 X_N}{\sum X_N} - \bar{N}^2 \quad (XI)$$

Considerando a energia livre de interação, isto  $\bar{e}$ , especialmente a energia livre do surfactante na micela e o estado livre dispersado, para micelas esféricas, chega-se as equações (XII-XIII).

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

$$a = 4\pi r^2 / N = (3v)^{2/3} (4\pi)^{1/3} N^{1/3} = 3v/r \quad (XIII)$$

$r$  = raio da micela

$v$  = volume da micela

$a$  = área da superfície do anfifílico na interface água-micela.

Esta equação indica claramente que o tamanho da micela depende de  $a$  e  $v$ .

A forma das micelas  $\bar{e}$  também dependente da relação entre  $a$  e  $v$  (19-25).

Isto  $\bar{e}$  dado em termos de raio de curvatura e da equação do empacotamento

geométrico.

A ressonância nuclear magnética parece ser de uso limitado no estudo do tamanho e forma das micelas, particularmente porque a técnica não diferencia bem algumas propriedades macroscópicas e microscópicas. Entretanto é muito útil para a investigação de interações mais localizadas, como aquelas entre grupos vizinhos. Por exemplo, a associação de contrações na superfície micelar e suas hidratações e as interações entre moléculas de surfactantes tem sido estudadas pela técnica de relaxação de ressonância nuclear magnética (7-10, 29).

## 2.9. Efeito de Solventes

Os solventes são geralmente classificados em duas categorias próticos e apróticos. Alguns solventes próticos são água, metanol, etanol, amônia, formamida, ácido acético, álcool t-butílico e outros. Solventes próticos são doadores de ligação de hidrogênio e ligam-se com átomos eletronegativos tais como oxigênio e nitrogênio. As ligações de hidrogênio ocorrem entre estes solventes e moléculas que são aceptores de ligações de hidrogênio.

A maioria dos solventes apróticos são doadores fracos de hidrogênio e são considerados ácidos fracos. Frequentemente gostam de atuar como bases fortes. Solventes apróticos contêm hidrogênio ligado a carbono, são geralmente de natureza dipolar e são conhecidos como solventes dipolares apróticos. Alguns solventes dipolares apróticos são dimetilacetamida (DMA), dimetilsulfóxido (DMSO), acetona, tetrahidrofurano (THF), sulfolano, dioxano, nitrobenzeno, nitrometano, acetônitrilo e outros (18-20, 30-37). A estrutura de alguns destes solventes é dada na Figura 6.

Uma classificação de polaridade é ilustrada na Tabela I e foi construída na base do estudo de Agami (35). Ela nos mostra que DMSO e água são os mais polares dos solventes próticos e apróticos, respectivamente.

FIGURA 6. ESTRUTURA DE ALGUNS SOLVENTES APRÓTICOS DIPOLARES.

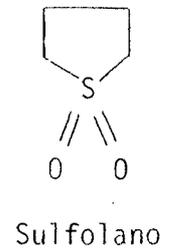
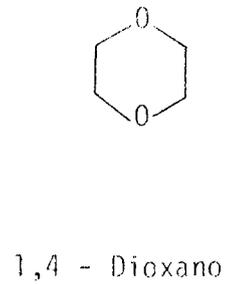
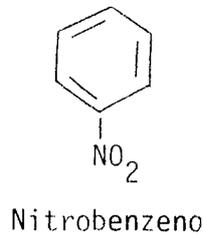
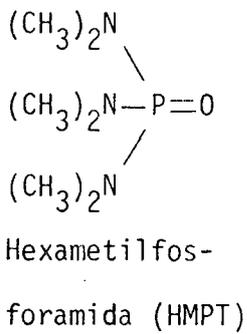
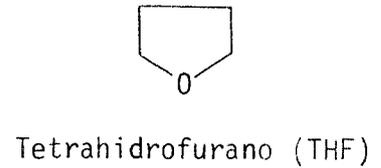
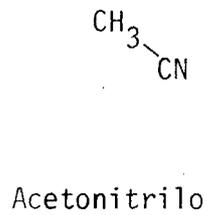
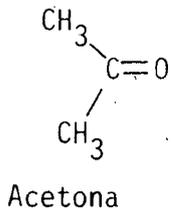
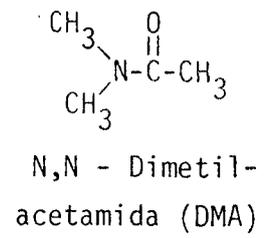
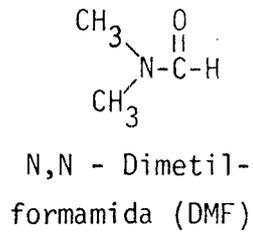
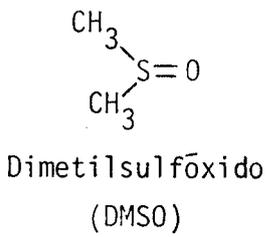


TABELA I. TENDÊNCIA DA POLARIDADE DE ALGUNS SOLVENTES COMUNS PRÓTICOS E APRÓTICOS (35).

Solventes Próticos

Água

Ácido Fórmico

Etanol

Metanol

t-butanol

Ácido Acético

Decrêscimo da Polaridade

Solventes Apróticos

Dioxano

Tetrahydrofurano

Acetona

Dimetilacetamida

Dimetilformamida

Dimetilsulfóxido

Decrêscimo da Polaridade

É difícil fazer uma predição correta sobre a interação soluto-solvente, solvatação e o efeito do solvente na estrutura das micelas. Os autores concordam que existem quatro fatores responsáveis pela interação soluto-solvente. Estas são as ligações de hidrogênio, interações íon-dipolo, dipolo-dipolo e formação de complexos  $\pi$  (30-37). No caso das misturas de solventes dipolares próticos e apróticos, a ligação de hidrogênio parece ser de importância primordial, mas as outras interações também devem ser consideradas.

### 2.9.1. Efeito dos Álcoois

Uma das classes que melhor representa os solventes próticos são os álcoois. Os álcoois são compostos orgânicos que contêm grupos hidroxilas e conseqüentemente apresentam ligações de hidrogênio no estado líquido. A água apresenta ligações de hidrogênio mais fortes que os álcoois. Metil, etil, iso e n-propil álcool são completamente miscíveis em água em todas as proporções. Esta solubilidade diminui com o aumento da cadeia carbônica.

Alguns estudos tem sido feito de álcoois na formação de micelas. Quando pequenas quantidades de álcoois (1 a 6% em peso) são adicionados, a CMC diminui, favorecendo a formação de micelas. Entretanto, a alta concentração de álcoois, estes inibem a formação de micelas (38-43). A diminuição inicial tem sido explicada em termos de solubilização destes álcoois por micelas. Esta diminuição torna-se mais pronunciada quando a hidrofobicidade do álcool aumenta. Conseqüentemente a solubilização e penetração são mais fáceis para álcoois de maior cadeia dentro da estrutura das micelas.

Portanto, em concentrações relativamente baixas há um favorecimento, e em concentrações mais altas há um efeito inibidor na formação de micelas. Dados experimentais dos estudos de álcoois ( $C_2-C_{10}$ ) nos indicam

que as altas concentrações de álcool em água, a ligação de hidrogênio predomina entre água-álcool e exclui as interações hidrofóbicas entre água-surfactante (38-43).

### 2.9.2. Efeito dos Solventes Apróticos

São solventes classificados como apróticos dipolares aqueles que aceitam ligações de hidrogênio. Como está ilustrado na Tabela I, a polaridade destes solventes diminui do DMSO para o DMA. Todos estes solventes são solúveis em água, e as soluções deles com água envolve geralmente interações entre ligações de hidrogênio.

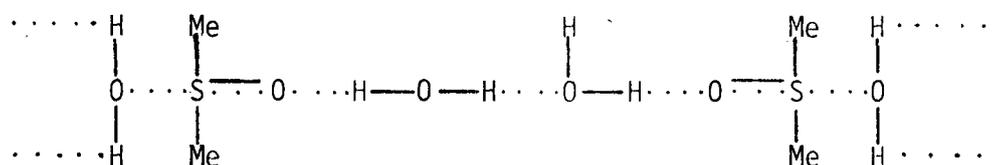
Resultados experimentais incluindo métodos de calorimetria, viscosidade, fluidez, polarização, índice de refração, espectroscopia no infravermelho e ressonância magnética nuclear (44-48), indicam claramente que a uma certa fração molar de alguns cossolventes, forma-se um complexo estequiométrico de cossolvente $\cdot$ 2H<sub>2</sub>O e que existem de ligações de hidrogênio entre o cossolvente-água. Para DMSO e DMF este tipo de interações foram detalhadamente comprovadas.

Fendler e seus associados (49) estudaram a formação de micelas de propionato de hexilamônio em soluções de água-DMSO e benzeno-DMSO por meio de ressonância magnética nuclear. Eles informaram que o propionato de hexilamônio forma micelas normais em água, e que estas mudam gradualmente de estrutura em função da concentração de DMSO. Em benzeno puro e misturas de benzeno-DMSO com pequenas concentrações de DMSO, predominam micelas reversas.

Em estudos feitos por L. G. Ionescu e colaboradores com misturas de DMSO, DMF, DMA-água-CTAB (7-10,30-32), constatou-se que nestes sistemas formam-se micelas normais até uma fração molar aproximada de 0,33 de cossolvente. A partir desta fração molar o processo de micelização é completamente inibido.

Os experimentos foram feitos a duas temperaturas, 25<sup>o</sup> e 40<sup>o</sup>C, e constatou-se também que o incremento da temperatura aumenta a CMC de CTAB em soluções de água e os tres cossolventes. Os valores de  $\Delta G_m^0$  determinados para o processo de micelização em soluções destes solventes são comparáveis com aqueles em água pura. Por exemplo, para o DMSO a 25<sup>o</sup>C os valores de  $\Delta G_m^0$  são da ordem de -2,53 a -3,86 kcal/mol, e  $\Delta G_m^0$  aumenta linearmente com a fração molar de DMSO. Para o mesmo processo  $\Delta H_m^0$  é exotérmico e da ordem de -0,25 a -5,47 kcal/mol.

A energia livre de micelização surge principalmente da contribuição entrópica. Isto está de acordo com a idéia geral de que a formação de micelas é um processo entrópico e pode ser explicado em termos de quebra dos "microcristais" ou "montanhas de gelo" de Frank - Evans (50-52) em soluções aquosas de surfactantes. Os parâmetros termodinâmicos experimentais indicam que um aumento na ordem do sistema CTAB-H<sub>2</sub>O-DMSO toma lugar quando a fração molar de DMSO é aumentada. Isto é consistente com uma forte interação e a formação de ligações de hidrogênio entre água-DMSO. Uma representação deste tipo de ligação é ilustrada abaixo.



Num artigo recente L. Magid (53) resumiu trabalhos sobre micelização em solventes não aquosos e soluções de água e cosolventes. Existem tres classes de solventes: (1) aqueles que dão origem as interações solvofóbicas, isto é, as partes não polares dos anfifílicos são protegidas dos solventes na agregação; (2) aqueles nos quais interações eletrostáticas são responsáveis pela agregação e os grupos de cabeça dos anfifí-

licos são protegidos do solvente; (3) aqueles nos quais agregação não ocorre.

A primeira classe, é composta por água, solventes semelhantes como etilenoglicol, e soluções de água e cossolvente. No caso de sistemas ternários água-cossolvente-surfactante, o aumento na CMC é explicado em termos de uma atuação do cossolvente que resulta na quebra da estrutura da água e uma diminuição de interações hidrofóbicas do surfactante no meio. De fato o cossolvente é chamado de "destruidor de estrutura". Para muitos surfactantes iônicos alguns dos cossolventes que aumentam a CMC em toda fração molar, até que o ponto de agregação cesse, são uréia, acetona, dioxano, etilenoglicol, glicerol e várias amidas além dos cossolventes já mencionados, isto é, DMSO, DMF E DMA.

Para agregação em solventes não aquosos que possuem estruturas de ligações de hidrogênio, as forças direcionais para agregação supõem-se ser as interações solvofóbicas da cauda dos surfactantes responsáveis pela agregação. Este efeito de interação é semelhante ao efeito "hidrofóbico" em água. No caso, destes solventes parecidos com a água o efeito é comumente chamado de "solvofóbico" (19,20,54,55). Etilenoglicol, glicerol, formamida, 1,3-propanodiol são exemplos típicos deste tipo de solvente (54,55).

Em solventes não polares como hidrocarbonetos aromáticos halogenados e alifáticos, geralmente as interações solvofóbicas envolvem forças eletrostáticas entre os grupos de cabeça do anfifílico. Neste caso os grupos de cabeça, ao contrário dos agregados normais, são protegidos do solvente e a cauda fica parcialmente exposta ao solvente. O resultado concreto deste tipo de interações é a formação de micelas "não normais" ou "reversas" (56).

## CAPÍTULO III - PARTE EXPERIMENTAL

## 3.1. Materiais

Os solventes utilizados foram acetona, dioxano, tetrahidrofurano e acetonitrilo. São reagentes analíticos fornecidos pela Merck, com teor mínimo de 99,5% para acetona, dioxano, tetrahidrofurano e 99,0 % para o acetonitrilo. As respectivas densidades são 0,790 g/ml, 1,03 g/ml, 0,880 g/ml e 0,780 g/ml a 25°C. Todos os solventes foram utilizados sem serem purificados.

O brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) fornecido pela Aldrich Chemical Company, Milwaukee, Wisconsin é um produto comercial, e foi recristalizado duas vezes em etanol e secado a vácuo em presença de  $P_2O_5$ .

A água usada foi deionizada e destilada.

## 3.2. Preparação das Soluções

Para cada sistema ternário, água-CTAB-cossolvente, foram preparadas aproximadamente 20 soluções de surfactante a uma dada fração molar de cossolvente. As soluções foram preparadas em balões volumétricos de 10 ml a partir de duas soluções estoque de CTAB de concentração  $1,00 \times 10^{-1}M$  e  $1,00 \times 10^{-2}M$  adicionando o cossolvente por métodos volumétricos e diluindo as soluções ao volume mencionado com água deionizada e destilada. A concentração de CTAB normalmente variou entre  $5,00 \times 10^{-4}M$  e  $8,00 \times 10^{-3}M$ .

As frações molares de cossolventes usadas foram as seguintes:  
Para a acetona,  $X = 0,0$  ; 0,00500 ; 0,0127 ; 0,0265 ; 0,0414 ; 0,0577 ;  
0,0755 ; 0,0949 ; 0,140.

Para o dioxano,  $X = 0,0 ; 0,0109 ; 0,0228 ; 0,0358 ; 0,0499 ; 0,0655 ;$   
 $0,0827 ; 0,102 ; 0,123.$

Para o tetrahidrofurano,  $X = 0,0 ; 0,00446 ; 0,0907 ; 0,0238 ; 0,0373 ;$   
 $0,0520 ; 0,0682 ; 0,0860.$

Para o acetonitrilo,  $X = 0,0 ; 0,0177 ; 0,0366 ; 0,0569 ; 0,0788 ;$   
 $0,102 ; 0,128.$

### 3.3. Medidas de Tensão Superficial

A tensão superficial das soluções foi medida a duas temperaturas,  $25^{\circ}\text{C}$  e  $40^{\circ}\text{C}$  por meio de um tensiômetro semi-automático Fisher modelo 21. A placa de Petri (com diâmetro de 6 cm), onde eram introduzidas as soluções a serem medidas, era colocada num recipiente de vidro acoplado a um termostato Haake Fj para o controle da temperatura. Antes de transferir as soluções para a placa de Petri, estas eram previamente termostatizadas às temperaturas desejadas por meio de dois banhos de temperatura constante.

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

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

A concentração micelar crítica (CMC) do brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água pura e em soluções contendo cossolvente a  $25^{\circ}\text{C}$  e  $40^{\circ}\text{C}$  foi obtida de gráficos da tensão superficial, versus a con-

centração ou o logaritmo da concentração de surfactante. O ponto de inflexão de gráfico foi considerado correspondente à concentração crítica micelar (CMC).

A energia livre de micelização  $\Delta G_m^0$ , para os vários sistemas ternários foi calculada dos dados experimentais de acordo com a equação (II).

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

A entalpia de micelização,  $\Delta H_m^0$ , foi obtida a partir dos valores de CMC determinados a 25°C e 40°C segundo a equação (III).

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

A entropia de micelização  $\Delta S_m^0$ , foi determinada usando a relação de Gibbs - Helmholtz (IV).

$$\Delta S_m^0 = \frac{\Delta H_m^0 - \Delta G_m^0}{T} \quad (IV)$$

Os valores experimentais de CMC contêm um erro médio  $\pm 1,0 \times 10^{-4} M$  e os valores de  $\Delta G_m^0$  contêm um erro de aproximadamente  $\pm 0,10$  kcal/mol. Consequentemente o erro nos valores experimentais de  $\Delta S_m^0$  é de aproximadamente  $\pm 0,30$  u.e. Estes erros devem ser considerados na análise dos resultados apresentados.

## CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO

## 4.1. Tensão Superficial de Soluções de água e Cossolventes

A Tabela II ilustra os dados experimentais de tensão superficial obtidos para várias soluções aquosas de acetona a 25°C. Os mesmos tipos de resultados para soluções aquosas de dioxano, tetrahydrofurano e acetonitrilo estão incluídos nas Tabelas III, IV e V, respectivamente. Os resultados estão representados na Figura 7a num gráfico da tensão superficial versus a porcentagem por volume de cossolvente e na Figura 7b em termos de tensão superficial versus a fração molar de cossolvente.

Em geral a adição de cossolvente tem um efeito de diminuir a tensão superficial de água de 72,0 dinas/cm até aproximadamente 25 - 35 dinas/cm para soluções concentradas de cossolventes. As curvas das Figuras 7a e 7b representam um comportamento típico não ideal de sistemas binários como função da composição.

De acordo com Prigogine e Defay (57) a tensão superficial de um sistema binário aquoso, onde não existem interações importantes entre os componentes, varia com a fração molar dos cossolventes na solução, e pode ser calculada a partir da equação:

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

onde  $\gamma$  é a tensão superficial da solução,  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$  é a tensão superficial da água pura e do correspondente cossolvente e  $\beta$  é uma constante semi-empírica.

Quando a tensão superficial dos líquidos puros separados difere apreciavelmente, como no caso das misturas de água e álcool, então a adição de pequenas quantidades do segundo componente geralmente ocasiona uma diminuição marcante na tensão superficial daquele solvente. Este efeito é explicado em termos de dois fatores:

- 1) Adsorção seletiva do álcool na interface aquosa, e as moléculas são orientadas nesta superfície com a parte polar dentro da interface aquosa e a cadeia de hidrocarboneto fora dela;
- 2) A água é um líquido altamente estruturado com união de ligações de hidrogênio entre as moléculas, que conserva muito da estrutura tetraédrica do gelo. Quando um cossolvente é dissolvido em água algumas pontes de hidrogênio são destruídas. Se o soluto é polar novas ligações de hidrogênio se formam entre a água e o cossolvente.

Os valores calculados para a constante semi-empírica  $\beta$  para soluções de água-tetrahidrofurano varia de 1029 a 62 e para acetona  $\beta$  varia de 757 a 59. Os valores de  $\beta$  determinados para os quatro sistemas binários mostraram uma queda abrupta a  $X_{\text{cossolvente}}$  aproximadamente 0,10. Por outro lado, as grandes variações em  $\beta$  ilustram um desvio óbvio do comportamento ideal e sugerem a existência de interações importantes entre a água e os cossolventes. Uma análise mais detalhada dos resultados mostra que o tetrahidrofurano tem o efeito mais pronunciado sobre a tensão superficial da água. No sistema água - THF a tensão superficial varia de 72,0 dinas/cm para água pura a 28,0 dinas/cm para THF puro. A maior queda da tensão superficial no sistema binário verifica-se perto de uma fração molar de THF aproximadamente 0,06.

Para os outros três sistemas binários, isto é, de água-dioxano, acetonitrilo e acetona a variação da tensão superficial é menos marcante e o efeito é máximo a uma fração molar aproximada de 0,10. O efeito genérico de diminuição da tensão superficial da água pode ser explicado em termos de formação de pontes de hidrogênio entre água e os cossolventes (58-62). As ligações de hidrogênio entre estes quatro cos-

solventes e a água são geralmente consideradas mais fracas que as pontes de hidrogênio entre as moléculas de água (58). As forças relativas das pontes de hidrogênio entre água-cossolvente são na ordem tetrahydrofurano > acetonitrilo > acetona > dioxano, mas a diferença entre elas é relativamente pequena. É também interessante salientar que o tetrahydrofurano (63,64), dioxano (65), acetona (66) formam clatratos de estequiometria cossolvente.  $17\text{H}_2\text{O}$ . Esta estequiometria corresponde a  $X_{\text{cossolvente}} \approx 0,06$ .

TABELA II. TENSÃO SUPERFICIAL DE VÁRIAS SOLUÇÕES AQUOSAS DE ACETONA A 25°C.

Porcentagem de Acetona (% Vol.)	Fração Molar de Acetona	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)
0,0	0,0	72,0
10,0	0,0265	51,5
20,0	0,0577	43,3
30,0	0,0949	38,5
40,0	0,140	35,6
50,0	0,196	33,0
60,0	0,268	30,9
70,0	0,363	29,1
80,0	0,494	27,7
90,0	0,688	26,3
100,0	1,00	23,9

TABELA III. TENSÃO SUPERFICIAL DE VÁRIAS SOLUÇÕES AQUOSAS DE DIOXANO A 25°C.

Porcentagem de Dioxano (% Vol.)	Fração Molar de Dioxano	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)
0,0	0,0	72,0
10,0	0,0228	58,0
20,0	0,0499	52,0
30,0	0,0827	47,7
40,0	0,123	45,4
50,0	0,174	42,0
60,0	0,240	39,6
70,0	0,329	39,0
80,0	0,457	36,7
90,0	0,654	35,4
100,0	1,00	34,2

TABELA IV. TENSÃO SUPERFICIAL DE VÁRIAS SOLUÇÕES AQUOSAS DE TETRAHIDROFURANO (THF) A 25°C.

Porcentagem de THF (% Vol.)	Fração Molar de THF	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)
0,0	0,0	72,0
10,0	0,0238	46,5
20,0	0,0520	38,1
30,0	0,0860	33,7
40,0	0,128	32,3
50,0	0,180	31,2
60,0	0,248	30,4
70,0	0,339	29,9
80,0	0,468	29,5
90,0	0,664	29,0
100,0	1,00	28,0

TABELA V. TENSÃO SUPERFICIAL DE VÁRIAS SOLUÇÕES AQUOSAS DE ACETONITRILLO A 25°C.

Porcentagem de Acetonitrilo (% Vol.)	Fração Molar de Acetonitrilo	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)
0,0	0,0	72,0
10,0	0,0365	51,9
20,0	0,0788	42,6
30,0	0,128	37,1
40,0	0,186	34,6
50,0	0,255	33,2
60,0	0,339	32,3
70,0	0,444	31,6
80,0	0,578	31,1
90,0	0,755	30,3
100,0	1,00	29,0

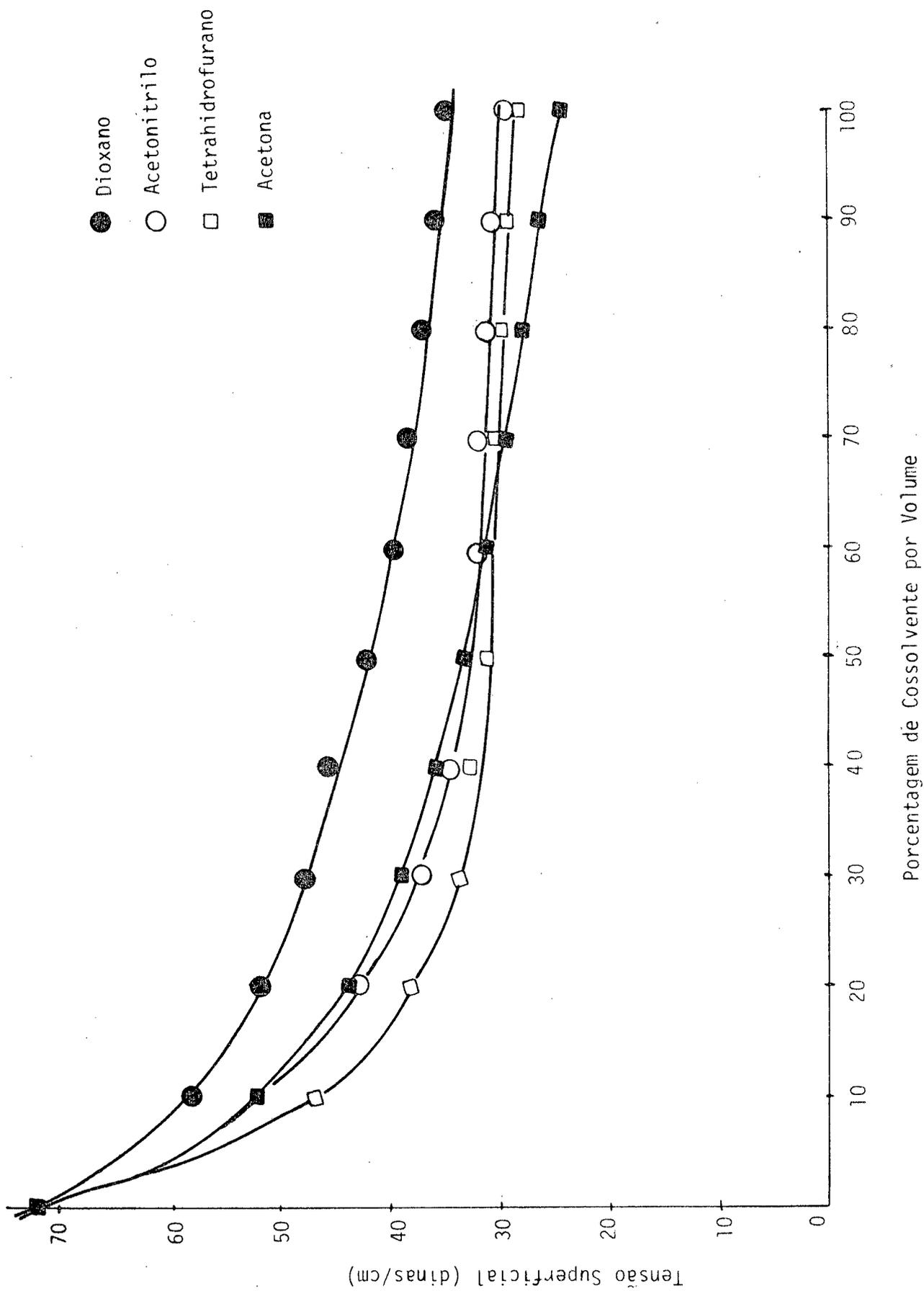


FIGURA 7a. GRÁFICO DA TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS A PORCENTAGEM POR VOLUME DE COSSOLVENTE A 25°C.

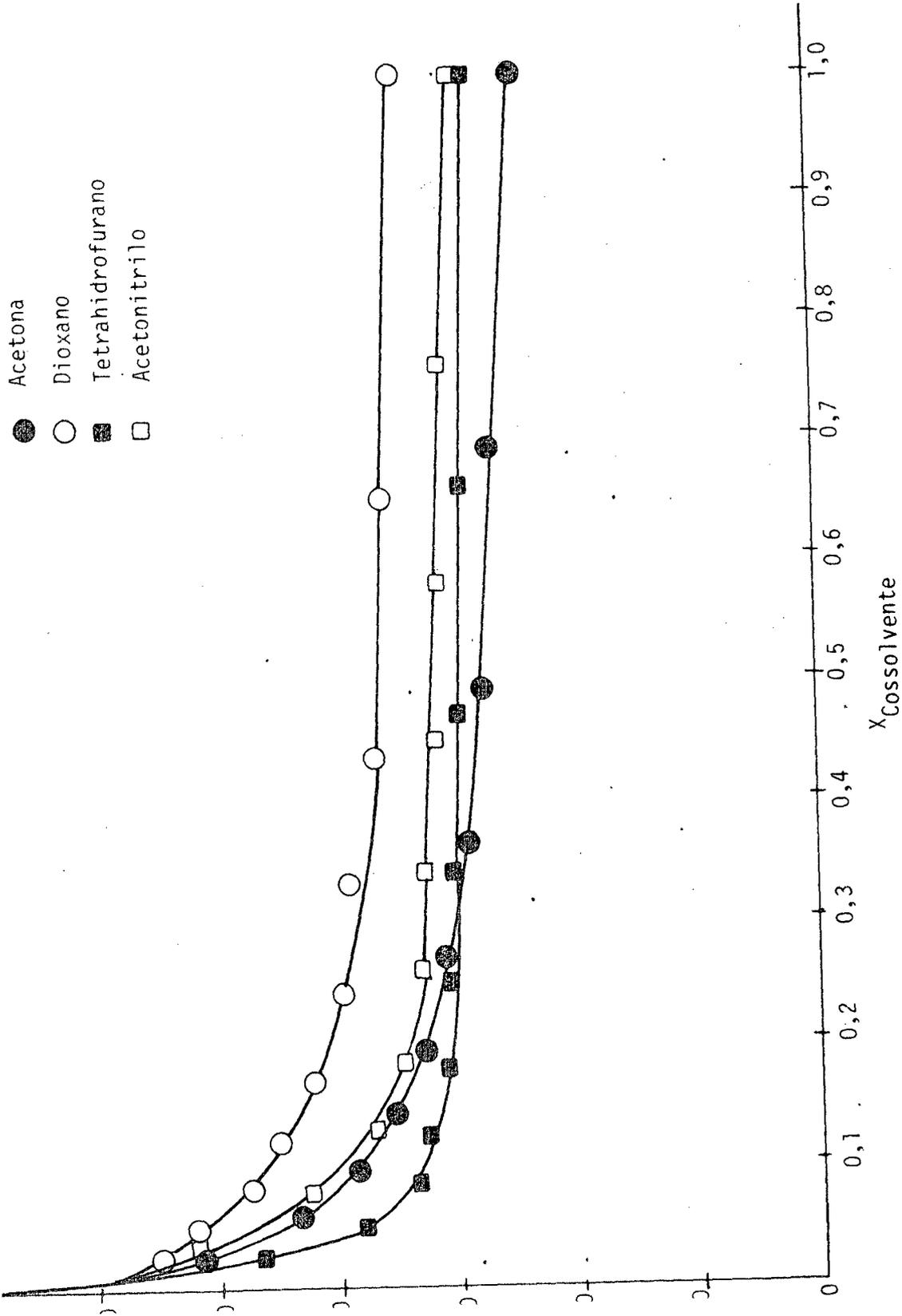


FIGURA 7b. GRÁFICO DA TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS A FRAÇÃO MOLAR DE COSSOLVENTE A 25°C.

## 4.2. Parâmetros Termodinâmicos Experimentais Determinados para os Vários Sistemas Ternários.

### 4.2.1. Sistema Ternário Água-CTAB-Acetona

As Tabelas VI e VII resumem os resultados experimentais obtidos para a tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água pura a 25°C e 40°C.

Resultados semelhantes para o sistema água-CTAB-acetona para várias frações molares de cossolventes são dadas nas Tabelas VIII - XXII. A análise gráfica, usada para determinação da concentração micelar crítica (CTAB) deste sistema é ilustrado nas Figuras 8 - 10. A CMC foi tomada como correspondente no ponto de inflexão dos gráficos. Uma variação linear da tensão superficial versus a concentração de CTAB foi considerada como indicação de ausência de formação de micelas (9, 10, 32). A Tabela XXIII resume os valores determinados da CMC e várias concentrações de acetona, e as Figuras 11 e 12 mostram os resultados em forma gráfica. A dependência da concentração micelar crítica (CMC) do CTAB em função da temperatura para o sistema ternário água-CTAB-acetona é ilustrada na Figura 13.

A energia livre de micelização,  $\Delta G_m^0$ , foi determinada de acordo com a equação II e os valores obtidos estão incluídos nas Tabelas XXIV e XXV. A variação da energia livre de micelização com a fração molar de acetona está ilustrada na Figura 14.

A entalpia de micelização,  $\Delta H_m^0$ , foi calculada de acordo com a equação III. A entropia de micelização foi determinada de acordo com a equação IV. Os valores numéricos obtidos para estes parâmetros termodinâmicos do sistema água-CTAB-acetona a 25°C e 40°C estão resumidos nas Tabelas XXIV e XXV, respectivamente.

TABELA VI. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETIL-AMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA A 25°C.

Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)
0,0	71,2	1,40	38,6
0,500	47,1	1,50	38,4
0,700	43,3	1,60	38,5
0,800	40,6	2,00	38,1
0,900	39,0	3,00	37,6
0,920	39,0	4,00	37,6
0,950	39,0	5,00	37,8
1,00	39,0	8,00	37,4
1,20	38,9		

TABELA VII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETIL-AMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA A 40°C.

Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)
0,0	69,9	1,40	36,9
0,500	44,0	1,50	37,0
0,700	41,9	1,60	37,4
0,900	37,3	2,00	37,4
1,00	36,9	3,00	36,9
1,10	37,0	4,00	37,1
1,20	37,0	5,00	36,8
1,30	37,1	8,00	36,7

TABELA VIII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETIL-AMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA-ACETONA A 25°C.  
(Acetona: % Vol. = 2,00%; X = 0,00500)

Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)
0,0	70,5	1,40	40,0
0,500	64,3	1,50	39,8
0,700	50,1	1,70	39,8
0,800	45,2	2,00	39,8
0,900	43,0	2,40	39,7
1,00	41,0	3,00	39,6
1,10	40,2	4,00	39,3
1,20	40,0	5,00	39,4
1,30	40,0	8,00	39,2

TABELA IX. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETIL-AMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA-ACETONA A 40°C.  
(Acetona: % Vol. = 2,00%; X = 0,00500)

Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)
0,0	67,4	1,40	40,2
0,500	64,0	1,50	40,0
0,700	50,7	1,70	40,2
0,800	46,7	2,00	40,3
0,900	44,4	2,40	40,3
1,00	42,7	3,00	40,0
1,10	40,7	4,00	40,2
1,20	40,5	5,00	40,1
1,30	40,0	8,00	39,6

TABELA X. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETIL-AMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA-ACETONA A 25°C.  
(Acetona: % Vol. = 5,00%; X = 0,0127)

Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)
0,0	55,5	1,40	37,3
0,500	45,0	1,50	37,3
0,700	42,3	1,60	37,1
0,800	41,3	2,00	37,1
0,900	39,3	3,00	37,3
1,00	38,2	4,00	37,0
1,10	37,6	5,00	37,0
1,20	37,2	8,00	37,0
1,30	37,4		

TABELA XI. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETIL-AMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA-ACETONA A 40°C.  
(Acetona: % Vol. = 5,00%; X = 0,0127)

Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)
0,0	54,7	1,40	34,8
0,500	42,5	1,50	35,5
0,700	38,7	1,60	35,7
0,800	38,0	2,00	36,0
0,900	37,5	3,00	35,6
1,00	37,0	4,00	35,5
1,10	36,5	5,00	35,6
1,20	36,0	8,00	35,2
1,30	35,5		

TABELA XII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETIL-AMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA-ACETONA A 25°C.  
(Acetona: % Vol. = 10,0%; X = 0,0265)

Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)
0,0	49,8	1,40	37,1
0,500	46,1	1,50	36,8
0,700	44,0	1,60	36,7
0,800	42,6	2,00	37,0
0,900	41,2	3,00	37,1
1,00	39,6	4,00	37,0
1,10	38,5	5,00	36,9
1,20	37,5	8,00	36,5
1,30	37,2		

TABELA XIII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETIL-AMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA-ACETONA A 40°C.  
(Acetona: % Vol. = 10,0%; X = 0,0265)

Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)
0,0	48,6	1,50	36,4
0,500	45,8	1,60	36,4
0,800	41,5	2,00	36,4
1,00	39,5	3,00	36,4
1,10	38,0	4,00	36,4
1,20	37,0	5,00	36,4
1,30	36,8	8,00	36,3
1,40	36,5		

TABELA XIV. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETIL-AMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA-ACETONA A 25°C.

(Acetona: % Vol. = 15,0%; X = 0,0414)

Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)
0,0	47,7	1,40	38,0
0,500	45,9	1,50	37,9
0,700	45,0	1,60	37,5
0,800	43,7	2,00	37,7
0,900	42,4	3,00	38,2
1,00	41,0	4,00	38,3
1,10	40,0	5,00	37,9
1,20	39,0	8,00	37,8
1,30	38,5		

TABELA XV. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETIL-AMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA-ACETONA A 40°C.

(Acetona: % Vol. = 15,0% ; X = 0,0414)

Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)
0,0	46,0	1,50	39,8
0,500	45,3	1,60	39,7
0,800	40,0	2,00	39,7
1,00	43,8	3,00	39,5
1,10	43,0	4,00	39,0
1,20	42,7	5,00	39,0
1,30	42,0	6,00	38,8
1,40	41,3	8,00	38,5

TABELA XVI. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETIL-AMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA-ACETONA A 25°C.

(Acetona: % Vol. = 20,0%; X = 0,0577)

Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)
0,0	46,0	1,80	42,6
0,500	45,5	2,80	42,0
0,800	45,5	2,20	41,0
1,00	45,5	2,50	40,6
1,20	45,0	3,00	40,5
1,30	44,5	4,00	40,5
1,40	43,7	5,00	40,4
1,50	43,5	6,00	40,4
1,60	43,2	8,00	40,2
1,70	43,0		

TABELA XVII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETIL-AMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA-ACETONA A 40°C.

(Acetona: % Vol. = 20,0%; X = 0,0577)

Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)
0,0	42,7	1,80	39,8
0,500	42,5	2,00	39,0
0,800	42,2	2,20	38,4
1,00	42,0	2,50	38,0
1,20	41,8	3,00	37,6
1,30	41,5	4,00	37,5
1,40	40,8	5,00	37,4
1,60	40,2	6,00	37,4
1,70	40,0	8,00	37,3

TABELA XVIII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETIL-AMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA-ACETONA A 25°C.  
(Acetona: % Vol. = 25,0%; X = 0,0755)

Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)
0,0	42,5	3,60	39,3
1,00	41,2	3,80	39,0
2,00	40,2	4,00	39,0
2,40	39,7	4,20	39,0
2,60	39,5	4,40	39,0
2,80	39,5	4,60	38,8
3,00	39,3	5,00	38,5
3,20	39,3	6,00	38,4
3,40	39,3	8,00	38,0

TABELA XIX. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETIL-AMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA-ACETONA A 40°C.  
(Acetona: % Vol. = 25,0%; X = 0,0755)

Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)
0,0	41,5	3,60	38,6
1,00	40,5	3,80	38,6
2,00	39,6	4,00	38,5
2,40	39,3	4,20	38,4
2,60	38,7	4,40	38,4
2,80	39,0	5,00	38,0
3,00	38,8	6,00	38,0
3,20	38,2	8,00	37,8
3,40	38,4		

TABELA XX. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETIL-AMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA-ACETONA A 25°C.

(Acetona: % Vol. = 30,0%; X = 0,0949)

Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial γ(dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial γ(dinas/cm)
0,0	40,3	2,60	38,8
0,500	40,0	2,80	38,7
0,800	39,7	3,00	38,7
1,00	39,7	4,00	38,2
1,60	39,4	5,00	37,9
2,00	39,3	6,00	37,7
2,40	39,0	8,00	37,2

TABELA XXI. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETIL-AMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA-ACETONA A 40°C.

(Acetona: % Vol. = 30,0%; X = 0,0949)

Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial γ(dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial γ(dinas/cm)
0,0	39,0	2,60	37,6
0,500	39,0	2,80	37,6
0,800	39,5	3,00	37,5
1,00	39,8	4,00	37,0
1,60	38,1	5,00	36,6
2,00	38,0	6,00	36,4
2,40	37,8	8,00	36,0

TABELA XXII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETIL-AMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA-ACETONA A 25°C.

(Acetona: % Vol. = 40,0%; X = 0,140 )

Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)
0,0	35,9	1,40	35,8
0,500	35,9	1,50	35,8
0,700	35,8	1,60	35,8
0,800	36,0	1,70	35,8
0,900	36,0	2,00	35,6
1,00	35,9	3,00	35,5
1,10	35,9	4,00	35,5
1,20	35,8	5,00	35,3
1,30	35,8	8,00	35,0

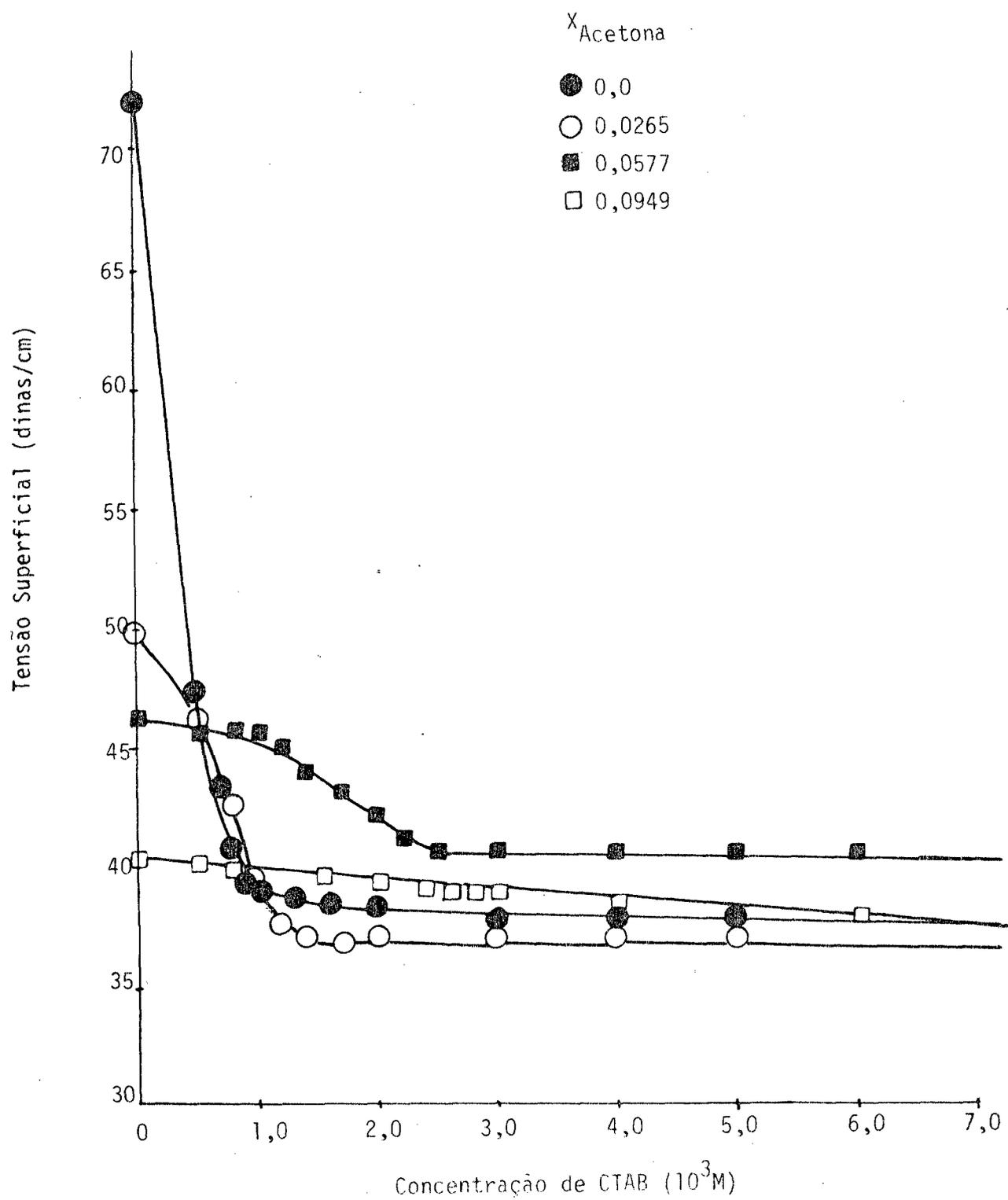


FIGURA 8. GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS A CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA DE ACETONA A  $25^{\circ}C$ .

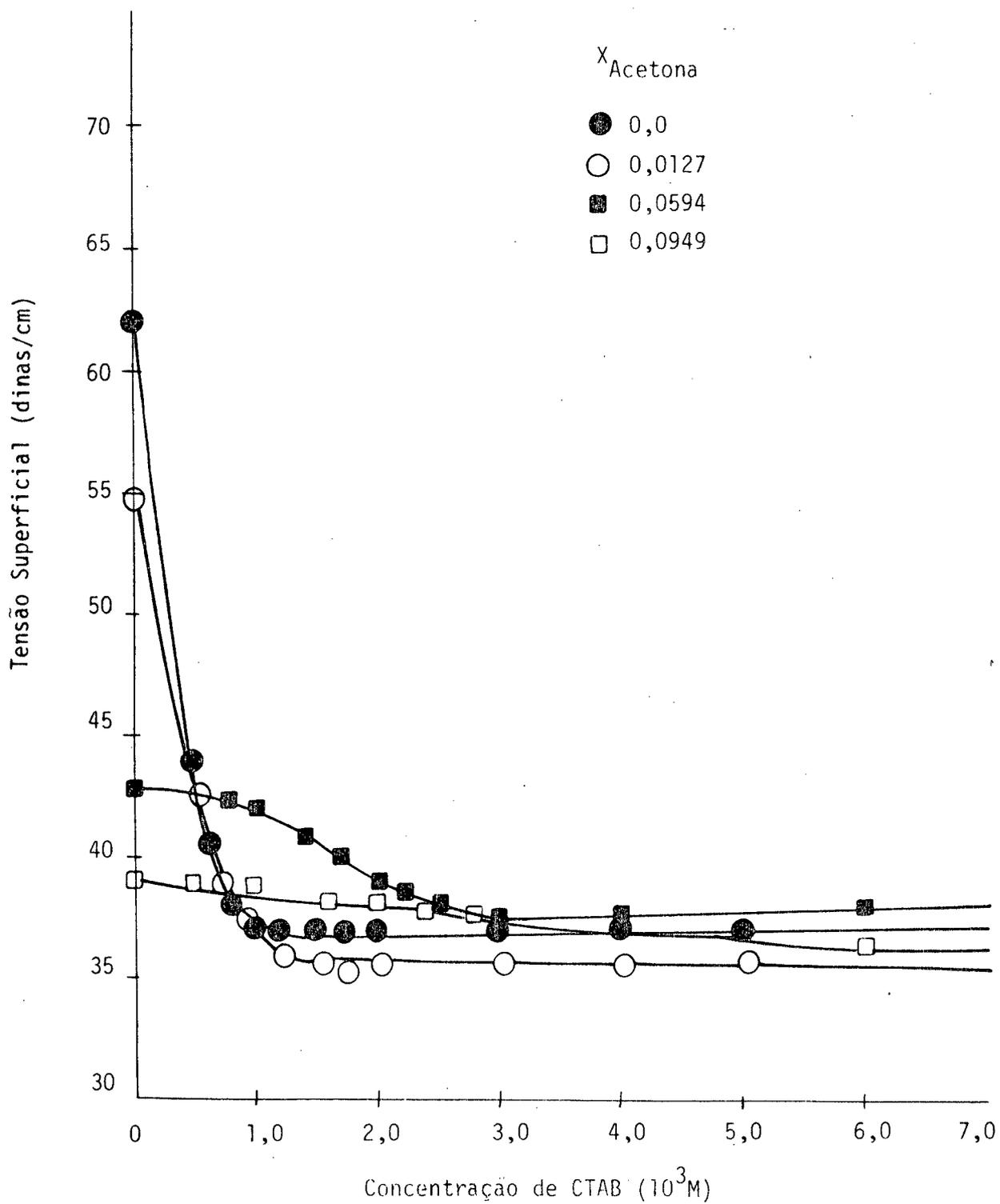


FIGURA 9. GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS A CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA DE ACETONA A 40°C.

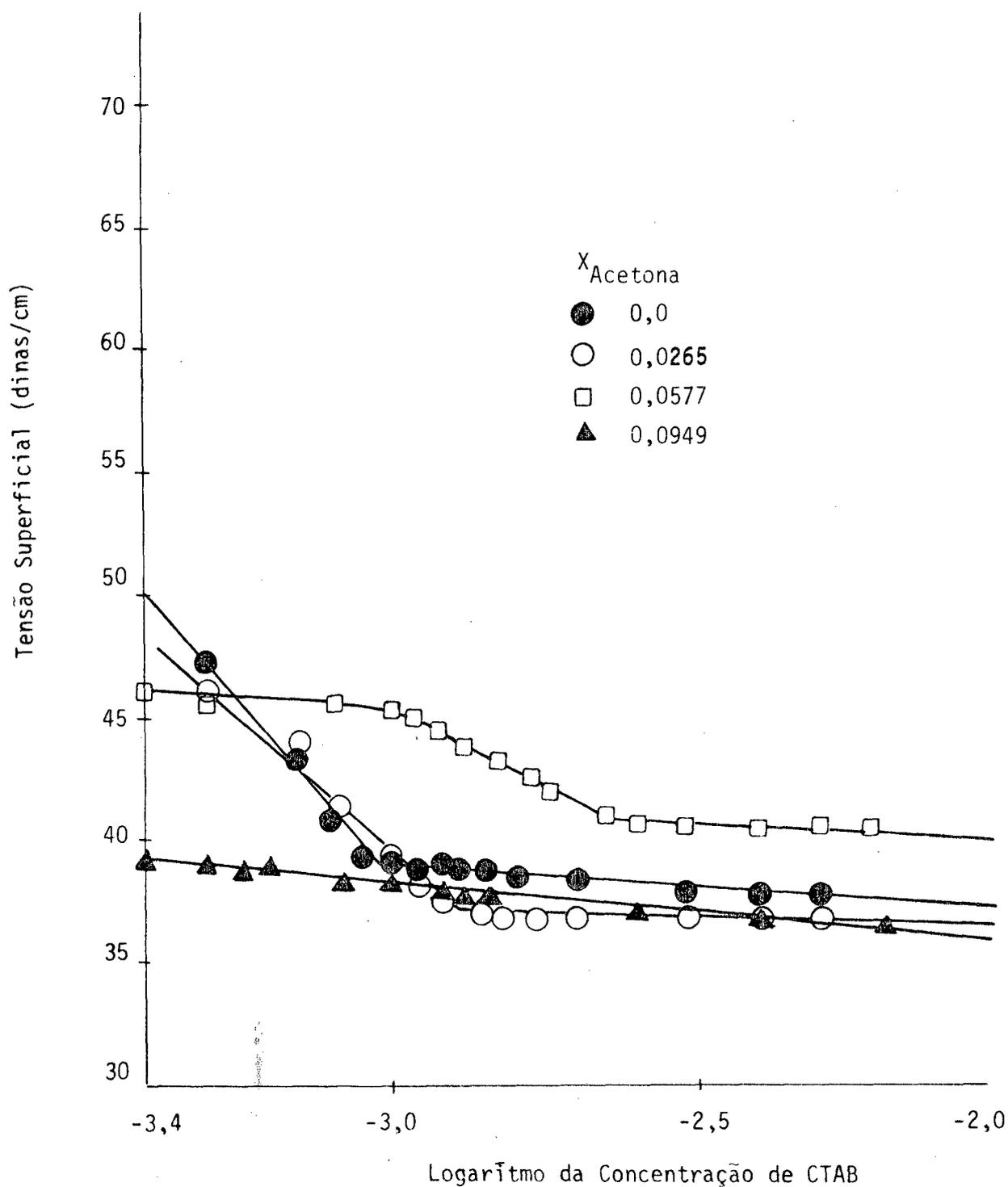


FIGURA 10. GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS O LOGARÍTMO DA CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA DE ACETONA A 25°C.

TABELA XXIII. CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA DE BROMETO DE CETILTRIMETIL-AMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-ACETONA

Porcentagem de Acetona por volume (% Vol.)	Fração Molar de Acetona ( $X_{\text{acetona}}$ )	Concentração Micelar Crítica 25 <sup>o</sup> C (M x 10 <sup>3</sup> )	Concentração Micelar Crítica 40 <sup>o</sup> C (M x 10 <sup>3</sup> )
0,0	0,0	0,920	1,00
2,00	0,00500	1,00	1,10
5,00	0,0127	1,09	1,20
10,0	0,0265	1,31	1,45
15,0	0,0414	1,60	1,80
20,0	0,0577	2,20	2,81
25,0	0,0755	2,60	3,60
30,0	0,0949	-	-
40,0	0,140	-	-

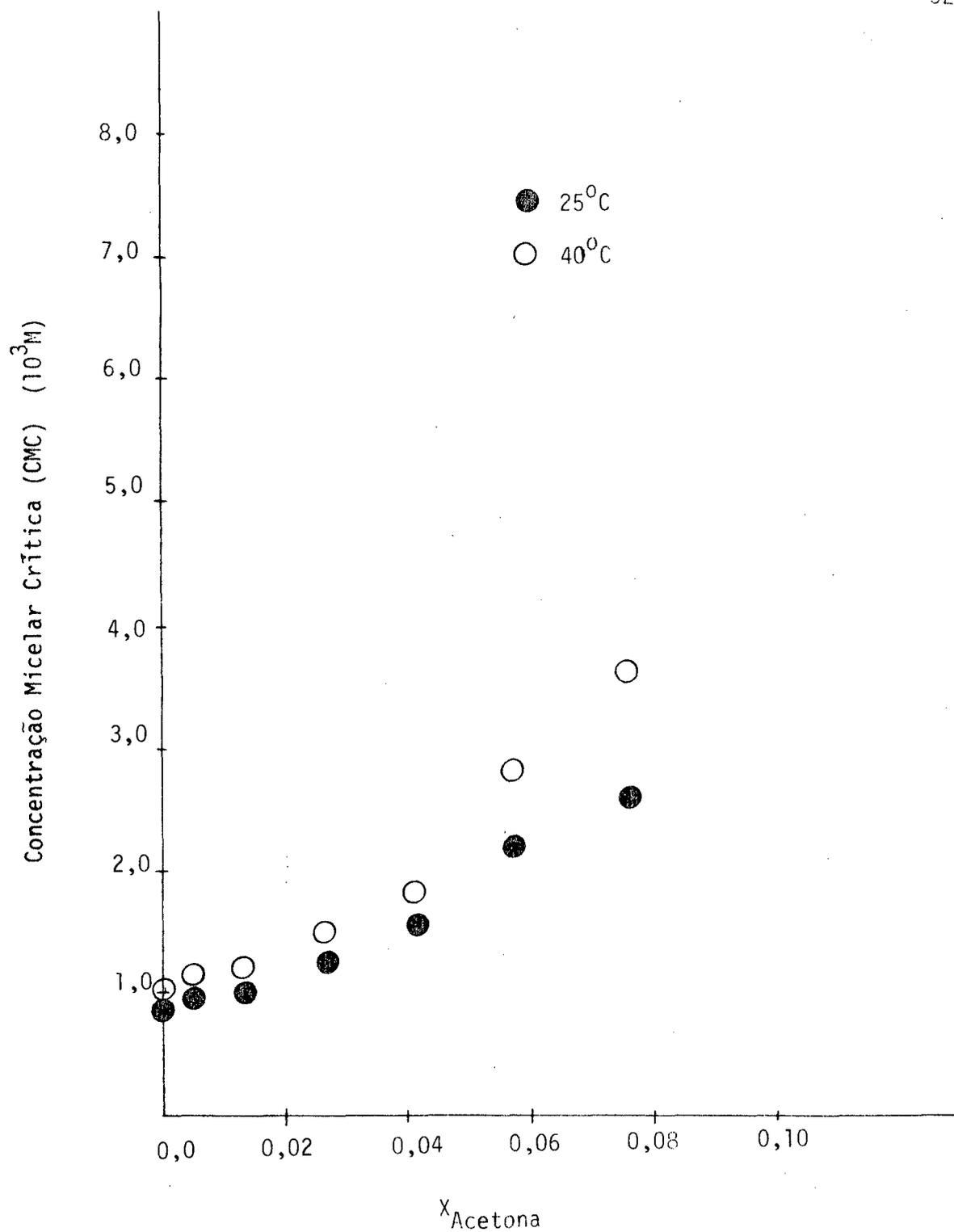


FIGURA 11. DEPENDÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA (CMC) DO BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COMO FUNÇÃO DA FRAÇÃO MOLAR DE ACETONA A  $25^\circ\text{C}$  e  $40^\circ\text{C}$ .

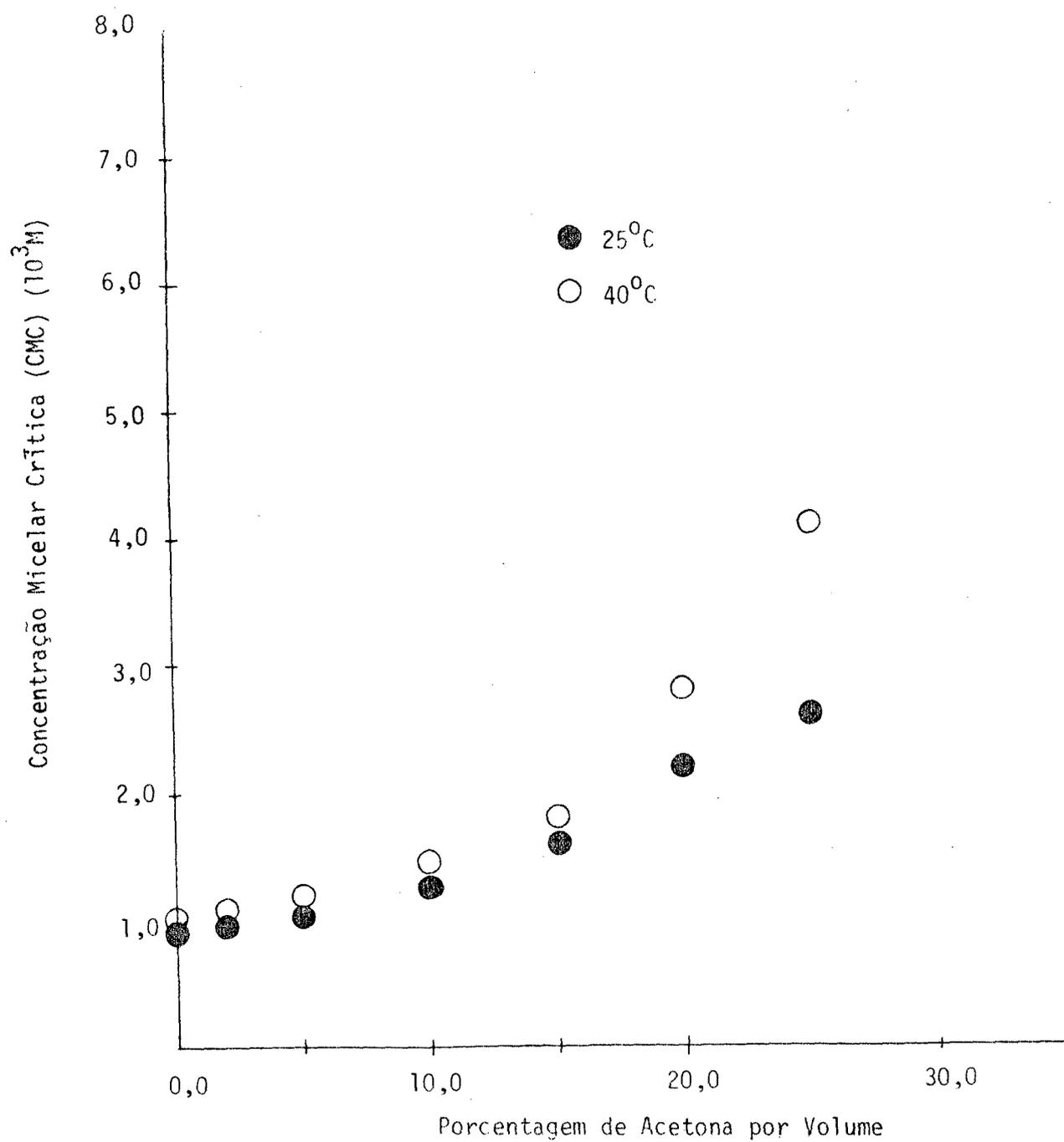


FIGURA 12. DEPENDÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA (CMC) DO BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COMO FUNÇÃO DA PORCENTAGEM DE ACETONA POR VOLUME A 25°C e 40°C.

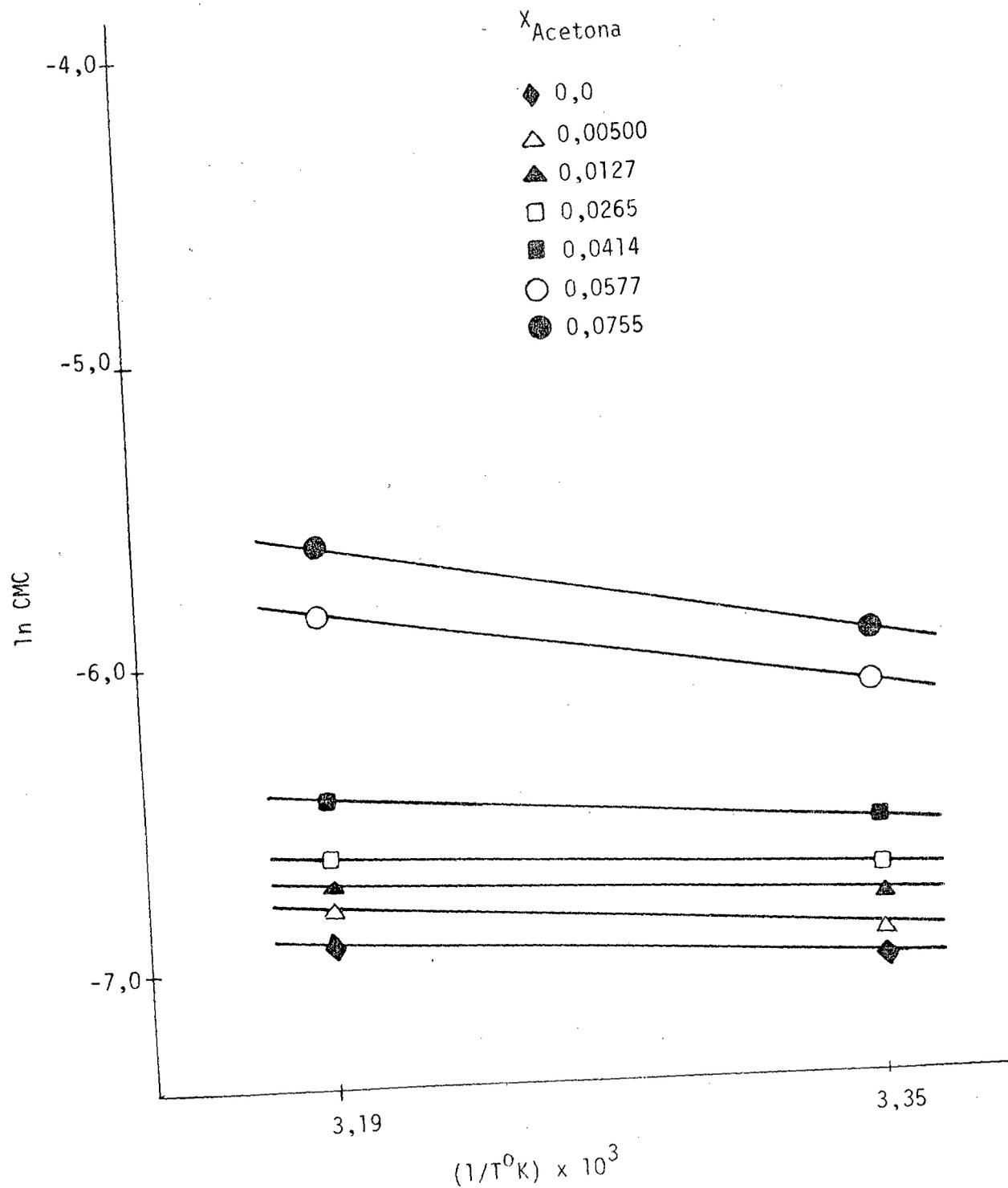


FIGURA 13. DEPENDÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA (CMC) DO BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA DE ACETONA COMO FUNÇÃO DA TEMPERATURA.

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

Fração Molar de Acetona ( $X_{\text{acetona}}$ )	Energia Livre de Micelização $\Delta G_m^0$ (kcal/mol)	Entalpia de Micelização $\Delta H_m^0$ (kcal/mol)	Entropia de Micelização $\Delta S_m^0$ (u.e.)
0,0	-4,14	-1,03	+10,4
0,00500	-4,09	-1,17	+ 9,80
0,0127	-4,04	-1,18	+ 9,60
0,0265	-3,93	-1,25	+ 9,00
0,0414	-3,81	-1,45	+ 7,92
0,0577	-3,62	-3,02	+ 2,00
0,0755	-3,52	-4,02	- 1,68
0,0949	-	-	-
0,140	-	-	-

TABELA XXV. ALGUMAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS PARA FORMAÇÃO DE MICELAS DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-ACETONA A 40°C.

Fração Molar de Acetona ( $X_{\text{acetona}}$ )	Energia Livre de Micelização $\Delta G_m^0$ (kcal/mol)	Entalpia de Micelização $\Delta H_m^0$ (kcal/mol)	Entropia de Micelização $\Delta S_m^0$ (u.e.)
0,0	-4,30	-1,03	+10,4
0,00500	-4,24	-1,17	+ 9,80
0,0127	-4,18	-1,18	+ 9,58
0,0265	-4,06	-1,25	+ 8,98
0,0414	-3,93	-1,45	+ 7,92
0,0577	-3,65	-3,02	+ 2,00
0,0755	-3,50	-4,02	-1,66
0,0949	-	-	-
0,140	-	-	-

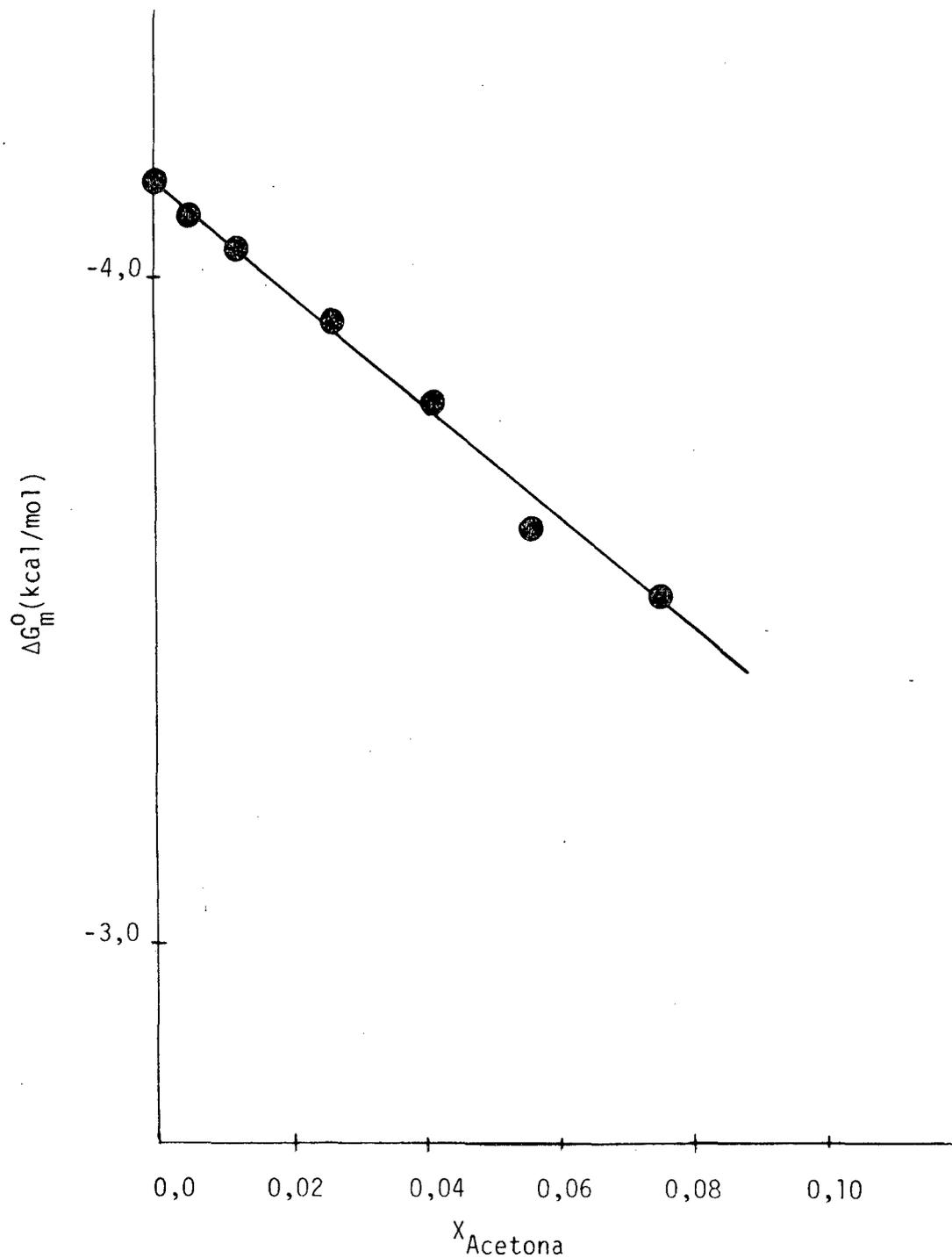


FIGURA 14. GRÁFICO DE ENERGIA LIVRE DE MICELIZAÇÃO VERSUS A FRAÇÃO MOLAR DE ACETONA A 25°C, PARA SOLUÇÃO AQUOSA DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB).

#### 4.2.2. Sistema Ternário Água- CTAB-Dioxano

Os resultados das medidas de tensão superficial deste sistema ternário, para várias frações molares de dioxano são apresentadas nas Tabelas XXVI - XLI. A análise gráfica, usada para determinação da concentração micelar crítica (CMC) é ilustrada nas Figuras 15 - 17. A Tabela XLII resume os valores determinados de CMC a várias concentrações de dioxano a 25°C e 40°C, e as Figuras 18 e 19 mostram os resultados graficamente. A dependência da concentração micelar crítica (CMC) do CTAB em função da temperatura, para o sistema água-CTAB-dioxano é ilustrado na Figura XX.

Os valores de energia livre de micelização,  $\Delta G_m^0$ , estão incluídos nas Tabelas XLIII e XLIV. A variação da energia livre de micelização com a fração molar de dioxano está ilustrada na Figura 21.

Os valores numéricos obtidos para a entalpia e entropia de micelização a 25°C e 40°C estão resumidos nas Tabelas XLIII e XLIV, respectivamente.

TABELA XXVI . TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETIL-AMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA-DIOXANO A 25<sup>o</sup>C.

(Dioxano: % Vol. = 5,00%; X = 0,0109)

Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial γ(dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial γ(dinas/cm)
0,0	62,6	1,30	39,2
0,300	55,0	1,40	39,0
0,500	50,7	1,50	38,7
0,700	46,2	1,70	39,1
0,800	44,7	2,00	38,9
0,900	42,9	3,00	39,0
1,00	41,2	4,00	39,2
1,10	39,7	5,00	39,1
1,20	39,3	8,00	38,0

TABELA XXVII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETIL-AMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA-DIOXANO A 40<sup>o</sup>C.

(Dioxano: % Vol. = 5,00%; X = 0,0109)

Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial γ(dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial γ(dinas/cm)
0,0	58,3	1,40	36,1
0,300	51,0	1,50	36,2
0,500	47,0	1,70	36,2
0,800	43,0	2,00	36,4
0,900	41,0	3,00	37,0
1,00	38,0	4,00	37,7
1,10	38,3	5,00	37,6
1,20	38,1	8,00	37,4
1,30	38,9		

TABELA XXVIII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETIL-AMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA-DIOXANO A 25°C.  
(Dioxano: % Vol. = 10,0%; X = 0,0228)

Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)
0,0	58,8	1,80	41,0
0,500	52,5	1,90	41,1
0,700	49,5	2,00	40,9
1,00	46,0	2,20	40,8
1,20	43,5	3,00	40,6
1,30	41,7	4,00	40,7
1,40	41,5	5,00	40,4
1,50	40,8	8,00	40,2
1,70	41,0		

TABELA XXIX. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETIL-AMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA-DIOXANO A 40°C.  
(Dioxano: % Vol. = 10,0%; X = 0,0228)

Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)
0,0	56,5	1,80	40,0
0,500	49,7	1,90	39,8
0,700	48,4	2,00	39,9
1,00	45,6	2,20	39,7
1,20	44,4	3,00	40,0
1,30	43,1	4,00	39,6
1,40	42,6	5,00	39,8
1,50	41,5	8,00	39,4
1,70	40,5		

TABELA XXX. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETIL-AMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA-DIOXANO A 25°C.  
(Dioxano: % Vol. = 15,0%; X = 0,0358)

Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)
0,0	57,0	2,10	42,8
0,500	53,3	2,20	42,5
0,700	51,7	2,30	42,3
1,00	49,7	2,40	42,4
1,50	46,0	2,60	42,3
1,70	44,7	3,00	42,4
1,80	43,7	4,00	42,4
1,90	42,8	5,00	42,4
2,00	43,1	8,00	41,7

TABELA XXXI. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETIL-AMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA-DIOXANO A 40°C.  
(Dioxano: % Vol. = 15,0%; X = 0,0358)

Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)
0,0	54,7	2,10	41,5
0,500	51,4	2,30	41,8
0,700	50,5	2,40	41,5
1,00	48,9	2,60	41,6
1,50	45,9	3,00	40,8
1,70	44,3	4,00	41,5
1,80	43,8	5,00	41,0
1,90	43,4	8,00	41,0
2,00	43,0		

TABELA XXXII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETIL-AMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA-DIOXANO A 25°C.  
(Dioxano: % Vol. = 20,0%; X = 0,0499)

Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)
0,0	52,8	2,60	40,6
0,500	50,7	2,70	41,9
1,00	48,5	2,80	40,6
1,50	46,1	2,90	40,3
1,70	45,2	3,00	40,6
2,00	43,9	3,50	40,4
2,20	44,4	4,00	40,2
2,40	42,0	5,00	40,3
2,50	40,7	8,00	39,8

TABELA XXXIII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETIL-AMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA-DIOXANO A 40°C.  
(Dioxano: % Vol. = 20,0%; X = 0,0499)

Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)
0,0	51,9	2,70	43,5
0,500	50,0	2,80	41,7
1,00	48,3	2,90	41,7
1,50	46,1	3,00	41,1
1,70	45,8	3,50	41,0
2,00	44,4	4,00	40,6
2,20	45,6	5,00	40,4
2,40	43,5	8,00	40,1
2,60	42,0		

TABELA XXXIV. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETIL-AMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA-DIOXANO A 25°C.

(Dioxano: % Vol. = 25,0%; X = 0,0655)

Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial γ(dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial γ(dinas/cm)
0,0	50,7	3,60	41,5
1,00	48,5	3,80	41,5
1,50	47,2	4,00	41,7
2,00	46,1	4,20	41,6
2,50	44,3	4,50	41,8
2,70	43,1	5,00	41,4
3,00	42,8	6,00	41,2
3,20	42,3	7,00	41,0
3,40	41,5	8,00	41,0

TABELA XXXV. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETIL-AMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA-DIOXANO A 40°C.

(Dioxano: % Vol. = 25,0%; X = 0,0655)

Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial γ(dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial γ(dinas/cm)
0,0	49,4	3,40	41,4
1,00	47,5	3,60	41,4
1,50	46,3	3,80	40,3
2,00	45,1	4,20	40,5
2,50	43,6	5,00	40,4
2,70	43,1	6,00	40,0
3,00	42,5	7,00	40,0
3,20	42,0	8,00	40,0

TABELA XXXVI. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETIL-AMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA-DIOXANO A 25°C.

(Dioxano: % Vol. = 30,0%; X = 0,0827)

Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)
0,0	48,6	4,80	40,7
1,00	47,2	5,00	40,5
1,50	46,7	5,30	40,3
2,00	45,4	5,80	40,1
2,50	44,7	6,00	40,0
3,00	43,9	6,30	39,7
3,50	42,7	6,80	39,7
4,00	41,9	7,00	39,6
4,30	41,4	8,00	39,3

TABELA XXXVII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETIL-AMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA-DIOXANO A 40°C.

(Dioxano: % Vol. = 30,0%; X = 0,0827)

Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)
0,0	46,4	4,80	41,3
1,00	46,2	5,00	41,0
1,50	45,9	5,30	40,6
2,00	45,0	5,80	40,5
2,50	44,7	6,00	40,2
3,00	44,2	6,30	40,4
3,50	42,7	6,80	40,1
4,00	42,5	7,00	39,8
4,30	42,0	8,00	39,8

TABELA XXXVIII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETIL-AMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA-DIOXANO A 25<sup>o</sup>C.

(Dioxano: % Vol. = 35,0%; X = 0,102 )

Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)
0,0	47,5	5,30	43,0
1,00	46,4	5,80	42,0
2,00	45,8	6,00	41,4
2,50	45,2	6,30	41,5
3,00	44,7	6,80	41,2
3,50	43,4	7,00	41,1
4,00	43,8	7,50	40,5
4,50	43,0	8,00	40,4
5,00	42,6		

TABELA XXXIX. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETIL-AMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA-DIOXANO A 40<sup>o</sup>C.

(Dioxano: % Vol. = 35,0%; X = 0,102 )

Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)
0,0	46,5	5,00	42,4
1,00	45,6	5,30	42,7
1,50	45,5	5,80	41,6
2,00	45,3	6,00	41,2
2,50	44,6	6,80	40,3
3,00	44,4	7,00	40,3
3,50	43,2	7,50	40,0
4,00	43,4	8,00	39,8
4,50	42,9		

TABELA XL. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETIL-AMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA-DIOXANO A 25°C.

(Dioxano: % Vol. = 40,0%; X = 0,123 )

Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial γ(dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial γ(dinas/cm)
0,0	47,5	4,50	44,6
1,00	46,6	5,00	44,3
1,50	46,5	5,50	44,0
2,00	46,2	6,00	43,7
2,50	45,9	6,50	43,3
3,00	45,6	7,00	43,2
3,50	45,3	7,50	43,0
4,00	45,0	8,00	42,7

TABELA XLI. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETIL-AMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA-DIOXANO A 40°C.

(Dioxano: % Vol. = 40,0%; X = 0,123 )

Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial γ(dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial γ(dinas/cm)
0,0	43,5	4,50	42,3
1,00	43,5	5,00	42,5
1,50	43,8	5,50	42,4
2,00	43,5	6,00	42,3
2,50	43,4	6,50	42,1
3,00	43,1	7,00	41,8
3,50	43,1	7,50	41,8
4,00	42,3	8,00	41,6

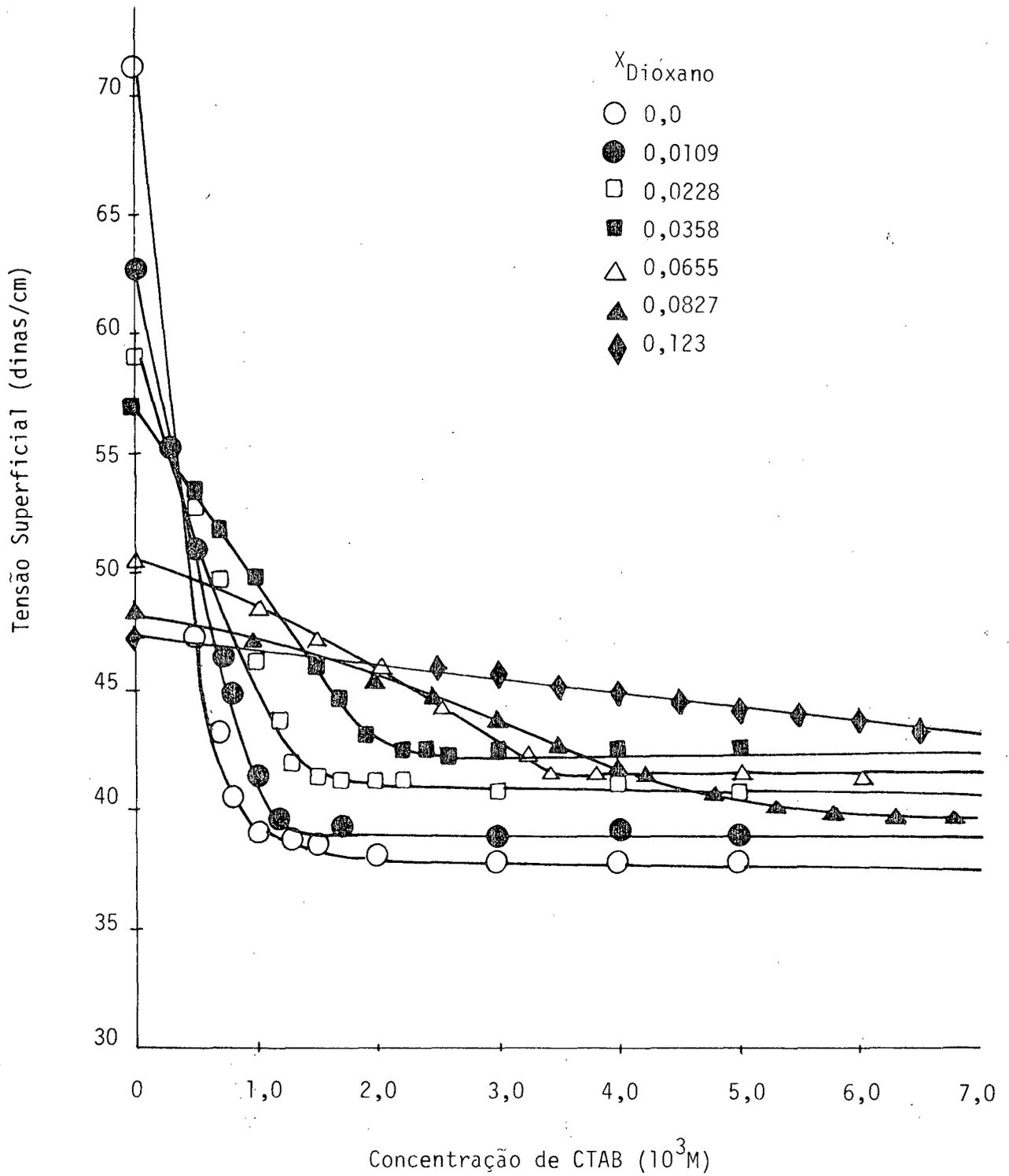


FIGURA 15. GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS A CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA DE DIOXANO A  $25^{\circ}\text{C}$ .

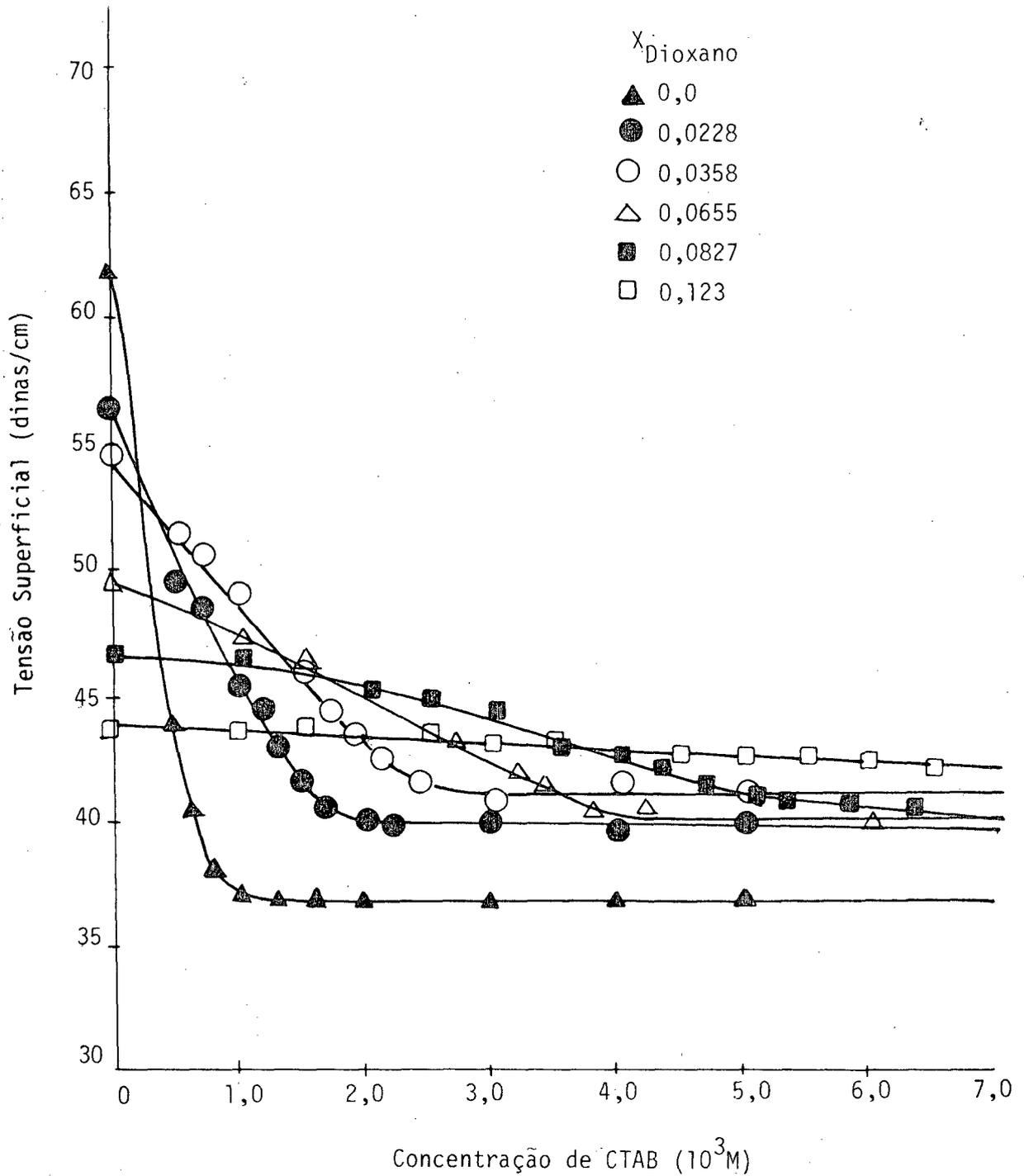


FIGURA 16. GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS A CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA DE DIOXANO A 40°C.

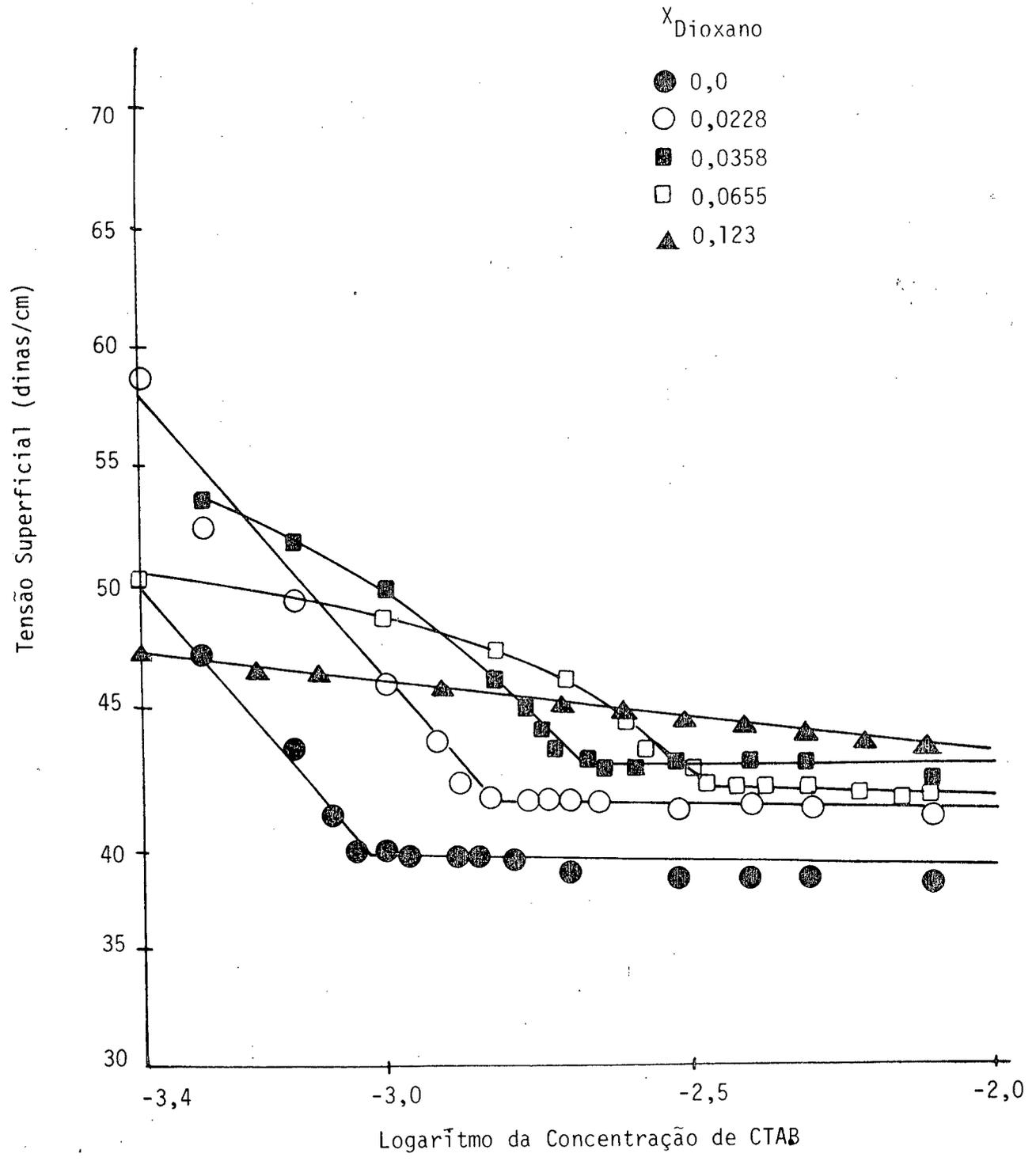


FIGURA 17. GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS O LOGARÍTMO DA CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA DE DIOXANO A 25°C.

TABELA XLII. CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA DE BROMETO DE CETILTRIMETIL-AMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-DIOXANO.

Porcentagem de Dioxano por volume (% Vol.)	Fração Molar de Dioxano ( $X_{\text{dioxano}}$ )	Concentração Micelar Crítica 25°C ( $M \times 10^3$ )	Concentração Micelar Crítica 40°C ( $M \times 10^3$ )
0,0	0,0	0,920	1,00
5,00	0,0109	1,20	1,35
10,0	0,0228	1,50	1,70
15,0	0,0358	2,10	2,40
20,0	0,0499	2,75	3,16
25,0	0,0655	3,40	4,00
30,0	0,0827	5,00	6,00
35,0	0,102	-	-
40,0	0,123	-	-

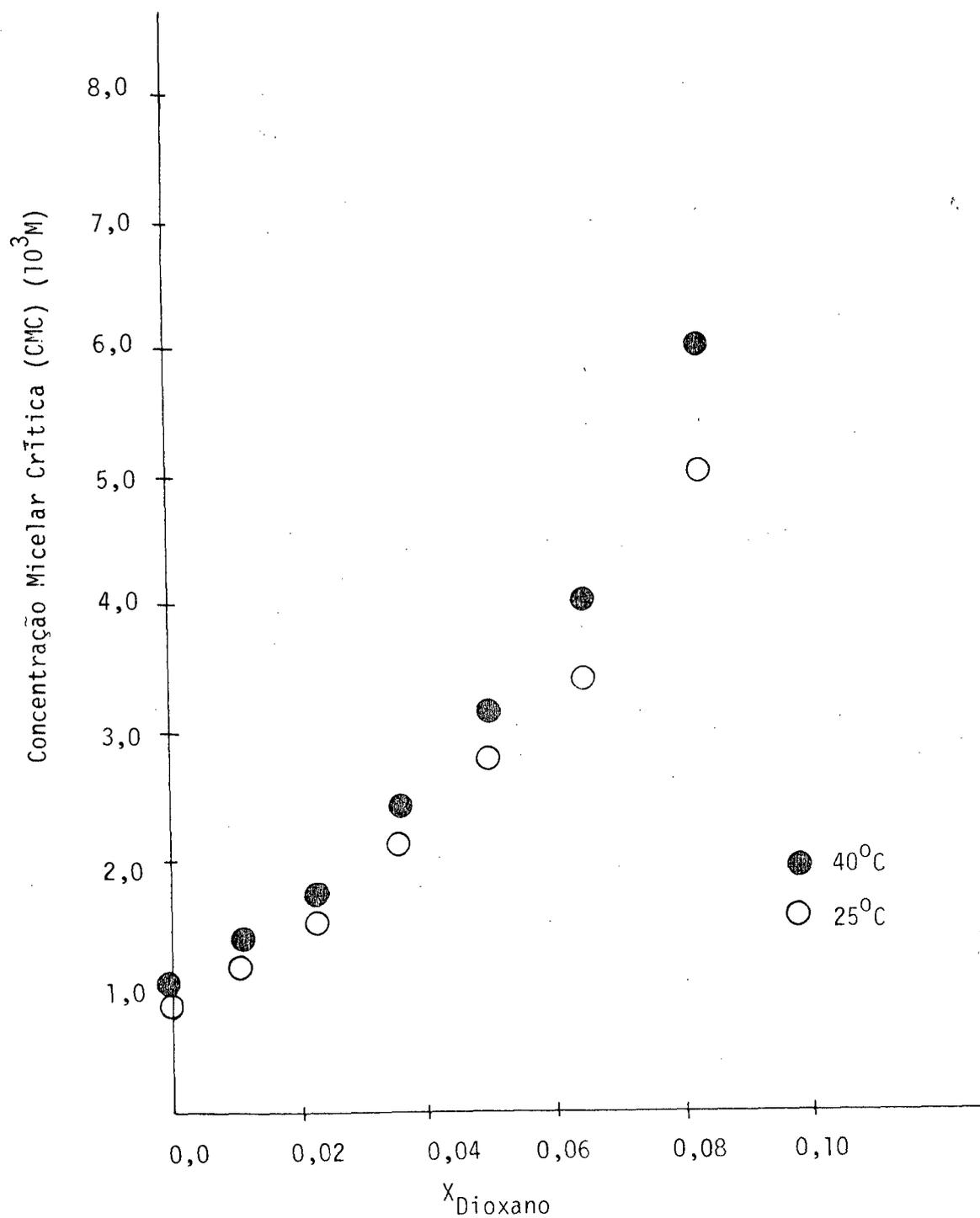


FIGURA 18. DEPENDÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA (CMC) DO BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COMO FUNÇÃO MOLAR DE DIOXANO A 25°C e 40°C.

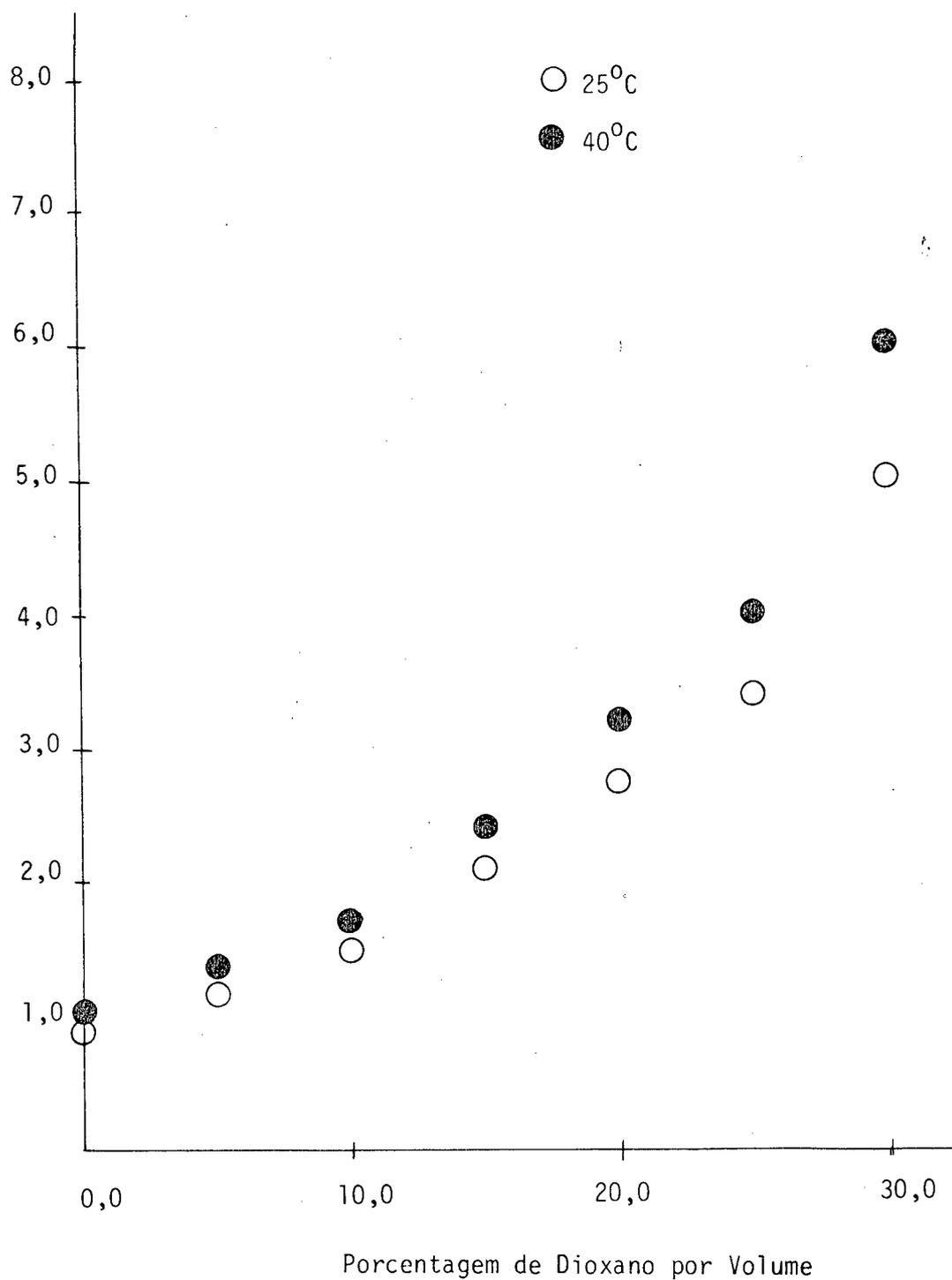


FIGURA 19. DEPENDÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA (CMC) DO BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COMO FUNÇÃO DA PORCENTAGEM DE DIOXANO POR VOLUME A 25°C e 40°C.

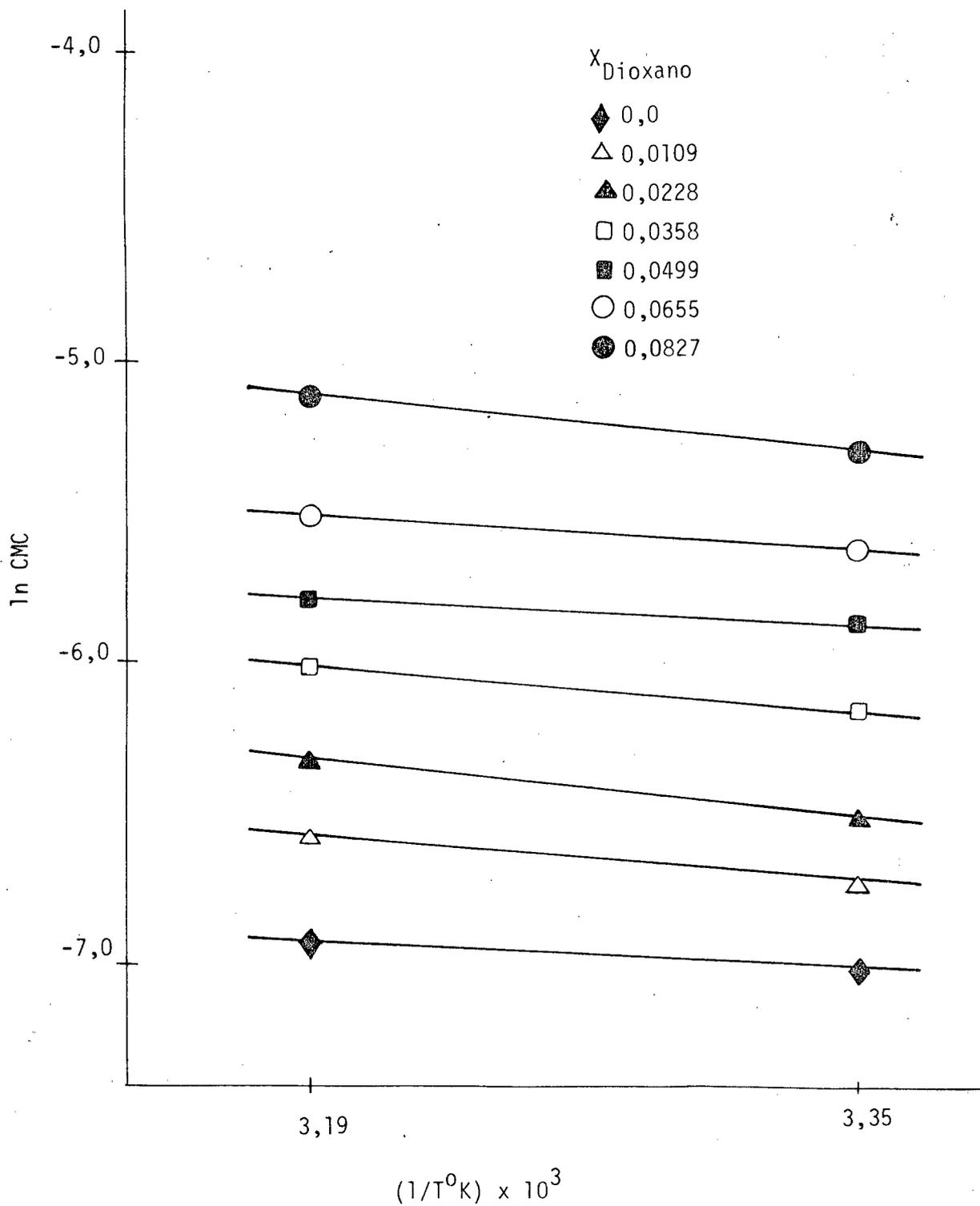


FIGURA 20. DEPENDÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA (CMC) DO BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA DE DIOXANO COMO FUNÇÃO DA TEMPERATURA.

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

Fração Molar de Dioxano ( $X_{\text{dioxano}}$ )	Energia Livre de Micelização $\Delta G_m^{\circ}$ (kcal/mol)	Entalpia de Micelização $\Delta H_m^{\circ}$ (kcal/mol)	Entropia de Micelização $\Delta S_m^{\circ}$ (u.e.)
0,0	-4,14	-1,03	+10,4
0,0109	-3,98	-1,45	+ 8,50
0,0228	-3,85	-1,54	+ 7,75
0,0358	-3,65	-1,65	+ 6,71
0,0499	-3,49	-1,72	+ 5,94
0,0655	-3,36	-2,00	+ 4,56
0,0827	-3,13	-2,25	+ 2,95
0,102	-	-	-
0,123	-	-	-

TABELA XLIV. ALGUMAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS PARA FORMAÇÃO DE MICELAS DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-DIOXANO A 40°C.

Fração Molar de Dioxano ( $X_{\text{dioxano}}$ )	Energia Livre de Micelização $\Delta G_m^{\circ}$ (Kcal/mol)	Entalpia de Micelização $\Delta H_m^{\circ}$ (kcal/mol)	Entropia de Micelização $\Delta S_m^{\circ}$ (u.e.)
0,0	-4,30	-1,03	+10,4
0,0109	-4,11	-1,45	+ 8,50
0,0228	-3,97	-1,54	+ 7,76
0,0358	-3,75	-1,65	+ 6,71
0,0499	-3,58	-1,72	+ 5,94
0,0655	-3,43	-2,00	+ 4,57
0,0827	-3,18	-2,25	+ 2,97
0,102	-	-	-
0,123	-	-	-

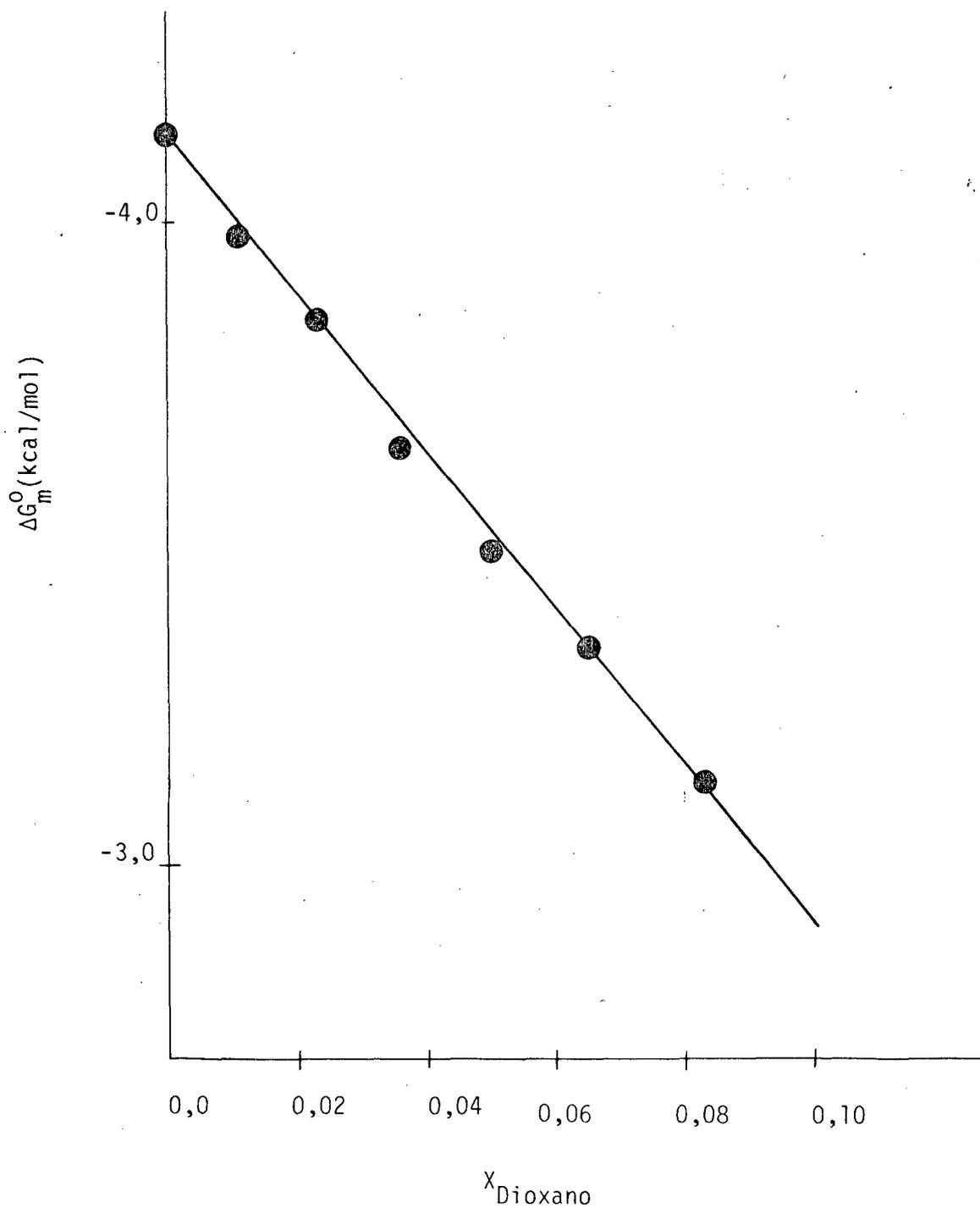


FIGURA 21. GRÁFICO DE ENERGIA LIVRE DE MICELIZAÇÃO VERSUS A FRAÇÃO MOLAR DE DIOXANO A 25°C, PARA SOLUÇÕES AQUOSAS DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB).

#### 4.2.3. Sistema Ternário Água-CTAB-THF

Resultados obtidos para a tensão superficial do sistema ternário, para várias frações molares de THF são apresentadas nas Tabelas XLV - LVII. A análise gráfica, usada para determinação da CMC deste sistema é ilustrada nas Figuras 22 e 23. A Tabela LVIII resume os valores determinados da CMC a 25°C e 40°C, a várias concentrações de THF e as Figuras 24 e 25 mostram os resultados graficamente. A dependência da CMC do CTAB em função da temperatura, para o sistema água-CTAB-THF é ilustrada na Figura 26.

Os valores obtidos para  $\Delta G_m^0$  estão incluídos nas Tabelas LIX e LX. A variação da energia livre de micelização com a fração molar de THF está ilustrada na Figura 27.

Os valores numéricos obtidos para  $\Delta H_m^0$  a 25°C e 40°C estão resumidos nas Tabelas LIX e LX.

TABELA XLV. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETIL-AMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA-TETRAHIDROFURANO (THF) A 25°C.  
(THF: % Vol. = 2,00%; X = 0,00446)

Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)
0,0	61,1	1,60	37,6
0,300	50,3	2,00	38,0
0,500	43,9	3,00	38,0
0,800	38,5	4,00	38,1
0,900	38,0	5,00	38,0
1,00	37,5	6,00	38,0
1,20	37,3	8,00	38,0
1,40	37,5		

TABELA XLVI. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETIL-AMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA-TETRAHIDROFURANO (THF) A 40°C.  
(THF: % Vol. = 2,00%; X = 0,00446)

Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)
0,0	61,3	1,60	37,6
0,300	53,0	2,00	38,2
0,500	46,3	3,00	37,3
0,800	41,4	4,00	37,6
1,00	38,7	5,00	38,0
1,20	38,0	6,00	37,9
1,40	38,0	8,00	37,9

TABELA XLVII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETIL-AMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA-TETRAHIDROFURANO (THF) A 25°C.  
(THF: % Vol. = 4,00%; X = 0,00907)

Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)
0,0	55,9	1,60	37,3
0,300	47,9	2,00	37,9
0,500	42,1	3,00	38,1
0,800	37,9	4,00	38,0
1,00	36,9	5,00	38,0
1,20	37,2	6,00	38,0
1,40	37,3	8,00	38,0

TABELA XLVIII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETIL-AMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA-TETRAHIDROFURANO (THF) A 40°C.  
(THF: % Vol. = 4,00%; X = 0,00907)

Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)
0,0	55,3	1,60	36,8
0,300	47,6	2,00	37,0
0,500	43,0	3,00	37,0
0,800	38,5	4,00	36,8
1,00	37,1	5,00	36,9
1,20	36,8	6,00	36,9
1,40	37,0	8,00	36,8

TABELA XLIX. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETIL-AMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA- TETRAHIDROFURANO (THF). A 25°C.  
(THF: % Vol. = 10,0%; X = 0,0238)

Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)
0,0	47,2	1,80	36,3
0,500	39,5	2,00	36,2
0,800	36,8	3,00	36,6
1,00	36,4	4,00	36,8
1,20	36,2	5,00	37,0
1,40	36,2	6,00	37,0
1,60	36,1	8,00	37,0

TABELA L. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETIL-AMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA-TETRAHIDROFURANO (THF) A 40°C.  
(THF: % Vol. = 10,0%; X = 0,0238)

Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)
0,0	46,0	1,80	36,9
0,500	41,0	2,00	36,9
0,800	38,4	3,00	36,5
1,00	36,8	4,00	36,6
1,20	36,8	5,00	36,6
1,40	36,8	6,00	36,5
1,60	36,8	8,00	36,5

TABELA LI. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETIL-AMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA-TETRAHIDROFURANO (THF) A 25°C.  
(THF: % Vol. = 15,0%; X = 0,0373)

Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)
0,0	41,6	1,60	35,5
0,500	37,7	1,70	35,4
0,800	37,6	1,80	35,5
1,00	36,1	2,00	35,9
1,10	36,3	3,00	35,5
1,20	36,0	4,00	35,9
1,30	36,0	5,00	35,9
1,40	35,8	6,00	36,0
1,50	35,8	8,00	36,0

TABELA LII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETIL-AMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA-TETRAHIDROFURANO (THF) A 40°C.  
(THF: % Vol. = 15,0%; X = 0,0373)

Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)
0,0	40,5	1,60	35,7
0,500	37,5	1,70	35,0
0,800	36,8	1,80	35,3
1,00	36,1	2,00	35,0
1,10	35,3	3,00	35,6
1,20	35,6	4,00	35,4
1,30	35,2	5,00	35,5
1,40	35,3	6,00	35,4
1,50	34,9	8,00	35,3

TABELA LIII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETIL-AMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA-TETRAHIDROFURANO (THF) A 25°C.  
(THF: % Vol. = 20,0%; X = 0,0520)

Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)
0,0	39,6	1,60	36,6
0,500	39,2	1,70	36,9
0,800	37,5	1,80	36,5
1,00	37,6	2,00	36,6
1,10	37,4	3,00	36,1
1,20	37,3	4,00	36,1
1,30	37,2	5,00	36,5
1,40	36,7	6,00	36,5
1,50	36,4	8,00	36,0

TABELA LIV. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETIL - AMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA-TETRAHIDROFURANO (THF) A 40°C.  
(THF: % Vol. = 20,0%; X = 0,0520)

Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)
0,0	38,1	1,60	35,5
0,500	38,1	1,70	35,5
0,800	38,5	1,80	35,3
1,00	35,7	2,00	35,3
1,10	35,9	3,00	35,0
1,20	35,6	4,00	35,1
1,30	35,6	5,00	35,1
1,40	35,5	6,00	35,0
1,50	35,3	8,00	34,5

TABELA LV. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETIL-AMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA-TETRAHIDROFURANO (THF) A 25°C.

(THF: % Vol. = 25,0%; X = 0,0682)

Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)
0,0	35,6	2,60	33,9
0,500	34,9	2,80	33,7
0,800	34,6	3,00	33,7
1,00	34,7	4,00	33,5
2,00	34,2	5,00	33,5
2,20	34,0	6,00	33,7
2,40	33,9	8,00	34,0

TABELA LVI. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETIL-AMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA-TETRAHIDROFURANO (THF) A 40°C.

(THF: % Vol. = 25,0%; X = 0,0682)

Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)
0,0	34,5	2,60	32,8
0,500	33,7	2,80	32,7
0,800	33,6	3,00	32,6
1,00	33,4	4,00	32,5
2,00	33,0	5,00	32,7
2,20	33,0	6,00	33,0
2,40	33,0	8,00	32,9

TABELA LVII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETIL-AMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA-TETRAHIDROFURANO (THF) A 25°C.  
(THF: % Vol. = 30,0%; X = 0,0860)

Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)
0,0	28,6	2,20	28,5
0,500	28,5	2,40	28,5
0,800	28,4	2,60	28,5
1,00	28,4	3,00	28,5
1,20	28,5	4,00	28,5
1,40	28,5	5,00	28,6
1,60	29,0	6,00	28,7
1,80	28,7	8,00	28,7
2,00	28,6		

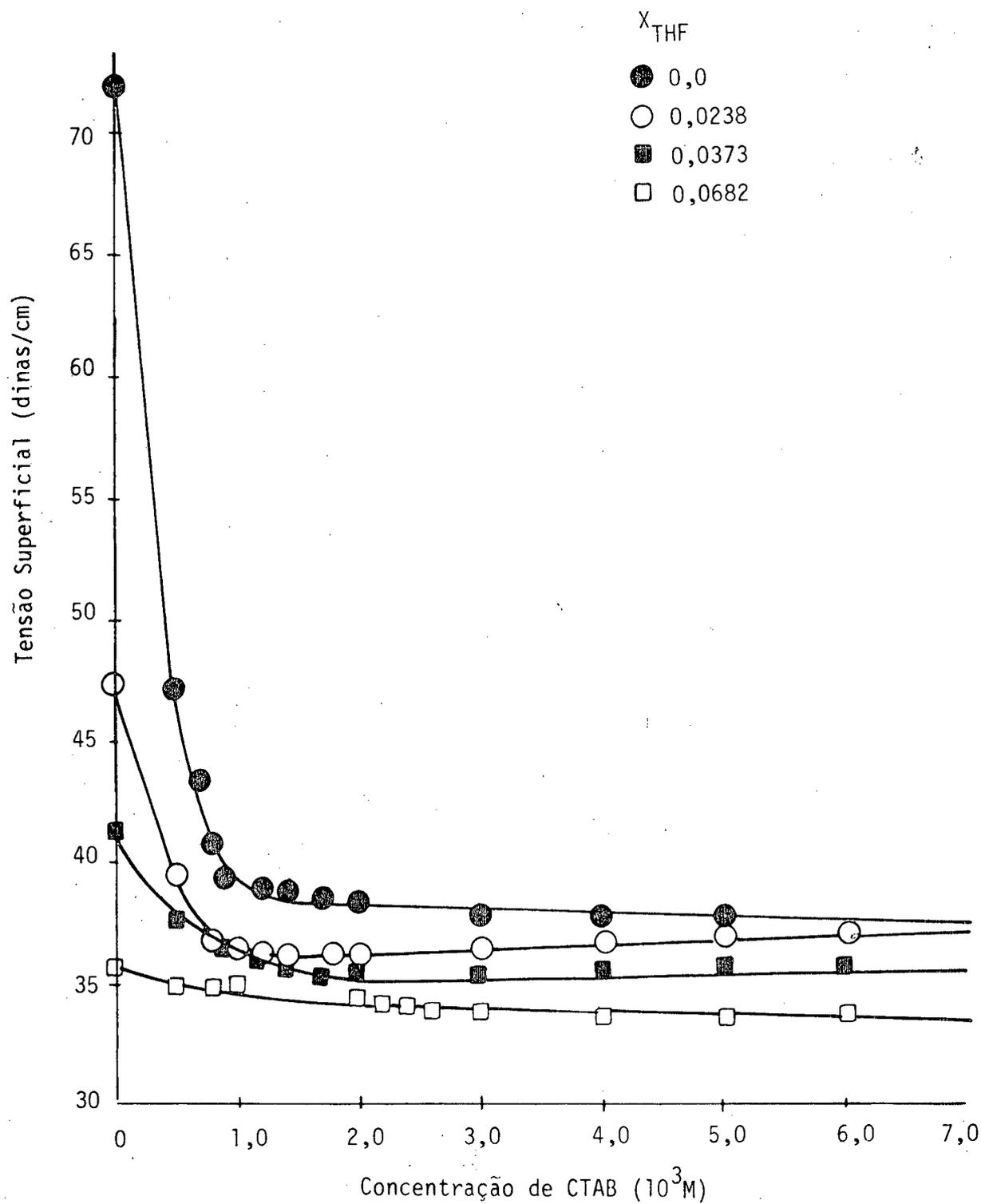


FIGURA 22. GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS A CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA DE TETRAHIDROFURANO (THF) A 25°C.

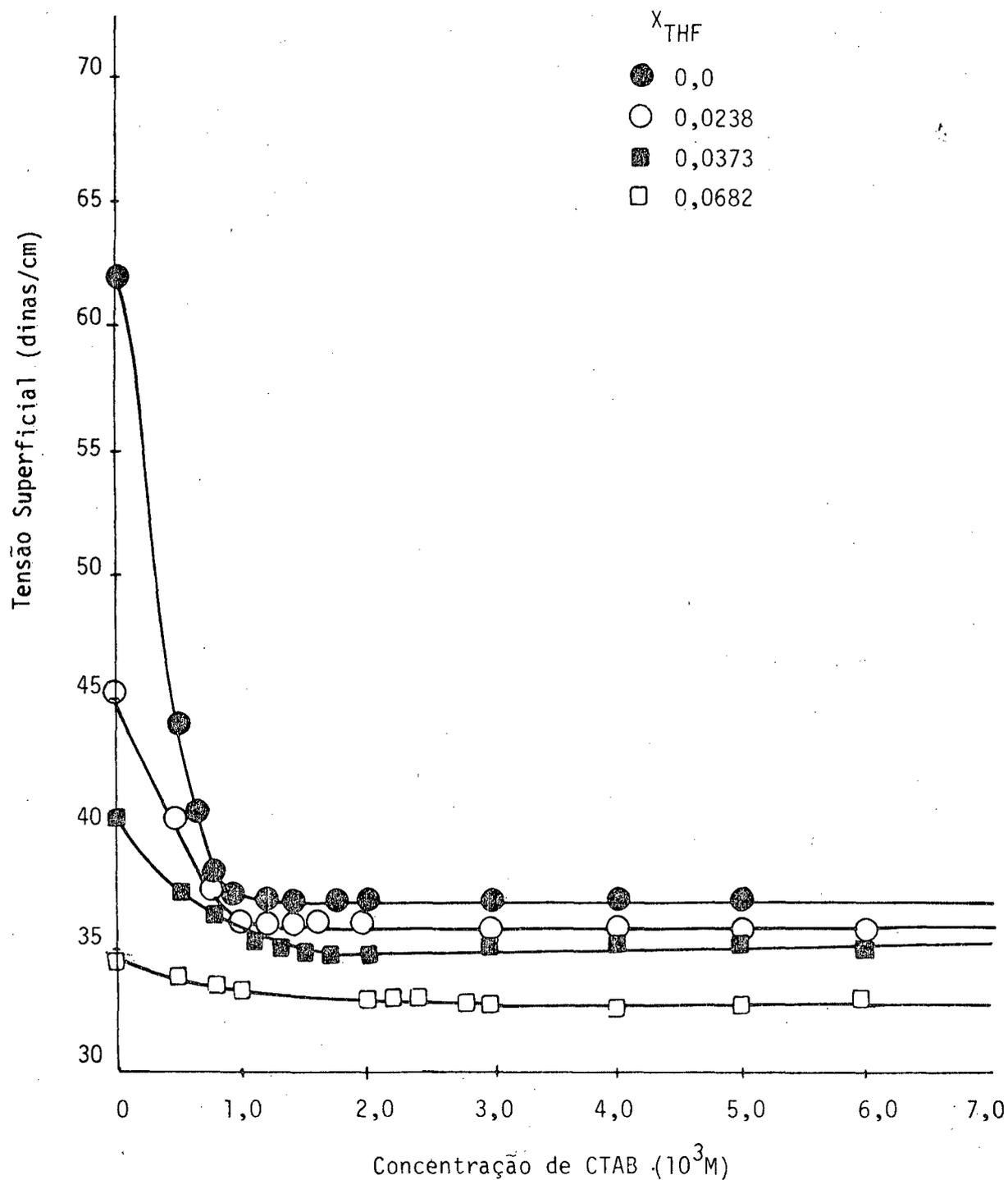


FIGURA 23. GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS A CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA DE TETRAHIDROFURANO (THF) A  $40^\circ C$ .

TABELA LVIII. CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA DE BROMETO DE CETILTRIMETIL-AMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-TETRAHIDROFURANO (THF).

Porcentagem de THF por volume (% Vol.)	Fração Molar de THF ( $\chi_{\text{THF}}$ )	Concentração Micelar Crítica 25°C (M x 10 <sup>3</sup> )	Concentração Micelar Crítica 40°C (M x 10 <sup>3</sup> )
0,0	0,0	0,920	1,00
2,00	0,00446	0,96	1,05
4,00	0,00907	1,00	1,10
10,0	0,0238	1,10	1,23
15,0	0,0373	1,30	1,50
20,0	0,0520	1,50	2,20
25,0	0,0682	-	-
30,0	0,0860	-	-

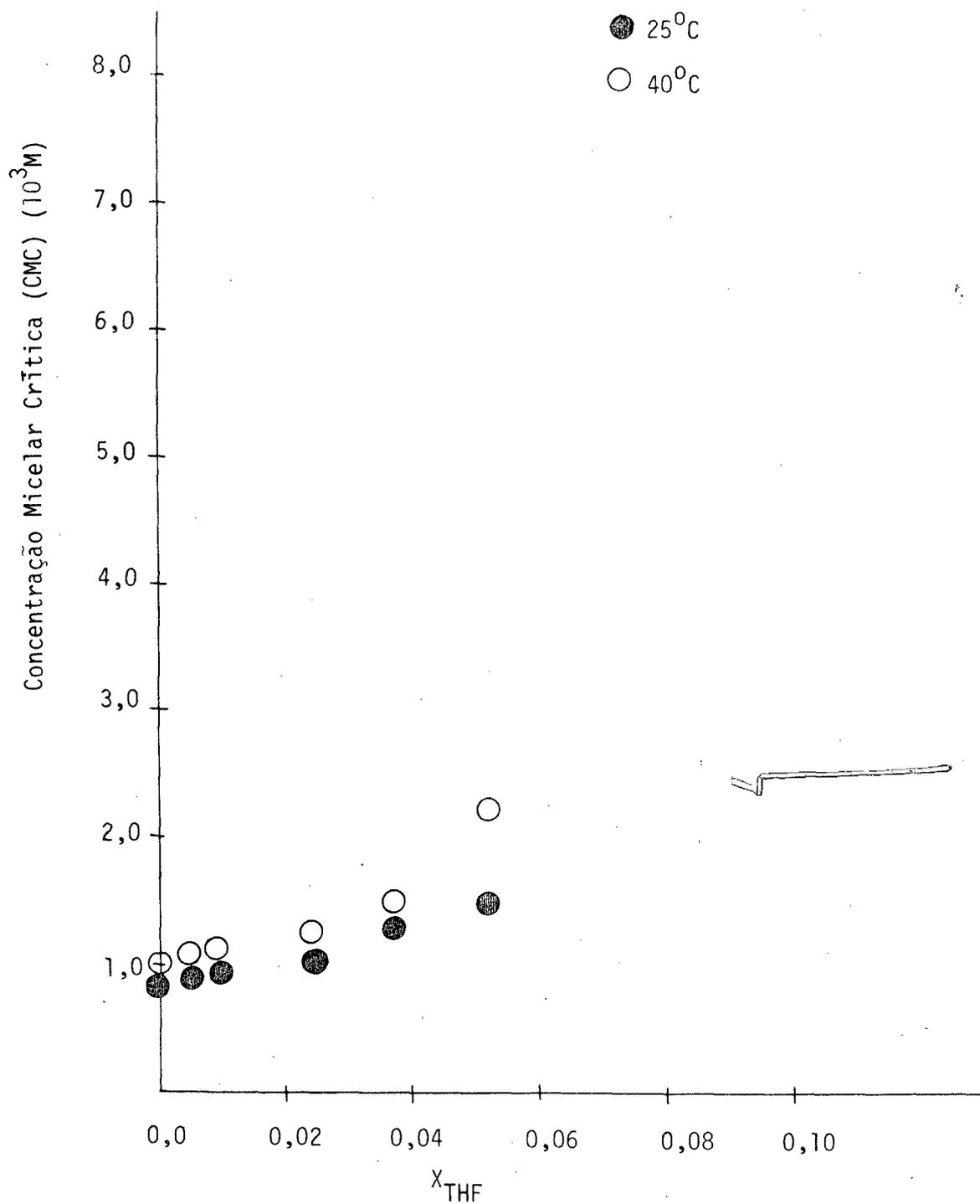


FIGURA 24. DEPENDÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA (CMC) DO BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COMO FUNÇÃO DA FRAÇÃO MOLAR DE TETRAHIDROFU - RANO (THF) A 25°C e 40°C.

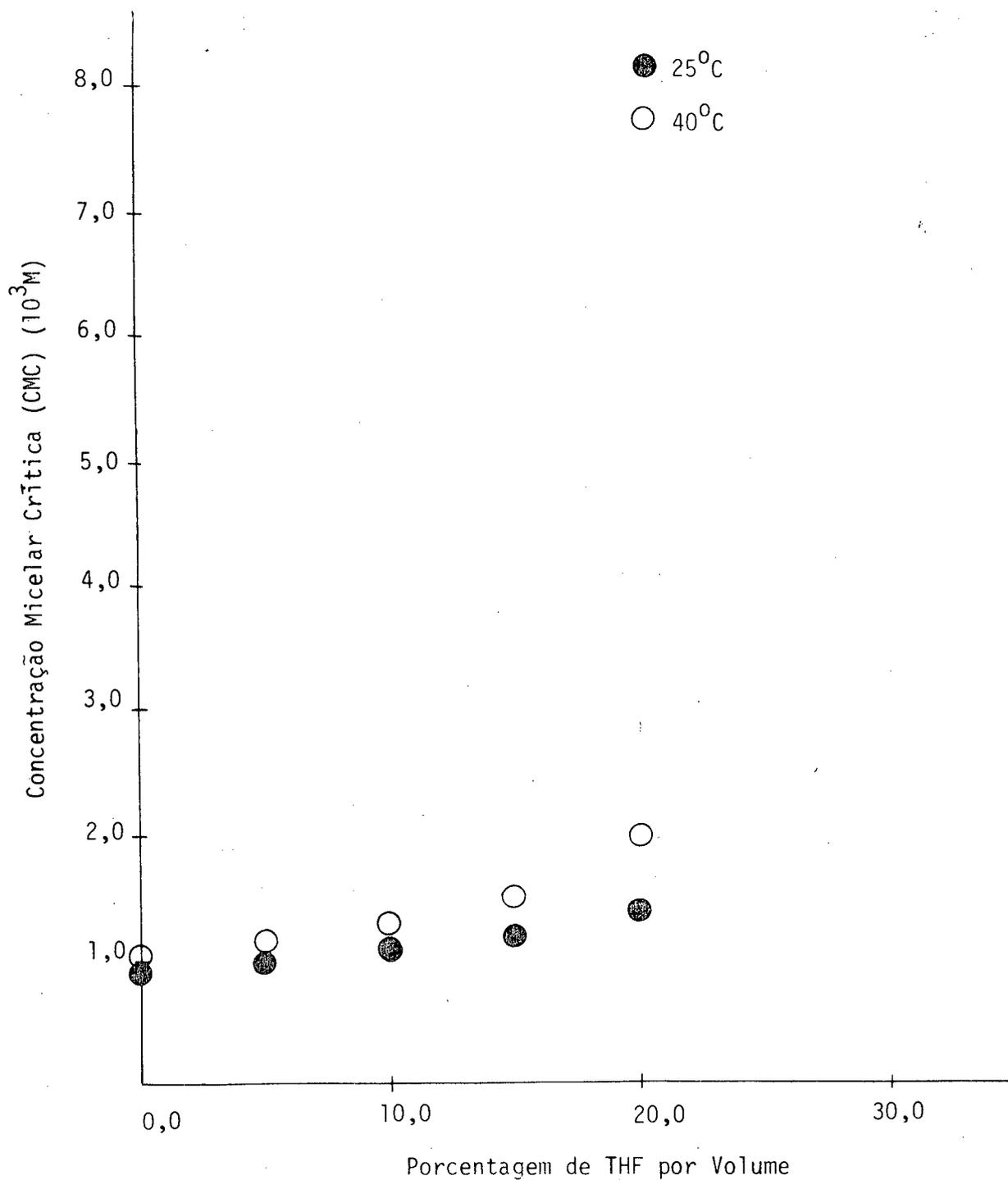


FIGURA 25. DEPENDÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA (CMC) DO BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COMO FUNÇÃO DA PORCENTAGEM DE TETRAHIDROFURANO (THF) POR VOLUME A 25°C e 40°C.

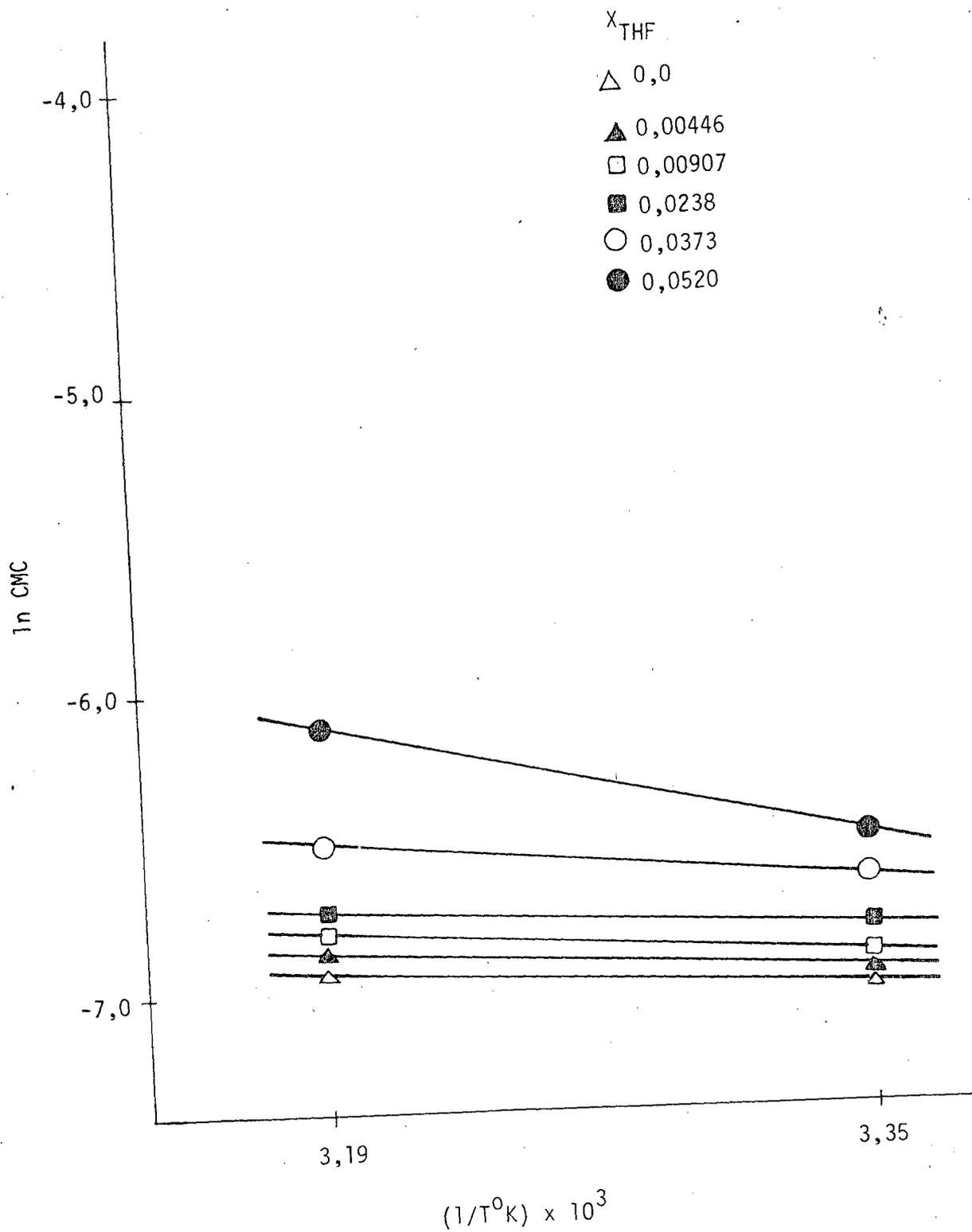


FIGURA 26. DEPENDÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA (CMC) DO BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE TETRAHIDROFURANO (THF) COMO FUNÇÃO DA TEMPERATURA.

TABELA LIX. ALGUMAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS PARA FORMAÇÃO DE MICELAS DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-TETRAHIDROFURANO (THF) A 25°C.

Fração Molar de THF ( $X_{\text{THF}}$ )	Energia Livre de Micelização $\Delta G_m^{\circ}$ (kcal/mol)	Entalpia de Micelização $\Delta H_m^{\circ}$ (kcal/mol)	Entropia de Micelização $\Delta S_m^{\circ}$ (u.e.)
0,0	-4,14	-1,03	+10,4
0,00446	-4,11	-1,10	+10,1
0,00907	-4,09	-1,17	+ 9,80
0,0238	-4,03	-1,38	+ 9,00
0,0373	-3,93	-1,77	+ 7,25
0,0520	-3,85	-4,73	- 3,32
0,0682	-	-	-
0,0860	-	-	-

TABELA LX. ALGUMAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS PARA FORMAÇÃO DE MICELAS DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-TETRAHIDROFURANO (THF) A 40°C.

Fração Molar de THF ( $X_{\text{THF}}$ )	Energia Livre de Micelização $\Delta G_m^{\circ}$ (kcal/mol)	Entalpia de Micelização $\Delta H_m^{\circ}$ (kcal/mol)	Entropia de Micelização $\Delta S_m^{\circ}$ (u.e.)
0,0	-4,30	-1,03	+10,4
0,00446	-4,26	-1,10	+10,1
0,00907	-4,23	-1,17	+ 9,77
0,0238	-4,17	-1,38	+ 8,91
0,0373	-4,04	-1,77	+ 7,25
0,0520	-3,80	-4,73	- 3,10
0,0682	-	-	-
0,0860	-	-	-

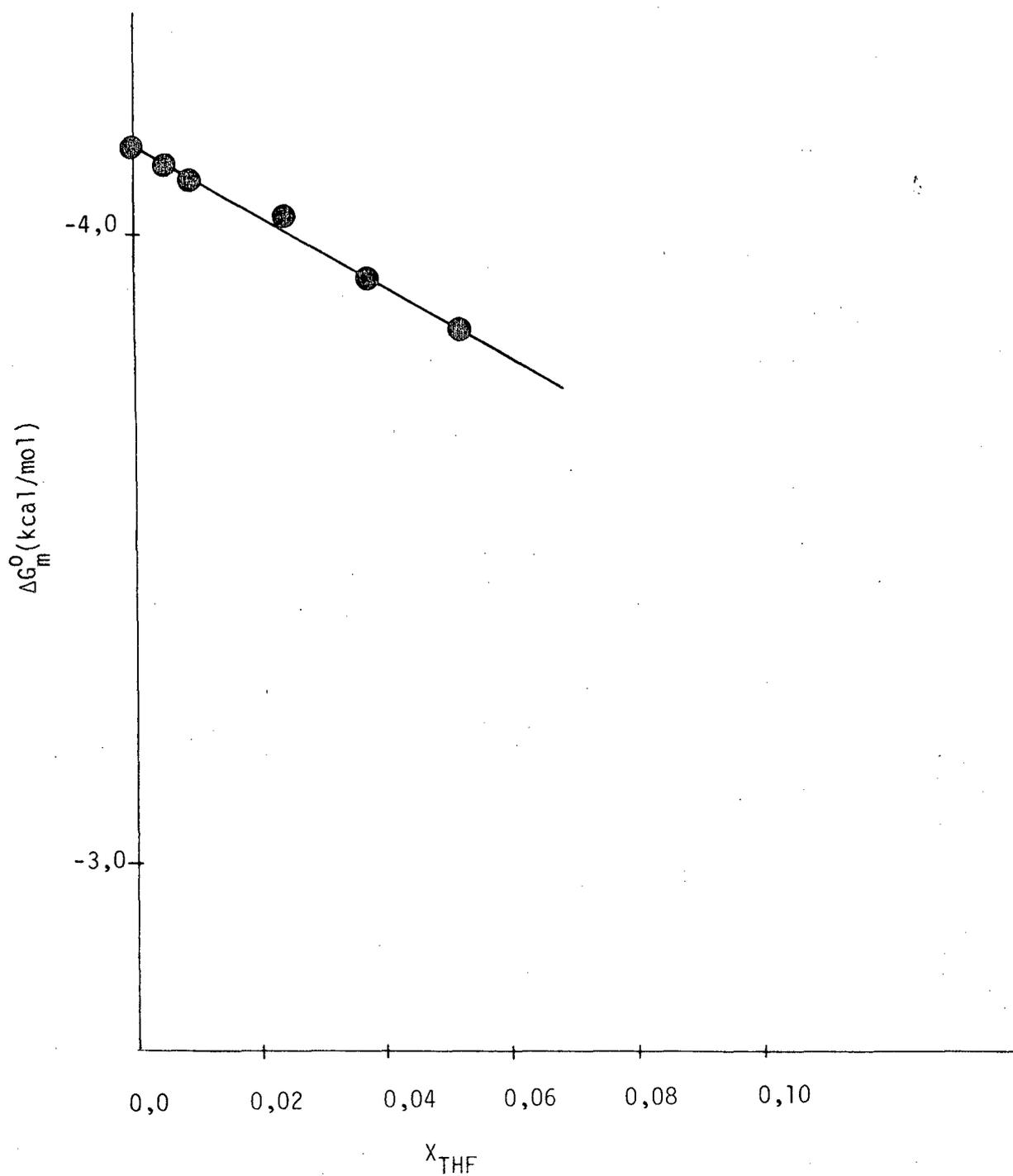


FIGURA 27. GRÁFICO DE ENERGIA LIVRE DE MICELIZAÇÃO VERSUS A FRAÇÃO MOLAR DE TETRAHIDROFURANO (THF) A 25°C, PARA SOLUÇÕES AQUOSAS DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB).

#### 4.2.4. Sistema Ternário Água-CTAB-Acetonitrilo

Resultados de tensiometria do sistema ternário, para várias soluções de acetonitrilo são apresentadas nas Tabelas LXI - LXXII. A análise gráfica, usada para a determinação da CMC deste sistema é ilustrada nas Figuras 28 e 29. A Tabela LXXIII resume os valores determinados da CMC a várias concentrações de acetonitrilo a 25<sup>o</sup>C e 40<sup>o</sup>C, e as Figuras 30 e 31 mostram os resultados graficamente. A variação da CMC do CTAB em função da temperatura, para o sistema água-CTAB-acetonitrilo é ilustrada na Figura 32.

Os valores experimentais de energia livre de micelização estão incluídos nas Tabelas LXXIV e LXXV. A variação da energia livre com a fração molar de acetonitrilo está ilustrada na Figura 33.

A entalpia e entropia foram calculadas de acordo com as equações III e IV já mencionadas, e os valores numéricos obtidos para estes parâmetros a 25<sup>o</sup>C e 40<sup>o</sup>C estão resumidos nas Tabelas LXXIV e LXXV.

TABELA LXI. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETIL-AMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA-ACETONITRILO A 25°C.  
(Acetonitrilo: % Vol. = 5,00%; X = 0,0177)

Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)
0,0	61,0	1,30	40,6
0,500	50,4	1,40	40,6
0,600	47,8	1,50	40,4
0,700	45,6	2,00	40,6
0,800	42,9	3,00	40,2
0,900	41,6	4,00	40,1
1,00	41,0	5,00	40,0
1,10	40,6	6,00	39,7
1,20	40,6	8,00	39,6

TABELA LXII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETIL-AMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA-ACETONITRILO A 40°C.  
(Acetonitrilo: % Vol. = 5,00%; X = 0,0177)

Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)
0,0	59,8	1,30	39,5
0,500	50,9	1,40	39,4
0,600	48,4	1,50	39,2
0,700	46,2	2,00	39,7
0,800	44,0	3,00	39,4
0,900	42,7	4,00	39,0
1,00	40,9	5,00	39,1
1,10	40,2	6,00	38,7
1,20	39,6	8,00	38,7

TABELA LXIII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETIL-AMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA-ACETONITRILLO A 25°C.  
(Acetonitrilo: % Vol. = 10,0%; X = 0,0366)

Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)
0,0	53,0	1,30	41,0
0,500	48,9	1,40	41,0
0,600	47,0	1,50	41,1
0,700	45,2	2,00	41,0
0,800	43,3	3,00	40,6
0,900	42,5	4,00	40,3
1,00	41,1	5,00	40,2
1,10	41,0	6,00	40,0
1,20	40,9	8,00	39,8

TABELA LXIV. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETIL-AMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA-ACETONITRILLO A 40°C.  
(Acetonitrilo: % Vol. = 10,0%; X = 0,0366)

Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)
0,0	53,0	1,30	38,8
0,500	49,7	1,40	38,6
0,600	48,4	1,50	38,7
0,700	47,0	2,00	38,5
0,800	45,4	3,00	38,0
0,900	44,0	4,00	38,4
1,00	42,7	5,00	38,0
1,10	41,3	6,00	38,1
1,20	40,0	8,00	38,1

TABELA LXV. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETIL-AMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA-ACETONITRILO A 25°C.

(Acetonitrilo: % Vol. = 15,0%; X = 0,0569)

Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)
0,0	47,3	1,30	41,0
0,500	45,8	1,40	41,0
0,600	45,5	1,50	41,0
0,700	44,7	2,00	40,7
0,800	44,6	3,00	40,3
0,900	43,7	4,00	40,2
1,00	43,0	5,00	40,0
1,10	42,0	6,00	39,7
1,20	41,0	8,00	39,4

TABELA LXVI. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETIL-AMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA-ACETONITRILO A 40°C.

(Acetonitrilo: % Vol. = 15,0%; X = 0,0569)

Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)
0,0	48,4	1,40	40,5
0,500	47,0	1,50	40,1
0,600	45,8	2,00	40,3
0,800	44,5	3,00	40,0
0,900	43,8	4,00	39,7
1,00	43,0	5,00	39,8
1,10	42,0	6,00	39,5
1,20	41,2	8,00	39,3
1,30	41,1		

TABELA LXVII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETIL-AMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA-ACETONITRILO A 25°C.  
(Acetonitrilo: % Vol. = 20,0%; X = 0,0788)

Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)
0,0	43,3	1,60	40,0
0,500	43,0	1,70	40,0
0,800	42,0	1,80	39,1
1,00	41,3	2,00	39,7
1,10	40,9	3,00	39,8
1,20	40,5	4,00	39,9
1,30	40,2	5,00	39,9
1,40	41,2	6,00	39,6
1,50	40,0	8,00	39,0

TABELA LXVIII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETIL-AMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA-ACETONITRILO A 40°C.  
(Acetonitrilo: % Vol. = 20,0%; X = 0,0788)

Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)
0,0	44,4	1,70	38,2
0,500	43,5	1,80	38,7
0,800	43,0	2,00	38,4
1,00	42,7	3,00	39,4
1,10	42,2	4,00	39,6
1,20	42,0	5,00	39,7
1,30	41,3	6,00	39,3
1,50	40,6	8,00	38,9
1,60	40,1		

TABELA LXIX. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETIL-AMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA-ACETONITRILO A 25°C.

(Acetonitrilo: % Vol. = 25,0%; X = 0,102 )

Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial γ(dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial γ(dinas/cm)
0,0	40,8	1,60	39,5
0,500	40,1	1,70	39,7
0,800	39,9	1,80	39,7
1,00	40,0	2,00	39,9
1,10	40,0	3,00	39,4
1,20	40,1	4,00	38,9
1,30	40,0	5,00	38,7
1,40	40,3	6,00	38,5
1,50	39,7	8,00	38,2

TABELA LXX. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETIL-AMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA-ACETONITRILO A 40°C.

(Acetonitrilo: % Vol. = 25,0%; X = 0,102 )

Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial γ(dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial γ(dinas/cm)
0,0	41,3	1,70	38,9
0,500	40,8	1,80	38,9
0,800	40,6	2,00	38,8
1,00	40,6	3,00	38,6
1,10	40,6	4,00	38,9
1,20	40,2	5,00	38,8
1,30	40,5	6,00	38,5
1,40	40,1	8,00	38,0
1,60	38,8		

TABELA LXXI. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETIL-AMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA-ACETONITRILO A 25°C.

(Acetonitrilo: % Vol. = 30,0%; X = 0,128)

Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial γ(dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial γ(dinas/cm)
0,0	38,6	1,60	38,2
0,500	38,3	1,70	38,2
0,800	38,2	1,80	38,0
1,00	38,3	2,00	38,1
1,10	38,2	3,00	38,0
1,20	38,3	4,00	37,5
1,30	38,1	5,00	37,5
1,40	38,2	6,00	37,4
1,50	38,2	8,00	37,1

TABELA LXXII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETIL-AMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA-ACETONITRILO A 40°C.

(Acetonitrilo: % Vol. = 30,0%; X = 0,128)

Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial γ(dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 <sup>3</sup> )	Tensão Superficial γ(dinas/cm)
0,0	37,5	1,60	36,9
0,500	37,5	1,70	37,0
0,800	37,2	1,80	36,9
1,00	37,4	2,00	37,0
1,10	36,9	3,00	36,6
1,20	37,1	4,00	36,4
1,30	36,9	5,00	36,1
1,40	37,0	6,00	36,0
1,50	37,0	8,00	35,6

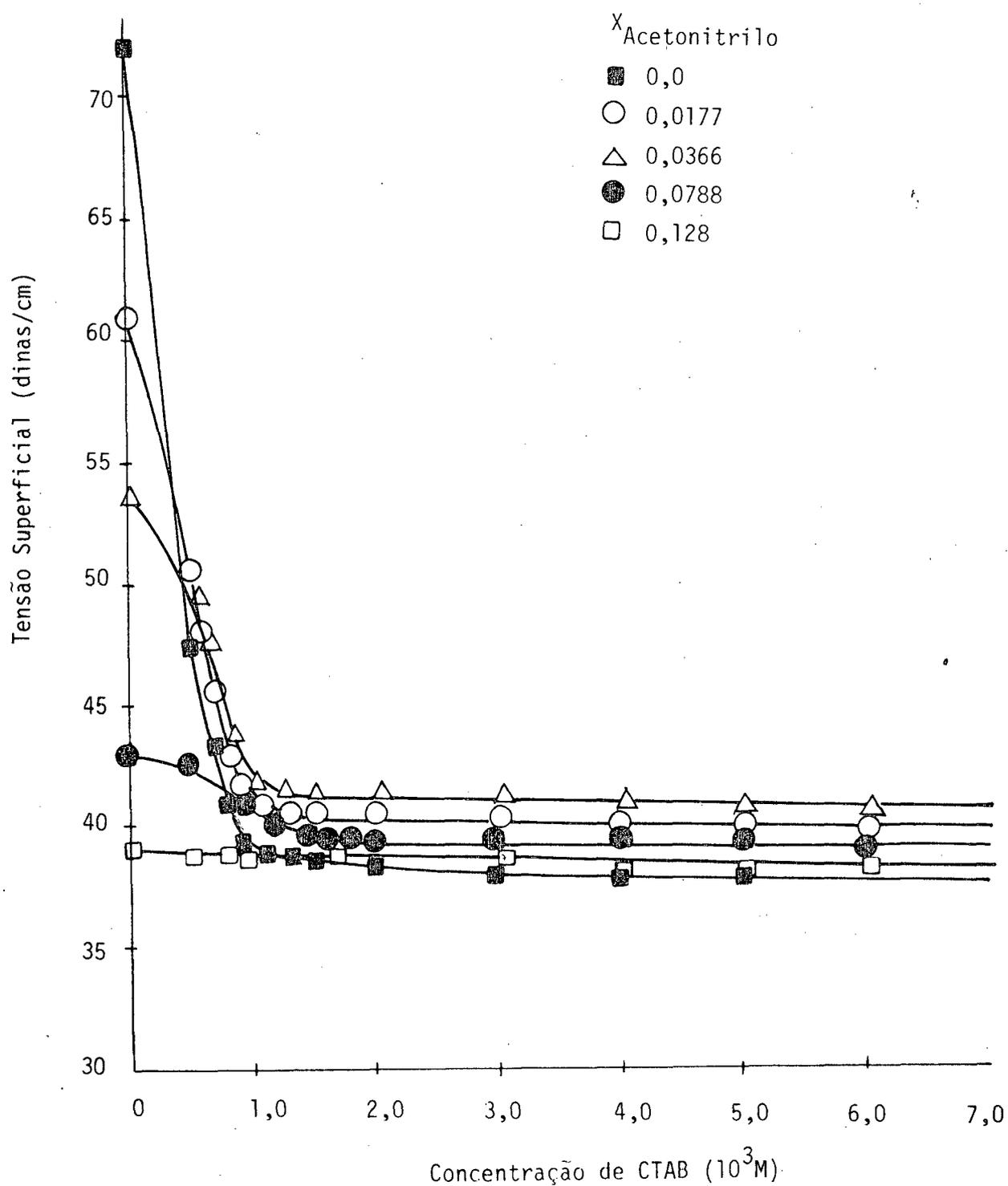


FIGURA 28. GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS A CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA DE ACETONITRILLO A 25°C.

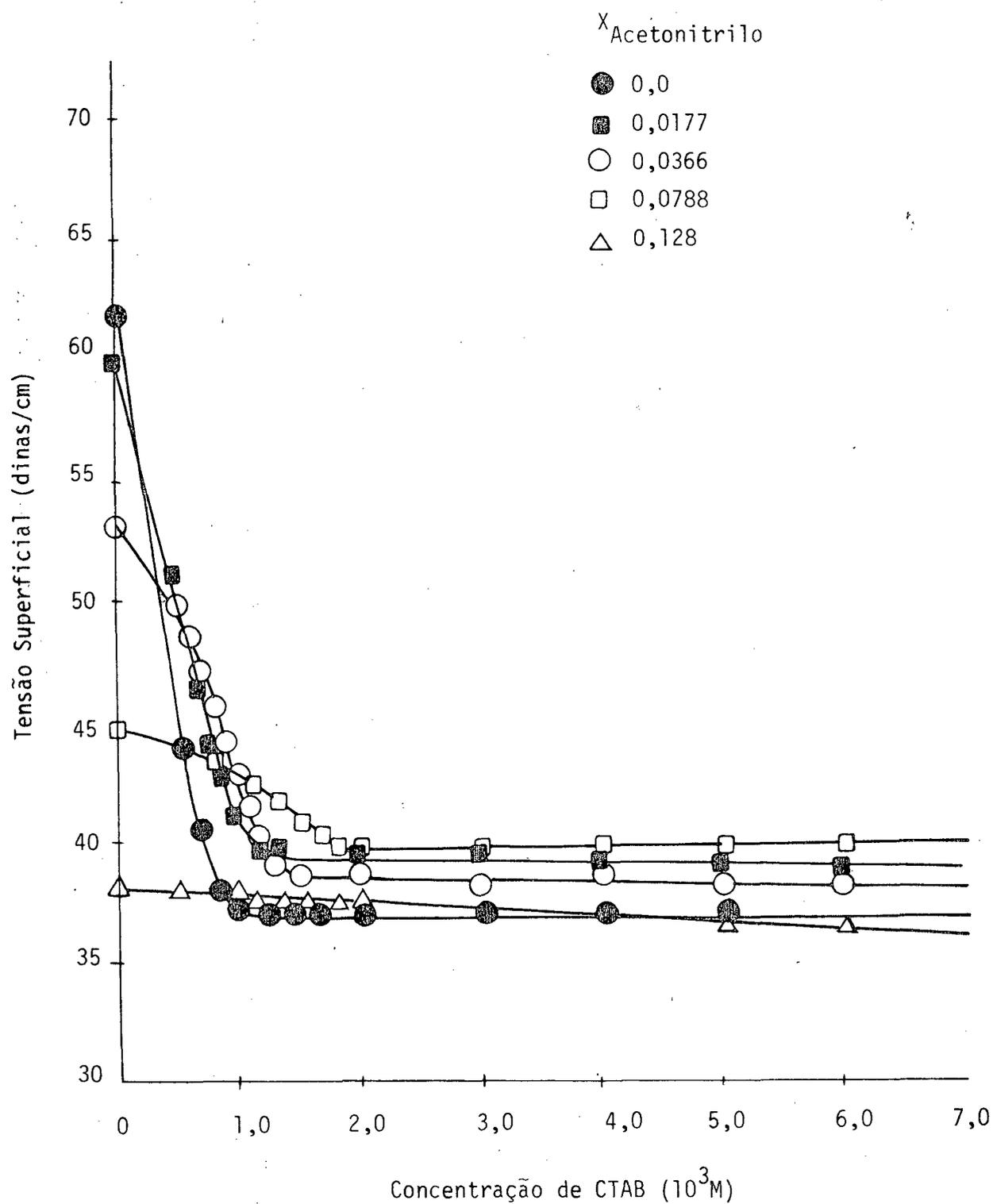


FIGURA 29. GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS A CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA DE ACETONITRILLO A  $40^{\circ}C$ .

TABELA LXXIII. CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA DE BROMETO DE CETILTRIMETIL-AMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-ACETONITRILLO.

Porcentagem de Acetonitrilo por volume (% Vol.)	Fração Molar de Acetonitrilo ( $X_{\text{acetonitrilo}}$ )	Concentração Micelar Crítica 25°C ( $M \times 10^3$ )	Concentração Micelar Crítica 40°C ( $M \times 10^3$ )
0,0	0,0	0,920	1,00
5,00	0,0177	0,980	1,12
10,0	0,0366	1,10	1,30
15,0	0,0569	1,20	1,50
20,0	0,0788	1,40	2,00
25,0	0,102	-	-
30,0	0,128	-	-

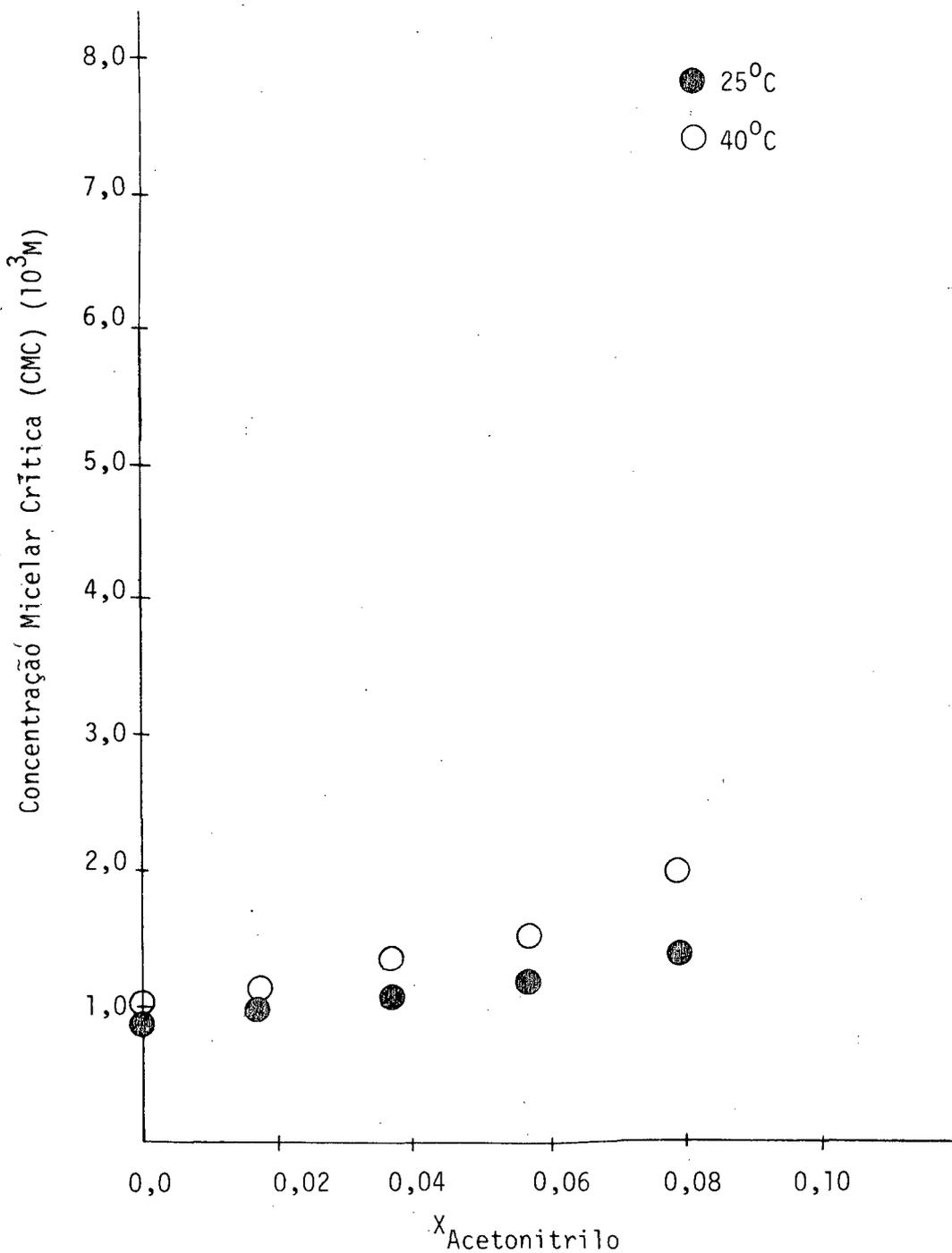


FIGURA 30. DEPENDÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA (CMC) DO BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COMO FUNÇÃO DA FRAÇÃO MOLAR DE ACETONITRILLO A 25°C e 40°C.

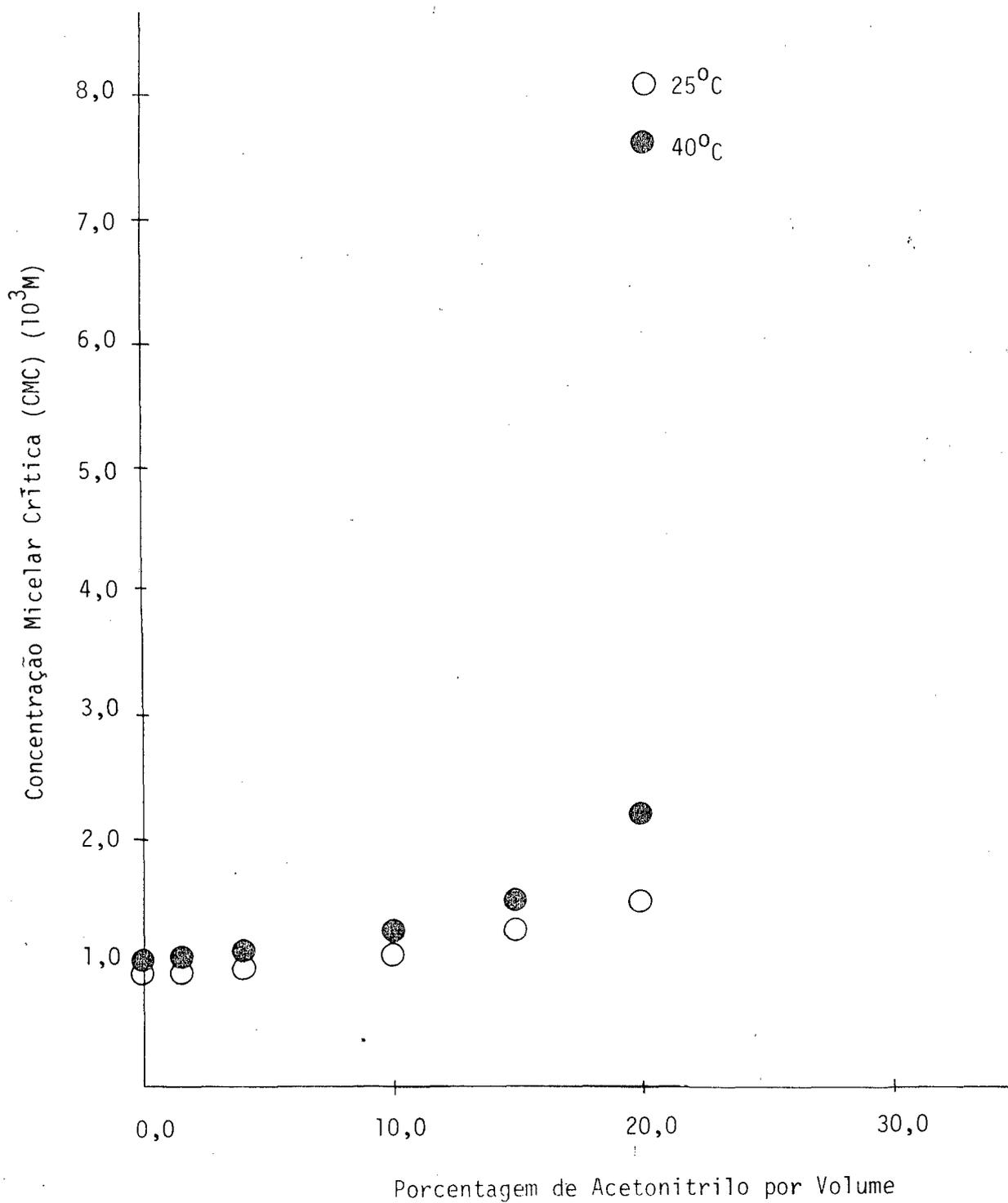


FIGURA 31. DEPENDÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA (CMC) DO BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COMO FUNÇÃO DA PORCENTAGEM DE ACETONITRILLO POR VOLUME A 25°C e 40°C.

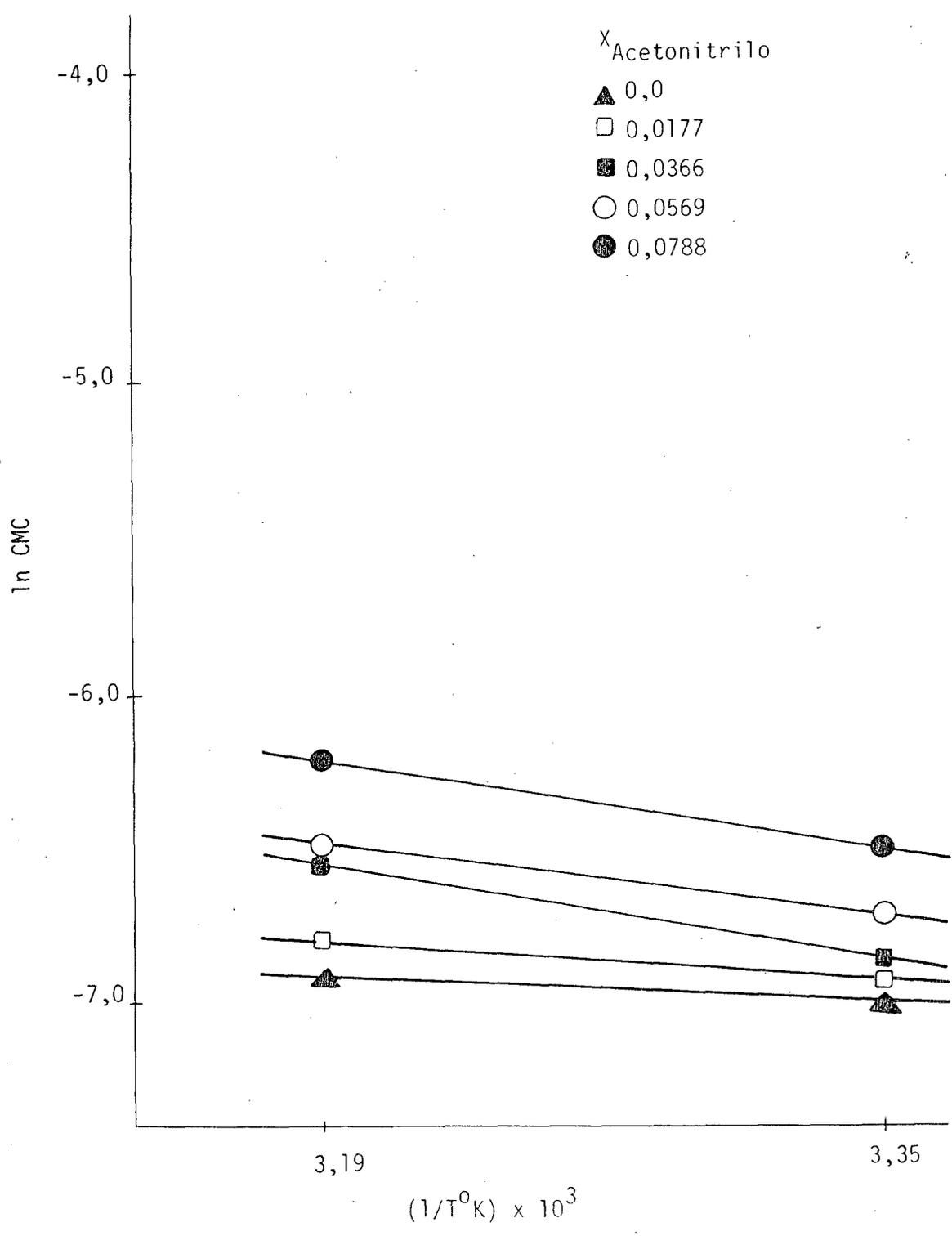


FIGURA 32. DEPENDÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA (CMC) DO BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE ACETONITRILLO COMO FUNÇÃO DA TEMPERATURA.

TABELA LXXIV. ALGUMAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS PARA FORMAÇÃO DE MICELAS DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-ACETONITRILLO a 25°C.

Fração Molar de Acetonitrilo ( $X_{\text{acetonitrilo}}$ )	Energia Livre de Micelização $\Delta G_m^0$ (kcal/mol)	Entalpia de Micelização $\Delta H_m^0$ (kcal/mol)	Entropia de Micelização $\Delta S_m^0$ (u.e.)
0,0	-4,14	-1,03	+10,4
0,0177	-4,10	-1,65	+ 8,22
0,0366	-4,03	-2,06	+ 6,61
0,0569	-3,98	-2,76	+ 4,09
0,0788	-3,89	-4,40	- 1,71
0,102	-	-	-
0,128	-	-	-

TABELA LXXV. ALGUMAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS PARA FORMAÇÃO DE MICELAS DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-ACETONITRILLO A 40°C.

Fração Molar de Acetonitrilo ( $X_{\text{acetonitrilo}}$ )	Energia Livre de Micelização $\Delta G_m^0$ (kcal/mol)	Entalpia de Micelização $\Delta H_m^0$ (kcal/mol)	Entropia de Micelização $\Delta S_m^0$ (u.e.)
0,0	-4,30	-1,03	+10,4
0,0177	-4,22	-1,65	+ 8,21
0,0366	-4,13	-2,06	+ 6,61
0,0569	-4,04	-2,76	+ 4,09
0,0788	-3,86	-4,40	- 1,72
0,102	-	-	-
0,128	-	-	-

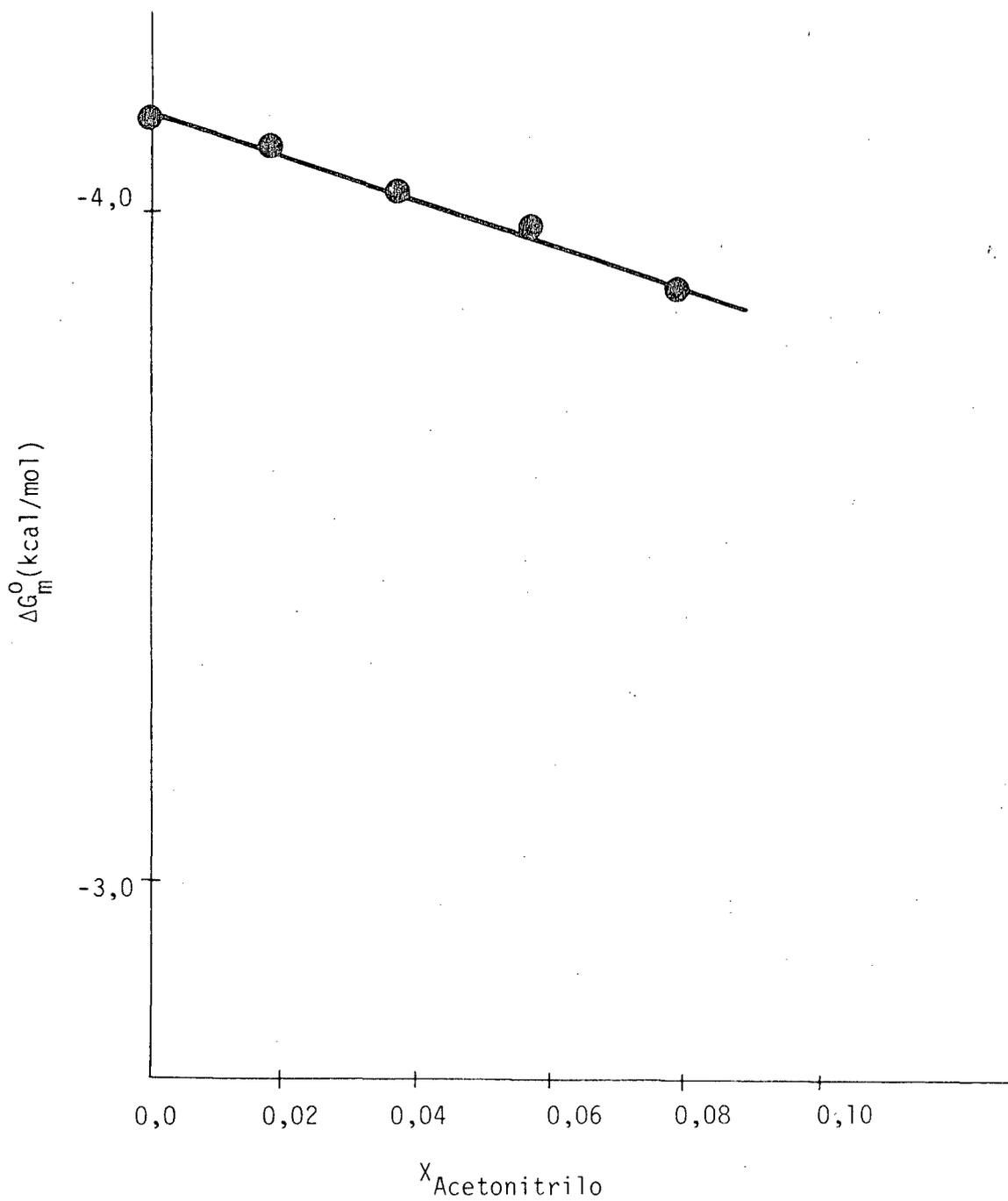


FIGURA 33 . GRÁFICO DE ENERGIA LIVRE DE MICELIZAÇÃO VERSUS A FRAÇÃO MOLAR DE ACETONITRILLO A 25°C, PARA SOLUÇÕES AQUOSAS DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB).

#### 4.3. Concentração Micelar Crítica (CMC) do Brometo de Cetiltrimetilamônio em Soluções Aquosas na Presença de Cossolventes

Em geral, os resultados experimentais indicam que a CMC do CTAB é dependente da temperatura e da fração molar de cossolvente. Nos dois casos, isto é, a adição de cossolventes e o aumento da temperatura provocam um aumento da CMC. A presença de um cossolvente aumenta a CMC até um certo ponto, e depois simplesmente inibe o processo de micelização. Este tipo de comportamento para os quatro sistemas ternários resulta claramente de uma consideração de dados nas Tabelas XXIII, XLII, LVIII e LXXIII e a análise das Figuras 11, 12, 18, 19, 24, 25, 31 e 32.

Para o sistema água-CTAB-acetona, de acordo com a Tabela XXIII a CMC varia de  $9,20 \times 10^{-4} \text{ M}$  para água pura a  $2,60 \times 10^{-3} \text{ M}$  ( $X_{\text{acetona}} = 0,0755$ ). Acima da fração molar mencionada não existe mais formação de micelas. A  $40^{\circ}\text{C}$  a CMC varia de  $1,00 \times 10^{-3} \text{ M}$  para as mesmas frações molares de acetona. A dependência da CMC do CTAB como função da fração molar de acetona é ilustrada na Figura 11, e como função da porcentagem de acetona na Figura 12. Nos dois casos o aumento da CMC até o ponto de inibição não é linear e o efeito é mais pronunciado a teores mais alto de acetona.

Para o sistema ternário água-CTAB-dioxano como está apresentado na Tabela XLII a CMC aumenta até  $5,00 \times 10^{-3} \text{ M}$  ( $X_{\text{dioxano}} = 0,0827$ ) a  $25^{\circ}\text{C}$  e  $6,00 \times 10^{-3} \text{ M}$  na mesma fração molar a  $40^{\circ}\text{C}$ . Acima de frações molares de dioxano 0,102 não existe a formação de micelas. A variação da CMC do CTAB como função da fração molar de dioxano e como função da porcentagem por volume é ilustrada na Figura 18 e 19 a  $25^{\circ}\text{C}$  e  $40^{\circ}\text{C}$ . O comportamento é semelhante do sistema ternário contendo acetona.

No caso do sistema água-CTAB-THF, os valores de CMC ilustrado na Tabela LIII mostra uma variação de  $9,20 \times 10^{-4} \text{ M}$  ( $X_{\text{THF}} = 0,0$ ) a  $1,50 \times 10^{-3} \text{ M}$  ( $X_{\text{THF}} = 0,0520$ ) a  $25^{\circ}\text{C}$  e de  $1,00 \times 10^{-3} \text{ M}$  a  $2,20 \times 10^{-3} \text{ M}$

a 40°C nas mesmas condições. Os gráficos de CMC versus a fração molar de THF (Figura 24) e porcentagem de THF por volume (Figura 25) mostram um incremento gradual da CMC com o teor de cossolvente a duas temperaturas.

Finalmente, para o sistema água-CTAB-acetonitrilo, de acordo com os dados apresentados na Tabela LXXIII a CMC varia entre  $9,20 \times 10^{-4} \text{M}$  ( $X_{\text{acetonitrilo}} = 0,0$ ) a  $1,40 \times 10^{-3} \text{M}$  ( $X_{\text{acetonitrilo}} = 0,0788$ ) a 25°C e de  $1,00 \times 10^{-3} \text{M}$  a  $2,00 \times 10^{-3} \text{M}$  a 40°C nas mesmas frações molares. O comportamento da CMC com função da fração molar de acetonitrilo e da porcentagem por volume está ilustrado na Figura 30 e 31, respectivamente. A variação é semelhante aos outros tres sistemas.

A Figura 34 mostra a dependência da concentração micelar crítica do CTAB em solução aquosa em função da porcentagem por volume dos quatro cossolventes estudados. A Figura 35 ilustra o mesmo tipo de gráfico como função da fração molar dos cossolventes. Uma análise

das duas figuras indica que o dioxano tem o maior efeito em termos da CMC. O efeito dos outros tres é na ordem acetona > acetonitrilo > tetrahidrofurano. Esta ordem é diferente da ordem deduzida para força da ponte de hidrogênio e o cossolvente respectivo, e os resultados obtidos da tensão superficial da água e os mesmos cossolventes como indicado na Tabela II - V e Figura 7a e 7b. Isto, significa que o valor da CMC não pode ser relacionado somente com as forças de ponte de hidrogênio e a reestruturação da água por parte do cossolvente. Deve também ser considerado o efeito "solvofóbico", ou seja, as interações de natureza hidrofóbica entre o surfactante e a solução de água-cossolvente, a qual neste caso é o meio onde está ocorrendo o processo de micelização.

Parece importante considerar a fração molar de cossolvente que resulta numa inibição total do processo de micelização como está ilustrado na Figura 35, e também nas Tabelas XXIII, XLII, LVIII e LXXIII. Para a acetona esta fração molar é igual 0,0949, para o dioxano 0,102, para o

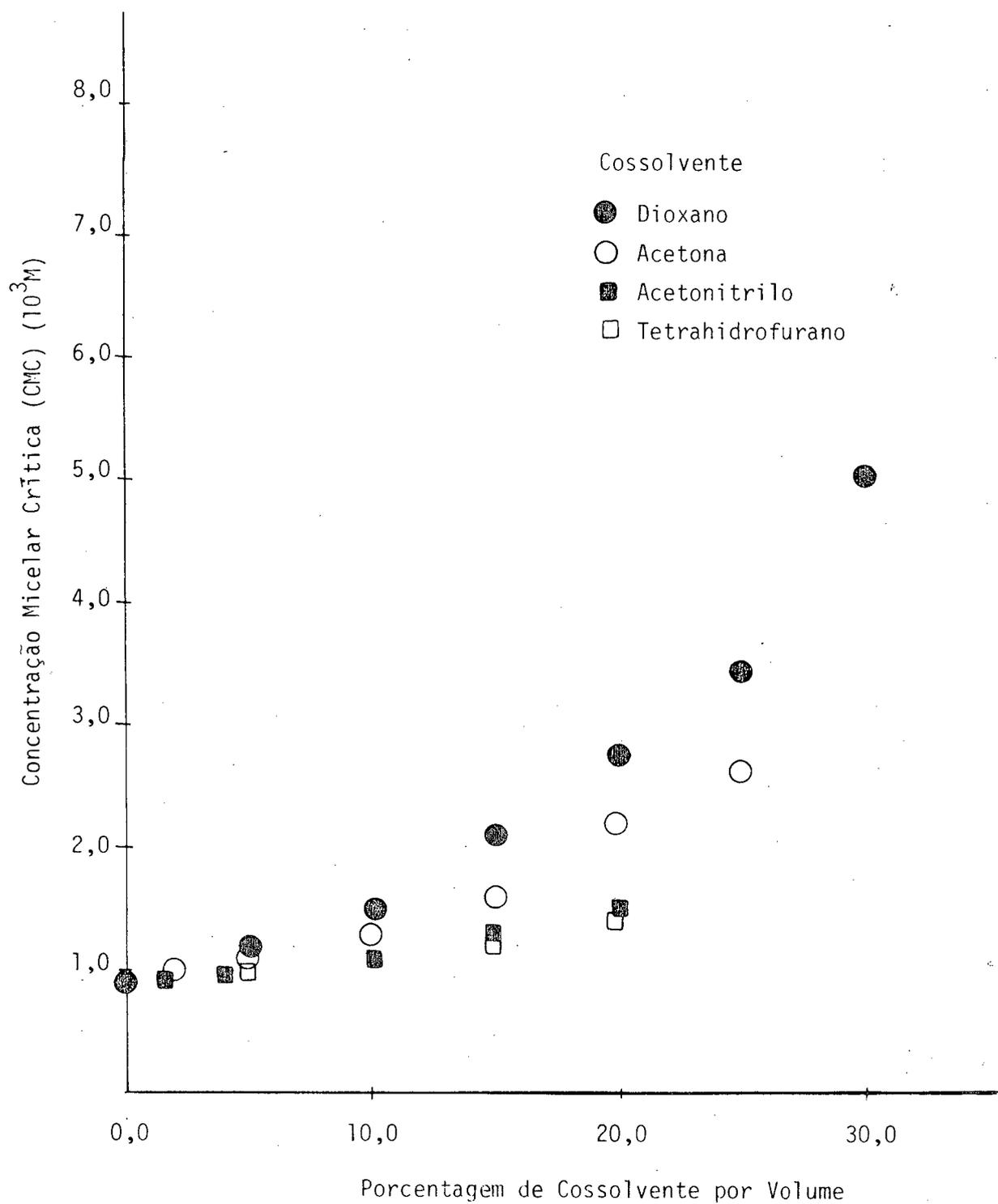


FIGURA 34. DEPENDÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA (CMC) DO BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COMO FUNÇÃO DA PORCENTAGEM DE COSSOLVENTE A  $25^{\circ}C$ .

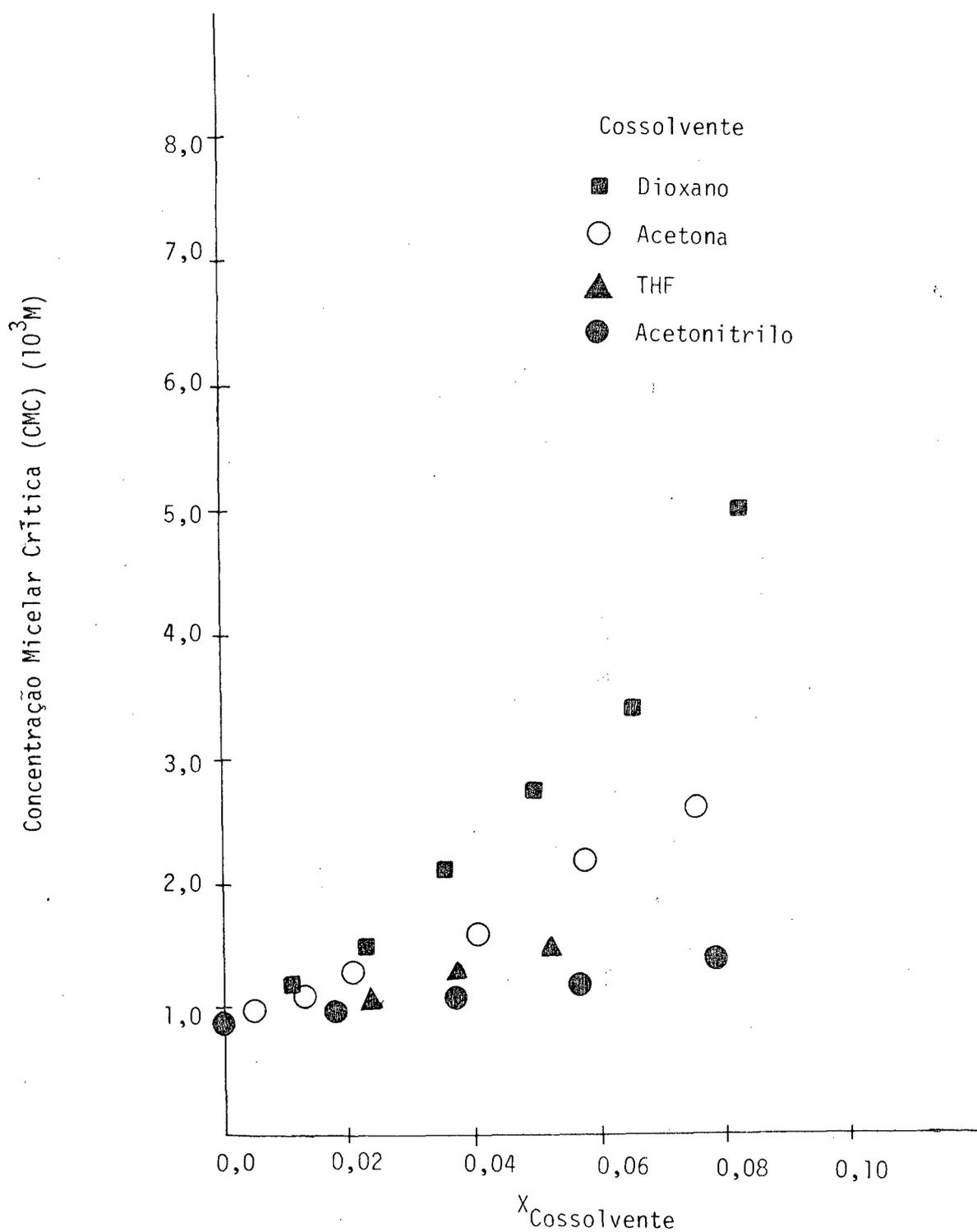


FIGURA 35. DEPENDÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA (CMC) DO BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COMO FUNÇÃO DA FRAÇÃO MOLAR DE COSSOLVENTE A  $25^{\circ}C$ .

acetonitrilo 0,102 e tetrahidrofurano 0,0688. Estes valores são aproximadamente iguais aos valores obtidos na seção 4.1 da análise da tensão superficial do sistema binário cossolvente-água, e corresponde ao ponto de reestruturação quase total da água por parte do cossolvente adicionado. Isto é a reestruturação da água em termos de ponte de hidrogênio, formação de clatratos e outros tipos de interações (58-64).

Talves seria útil comparar os valores de CMC obtidos neste estudo com outros já feitos para o mesmo surfactante, isto é, CTAB em outros sistemas ternários. Por exemplo, para a água-CTAB-DMSO a CMC variou de  $9,20 \times 10^{-4} \text{M}$  a  $14,0 \times 10^{-3} \text{M}$  ( $X_{\text{DMSO}} = 0,275$ ) a  $25^{\circ}\text{C}$  (30-32), e para N-N-dimetilformamida variou de  $9,20 \times 10^{-4} \text{M}$  a  $29,5 \times 10^{-3} \text{M}$  ( $X_{\text{DMF}} = 0,258$ ) a  $25^{\circ}\text{C}$  (31). Neste caso a inibição de formação de micelas acontecia perto de uma fração molar de cossolvente 0,330 e a reestruturação do meio foi explicada em termos de formação de um hidrato de estequiometria cossolvente. $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (30-32).

Por outro lado o estudo de formação de micelas em água-CTAB-n-propanol resultou em valores de CMC de  $7,50 \times 10^{-4} \text{M}$  (2,5% de propanol por volume) e  $1,95 \times 10^{-3} \text{M}$  (10% de propanol por volume) a  $25^{\circ}\text{C}$ . Em concentrações baixas o n-propanol diminui a concentração micelar crítica (CMC) e em concentrações maiores inibe a formação de micelas (41,43).

Comparando os vários valores de CMC é óbvio que os sistemas investigados neste estudo representam um caso intermediário entre os mencionados acima.

#### 4.4. Energia livre de Micelização, $\Delta G_m^0$

Os valores numéricos para a energia livre de micelização nos vários sistemas estudados estão resumidos nas Tabelas XXIV, XXV, XLIII, XLIV, LIX, LXXIV e LXXV a 25°C e 40°C. Os valores geralmente variam entre -4,14 kcal/mol a -3,13 kcal/mol para os quatro sistemas a 25°C. A análise gráfica de  $\Delta G_m^0$  versus a fração molar de acetona, dioxano, THF e acetonitrilo dadas nas Figuras 14, 21, 27 e 33 respectivamente, mostram um aumento de  $\Delta G_m^0$  como função do teor de cossolvente. Isto significa que o processo de micelização é mais favorável em água pura que em soluções de água-cossolvente.

Uma outra análise gráfica da energia livre de micelização comparando os quatro cossolventes estudados a 25°C é dado na Figura 36. Os resultados indicam que o processo de micelização é menos favorecido em soluções de água-dioxano e mais favorecido em acetonitrilo. A acetona e o tetrahidrofurano representam estados intermediários.

A Figura 37, ilustra o mesmo tipo de comparação incluindo DMSO, DMF (30-32) e n-propanol (41). O efeito inibidor do DMSO e DMF é parecido com o efeito dos quatro cossolventes estudados, a frações molares correspondentes. O efeito de álcoois (41-43) é inicialmente de favorecer a formação de micelas, e depois, inibir. Os valores de energia livre são mais negativos que os quatro solventes estudados, mas são relativamente semelhantes.

O efeito da temperatura sobre o processo de micelização nos quatro sistemas ternários, pode ser entendido em termos de uma análise dos valores de  $\Delta G_m^0$ , já mencionados acima nesta seção. Em geral, para todos os cossolventes a fração molar baixa,  $\Delta G_m^0$ , é mais negativo a 40°C. Isto sugere que o processo de micelização é mais espontâneo a temperaturas altas. Por outro lado, para teores altos de cossolventes, onde a reestruturação do meio (água-cossolvente) é muito pronunciada, os valores de  $\Delta G_m^0$  são mais

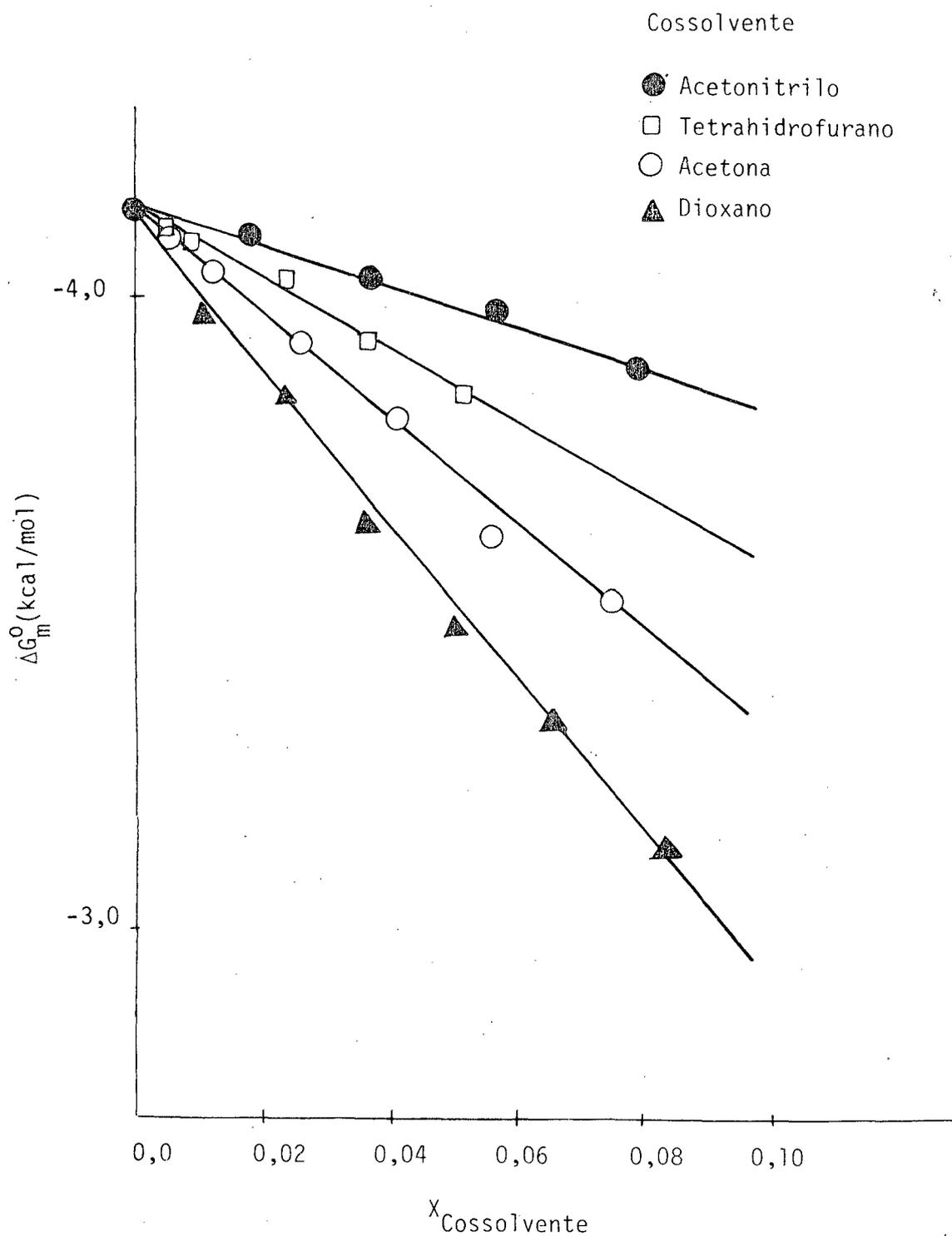


FIGURA 36. GRÁFICO DE ENERGIA LIVRE DE MICELIZAÇÃO VERSUS A FRAÇÃO MOLAR DE COSSOLVENTE A 25°C, PARA SOLUÇÕES AQUOSAS DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB).

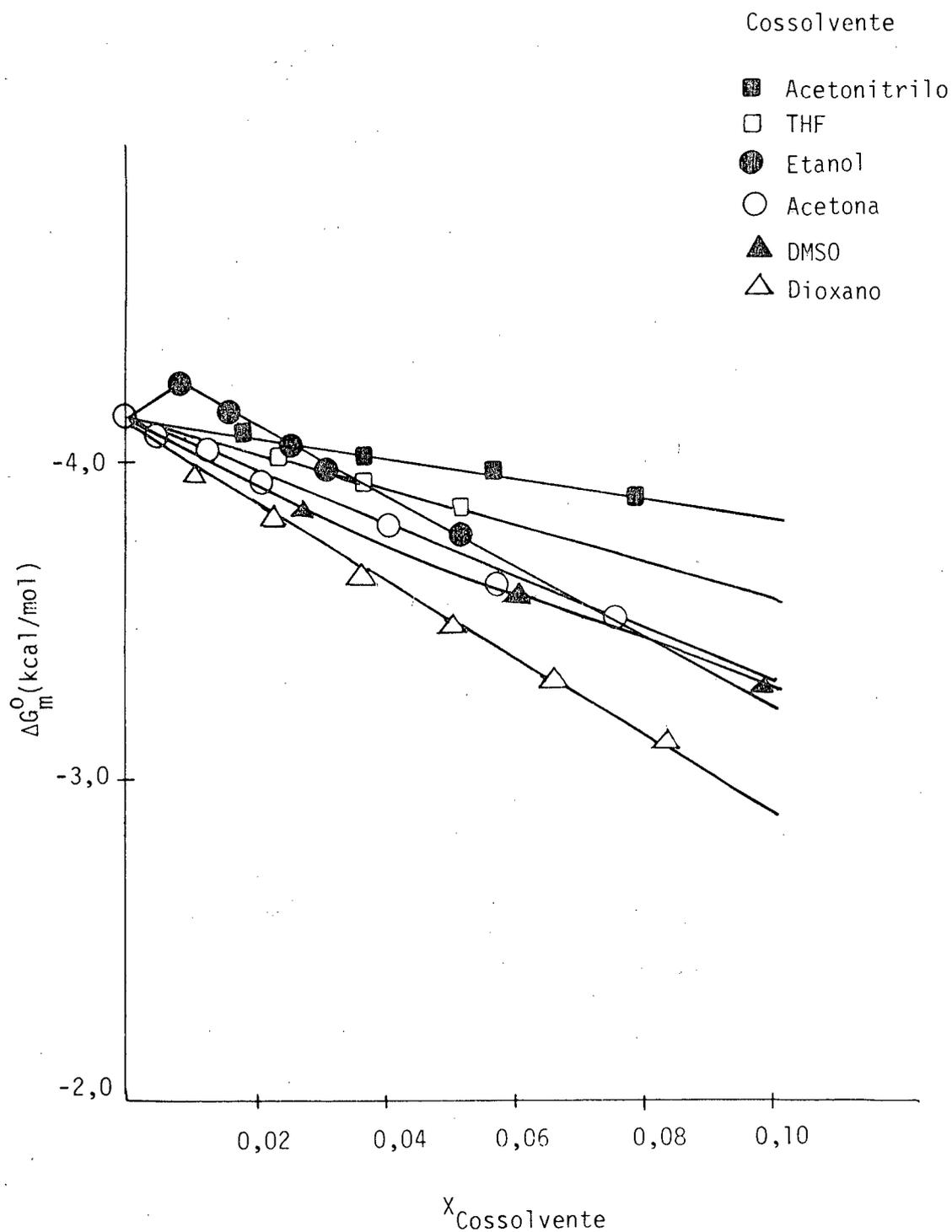


FIGURA 37. GRÁFICO DE ENERGIA LIVRE DE MICELIZAÇÃO VERSUS A FRAÇÃO MOLAR DE COSSOLVENTE A 25°C PARA SOLUÇÕES AQUOSAS DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB).

negativos a 25<sup>0</sup>C. Estes resultados podem ser interpretados em termos dos dois tipos de interações que são responsáveis pelo processo de micelização, isto é, interações hidrofóbicas e a quebra da estrutura da água. Isto significa, que nas temperaturas mais altas, a quebra de estrutura da água é facilitada por um lado e por outro, as interações hidrofóbicas são diminuídas. Nas temperaturas mais baixas o efeito é precisamente o contrário. O resultado disto, é um balanço destes dois efeitos neste intervalo de temperatura (67), fenômeno este, já explicado na introdução quando foi tratado do efeito da temperatura na concentração micelar crítica.

#### 4.5. Entalpia de Micelização, $\Delta H_m^0$

Para o sistema água-CTAB-acetona a entalpia varia de -1,03 kcal/mol ( $X_{\text{acetona}} = 0,0$ ) a -4,02 kcal/mol ( $X_{\text{acetona}} = 0,0755$ ); para água-CTAB-dioxano -1,03 kcal/mol ( $X_{\text{dioxano}} = 0,0$ ) a -2,25 kcal/mol ( $X_{\text{dioxano}} = 0,0827$ ); para água-CTAB-THF de -1,03 kcal/mol ( $X_{\text{THF}} = 0,0$ ) a -4,73 kcal/mol e o sistema água-CTAB-acetonitrilo varia de -1,03 kcal/mol ( $X_{\text{acetonitrilo}} = 0,0$ ) a -4,40 kcal/mol ( $X_{\text{acetonitrilo}} = 0,0788$ ). Em geral, pode-se concluir que a entalpia de micelização fica mais negativa, ou seja, o processo é mais exotérmico com a adição de cosolvente. Uma análise mais detalhada dos dados experimentais das Tabelas XXIV, XXV, XLIII, XLIV, LIX, LX, LXXIV e LXXV, mostra que  $\Delta H_m^0$  experimental permanece entre -1,00 e -2,00 kcal/mol para teores de cosolventes que não alteram a estrutura da água significativamente. Os valores de  $\Delta H_m^0$  ficam bem mais negativos perto da fração molar que corresponde a uma reestruturação total do meio (água-cosolvente), e a inibição do processo de micelização. Estas observações estão de acordo com os estudos da variação da tensão superficial de sistemas binários, água-cosolvente descritos na seção 4.1.

Uma comparação dos valores de  $\Delta H_m^0$  para outros sistemas água-

CTAB-DMSO, água-CTAB-DMF e água-CTAB-álcool, indicam o mesmo tipo de comportamento.  $\Delta H_m^0$  permanece relativamente constante até a fração molar onde ocorre uma reestruturação total do meio.

A determinação de entalpias de micelização, dependentes da CMC e da temperatura é um método que pode incluir erros significantes, se o tamanho da micela variar muito (25). Determinações mais exatas de entalpia de micelização poderiam ser feitas por medidas microcalorimétricas.

#### 4.6. Entropia de Micelização, $\Delta S_m^0$

A entropia de micelização do CTAB em água pura é +10,4 u.e. Isto significa que o processo de micelização é caracterizado por uma reestruturação total da estrutura da água e a quebra das montanhas de gelo de "Frank-Evans".

Para o sistema água-CTAB-acetona a 25°C  $\Delta S_m^0$  tem um valor de -1,68 u.e. ( $X_{\text{acetona}} = 0,0755$ ); para água-CTAB-dioxano o valor mínimo de  $\Delta S_m^0$  é de +2,95 u.e. ( $X_{\text{dioxano}} = 0,0827$  a 25°C); para água-CTAB-THF o valor mínimo de  $\Delta S_m^0$  é de -3,32 u.e. ( $X_{\text{THF}} = 0,0520$ ) a 25°C e finalmente para água-CTAB-acetonitrilo  $\Delta S_m^0$  tem um valor limite -1,71 u.e. ( $X_{\text{acetonitrilo}} = 0,0788$ ) a 25°C.

Uma análise mais detalhada dos valores de  $\Delta S_m^0$  nas Tabelas XXIV, XXV, XLIII, XLIV, LIX, LXXIV e LXXV, mostram que a adição de cosolventes resulta num reordenamento gradual nos quatro sistemas ternários. Os valores obtidos para  $\Delta S_m^0$  no limite (a fração molar onde o processo de micelização é totalmente inibido) mostram a mesma ordem de efeito inibitório já descrita (Figura 7b), ou seja, THF > acetonitrilo > acetona > dioxano. É importante salientar que a diferença entre acetonitrilo e acetona não é tão marcante.

Uma comparação com os valores obtidos para água-CTAB-DMSO (30, 32) onde o valor limite de  $\Delta S_m^0$  a 25°C é de -8,95 u.e. ( $X = 0,275$ )

e água-CTAB-DMF (31) onde  $\Delta S_m^0 = -10,6$  u.e. ( $X = 0,188$ ), mostra que no caso dos dois últimos solventes a reestruturação do meio é muito mais marcante que no caso dos quatro cossolventes estudados. Para os álcoois, por exemplo etanol, o valor mínimo de  $\Delta S_m^0$  é de  $+8,08$  u.e. ( $X = 0,0516$ ). Portanto, a reestruturação do meio é menos marcante. Uma análise gráfica dos três parâmetros termodinâmicos  $\Delta G_m^0$ ,  $\Delta H_m^0$  para o sistema água-CTAB-acetona é apresentada na Figura 38.

#### 4.7. Energia Livre de Transferência, $\Delta G_{\text{transf}}^0$ .

A formação de micelas em água pura e no meio água-cossolvente pode também ser analisada através da energia livre de transferência. Este parâmetro é uma medida relativa da hidrofobicidade e corresponde a transferência de uma molécula de surfactante do meio água-cossolvente à água pura. A energia livre de transferência é dada aproximadamente pela fórmula:

$$\Delta G_{\text{transf}}^0 \approx \Delta G_m^0(\text{água}) - \Delta G_m^0(\text{água-cossolvente}) \quad (\text{XIV})$$

Uma análise teórica de  $\Delta G_{\text{transf}}^0$  (4,20,41,68-72) resulta na relação aproximada dada por equação XIV, a qual representa de fato a mesma coisa.

$$\Delta G_{\text{transf}}^0 \approx RT \ln \frac{\text{CMC}_{\text{água}}}{\text{CMC}_{\text{água-cossolvente}}} \quad (\text{XV})$$

Os valores obtidos para os sistemas estudados nos casos limites, ou seja, água e concentração mais alta de cossolvente onde ainda formam micelas é ilustrada na Tabela LXXVI.

A análise dos dados e a comparação com a Figura 36 mostra que o efeito "hidrofóbico" é menos pronunciado no sistema água-CTAB-dioxano e

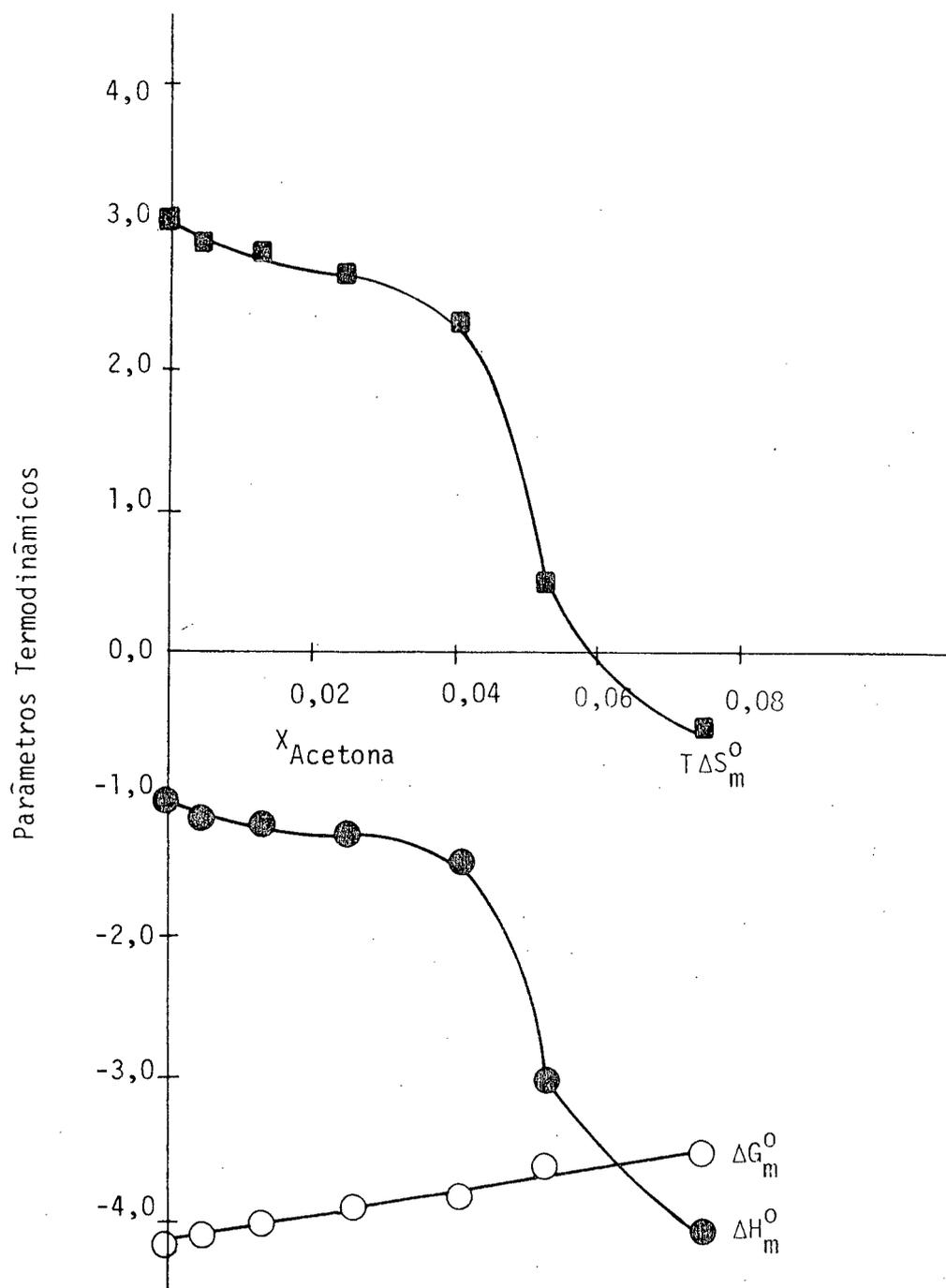


FIGURA 38. REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DOS PARÂMETROS TERMODINÂMICOS PARA O SISTEMA ÁGUA-CTAB-ACETONA A 25°C.

mais marcante água-CTAB-acetonitrilo. A ordem de solvofobicidade para as soluções de CTAB em água-cossolvente é acetonitrilo > tetrahydrofurano > acetona > dioxano.

TABELA LXXVI. ENERGIA LIVRE DE TRANSFERÊNCIA ( $\Delta G_{\text{transf.}}^{\circ}$ ) PARA OS SISTEMAS TERNÁRIOS ÁGUA-CTAB-COSSOLVENTE A 25°C.

Cossolvente	$X_{\text{Cossolvente}}$	$\Delta G_{\text{transf.}}^{\circ}$ (kcal/mol)
Acetonitrilo	0,0788	- 0,25
Tetrahydrofurano	0,0520	- 0,29
Acetona	0,755	- 0,62
Dioxano	0,0827	- 1,01

## CAPÍTULO V - CONCLUSÕES

Os resultados experimentais demonstram que os quatro cossolventes estudados, isto é, acetona, dioxano, tetrahydrofurano e acetonitrilo tem um efeito inibidor na formação de micelas de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em soluções aquosas. O efeito inibidor, pode ser explicado em termos de interações entre a água e o cossolvente que resultam numa diminuição do efeito solvofóbico nos sistemas ternários. Esta conclusão está de acordo com os parâmetros termodinâmicos experimentais, tais como, CMC,  $\Delta G_m^0$ ,  $\Delta H_m^0$ ,  $\Delta S_m^0$  e  $\Delta G_{transf}^0$ . Os valores de  $\Delta G_m^0$  obtidos para os quatro sistemas ficam mais positivos com a concentração de cossolvente. A entalpia de micelização determinada de uma maneira um pouco aproximada, é exotérmica e permanece relativamente constante a concentrações baixas de cossolventes. Em concentrações altas a entalpia de micelização é muito mais exotérmica indicando uma reestruturação do meio (água-cossolvente). Os valores correspondentes para entropia de micelização diminuem gradualmente e em frações altas de cossolventes mudam de sinal. Isto significa que a energia livre de micelização é principalmente uma contribuição entrópica a concentrações baixas de cossolventes. Esta explicação está de acordo com o conceito geral que a formação de micelas em solução aquosa é dirigido pela entropia, e resulta principalmente da quebra dos "microcristais de Frank-Evans".

Os valores de energia livre de micelização e transferência indicam que o efeito solvofóbico nos quatro sistemas ternários estudados é na ordem, acetonitrilo > tetrahydrofurano > acetona > dioxano. Em comparação com outros sistemas de cossolventes estudados tais como, solventes apróticos polares (DMSO, DMF) que formam hidratos estequiométricos com a água e soluções de água-álcoois, o sistema estudado representa um caso intermediário.

Os resultados deste trabalho podem ser considerados importantes no processo de micelização em geral e em termos de propriedades e aplicações de solventes, surfactantes e micelas.

Para o melhor entendimento das interações entre os componentes a nível molecular, o presente estudo poderia ser continuado usando técnicas de medidas de tempo de relaxamento de spin da rede cristalina ( $T_1$ ) por meio de ressonância magnética nuclear (7-14).

## CAPÍTULO VI - REFERÊNCIAS

1. HARTLEY, G. S. Aqueous Solution of Paraffin Chain Salts. Hermann, Paris, 1936.
2. ELWORTHY, P. H.; FLORENCE, A. T.; MCFAIRLANE, C. B. Solubilization by Surface Active Agents and its Application in Chemistry and Biological Sciences. Chapman and Hall, London, 1968.
3. FENDLER, J. H.; FENDLER, E. J. Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems. Academic Press, New York, 1975.
4. TANFORD, C. The Hydrophobic Effect : Formation of Micelles and Biological Membranes. John Wiley and Sons, New York, 1973.
5. IONESCU, L. G. Surfactants and Micelles. Monograph, University of Detroit, Detroit, Michigan, 1976.
6. BUNTON, C. A. Micellar Catalysis and Inhibition. Pure Appl. Chem., 49: 969, 1977.
7. TOKUHIRO, T.; FUNG, D. S.; IONESCU, L. G. Study of Intermolecular Interactions in the DMSO - H<sub>2</sub>O System and Their Effects on the Formation of Micelles of Cetyltrimethylammonium Bromide. Paper Presented at 174<sup>th</sup> National Meeting of the American Chemical Society, Chicago, Illinois, 1977, Abstr. Phys.39.
8. TOKUHIRO, T.; IONESCU, L. G.; FUNG, D. S. Proton Spin-Lattice Relaxation Measurement in Aqueous Micellar Systems, Containing Dimethylsulfoxide. Proceedings 52<sup>nd</sup> Colloid and Surface Science Symposium, Knoxville, Tenn., p.163, 1978.
9. TOKUHIRO, T.; IONESCU, L. G.; FUNG, D. S. Effect of Intermolecular Interactions on the Formation of Micelles. J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 75: 975, 1979.
10. TOKUHIRO, T.; IONESCU, L. G. Temperature Effect on Molecular Dynamics in Micellar System. Proton Spin-Lattice Relaxation Study of Cetyltrimethylammonium Bromide in Water-Dimethylsulfoxide Mixtures, in Solution Chemistry of Surfactants, K. L. Mittal, Ed., Plenum Press, New York, p. 497, 1979.
11. ANIANSSON, E. A. G. Dynamics and Structure of Micelles and other Amphiphilic Structures. J. Phys. Chem., 82: 2805, 1978.

12. ANIANSSON, E. A. G. Theory of Micelle Formation Kinetics. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 82: 981, 1978.
13. ANIANSSON, E. A. G.; WALL, S. N.; ALMGREN, M.; HOFFMANN, H.; KIELMANN, I.; ULBRICHT, W.; ZANA, R.; LANG, J.; TONDRE, C. Theory of the Kinetics of Micellar Equilibria and Quantitative Interpretation of Chemical Relaxation Studies of Micellar Solutions of Ionic Surfactants. J. Phys. Chem., 80: 905, 1976.
14. ANIANSSON, E. A. G.; WALL, S. N. Kinetics of Step-Wise Micelle Association and Dissociation, in Chemical and Biological Applications of Relaxation Spectrometry, Wyn Jones, Ed., D. Reidel Publ. Co., Dordrecht, Holland, p. 223, 1975.
15. MENGER, F. M. On the Structure of Micelles. Acc. Chem. Res., 12: 111, 1979.
16. MENGER, F. M.; JERKUNICA, J. M.; JOHNSTON, J. C. The Water Content of a Micelle Interior. The Fjord vs. Reef Models. J. Amer. Chem. Soc., 100: 4676, 1978.
17. STIGTER, D. Hydration, Shape, and Charge of Micelles of Sodium Dodecyl Sulfate and Dodecyl Ammonium Chloride, in Chemistry, Physics and Application of Surface Active Substances, J. Th. Overbeek, Ed., Gordon and Breach, London, p. 507, 1967.
18. STIGTER, D. Micelle Formation by Ionic Surfactants. II. Specificity of Head Groups. Micelle Structure. J. Phys. Chem., 78: 2480, 1974.
19. FUNG, D. S. Molecular Interactions in Solutions of Surfactants and Micelles, Doctoral Dissertation, University of Detroit, 1978.
20. IONESCU, L. G.; TOKUHIRO, T. Physical and Chemical Properties of Surfactants and Micelles. Research Proposal and Report for the National Institutes of Health, University of Detroit, 1976.
21. HALL, D. G. Thermodynamics of Solutions of Ideal Multicomponent Micelles, Parts 1,2. Trans. Faraday Soc., 66: 1351, 1970.
22. LINDSTROM, R. E.; SWARBRICK, J. Entropy Changes Associated With Micellization. J. Phys. Chem., 74: 2033, 1970.
23. MULLER, N. Recent Advances in the Chemistry of Micelles, in Reaction Kinetics in Micelles, E. H. Cordes, Ed., Plenum Publ. Corp., New York, p. 1, 1973.
24. BIRDI, K. S. Thermodynamics of Micelle Formation in Micellization, Solubilization and Microemulsions, K. L. Mittal, Ed., Plenum Press, New York, p. 151, 1977.

25. MULLER, N. Errors in Micellization Enthalpies From Temperature Dependence of Critical Micellar Concentration, in Micellization, Solubilization and Microemulsions, K. L. Mittal, Ed., Plenum Press, New York, p. 229-240, 1977.
26. ISRAELACHVILLI, J. N.; MITCHELL, D. J.; NINHAM, B. W. Theory of Self-Assembly of Hydrocarbon Amphiphiles into Micelles and Bilayers. J. Chem. Soc. Faraday Trans. II., 72: 1525, 1976.
27. DEBYE, P.; ANACKER, E. W. Micelles Shape from Dissymmetry Measurements. J. Phys. Colloid Chem., 55: 644, 1951.
28. PRATT, L. R. Theory of the Hydrophobic Effect. J. Chem Phys., 67: 3683, 1977.
29. LINDMAN, B.; ROSENHOLM, J. B. NMR Studies of Counterion Binding in the Water-Sodium Octanoate-Pentanol System. J. Colloid and Interface Sci., 57: 362, 1976.
30. IONESCU, L. G.; TOKUHIRO, T.; CZERNIAWSKI, B. J. Effect of Polar Solvents on the Formation of Micelles of Cetyltrimethylammonium Bromide in Aqueous Solutions, Proceedings 52<sup>nd</sup> Colloid and Surface Science Symposium, Knoxville, Tenn., p. 162, 1978.
31. IONESCU, L. G.; TOKUHIRO, T.; CZERNIAWSKI, B. J. Formation of Hexadecyltrimethylammonium Bromide in Water-N, N-Dimethylformamide Solutions. Bull. Chem Soc. Japan, 52: 922, 1979.
32. IONESCU, L. G.; TOKUHIRO, T.; CZERNIAWSKI, B. J.; SMITH, E. S. Formation of Micelles of Cetyltrimethylammonium Bromide in Water-Dimethyl Sulfoxide Solutions, in Solution Chemistry of Surfactants, K. L. Mittal, Ed., Plenum Press, New York, p. 487, 1979.
33. PARKER, A. J. The Effects of Solvation on the Properties of Anions in Dipolar Aprotic Solvents. Quart. Rev., 16: 163, 1962.
34. TCHOUBAR, B. Quelques aspects du rôle de solvants en Chimie organique. Bull. Soc. Chim. France., p. 2069, 1964.
35. AGAMI, C. Le Diméthylsulfoxyde en Chimie Organique. Bull. Soc. Chim. France., p. 1021, 1965.
36. PARKER, A. J. Protic-Dipolar Aprotic Solvent Effects on Rates of Bimolecular Reactions. Chem. Rev., 69: 1, 1969.
37. BLANDAMER, M. J. Kinetics of Organic Reactions in Water and Aqueous Mixtures. Advan. Phys. Org. Chem., 14: 204, 1977.

38. SHINODA, K. The Effect of Alcohols on the Critical Micelle Concentrations of Fatty Acid Soaps and the Critical Micelle Concentration of Soap Mixtures. J. Phys. Chem., 58: 1136, 1954.
39. FLOCKHART, B. D. The Critical Micelle Concentration of Sodium Dodecyl Sulfate in Ethanol-Water Mixtures. J. Colloid Interface Sci., 12: 557, 1957.
40. SHIRAHAMA, K.; KASHIWABARA, T. The CMC-Decreasing Effects of Some Added Alcohols on the Aqueous Sodium Sulfate Solutions. J. Colloid Interface Sci., 36: 65, 1971.
41. IONESCU, L. G.; CICCONE, P. R.; CZERNIAWSKI, B. J. Effects of n-Propyl Alcohol on the Formation of Micelles of Cetyltrimethylammonium Bromide in Water. Research Report n<sup>o</sup> 7, University of Detroit, Detroit, Michigan, 1978.
42. IONESCU, L. G.; MÓL, F. P. S. Efeito do Metanol Sobre a Formação de Micelas de Brometo de Cetiltrimetilamônio. IX Reunião Anual, Simpósio de Membranas Biológicas, Caxambú, M. G., 1980, Resumos, F-18.
43. IONESCU, L. G.; CICCONE, P. R.; TOKUHIRO, T. Effect of n-Propyl Alcohol on the Formation of Micelles of Cetyltrimethylammonium Bromide in Water. Paper Presented at the 83<sup>rd</sup> Annual Meeting of the Michigan Academy of Science, Arts and Letters, Allendale, Mi., March 23-24, 1979.
44. COWIE, J. M. G.; TOPOROWSKI, P. M. Association in the Binary Liquid System Dimethyl Sulphoxide-Water. Can. J. Chem., 39: 2240, 1961.
45. DRINKARD, W.; KIVELSON, D. Nuclear Resonance and Thermal Studies on Hydrogen Bonds in Solution. J. Phys. Chem., 62: 1494, 1962.
46. TAMRES, M.; SEARLES, S. Jr. Hydrogen Bonding Abilities of Cyclic Sulfoxides and Cyclic Ketones. J. Am. Chem. Soc., 81: 2100, 1959.
47. JANNAKOUDAKIS, D.; MAVRIDIS, P. G.; PAPANASTASIOU, G. Etude Sur le Complexe Formé entre le Diméthylsulfoxyde et l' eau basée Sur des Paramètres Physico-Chimiques. Chim Kron. New Series, 2: 139, 1973.
48. BOUGARD, J.; JADOT, R. Solvation in Aqueous N, N-Dimethylformamide. J. Chem. Thermodynamics, 7: 1185, 1975.
49. FENDLER, E. J.; CONSTIEN, V. G.; FENDLER, J. H. Proton Magnetic Resonance Investigations of Alkylammonium Carboxylate Micelles in Non-aqueous Solvents. VI. Aggregation of Hexylammonium Propionate in Dimethyl Sulfoxide-Benzene and Dimethyl Sulfoxide-Water Mixed Solvent Systems. J. Phys. Chem., 79: 917, 1975.

50. FRANK, H. S.; EVANS, M. W. Free Volume and Entropy in Condensed Systems. III. Entropy in Binary Liquid Mixtures; Partial Molal Entropy in Dilute Solutions; Structure and Thermodynamics in Aqueous Electrolytes. J. Chem. Phys., 13: 507, 1945.
51. EWING, G. J.; IONESCU, L. G. Dissociation Pressure and Other Thermodynamic Properties of Xenon-Water Clathrate. J. Chem. Eng. Data. 19: 367, 1974.
52. IONESCU, L. G. Entropy of Some Simple Gas-Water Clathrates. Rev. Roum. Chim., 23: 45, 1978.
53. MAGID, L. Solvents Effects on, Amphiphilic Aggregation, in Solution Chemistry of Surfactants, K. L. Mittal, Ed., Plenum Press, New York, p. 427, 1979.
54. RAY, A. Solvophobic Interactions and Micelle Formation in Structure Forming Nonaqueous Solvents. Nature, 231: 313, 1971.
55. RAY, A. Micelle Formation in Pure Ethylene Glycol. J. Am. Chem. Soc., 91: 6511, 1969.
56. FENDLER, J. H. Interactions and Reactions in Reversed Micellar Systems. Acc. Chem. Res., 9: 153, 1976.
57. PRIGOGINE, I.; DEFAY, R. Tension Superficielle Dynamique Des Solutions Régulières. J. Chim. Phys., 46: 367, 1949.
58. PINCHAS, S. The Anomalous Behaviour of Association on Normal and <sup>18</sup>O-Labelled Water in Dioxan Solutions. J. Inorg. Chem., 39: 459, 1977.
59. EASTEAL, A. J. A Luminescent Probe Study of Water/Acetonitrile Mixtures. Aust. J. Chem., 32: 275, 1979.
60. EASTEAL, A. J. A Nuclear Magnetic Resonance Study of Water-Acetonitrile Mixtures. Aust. J. Chem., 32: 1379, 1979.
61. BONNER, O. D.; CHOI, Y. S. Hydrogen Bonding of Water in Organic Solvents. J. Phys. Chem., 78: 1723, 1974.
62. VIVAR, P. D.; HENDERSON, C. Dielectric Properties of Binary Systems. II. Very Dilute Water-Dioxane Solutions. An. Asoc. Quim. Argentina, 64: 383, 1976.
63. SCANLON, W. J.; FENNEMA, O. Gas Hydrates in Aqueous Organic Systems. Cryobiology, 8: 249, 1971.
64. KLUG, D. D.; WHALLEY, E. The Rotational Oscillations of Tetrahydrofuran in Tetrahydrofuran Clathrate Hydrate. Can. J. Chem., 51: 4062, 1973.

65. ROSSO, J. C.; CARBONNEL, L. Le Systeme Eau-Dioxane. C. R. Acad. Sc. Paris, 272: 136, 1971.
66. KHANZADA, W. K.; MCDOWELL, C. A. Nuclear Magnetic Resonance Study of Molecular Motion in the Clathrate Hydrates of Cyclopropane and Acetone. J. Mol. Struct., 7: 241, 1971.
67. SWARBRICK, J.; DARUWALA, J. Thermodynamics of Micellization of Some Zwitterionic N-Alkyl Betaines. J. Phys. Chem., 6: 2627, 1968.
68. MIYAGISHI, S. The Effect of Organic Additives on the Micelles Formation of Dodecylammonium Halides in Aqueous Solutions. Bull. Chem. Soc. Japan, 47: 2972, 1974.
69. MIYAGISHI, S. The Micelle Formation of Alkylammonium Chloride in Propanol-Water and Acetone-Water Mixtures. Bull. Chem. Soc. Japan, 48: 2349, 1975.
70. MIYAGISHI, S. The Effect of Organic Additives on the Thermodynamic Parameters of Micellization. Bull. Chem. Soc. Japan, 49: 34, 1976.
71. TREINER, C.; LE BESNERAIS, A. Standard Free Energy of Transfer of Ionic Surfactants from Water to Water + Acetone Mixtures from Vapour Pressure Measurements. J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 73: 44, 1977.
72. TREINER, C.; LE BESNERAIS. The Apparent Charge of Ionic Micelles in Aqueous Binary Solvents, in *Advances in Chemistry*, Vol. 177, Furter, W.F., Ed., American Chemical Society, Washington, p. 109, 1979.