

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.

FRANCISCO DE PAULA SOARES MÓL FILHO

FLORIANÓPOLIS

SANTA CATARINA - BRASIL

1980

FORMAÇÃO DE MICELAS DE BROMETO DE CETILTRI  
METILAMÔNIO EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE ÁLCOOIS

FRANCISCO DE PAULA SOARES MÓL FILHO

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA E APROVADA EM SUA FORMA FI-  
NAL PELO ORIENTADOR E MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA.



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

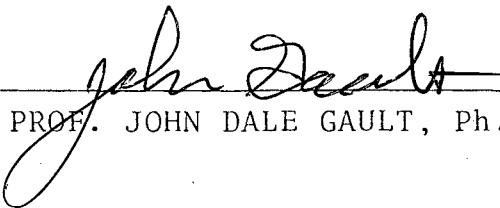


PROF. FARUK J. NOME AGUILERA, Ph. D.  
COORDENADOR

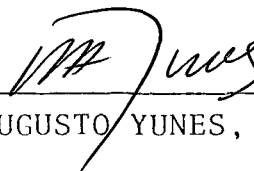
BANCA EXAMINADORA:



PROF. LAVINEL G. IONESCU, Ph. D.



PROF. JOHN DALE GAULT, Ph. D.



PROF. ROSENDO AUGUSTO YUNES, Ph. D.

Aos meus pais (Francisco e Ruth)

ã minha esposa Maria de Lourdes  
des e

ã minha querida filha Mel-  
lyssa.

## AGRADECIMENTOS

Ao Professor Lavinel G. Ionescu pela orientação, tornando possível a realização deste trabalho.

Aos colegas e funcionários do Departamento de Química da UFSC.

Aos colegas do Laboratório de Química de Superfícies, especialmente os professores Valmor E. de Souza e Valfredo Tadeu de Fâvere, pelas sugestões e críticas.

Ao CNPq e ao Curso de Pós-Graduação da Universidade Federal de Santa Catarina.

À CAPES e à Universidade Federal de Mato Grosso pela oportunidade que me concederam.

À minha esposa por ter acreditado e compreendido o meu trabalho.

BIOGRAFIA1) DADOS PESSOAIS

Nome : Francisco de Paula Soares Mól Filho  
Data de Nascimento: 26/12/52  
Cidade : Ubá Estado: Minas Gerais

2) FORMAÇÃO ACADÊMICA

Primário: Grupo Escolar "Dr. Levindo Coelho"  
Cidade: Ubá Estado: Minas Gerais

Ginasial: Colégio Agrícola de Rio Pomba  
Cidade: Rio Pomba Estado: Minas Gerais

Colegial: Colégio Agrícola de Rio Pomba  
Cidade: Rio Pomba Estado: Minas Gerais

Superior: Universidade Federal de Viçosa  
Cidade: Viçosa Estado: Minas Gerais

3) ATIVIDADES PROFISSIONAIS

- 1) Ex-Professor de Química Geral e Orgânica do Colégio Estadual de Viçosa - Viçosa/MG.
- 2) Ex-Professor de Química Analítica e Inorgânica da Universidade Católica de Minas Gerais (Extensão de Ponte Nova). Ponte Nova/MG.
- 3) Ex-Professor de Química Geral do Colégio Nossa Senhora do Carmo. Viçosa/MG.
- 4) Ex-Professor de Química Geral do Colégio Raul de Leonni. Viçosa/MG.
- 5) Professor do Departamento de Química da Universidade Federal de Mato Grosso - Cuiabá/MT.

## RESUMO

O processo de micelização do surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) foi estudado em soluções aquosas de metanol, etanol e isopropanol a 25°C e 40°C por meio de tensiometria superficial. Foram determinados parâmetros termodinâmicos tais como a concentração micelar crítica (CMC), energia livre de micelização ( $\Delta G_m^0$ ), entalpia de micelização ( $\Delta H_m^0$ ) e entropia de micelização ( $\Delta S_m^0$ ).

A 25°C, no sistema H<sub>2</sub>O - CTAB - CH<sub>3</sub>OH a CMC variou de  $0,850 \times 10^{-3}$  M (2% por volume de metanol) a  $3,00 \times 10^{-3}$  M (40% por volume de metanol; para H<sub>2</sub>O - CTAB - CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH variou de  $0,750 \times 10^{-3}$  M (2,5% de etanol) a  $1,70 \times 10^{-3}$  M (15% de etanol) e para H<sub>2</sub>O - CTAB - i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH variou de  $0,800 \times 10^{-3}$  M (1,5% de isopropanol) a  $2,10 \times 10^{-3}$  M (9% de isopropanol). A concentração micelar crítica do CTAB em água pura é  $0,920 \times 10^{-3}$  M.

A 40°C, a variação da CMC foi de  $1,00 \times 10^{-3}$  M (água pura) a mínimos de  $0,920 \times 10^{-3}$  M (H<sub>2</sub>O - CTAB - CH<sub>3</sub>OH, 2% de metanol);  $0,850 \times 10^{-3}$  M (H<sub>2</sub>O - CTAB - CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH, 2,5% de etanol) e  $0,920 \times 10^{-3}$  M (H<sub>2</sub>O - CTAB - i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH, 1,5% de isopropanol). Os máximos de CMC observados para CTAB foram  $2,80 \times 10^{-3}$  M (H<sub>2</sub>O - CH<sub>3</sub>OH, 35% de metanol);  $1,90 \times 10^{-3}$  M (H<sub>2</sub>O - CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH, 15% de etanol),  $2,40 \times 10^{-3}$  M (H<sub>2</sub>O - i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH, 9% de isopropanol).

Os valores experimentais de  $\Delta G_m^0$  determinados a 25°C para CTAB em H<sub>2</sub>O - CH<sub>3</sub>OH variaram entre -4,18 kcal/

/mol (2% de  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) e  $-3,43$  kcal/mol (40% de  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); para CTAB em  $\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  de  $-4,26$  kcal/mol (2,5% de  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) a  $-3,78$  kcal/mol (15% de  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ); e para CTAB em  $\text{H}_2\text{O} - i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$  de  $-4,22$  kcal/mol (1,5% de  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ) a  $-3,65$  kcal/mol (9% de  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ). Para CTAB em água pura a  $25^\circ\text{C}$   $\Delta G_m^\circ$  é  $-4,14$  kcal/mol.

Os valores determinados para  $\Delta H_m^\circ$  para os três sistemas ternários variaram entre  $-1,03$  kcal/mol e  $-2,25$  kcal/mol.

A entropia de micelização a  $25^\circ\text{C}$  mostrou um decréscimo gradual entre aproximadamente  $+10$  e  $+5$  u.e..

As propriedades termodinâmicas experimentais sugerem que a concentrações baixas de cossolvente as forças hidrofóbicas são semelhantes em água pura e soluções de água-álcool. A concentrações mais elevadas de álcool as pontes de hidrogênio entre água e cossolvente predominam e efetivamente eliminam as possibilidades de interações hidrofóbicas entre o surfactante e o meio e inibem o processo de micelização.

## ABSTRACT

The process of micellization for the surfactant cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) was studied in aqueous solutions of methanol, ethanol and isopropanol at 25° and 40° C by means of surface tensiometry. Thermodynamic parameters such as the critical micellar concentration (CMC), free energy of micellization ( $\Delta G_m^0$ ), enthalpy ( $\Delta H_m^0$ ) and entropy of micellization ( $\Delta S_m^0$ ) were determined.

At 25°C, for the system H<sub>2</sub>O - CTAB - CH<sub>3</sub>OH, the CMC varied from  $0.850 \times 10^{-3}$  M (2% per volume of methanol) to  $3.00 \times 10^{-3}$  M (40% per volume of methanol); for H<sub>2</sub>O-CTAB-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH it varied from  $0.750 \times 10^{-3}$  M (25% of ethanol) to  $1.70 \times 10^{-3}$  M (15.0% ethanol); for H<sub>2</sub>O - CTAB - i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH it varied from  $0.800 \times 10^{-3}$  M (1.5% isopropanol) to  $2.10 \times 10^{-3}$  M (9% isopropanol). The critical micellar concentration of CTAB in pure water is  $0.920 \times 10^{-3}$  M.

At 40°C, the variation of CMC was from  $1.00 \times 10^{-3}$  M (pure water) to minimums of  $0.920 \times 10^{-3}$  M (H<sub>2</sub>O - CTAB - CH<sub>3</sub>OH, 2% of methanol);  $0.850 \times 10^{-3}$  M (H<sub>2</sub>O - CTAB - CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH, 2.5% ethanol) and  $0.920 \times 10^{-3}$  M (H<sub>2</sub>O - CTAB - i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH, 1.5% isopropanol). The maximum values obtained for CMC for CTAB were  $2.80 \times 10^{-3}$  M (H<sub>2</sub>O - CH<sub>3</sub>OH, 3.5% methanol),  $1.90 \times 10^{-3}$  M (H<sub>2</sub>O - CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH, 15% ethanol),  $2.40 \times 10^{-3}$  M (H<sub>2</sub>O - i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH, 9% isopropanol).

The experimental values determined for  $\Delta G_m^0$  at 25°C for CTAB in H<sub>2</sub>O - CH<sub>3</sub>OH varied from -4.18 kcal/mol (2% CH<sub>3</sub>OH) to -3.43 kcal/mol (35% CH<sub>3</sub>OH); for CTAB in



H<sub>2</sub>O - CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH from -4.26 kcal/mol (2.5% CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH) to -3.78 kcal/mol (15% CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH) and for CTAB in H<sub>2</sub>O - C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH for -4.22 kcal/mol (1.5% i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH) to -3.65 kcal/mol (9% i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH). For CTAB in water pure at 25°C.  $\Delta G_m^0$  is -4.14 kcal/mol.

The values determined for  $\Delta H_m^0$  for the three ternary systems varied from -1.03 kcal/mol to -2.25 kcal/mol.

The entropy of micellization at 25°C showed a gradual decrease between approximately +10 and +5 e.u..

The experimental thermodynamic properties suggest that at low concentrations of cosolvent the hydrophobic forces are similar in water and solutions of water-alcohol. At higher concentrations of alcohol the hydrogen bonds between water and the cosolvent predominate and effectively eliminate the possibility of hydrophobic interactions between the surfactant and the medium inhibiting the process of micellization.

## ÍNDICE GERAL

CAPÍTULO I	- OBJETIVOS DO TRABALHO .....	1
CAPÍTULO II	- INTRODUÇÃO .....	2
	2.1. Algumas Propriedades dos Detergen <u>tes</u> .....	2
	2.2. Micelas .....	5
	2.3. Termodinâmica do Processo de Mice <u>lização</u> .....	9
	2.4. Energia Livre de Transferência ..	11
	2.5. Efeito de Solventes na Agregação de Anfifílicos .....	15
	2.6. Propriedades dos Álcoois .....	18
	2.7. Formação de Micelas em Soluções de Água-Álcoois .....	22
CAPÍTULO III	- PARTE EXPERIMENTAL .....	31
	3.1. Materiais .....	31
	3.2. Preparação das Soluções .....	31
	3.3. Medidas de Tensão Superficial ...	32
	3.4. Determinação da Concentração Mice <u>lar Crítica</u> (CMC) e dos Parâmetros Termodinâmicos de Miceliza <u>ção</u> ( $\Delta G_m^0$ , $\Delta H_m^0$ e $\Delta S_m^0$ ) .....	33
CAPÍTULO IV	- RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	35
	4.1. Tensão Superficial de Soluções Água-Álcool .....	35
	4.2. Parâmetros Termodinâmicos Experimentais para os Sistemas Estuda <u>dos</u> .....	43
	4.2.1. Sistema H <sub>2</sub> O - CTAB - CH <sub>3</sub> OH ....	43
	4.2.2. Sistema H <sub>2</sub> O - CTAB - CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH .	85
	4.2.3. Sistema H <sub>2</sub> O - CTAB - i-CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	114
	4.3. Concentração Micelar Crítica (CMC).	144
	4.4. Entalpia de Micelização ( $\Delta H_m^0$ ) ...	146

4.5. Energia Livre de Micelização ( $\Delta G_m^0$ )	148
4.6. Entropia de Micelização ( $\Delta S_m^0$ ) ..	152
4.7. Energia Livre de Transferência ( $\Delta G_{\text{transf.}}^0$ ) .....	155
CAPÍTULO V - CONCLUSÕES .....	157
CAPÍTULO VI - BIBLIOGRAFIA .....	159

## ÍNDICE DAS FIGURAS

FIGURA 1	- Estrutura de alguns surfactantes comuns.	3
FIGURA 2	- Diagrama ilustrando a formação de micelas .....	6
FIGURA 3	- Variação geral das propriedades físicas em função da concentração de surfactante.	7
FIGURA 4	- Gráfico da tensão superficial versus a porcentagem de cossolvente para soluções de água e vários álcoois a 25°C .....	38
FIGURA 5	- Gráfico da tensão superficial versus a fração molar de cossolvente para soluções de água e vários álcoois a 25°C ...	39
FIGURA 6	- Gráfico da tensão superficial versus a concentração de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa de metanol a 25°C .....	75
FIGURA 7	- Gráfico da tensão superficial versus a concentração de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa de metanol a 40°C .....	76
FIGURA 8	- Gráfico da tensão superficial versus a concentração de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa de metanol a 25°C .....	77
FIGURA 9	- Gráfico da tensão superficial versus a concentração de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa de metanol a 40°C .....	78
FIGURA 10	- Dependência da concentração micelar crítica (CMC) do brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em soluções aquosas como função da porcentagem de metanol (% CH <sub>3</sub> OH) a 25°C e 40°C .....	80

- FIGURA 11 - Dependência da concentração micelar crítica do brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em soluções aquosas como função da fração molar de metanol ( $X_{\text{CH}_3\text{OH}}$ ) a 25°C e 40°C ..... 81
- FIGURA 12 - Gráfico do logaritmo natural da concentração micelar crítica versus o inverso da temperatura para brometo de cetiltrimetilamônio em soluções aquosas de metanol ..... 82
- FIGURA 13 - Gráfico de tensão superficial versus a concentração de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em soluções aquosas de etanol a 25°C ..... 104
- FIGURA 14 - Gráfico de tensão superficial versus a concentração de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa de etanol a 40°C ..... 105
- FIGURA 15 - Gráfico de tensão superficial versus a concentração de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa de etanol a 25°C ..... 106
- FIGURA 16 - Gráfico de tensão superficial versus a concentração de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa de etanol a 40°C ..... 107
- FIGURA 17 - Dependência da concentração micelar crítica do brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa como função da porcentagem de etanol ( $\% \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) a 25°C e 40°C ..... 109
- FIGURA 18 - Dependência da concentração micelar crítica (CMC) do brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em soluções aquosas como função da fração molar de etanol ( $X_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}$ )

	a 25°C e 40°C .....	110
FIGURA 19	- Gráfico do logaritmo natural da concentração micelar crítica versus o inverso da temperatura para brometo de cetiltrimetilamônio em soluções aquosas de etanol .....	111
FIGURA 20	- Gráfico de tensão superficial versus a concentração de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa de isopropanol a 25°C .....	134
FIGURA 21	- Gráfico de tensão superficial versus a concentração de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa de isopropanol a 40°C .....	135
FIGURA 22	- Gráfico de tensão superficial versus a concentração de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa de isopropanol a 25°C .....	136
FIGURA 23	- Gráfico de tensão superficial versus a concentração de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa de isopropanol a 40°C .....	137
FIGURA 24	- Dependência da concentração micelar crítica (CMC) do brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em soluções aquosas como função da porcentagem de isopropanol (% i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH) a 25°C e 40°C .....	139
FIGURA 25	- Dependência da concentração micelar crítica (CMC) do brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em soluções aquosas como função da fração molar de isopropanol (X <sub>i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH</sub> ) a 25°C e 40°C .....	140
FIGURA 26	- Gráfico do logaritmo natural da concentração micelar crítica versus o inverso da temperatura para brometo de cetiltri-	

metilamônio em soluções aquosas de iso - propanol .....	141
FIGURA 27 - Gráfico da variação da energia livre de micelização ( $\Delta G_m^0$ ) a 25°C e 40°C, versus a fração molar de cossolvente para o bro meto de cetiltrimetilamônio (CTAB) .....	149
FIGURA 28 - Gráfico da variação da energia livre de micelização ( $\Delta G_m^0$ ) a 25°C, versus a fra- ção molar de cossolvente para o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) .....	151
FIGURA 29 - Gráfico dos parâmetros termodinâmicos pa ra o sistema H <sub>2</sub> O-CTAB-CH <sub>3</sub> OH a 25°C .....	153

## ÍNDICE DE TABELAS

TABELA I	- Algumas propriedades seletivas de alguns álcoois simples .....	20
TABELA II	- Algumas propriedades seletivas de alguns álcoois polihídricos .....	21
TABELA III	- Tensão superficial de várias soluções aquosas de metanol a 25 <sup>o</sup> C .....	36
TABELA IV	- Tensão superficial de várias soluções aquosas de etanol a 25 <sup>o</sup> C. ....	36
TABELA V	- Tensão superficial de várias soluções aquosas de n-propanol a 25 <sup>o</sup> C .....	37
TABELA VI	- Tensão superficial de várias soluções aquosas de isopropanol a 25 <sup>o</sup> C .....	37
TABELA VII	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em água a 25 <sup>o</sup> C .....	45
TABELA VIII	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em água a 40 <sup>o</sup> C .....	45
TABELA IX	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-metanol (X = 0,00441) a 25 <sup>o</sup> C .....	46
TABELA X	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-metanol (X = 0,00441) a 40 <sup>o</sup> C .....	47
TABELA XI	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-metanol (X = 0,00888) a 25 <sup>o</sup> C .....	48



TABELA XII	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-metanol ( $X = 0,00888$ ) a $40^{\circ}\text{C}$ .....	49
TABELA XIII	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-metanol ( $X = 0,0111$ ) a $25^{\circ}\text{C}$ .....	50
TABELA XIV	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-metanol ( $X = 0,0111$ ) a $40^{\circ}\text{C}$ .....	51
TABELA XV	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-metanol ( $X = 0,0134$ ) a $25^{\circ}\text{C}$ .....	52
TABELA XVI	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-metanol ( $X = 0,0134$ ) a $40^{\circ}\text{C}$ .....	53
TABELA XVII	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-metanol ( $X = 0,0180$ ) a $25^{\circ}\text{C}$ .....	54
TABELA XVIII	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-metanol ( $X = 0,0180$ ) a $40^{\circ}\text{C}$ .....	55
TABELA XIX	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-metanol ( $X = 0,0203$ ) a $25^{\circ}\text{C}$ .....	56
TABELA XX	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em solu-	

	ções de água-metanol ( $X = 0,0203$ ) a 40°C .....	56
TABELA XXI	- Tensão superficial de soluções de bro- meto de cetiltrimetilamônio em solu- ções de água-metanol ( $X = 0,0228$ ) a 25°C .....	57
TABELA XXII	- Tensão superficial de soluções de bro- meto de cetiltrimetilamônio em solu- ções de água-metanol ( $X = 0,0228$ ) a 40°C .....	58
TABELA XXIII	- Tensão superficial de soluções de bro- meto de cetiltrimetilamônio em solu- ções de água-metanol ( $X = 0,0368$ ) a 25°C .....	59
TABELA XXIV	- Tensão superficial de soluções de bro- meto de cetiltrimetilamônio em solu- ções de água-metanol ( $X = 0,0368$ ) a 40°C .....	59
TABELA XXV	- Tensão superficial de soluções de bro- meto de cetiltrimetilamônio em solu- ções de água-metanol ( $X = 0,0464$ ) a 25°C .....	60
TABELA XXVI	- Tensão superficial de soluções de bro- meto de cetiltrimetilamônio em solu- ções de água-metanol ( $X = 0,0464$ ) a 40°C .....	61
TABELA XXVII	- Tensão superficial de soluções de bro- meto de cetiltrimetilamônio em solu- ções de água-metanol ( $X = 0,0719$ ) a 25°C .....	62
TABELA XXVIII	- Tensão superficial de soluções de bro- meto de cetiltrimetilamônio em solu- ções de água-metanol ( $X = 0,0719$ ) a 40°C .....	63

TABELA XXIX	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-metanol ( $X = 0,0989$ ) a $25^{\circ}\text{C}$ .....	64
TABELA XXX	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-metanol ( $X = 0,0989$ ) a $40^{\circ}\text{C}$ .....	65
TABELA XXXI	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-metanol ( $X = 0,128$ ) a $25^{\circ}\text{C}$ .....	66
TABELA XXXII	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-metanol ( $X = 0,128$ ) a $40^{\circ}\text{C}$ .....	66
TABELA XXXIII	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-metanol ( $X = 0,158$ ) a $25^{\circ}\text{C}$ .....	67
TABELA XXXIV	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-metanol ( $X = 0,158$ ) a $40^{\circ}\text{C}$ .....	68
TABELA XXXV	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-metanol ( $X = 0,191$ ) a $25^{\circ}\text{C}$ .....	69
TABELA XXXVI	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-metanol ( $X = 0,191$ ) a $40^{\circ}\text{C}$ .....	
TABELA XXXVII	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em solu-	

	ções de água-metanol ( $X = 0,226$ ) a 25°C .....	71
TABELA XXXVIII	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-metanol ( $X = 0,226$ ) a 40°C .....	72
TABELA XXXIX	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-metanol ( $X = 0,305$ ) a 25°C .....	73
TABELA XL	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-metanol ( $X = 0,305$ ) a 40°C .....	74
TABELA XLI	- Concentração micelar crítica do brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-metanol .....	79
TABELA XLII	- Algumas propriedades termodinâmicas para a formação de micelas de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções água-metanol a 25°C .....	83
TABELA XLIII	- Algumas propriedades termodinâmicas para a formação de micelas de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções água-metanol a 40°C .....	84
TABELA XLIV	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-etanol ( $X = 0,00310$ ) a 25°C .....	86
TABELA XLV	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-etanol ( $X = 0,00310$ ) a 40°C .....	87
TABELA XLVI	- Tensão superficial de soluções de bro	

	meto de cetiltrimetilamônio em soluções de água-etanol ( $X = 0,00625$ ) a $25^{\circ}\text{C}$ .....	88
TABELA XLVII	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-etanol ( $X = 0,00625$ ) a $40^{\circ}\text{C}$ .....	89
TABELA XLVIII	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-etanol ( $X = 0,00784$ ) a $25^{\circ}\text{C}$ .....	90
TABELA XLIX	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-etanol ( $X = 0,00784$ ) a $40^{\circ}\text{C}$ .....	90
TABELA L	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-etanol ( $X = 0,00944$ ) a $25^{\circ}\text{C}$ .....	91
TABELA LI	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-etanol ( $X = 0,00944$ ) a $40^{\circ}\text{C}$ .....	91
TABELA LII	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-etanol ( $X = 0,0110$ ) a $25^{\circ}\text{C}$ .....	92
TABELA LIII	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-etanol ( $X = 0,0110$ ) a $40^{\circ}\text{C}$ .....	92
TABELA LIV	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-etanol ( $X = 0,0127$ ) a $25^{\circ}\text{C}$ .....	93

TABELA LV	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-etanol ( $X = 0,0127$ ) a $40^{\circ}\text{C}$ .....	93
TABELA LVI	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-etanol ( $X = 0,0143$ ) a $25^{\circ}\text{C}$ .....	94
TABELA LVII	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-etanol ( $X = 0,0143$ ) a $40^{\circ}\text{C}$ .....	94
TABELA LVIII	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-etanol ( $X = 0,0160$ ) a $25^{\circ}\text{C}$ .....	95
TABELA LIX	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-etanol ( $X = 0,0160$ ) a $40^{\circ}\text{C}$ .....	95
TABELA LX	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-etanol ( $X = 0,0192$ ) a $25^{\circ}\text{C}$ .....	96
TABELA LXI	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-etanol ( $X = 0,0192$ ) a $40^{\circ}\text{C}$ .....	96
TABELA LXII	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-etanol ( $X = 0,0261$ ) a $25^{\circ}\text{C}$ .....	97
TABELA LXIII	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em solu-	

	ções de água-etanol ( $X = 0,0261$ ) a 40°C .....	97
TABELA LXIV	- Tensão superficial de soluções de bro- meto de cetiltrimetilamônio em solu- ções de água-etanol ( $X = 0,0331$ ) a 25°C .....	98
TABELA LXV	- Tensão superficial de soluções de bro- meto de cetiltrimetilamônio em solu- ções de água-etanol ( $X = 0,0331$ ) a 40°C .....	98
TABELA LXVI	- Tensão superficial de soluções de bro- meto de cetiltrimetilamônio em solu- ções de água-etanol ( $X = 0,0403$ ) a 25°C .....	99
TABELA LXVII	- Tensão superficial de soluções de bro- meto de cetiltrimetilamônio em solu- ções de água-etanol ( $X = 0,0403$ ) a 40°C .....	99
TABELA LXVIII	- Tensão superficial de soluções de bro- meto de cetiltrimetilamônio em solu- ções de água-etanol ( $X = 0,0440$ ) a 25°C .....	100
TABELA LXIX	- Tensão superficial de soluções de bro- meto de cetiltrimetilamônio em solu- ções de água-etanol ( $X = 0,0440$ ) a 40°C .....	100
TABELA LXX	- Tensão superficial de soluções de bro- meto de cetiltrimetilamônio em solu- ções de água-etanol ( $X = 0,0516$ ) a 25°C .....	101
TABELA LXXI	- Tensão superficial de soluções de bro- meto de cetiltrimetilamônio em solu- ções de água-etanol ( $X = 0,0516$ ) a 40°C .....	101

TABELA LXXII - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-etanol ( $X = 0,0715$ ) a $25^{\circ}\text{C}$ .....	102
TABELA LXXIII - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-etanol ( $X = 0,0715$ ) a $40^{\circ}\text{C}$ .....	102
TABELA LXXIV - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-etanol ( $X = 0,117$ ) a $25^{\circ}\text{C}$ .....	103
TABELA LXXV - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-etanol ( $X = 0,117$ ) a $40^{\circ}\text{C}$ .....	103
TABELA LXXVI - Concentração micelar crítica de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-etanol .....	108
TABELA LXXVII - Algumas propriedades termodinâmicas para a formação de micelas de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-etanol a $25^{\circ}\text{C}$ .....	112
TABELA LXXVIII - Algumas propriedades termodinâmicas para a formação de micelas de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-etanol a $40^{\circ}\text{C}$ .....	113
TABELA LXXIX - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-isopropanol ( $X = 0,00118$ ) a $25^{\circ}\text{C}$ .....	115
TABELA LXXX - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-isopropanol ( $X = 0,00118$ ) a $40^{\circ}\text{C}$ .....	115



TABELA LXXXI - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-isopropanol ( $X = 0,00237$ ) a $25^{\circ}\text{C}$ .....	116
TABELA LXXXII - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-isopropanol ( $X = 0,00237$ ) a $40^{\circ}\text{C}$ .....	117
TABELA LXXXIII - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-isopropanol ( $X = 0,00357$ ) a $25^{\circ}\text{C}$ .....	118
TABELA LXXXIV - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-isopropanol ( $X = 0,00357$ ) a $40^{\circ}\text{C}$ .....	118
TABELA LXXXV - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-isopropanol ( $X = 0,00396$ ) a $25^{\circ}\text{C}$ .....	119
TABELA LXXXVI - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-isopropanol ( $X = 0,00396$ ) a $40^{\circ}\text{C}$ .....	120
TABELA LXXXVII - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-isopropanol ( $X = 0,00586$ ) a $25^{\circ}\text{C}$ .....	121
TABELA LXXXVIII - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-isopropanol ( $X = 0,00586$ ) a $40^{\circ}\text{C}$ .....	121
TABELA LXXXIX - Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em solu-	

	ções de água-isopropanol ( $X = 0,00722$ ) a $25^{\circ}\text{C}$ .....	122
TABELA XC	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-isopropanol ( $X = 0,00722$ ) a $40^{\circ}\text{C}$ .....	123
TABELA XCI	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-isopropanol ( $X = 0,00846$ ) a $25^{\circ}\text{C}$ .....	124
TABELA XCII	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-isopropanol ( $X = 0,00846$ ) a $40^{\circ}\text{C}$ .....	124
TABELA XCIII	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-isopropanol ( $X = 0,00971$ ) a $25^{\circ}\text{C}$ .....	125
TABELA XCIV	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-isopropanol ( $X = 0,00971$ ) a $40^{\circ}\text{C}$ .....	125
TABELA XCV	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-isopropanol ( $X = 0,0109$ ) a $25^{\circ}\text{C}$ .....	126
TABELA XCVI	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-isopropanol ( $X = 0,0109$ ) a $40^{\circ}\text{C}$ .....	126
TABELA XCVII	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-isopropanol ( $X = 0,0120$ ) a $25^{\circ}\text{C}$ .....	127

TABELA XCVIII	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-isopropanol ( $X = 0,0120$ ) a $40^{\circ}\text{C}$ .....	127
TABELA XCIX	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-isopropanol ( $X = 0,0148$ ) a $25^{\circ}\text{C}$ .....	128
TABELA C	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-isopropanol ( $X = 0,0148$ ) a $40^{\circ}\text{C}$ .....	128
TABELA CI	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-isopropanol ( $X = 0,0174$ ) a $25^{\circ}\text{C}$ .....	129
TABELA CII	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-isopropanol ( $X = 0,0174$ ) a $40^{\circ}\text{C}$ .....	130
TABELA CIII	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-isopropanol ( $X = 0,0200$ ) a $25^{\circ}\text{C}$ .....	131
TABELA CIV	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-isopropanol ( $X = 0,0200$ ) a $40^{\circ}\text{C}$ .....	131
TABELA CV	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-isopropanol ( $X = 0,0227$ ) a $25^{\circ}\text{C}$ .....	132
TABELA CVI	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em solu-	

	ções de água-isopropanol ( $X = 0,0227$ ) a $40^{\circ}\text{C}$ .....	132
TABELA CVII	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-isopropanol ( $X = 0,0255$ ) a $25^{\circ}\text{C}$ .....	133
TABELA CVIII	- Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-isopropanol ( $X = 0,0255$ ) a $40^{\circ}\text{C}$ .....	133
TABELA CIX	- Concentração micelar crítica do brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-isopropanol .....	138
TABELA CX	- Algumas propriedades termodinâmicas para a formação de micelas de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-isopropanol a $25^{\circ}\text{C}$ .....	142
TABELA CXI	- Algumas propriedades termodinâmicas para a formação de micelas de brometo de cetiltrimetilamônio em soluções de água-isopropanol a $40^{\circ}\text{C}$ .....	143
TABELA CXII	- Energia livre de transferência ( $\Delta G_{\text{transf.}}^{\circ}$ ) para os sistemas ternários água-CTAB-álcool a $25^{\circ}\text{C}$ .....	156

## CAPÍTULO I

### OBJETIVOS DO TRABALHO

O propósito do presente trabalho é estudar a formação de micelas do surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em soluções aquosas na presença de metanol, etanol e isopropanol através de tensiometria superficial.

Especificamente, o estudo tem os seguintes objetivos:

- 1) Medida da concentração micelar crítica (CMC) do CTAB a 25°C e 40°C nos três sistemas ternários, CTAB - água - álcool.
- 2) Determinação dos parâmetros termodinâmicos tais como a 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, ( $\Delta G_{\text{transf.}}^0$ ).
- 3) Interpretação dos resultados experimentais, para o processo de micelização em termos de interações entre água, surfactante e o álcool correspondente, e reestruturação do solvente.

## CAPÍTULO II

### INTRODUÇÃO

#### 2.1. Algumas Propriedades dos Detergentes

Detergentes, surfactantes ou agentes tenso-ativos são um grupo de compostos de atual interesse. Um surfactante, detergente ou agente tenso-ativo é uma molécula anfifílica ou anfipática. Em geral, ela consiste de duas regiões distintas, uma cabeça e uma cauda. A cabeça é usualmente polar e hidrofílica e a cauda, normalmente é constituída de uma longa cadeia de hidrocarbonetos e é hidrofóbica. A Figura 1 ilustra alguns exemplos de detergentes. Os detergentes podem ser classificados como catiônicos, aniônicos e não iônicos. Uma quarta classe é anfótera. A concentrações baixas em soluções aquosas estes compostos comportam-se como eletrólitos fortes. A concentrações um pouco mais elevadas eles formam agregados coloidais ou micelas (1 - 5).

Os surfactantes seja em forma de monômeros ou em micelas tem uma série de aplicações. Por exemplo, as micelas tem um papel importante em processos de solubilização, emulsificação, extração, separação, catálise, modelos de membranas, limpeza ou detergência e outros (1 - 7). Por outro lado os surfactantes são também comumente usados em processo de lubrificação, impermeabilidade, adesividade, prevenção da evaporação, etc... (1 - 5).



Uma das aplicações a serem tratadas em detalhe é o uso dos surfactantes em "limpeza" ou "detergência". Os aniônicos são o grupo mais importante dos surfactantes com aplicações de detergência. Um exemplo é o sódio lauril sulfato (NaLS). O grupo aniônico destas substâncias consiste de um longo segmento (cadeia) não polar e um pequeno segmento, altamente polar. A ação do detergente, está associada a esses segmentos, ou seja a parte polar e a parte não polar. Os detergentes catiônicos tem a parte essencial no cátion. Esta classe de detergentes é algo irritante para a pele. Eles são excelentes bactericidas e amaciantes industriais (8). Detergentes não iônicos estão sendo de maneira crescente, ingredientes ativos de fórmulas para lava-roupas automáticas. Estes detergentes não são afetados por água dura e formam o mínimo de espuma quando agitados.

O processo central em limpezas de pratos, roupas, cabelo, pele e superfícies em geral é a remoção de "sujeiras" que não se dissolvem facilmente em água. A maior parte destas "sujeiras" são de natureza não polar - graxas, gorduras e substâncias oleosas. Estes compostos não polares podem interagir com a porção não polar do detergente. O resultado é a sua atração para a parte não polar do surfactante seguida da remoção da "sujeira" (8-9). A parte polar do detergente age de dois importantes modos, ambos relacionados à sua forte atração para as moléculas de água. A primeira ação é tornar o detergente suficientemente solúvel em água e promover um contacto máximo



com a substância a ser limpa.

A segunda ação é levar o detergente carregando-o, de maneira que as "sujeiras" possam ser removidas por enxágue (8-9).

## 2.2. Micelas

À baixas concentrações em solução aquosa, os surfactantes atuam como eletrólitos fortes. Quando a concentração é aumentada, eles tendem a formar agregados coloidais com cargas, chamadas micelas. O processo de formação de micelas (micelização) é ilustrado na Figura 2.

A concentração na qual a molécula do monômero surfactante começa a se formar, ou ainda a concentração mínima de surfactante na qual são formadas micelas é chamada de concentração micelar crítica (CMC). Ela é caracterizada por uma mudança brusca ou abrupta em algumas propriedades físicas das soluções de surfactantes, mostrada na Figura 3. As propriedades comumente medidas são: tensão superficial, condutância, força eletromotriz (f.e.m), espalhamento de luz e raios-X, espectroscopia, ressonância magnética nuclear (N.M.R.), etc. (1-5).

Os agentes tenso-ativos contêm ao mesmo tempo grupos hidrofílicos e hidrofóbicos, isto é, eles são anfipáticos e interagem ao mesmo tempo com a água e moléculas apolares. Em água, as ligações hidrofóbicas entre grupos apolares podem induzir micelização, isto é, auto-agrega -

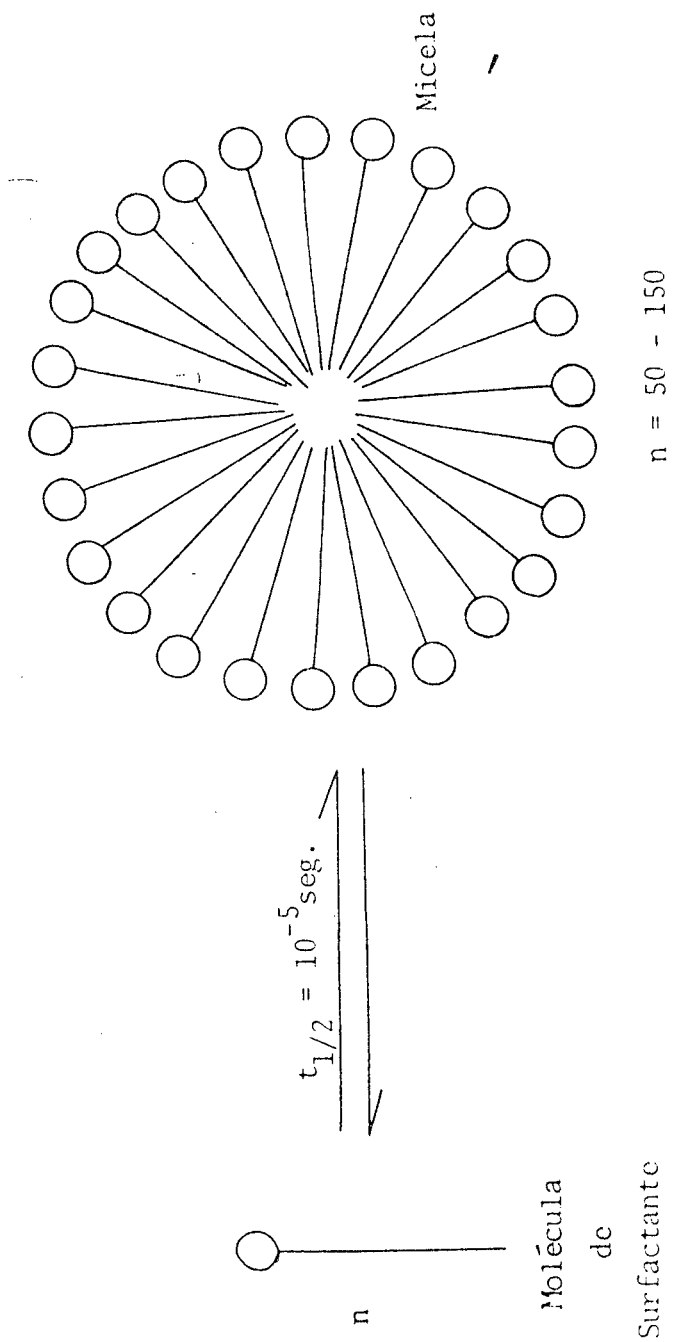


FIGURA 2. DIAGRAMA ILUSTRANDO A FORMAÇÃO DE MICELAS.



ção, para formar a micela, porque as interações hidrofóbicas favoráveis podem vencer as repulsões eletrostáticas entre a cabeça polar e grupos iônicos hidrofílicos. Ligação hidrofóbica é induzida pela estrutura tri-dimensional de alguns solventes como a água e micelas normais e por isso formam somente em solventes os quais tem esta estrutura. A atividade superficial de uma molécula de detergente usualmente depende do comprimento da cauda hidrofóbica, quanto maior a cauda menor a concentração de surfactante requerida para atingir a concentração micelar crítica (C.M.C.).

Micelas são conhecidas por ocorrerem na natureza. Por exemplo os vários ácidos cólicos relacionados com a emulsificação de graxas e algumas lecitinas componentes de membranas formam micelas naturais comuns. Dependendo da natureza do surfactante, a micela pode ser catiônica, aniônica e zwitteriônica ou simplesmente polar.

O tamanho e seu número de agregação (número de moléculas do surfactante presentes na micela) é usualmente determinado pelo estudo do efeito do volume. As micelas representam um sistema dinâmico e sua meia-vida é da ordem de  $10^{-5}$  segundos (1-5). Isto é atualmente bastante grande quando comparado por processos de difusão controlada e a meia-vida do estado de transição é de  $10^{-13}$  segundos. A micela tem uma estrutura típica e a concentrações normais, micelas são usualmente esféricas e para concentrações muito altas elas tendem a tornarem-se cilíndricas.

### 2.3. Termodinâmica do Processo de Micelização

A formação de micelas (micelização) pela associação das partes hidrofóbicas das moléculas de surfactante e a expulsão da água de solvatação das suas vizinhanças imediatas é um processo que envolve um completo decréscimo na energia livre do sistema. A termodinâmica de formação de micelas tem sido discutida e tratada de maneira extensiva na literatura (10-17).

O tratamento teórico do processo de micelização envolve: a) a aplicação da lei da ação das massas do equilíbrio entre monômeros e agregados, ou b) a consideração da micela como uma fase separada.



A = monômero e M = micela.

O segundo método pressupõe a formação de duas fases diferentes, isto é, uma fase micelar distinta na CMC e a água com uma concentração constante de monômeros em solução uma vez que são formadas as micelas (11-17). Este tratamento dá uma boa aproximação da energia livre padrão de micelização ( $\Delta G_{mic}^0$ ) de acôrdo com a equação 1.

$$\Delta G_{mic}^0 = RT \ln CMC \quad (1)$$

Em concordância com a relação de Gibbs-Helmholtz,  $\Delta G_{mic}^0$  pode ser separada em seus componentes entálpico e entrópico.

$$\Delta G_{mic}^{\circ} = \Delta H_{mic}^{\circ} - T \Delta S_{mic}^{\circ} \quad (2)$$

Para casos onde o número de agregação e o grau de ionização são independentes da temperatura, em termodinâmica clássica,  $\Delta H_{mic}^{\circ}$  é também dada pela relação 3 a qual é aplicável quando o número de agregação e o grau de ionização não dependem da temperatura (14).

$$\Delta H_{mic}^{\circ} = - RT^2 \frac{d}{dT} \ln CMC, \quad (3)$$

A concordância entre os resultados das duas aproximações é excelente para detergentes não iônicos e é mais ou menos para detergentes iônicos.

Para muitos detergentes  $\Delta H_m^{\circ}$  é positiva, e a energia livre de micelização favorável tem que ser o resultado de uma contribuição dominante do termo  $T \Delta S_{mic}^{\circ}$ . Mesmo quando  $\Delta H_m^{\circ}$  é negativa ela é muito menor que as mudanças de energia livre e o processo de micelização ainda deve ser considerado como um processo dirigido pela entropia.

Em primeiro aspecto parece muito simples de racionalizar este fenômeno por uma aplicação direta de idéias predominantes da natureza de interações hidrofóbicas. É suposto que a água, nas vizinhanças imediatas de uma cadeia hidrocarbônica dissolvida, forma ligações de hidrogênio mais facilmente e em consequência existe num estado de mais baixa entropia e entalpia. Consequentemente, a transferência de uma molécula de um alcano ou de um gru

po alquil desde a água para um meio não polar deve envolver uma pequena variação positiva de entalpia e uma grande variação positiva de entropia. O mesmo tipo de variações é comumente encontrado para processos de micelização (14). Dificuldades aparecem quando é tomada a próxima etapa lógica para um entendimento detalhado da termodinâmica de micelização, separando  $\Delta H_m^0$  numa contribuição para o grupo hidrofílico e uma contribuição para a cadeia hidrocarbônica. Isto requer medidas de  $\Delta G_m^0$  e  $\Delta H_m^0$  como uma função do comprimento da cadeia para séries homólogas de detergentes.

#### 2.4. Energia Livre de Transferência

Entre as substâncias hidrofóbicas mais simples podem ser incluídos, gases inertes, hidrocarbonetos e outros compostos orgânicos não-polares. Quase todas as substâncias anfifílicas ou surfactantes que formam micelas podem ser consideradas hidrocarbonetos substituídos. O mesmo pode ser dito dos lipídeos que ocorrem na natureza e são componentes das membranas biológicas.

Uma maneira de medir ou quantificar a hidrofobicidade de hidrocarbonetos e também de surfactantes é através da medida da energia livre de transferência de moléculas de um hidrocarboneto ou surfactante desde a água a um solvente que é um hidrocarboneto puro (4,18). Este tipo de processo corresponde à de micelização ou seja, a transferência de um

surfactante desde a forma monomérica em água, dentro de uma micela, cujo interior é análogo a hidrocarbonetos (4).

Para um hidrocarboneto ou surfactante dissolvido em água, o potencial químico  $\mu_w$  é dado pela equação (4).

$$\mu_w = \mu_w^0 + RT \ln X_w + RT \ln f_w \quad (4)$$

$\mu_w^0$  = potencial químico padrão

$X_w$  = concentração do soluto em unidades de fração molar.

$f_w$  = coeficiente de atividade do soluto a essa concentração.

O estado de referência é a condição de diluição infinita. Isto significa que todas as interações do hidrocarboneto com água estão incluídas no potencial químico padrão. O termo  $RT \ln f_w$  representa somente aquela parte do excesso de potencial químico que resulta das interações de moléculas de soluto entre elas mesmas. Geralmente, o termo  $RT \ln f_w$  é tomado como aproximadamente zero, pois a solubilidade de hidrocarbonetos em água é muito baixa (4).

Para um hidrocarboneto dissolvido em outro hidrocarboneto o potencial químico é dado pela equação (5).

$$\mu_{HC} = \mu_{HC}^0 + RT \ln X_{HC} + RT \ln f_{HC} \quad (5)$$

Os termos são definidos de forma análoga à equação (4), somente que agora aplicam-se a hidrocarbonetos dissolvidos em outros hidrocarbonetos.



Usando as equações (4) e (5), em condições de equilíbrio, pode-se obter a diferença de potencial químico desejada.

$$\mu_{\text{HC}}^{\circ} - \mu_{\text{W}}^{\circ} = RT \ln X_{\text{W}}/X_{\text{HC}} + RT \ln f_{\text{W}}/f_{\text{HC}} \quad (6)$$

A relação geral entre o potencial químico  $\mu_i$  e a energia livre  $G_i$  é  $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j}$ . Então, a diferença de potencial químico corresponde a uma diferença de energia livre, também chamada de energia livre de transferência ( $\Delta G_{\text{transf.}}^{\circ}$ ).

$$\Delta G_{\text{transf.}}^{\circ} = \mu_{\text{HC}}^{\circ} - \mu_{\text{W}}^{\circ} \approx RT \ln X_{\text{W}}/X_{\text{HC}} \quad (7)$$

A energia livre de transferência pode ser então obtida partindo-se de coeficientes de distribuição ou partição, ( $X_{\text{W}}/X_{\text{HC}}$ ). Um problema experimental que surge é o fato que  $X_{\text{W}}/X_{\text{HC}}$  é muito pequeno para compostos com cadeia comprida de hidrocarboneto (4).

Para formação de micelas, o mesmo tipo de tratamento leva à equação (8)

$$\mu_{\text{mic}}^{\circ} - \mu_{\text{W}}^{\circ} = RT \ln X_{\text{W}} + RT \ln f_{\text{W}} \quad (8),$$

onde os vários termos têm o mesmo significado, aplicando-se agora a surfactantes em água e em forma micelar. Esta equação é incorreta porque as micelas são realmente dis-

persas em solução e o potencial químico  $\mu_{mic}^0$ , contém uma outra contribuição devida à mistura das micelas com o solvente. Considerando este tipo de interação, a equação final que se obtém para a energia livre de transferência é a seguinte.

$$\Delta G_{transf.}^0 = \mu_{mic, \bar{m}}^0 - \mu_w^0$$

$$\Delta G_{transf.}^0 = RT \ln X_w + RT \ln f_w - (RT/\bar{m})$$

$$\ln (X_{mic, \bar{m}/\bar{m}}) \quad (9) \quad , \quad \text{onde:}$$

$X_{mic}$  = fração molar de surfactante incorporado nas micelas.

$\bar{m}$  = número de monômeros em micelas.

O equilíbrio existente no sistema, também pode ser descrito pela constante de equilíbrio para formação de micelas,  $K_m$  (4).

$$K_m = X_{mic, \bar{m}} / X_w^{\bar{m}} f_w^m \quad (10), \quad \text{onde}$$

$\bar{m}$  = número médio de agregação.

Em termos de  $K_m$ , a energia livre de transferência é dada pela equação (11).

$$\bar{m} \Delta G_{transf.}^0 = \bar{m} (\mu_{mic, \bar{m}}^0 - \mu_w^0) = - RT \ln K_m \quad (11)$$

## 2.5. Efeito de Solventes na Agregação de Anfifílicos

Num artigo recente, L. Magid (19) resumiu alguns aspectos importantes do processo de agregação em vários solventes. Uma conclusão é a classificação dos solventes em três categorias: 1) aqueles que dão origem a interações solvofóbicas, isto é, a porção não polar do anfifílico é protegida do solvente com a agregação; 2) aqueles nos quais interações eletrostáticas são primariamente responsáveis pela agregação e o grupo de cabeça polar do anfifílico é protegido dos solventes e 3) aqueles nos quais não ocorre agregação.

O efeito de cossolventes na agregação em água tem sido interpretado em termos do efeito dos mesmos sobre a estrutura da água. Os sistemas álcool-água mostram características extremas de uma máxima estrutura promovida pelo álcool.

O acréscimo da CMC de um surfactante em soluções aquosas na presença de cossolvente é geralmente explicada em termos da habilidade do cossolvente em formar "ligações" com a água e estruturar o sistema. Isto normalmente implica na formação de pontes de hidrogênio entre o cossolvente e água e uma diminuição das interações hidrofóbicas do surfactante. Neste caso o cossolvente é chamado de "formador de estrutura". Por outro lado, o decréscimo da CMC na presença de um cossolvente é interpretado como um resultado de uma possível quebra ou destruição da

estrutura da água. Neste caso o cossolvente é denominado de "destruidor de estrutura" (19).

Os cossolventes também podem ser classificados segundo a habilidade de penetração dentro dos agregados de surfactantes. Os que penetram, normalmente baixam a CMC, pelo menos por uma faixa de concentração. Para muitos surfactantes iônicos estes cossolventes incluem metanol, etanol, uréia e várias amidas. Os que não penetram, geralmente aumentam a CMC em toda fração molar, até o ponto de interrupção do processo de agregação (19). Micelização ou agregação não é geralmente observada para cossolventes como metanol, etanol, dioxano e acetona além da fração molar de aproximadamente 0,10 - 0,20.

O estudo do efeito dos solventes na formação de micelas é ainda muito novo e muitos trabalhos estão por ser feitos no sentido de melhor esclarecer a natureza exata das interações inter e intramoleculares que são envolvidas no processo de micelização (10, 11).

Ray classificou os solventes não aquosos em três classes, fundamentado principalmente na facilidade dos solventes não aquosos em dissolver hidrocarbonetos e formar micelas (20, 21). A classe I assemelha-se mais à água e inclui glicerol, formamida, etileno glicol, 2-amino etanol, 1,3-propanodiol; 1,4-butanodiol; ácido fórmico, etileno diamina, 2-mercapto etanol; 1,2-propanodiol e 1-amino-2-propanol. A classe II inclui N-metil formamida, N,N-dimetil formamida e dióxido metano. A classe III inclui metanol, etanol e outros álcoois lineares. Solventes

apolares, tais como etanol, que quebram a estrutura da água também tendem quebrar (romper) micelas. A micela, com suas regiões hidrofílica e hidrofóbica, pode ela mesma interagir ao mesmo tempo com solutos polares e apolares. Por exemplo, surfactantes significativamente aumentam a solubilidade de soluções apolares em água. Este acréscimo (aumento) da solubilidade é atribuído pela incorporação de solutos dentro da micela, de modo que nós podemos tratar as micelas como se elas fornecessem uma fase separada, ainda que precisamente as soluções pareçam homogêneas.

O tratamento detalhado de Tanford (4) de acordo com a lei da ação das massas resulta nas seguintes equações para a energia livre de micelização ( $\Delta G_{mic}^0$ ). Estas equações foram obtidas usando associação do tipo monômero-mero, um número de agregação independente da concentração e um número pequeno de distribuição

$$- RT \ln K_{\bar{m}} = \bar{m} \Delta G_{\bar{m}}^0 = \bar{m} (\mu_{mic, \bar{m}}^0 - \mu_w^0) \quad (12)$$

$$\mu_{mic, \bar{m}}^0 - \mu_w^0 = RT \ln X_w + RT \ln f_w - \quad (13)$$

$$- \frac{RT}{\bar{m}} \ln \frac{X_{mic}}{\bar{m}}$$

$$\Delta G_{\bar{m}}^0 = \Delta U_{\bar{m}}^0 + W_{\bar{m}} \quad (14)$$

Nas equações (12) e (14)  $\Delta G_{\bar{m}}^0$  representa a energia padrão de transferência do monômero da solução aquosa para a

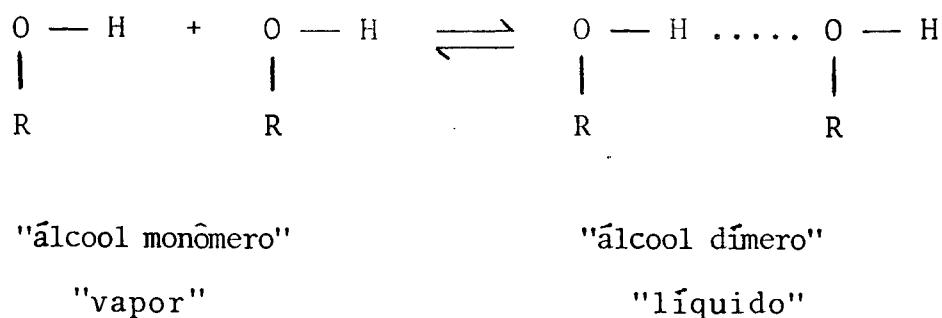
micela com número de agregação médio,  $\bar{m}$ . A quantidade de  $\Delta G_{\bar{m}}^0$  pode ser analisada dentro da contribuição  $\Delta U_{\bar{m}}^0$  da cauda do hidrocarboneto (devido à interação hidrofóbica) e uma contribuição  $W_{\bar{m}}$ , devido à interação do grupo de cabeça (o efeito da ligação dos contra-íons está incluído).

É interessante notar que para  $\bar{m}$  maiores e a suposição que  $f_w = 1$ , as equações (13) e (14) reduzem-se a  $\Delta G_{\bar{m}}^0 = RT \ln \text{CMC}$ . Quando a agregação segue um modelo indefinido de auto-associação, o conceito de CMC torna-se sem sentido, e a equação (13) não pode ser empregada para extrair informações úteis sobre energia de agregação. Nos casos onde os parâmetros termodinâmicos para a agregação são dominados pelo efeito do cossolvente na transferência de funções para monômeros, haverá vários caminhos para interpretar os dados (4).

## 2.6. Propriedades dos Álcoois

Os álcoois são compostos orgânicos de considerável interesse químico, biológico e físico. Eles contêm grupos hidroxila e por consequência exibem, consideráveis pontes de hidrogênio no estado líquido. Esta associação nos líquidos leva à uma diminuição da volatilidade, ou um alto ponto de ebulição quando comparado com outros compostos de pesos moleculares semelhantes (22-24). Uma representação das pontes de hidrogênio em álcoois é dada

abaixo.



A água exhibe ligação de hidrogênio em um grau mais elevado do que é vista, nos álcoois.

O ponto de ebulição do metanol é 64,7°C e é mais baixo do que o da água (100°C) mesmo o metanol tendo um maior peso molecular (32 daltons - u.m.a para 18 daltons - u.m.a). Isto é devido ao fato de que a água tem um grau mais elevado de estruturação devido às pontes de hidrogênio (22).

Os altos pontos de ebulição da água e álcoois são então prontamente explicados em termos de energia adicional necessária para quebrar as ligações de hidrogênio.

A Tabela I dá um resumo das principais propriedades seletivas de alguns álcoois simples, ao passo que a Tabela II contém alguns dados similares para certos álcoois polihídricos, particularmente dióis.

Os álcoois metílico, etílico e propílico são miscíveis em água em todas as proporções. Muitos álcoois de baixo peso molecular são líquidos à temperatura ambiente. Ciclohexanol e o álcool t-butílico são sólidos de baixo ponto de fusão. Isto pode ser devido à simetria na

TABELA I - ALGUMAS PROPRIEDADES SELETIVAS DE ALGUNS  
ÁLCOOIS SIMPLES (22,23)

Nome	Fórmula	P.F. (°C)	P.E. (°C)	Gravidade Específica (gr/cm <sup>3</sup> )	Tensão Superficial (dinas/cm)
álcool metílico	CH <sub>3</sub> OH	-97	64,7	0,792	22,6
álcool etílico	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	-114	78,3	0,789	22,3
álcool n-propílico	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	-126	97,2	0,804	25,4
álcool isopropílico	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	88,5	82,3	0,786	-
álcool alílico	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> OH	-129	97,0	0,855	25,8
álcool crot.	CH <sub>3</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> OH	-	118	0,873	-
álcool n-butílico	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	-90	117,7	0,810	24,6
álcool iso-butílico	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CHCH <sub>2</sub> OH	-108	107,9	0,802	-
álcool sec-butílico	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub>	-	99,5	0,808	-
álcool terc-butílico	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COH	25	82,5	0,789	20,7
álcool n-amílico	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OH	-78,5	138,0	0,817	-



TABELA II. ALGUMAS PROPRIEDADES SELETIVAS DE ALGUNS ÁLCOOIS POLIHÍDRICOS (22, 23)

Nome	Fórmula	P.F. (°C)	P.E. (°C)	Gravidade Específica (gr/cm <sup>3</sup> )	Tensão Superficial (dinas/cm)
Etileno glicol	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	-12	198	1,12	50,5
1,2-Propanodiol (d&)	CH <sub>3</sub> CHOHCH <sub>2</sub> OH	-	188	-	-
1,3-Propanodiol (trimetileno Glicol)	HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OH	-	212	1,06	-
1,3-Butanodiol (d&)	CH <sub>2</sub> OHCH <sub>2</sub> CHOHCH <sub>3</sub>	-	207	-	-
1,4-Butanodiol	HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> OH	16	230	1,02	-
1,5-Pentanodiol	HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> OH	-	240	0,99	-
1,6-Hexanodiol	HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> OH	42	250	-	-
1,10-Decanodiol	HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> OH	74	192/20mm	-	-
Glicerol	CH <sub>2</sub> OHCHOHCH <sub>2</sub> OH	18	-	1,26	63,4

sua estrutura. Álcoois parafínicos normais são sólidos de  $C_{12}$  em diante (22).

### 2.7. Formação de Micelas em Soluções de Água- -Álcoois.

Alguns estudos tem sido relatados sobre os efeitos dos álcoois na formação de micelas em soluções aquosas. B.D. Flockhart (25) estudou o comportamento da CMC do dodecil sulfato de sódio (SDS) em misturas de etanol-água, e constatou que a CMC do SDS passa através de um mínimo quando a temperatura é aumentada, e que a adição de etanol tem um efeito marcante. Em misturas de etanol-água acima de  $20^{\circ}\text{C}$  a CMC aumenta com a temperatura, e o coeficiente de temperatura torna-se incrementadamente maior com o aumento da concentração do álcool. Abaixo de  $20^{\circ}\text{C}$  valores de CMC não ambíguos podem ser obtidos somente em misturas contendo acima de 9% de etanol.

Com misturas contendo mais de 9% de etanol o gráfico da condutância ( $\Lambda$ ) versus  $\sqrt{C}$  a curva exhibe um máximo se a temperatura é abaixo de  $20^{\circ}\text{C}$ . Os efeitos de álcoois de cadeias pequenas e da temperatura sobre a CMC e a significância do máximo em  $\Lambda$  são discutidos em relação à teoria da estrutura micelar.

À temperatura constante, a adição de pequenas quantidades de etanol leva ao abaixamento do valor de

CMC do dodecil sulfato de sódio (SDS); a adição de grandes quantidades aumentam este valor. A diminuição do valor da concentração micelar crítica (CMC) é atribuída a adsorção das moléculas do álcool na superfície da micela parafínica.

O deslocamento do mínimo a mais baixas concentrações de álcool por um aumento na temperatura pode talvez ser devido a dois fatores contribuintes.

Uma diminuição na quantidade do álcool adsorvido na superfície da micela, e um aumento na solubilidade do álcool por parte da porção hidrocarbônica do íon (álcool solubilizado no interior da micela (25).

B.D. Flockhart e A.R. Ubbelohde (26) fizeram medidas com soluções aquosas de 1 e 2-propanol e ácido propiônico respectivamente, com o objetivo de estudar o efeito da variação na 3ª componente polar de estrutura relacionada aos sistemas sabão-água.

A adição de ácido propiônico não altera a função de condutância formal, a curva  $\Lambda - \sqrt{C}$  exibe um ponto normal de quebra. A substituição do grupo carboxílico pelo grupo hidroxílico, entretanto, produz um máximo no gráfico. Quando presentes em pequenas quantidades os três aditivos diminuem a CMC e assim favorecem a formação de micelas.

A adição de quantidades maiores do ácido, aumenta a concentração crítica para a formação de micela, porém com o acréscimo da concentração do álcool os efeitos são complexos.

Quando a temperatura é aumentada a concentração crítica do SDS (dodecil sulfato de sódio) em H<sub>2</sub>O passa através de um mínimo. Em misturas de álcool-água este mínimo ocorre à temperaturas mais baixas do que para a água pura. Valores para os calores de agregação foram calculados destas observações.

Shirahama e Kashiwabara (27) também mediram a CMC do sódio lauril sulfato (NaLS) por meio de condutância elétrica. Em geral, a adição de álcoois de C<sub>2</sub> a C<sub>4</sub> incluindo todos os isômeros, foi observada decrescer a CMC na escala de 1 a 6%. O decréscimo da CMC torna-se mais pronunciado à medida que a hidrofobicidade do álcool aumenta. A hidrofobicidade foi medida como a energia livre de transferência ( $\Delta G_{\text{transf.}}^{\circ}$ ) de uma molécula de álcool de um líquido puro para uma solução aquosa muito diluída. Isto foi calculado de acordo com a equação (15).

$$G_{\text{transf.}}^{\circ} = \mu_a^{\circ} - G_a^{\circ} = RT \ln f_a^{\circ} \quad (15),$$

onde:

$\mu_a^{\circ}$  = potencial químico padrão na mistura binária água-álcool.

$G_a^{\circ}$  = energia livre padrão no álcool puro.

$f_a^{\circ}$  = coeficiente de atividade do álcool à diluição infinita.

A energia livre de transferência descrita aci-

ma é de alguma maneira diferente daquela que é obtida da equação (16).

$$K_{\text{transf.}} = \exp (- \Delta G_{\text{transf.}}^{\circ} / RT) \quad (16),$$

onde:

$K_{\text{transf.}}$  = coeficiente de partição do álcool entre a solução e a fase micelar.

Manabe e Koda (28) estudaram o efeito dos álcoois normais ( $C_2$  a  $C_7$ ) e alquenodióis normais ( $C_4$ ,  $C_6$ ,  $C_8$ ) sobre a CMC do sódio lauril sulfato (NaLS). Verificou-se que a CMC decrescia linearmente com o aumento da concentração de cada álcool. A energia livre padrão de transferência por grupo  $-CH_2$  do aditivo,  $\Delta G_{\text{transf.}}^{\circ} (CH_2)$  do meio aquoso para o micelar foi calculado como sendo 0,59 kcal/mol, para os álcoois e alcanodióis.

O efeito dos álcoois na CMC de sabões de ácidos graxos e na CMC de misturas de sabões estão sendo investigados por Shinoda (29,30). Os álcoois estudados incluem a maioria de alcanóis de  $C_2$ - $C_{10}$  e os sabões empregados eram de decanoato, dodecanoato e tetradecanoato de potássio. Em todos os casos, a adição de álcoois causou um decréscimo linear na CMC.

O efeito de vários álcoois sobre a CMC do octanoato, decanoato, dodecanoato e tetradecanoato de potássio foi determinado pela mudança em cõr do cloreto de pinacianol. Foi encontrado que:

- 1) a CMC dos sabões de ácidos graxos, é uma função linear da concentração de álcool.
- 2) o logaritmo da taxa de variação da CMC com a concentração do álcool é uma função linear do número de átomos de carbono da molécula do álcool.
- 3) o logaritmo da taxa de variação da CMC com a concentração de um dado álcool é uma função linear do número de átomos de carbono na molécula do sabão (29,30).

Estas relações são explicadas por um decréscimo na densidade de carga sobre a superfície da micela e um decréscimo da energia livre da mistura resultante da penetração das moléculas de álcool no interior da micela.

A mudança de energia livre por radical metileno, passando da fase aquosa para o meio hidrocarbônico foi estimada em 1,1 kT, e numa base de mol/grama ela é 620 cal/mol a 10°C. A CMC de diversas misturas ternárias de sabões e uma equação teórica derivada para a CMC de misturas de sabões de multi-componentes foram determinadas e os resultados experimentais estão em boa concordância com os valores calculados (29,30).

A variação da CMC do éter lauril polioxietileno tendo várias cadeias compridas de óxido de etileno em adição a pequenas cadeias de álcoois em soluções aquosas de surfactante foi determinada a 20°C (31). Metanol e álcool etílico mostraram somente um efeito do aumento da CMC, ao passo que a adição de n-propanol, n-butanol

e n-pentanol mostrou um decréscimo da CMC. O efeito do aumento da CMC sobretudo foi interpretado como sendo somente devido ao fato de que o metanol e o etanol enfraquecem a ligação hidrofóbica. Entretanto, o efeito também tem um atributo secundário que é o de abaixar ligeiramente a CMC sobre a porção de polioxietileno do surfactante. O efeito de decréscimo da CMC foi explicado pelo decréscimo da energia livre da mistura resultante da solubilização das moléculas do álcool dentro da micela (31).

Becker e Trifiletti (32) observaram um comportamento similar para soluções aquosas de micelas de polioxietileno dodecanol, com a adição de etanol ou dioxano. A medida da troca da entalpia e da entropia sugerem que o efeito do cossolvente, etanol ou dioxano, é manifestado como um aumento na entalpia e que o termo entropia permanece essencialmente constante.

Herzfeld, Corrin e Harkins (33) estudaram o efeito de álcoois, e álcoois e sais sobre a CMC do cloreto de dodecilamônio. Encontraram que a CMC do sal de amônio quaternário, é uma função linear da concentração de álcoois variando de 2 para 7 átomos de carbono no comprimento da cadeia. A CMC decresceu com todos os álcoois. O efeito da CMC foi mais pronunciado, para álcoois de cadeias retas do que para álcoois de cadeias ramificadas, com o mesmo número de átomos de carbono. A maneira de agir dos álcoois é explicada pela sua solubilidade e sua penetração na estrutura da micela. Certamente, quanto mais longa a cadeia do álcool, mais fácil ela entra na

estrutura orientada da micela.

Miyagishi (34) estudou a formação de micelas de cloretos de alquilamônio em misturas de 1-propanol-água e acetona-água, e observou mudanças na CMC de cloretos de alquilamônio ( $C_{12}$ - $C_{18}$ ) e no grau de dissociação ( $\alpha$ ) da micela do cloreto de dodecilamônio, pela adição de propanol-1 e acetona à água. Ambos, a CMC e  $\alpha$  aumentam com a concentração do aditivo, cada um alcançando um máximo a certa concentração chamada CCSM (composição crítica do solvente para a formação de micela). O incremento na CMC é mais influenciado pelo comprimento da cadeia alquílica na molécula de surfactante na presença de 1-propanol do que na de acetona.

O coeficiente efetivo de energia elétrica ( $kg$ ) e a diferença de energia coesiva por grupo metilênico entre os estados, micela e monômero ( $W$ ) foram calculados a partir da concentração micelar e do grau de dissociação. Os valores de  $kg$  em ambos os solventes mixtos foram constantes acima da respectiva CCSM. Os valores de  $W$  foram menores na presença de 1-propanol que na de acetona (34).

Miyagishi também estudou o efeito de aditivos orgânicos sobre os parâmetros termodinâmicos de micelização, e os valores de CMC do cloreto e iodeto de dodecilamônio e do cloreto de hexadecilamônio foram medidos em água sobre a adição de acetona, 1-propanol e uréia a diferentes temperaturas (35). Os efeitos dos aditivos são mais notáveis sobre a CMC do cloreto de hexadecilamônio a  $45^{\circ}\text{C}$ . Uréia foi menos efetiva sobre a desagregação (dis-



rupção) de micelas do que a acetona, enquanto a adição de 1-propanol foi mais efetiva. A entalpia de micelização torna-se menos negativa, enquanto que a entropia de micelização torna-se mais positiva com o acréscimo aditivo da concentração. A energia livre padrão de micelização ( $\Delta G_m^0$ ) foi dividida em um termo hidrofóbico ( $\Delta G_n^0$ ) e um termo hidrofílico ( $\Delta G_p^0$ ). Os valores de  $\Delta G_p^0$  tornam-se mais negativos com a concentração de aditivo e contribuem para a estabilização da micela, enquanto  $\Delta G_n^0$  torna-se menos negativo. Devido a este fato ele concluiu que a disrupção ou desagregação da micela na presença destes aditivos orgânicos resultam num acréscimo na energia livre no grupo hidrofóbico da molécula surfactante (35).

Em outro trabalho mais recente, Miyagishi (36) estudou o efeito de aditivos orgânicos sobre a formação de micela em soluções aquosas de haletos de dodecilamônio. A CMC foi determinada como função da concentração de aditivos orgânicos por medidas de condutividade e a f.e.m. da célula seguinte: calomelano/1 M-KCl/solução amostra/AgCl, Ag. A CMC foi mais elevada na presença de acetona e dioxano do que em acetamida, formamida, uréia e metanol, e foi diminuída pela adição de álcool ( $C_2-C_4$ ). O efeito dos álcoois sobre a CMC diminuiu na medida da menor hidratação do contra-íons, acetona e dioxano foram considerados afetar especificamente a solução de iodeto de dodecilamônio. A dissociação da micela foi aumentada na presença de aditivos orgânicos (36).

Posteriormente estimou-se a quantidade de aditi

vos solubilizados pelo grau de dissociação da micela, e tentou-se fazer uma estimativa quantitativa do incremento da CMC produzido por aditivos orgânicos (36).

Kaneshina, Tanaka e Matuura (37), estudaram o efeito da temperatura e pressão na formação de micelas de surfactantes em misturas de água e solventes orgânicos. Foram determinadas as CMC's do sódio lauril sulfato (NaLS) e brometo de dodeciltrimetilamônio (DTAB) principalmente em misturas de água-propanol e água-dioxano até pressões em torno de 2000 atm. Em geral um aumento da pressão, diminui a concentração micelar crítica (37).

O efeito dos álcoois sobre a formação de micelas de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) não foi analisado, apesar do CTAB ser o surfactante mais pesquisado. Só recentemente, L.G. Ionescu e colaboradores estudaram a formação de micelas de CTAB com n-propanol (23,24). Em geral, os resultados experimentais mostraram que o n-propanol a concentrações baixas (menos de 3% por volume) favorece a formação de micelas. A teores mais altos o processo de micelização é desfavorecido e acima de concentrações de 20% por volume de n-propanol o processo é totalmente inibido. A energia livre de micelização variou de -4,25 kcal/mol (2,5% por volume) de n-propanol a -2,32 kcal/mol (10,0% por volume de n-propanol). A inibição do processo de micelização foi explicada em termos de formação de pontes de hidrogênio entre a água e o n-propanol (23,24). A concentrações altas do cossolvente, as moléculas de surfactante estão provavelmente "isoladas" (38,39), dentro da matriz  $H_2O-n-CH_3CH_2CH_2OH$ .

## CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

## 3.1. Materiais

Para a execução do trabalho foram usados os álcoois metílico, etílico e isopropílico, sendo os mesmos fornecidos pela Merck, com um teor mínimo de 99,5% de pureza para o álcool metílico, 99,3% para o etílico e 99,7% para o isopropílico. Os álcoois metílico, etílico e isopropílico apresentam a 25°C, densidades iguais a 0,792 gr/cm<sup>3</sup>, 0,789 gr/cm<sup>3</sup> e 0,786 gr/cm<sup>3</sup>, respectivamente. Não foi necessário purificá-los.

O detergente usado foi o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), que é um produto comercial, e foi fornecido pela Aldrich Chemical Company, Milwaukee, Wisconsin, U.S.A., sendo recristalizado em etanol por duas vezes, e a seguir secado a vácuo em presença de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Utilizou-se na preparação de todas as soluções água deionizada e bidestilada.

## 3.2. Preparação das Soluções

Para cada nova fração molar de álcool do sistema água-CTAB-álcool, foram preparadas em balões volumétricos de 10 ml, em torno de vinte soluções. Duas soluções

estoques de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) de concentrações  $1,00 \times 10^{-1}$  M e  $1,00 \times 10^{-2}$  M foram preparadas com todo o cuidado, e observadas todas as normas de preparação de soluções. Para cada um dos sistemas, as vinte soluções foram preparadas a partir das soluções estoque de CTAB, e a seguir adicionado o cossolvente por intermédio de pipetas volumétricas, completando-se o volume para 10 ml, com água deionizada e bidestilada. No caso do metanol a concentração do detergente variou de  $3,00 \times 10^{-4}$  M a  $10,0 \times 10^{-3}$  M, enquanto que para os outros dois álcoois a variação foi de  $2,00 \times 10^{-4}$  M a  $10,0 \times 10^{-3}$  M. Para o metanol usaram-se as seguintes frações molares: (0,0; 0,00441; 0,00888; 0,0111; 0,0134; 0,0180; 0,0203; 0,0228; 0,0368; 0,0464; 0,0719; 0,0989; 0,128; 0,158; 0,191; 0,226; 0,305, a 25°C e a 40°C, sendo que para o etanol a variação das frações molares foram de: 0,0; 0,00310; 0,00625; 0,00784; 0,00944; 0,0110; 0,0127; 0,0143; 0,0160; 0,0192; 0,0261; 0,0331; 0,0403; 0,0403; 0,0440; 0,0516; 0,0715; 0,117, também a 25°C e 40°C. Finalmente para o último dos álcoois trabalhou-se com frações molares iguais a 0,0; 0,00118; 0,00237; 0,00357; 0,00396; 0,00586; 0,00722; 0,00846; 0,00971; 0,0109; 0,0120; 0,0148; 0,0174; 0,0200; 0,0227; 0,0255, a 25°C e 40°C.

### 3.3. Medidas de Tensão Superficial

Trabalhando-se a duas temperaturas diferentes,

ou seja a 25°C e 40°C, mediu-se por meio de um tensiômetro semi-automático Fisher Modelo 21, e um tensiômetro manual "CENCO" DuNolly interfacial tensiometer, a tensão superficial (em dinas/cm) das várias soluções. Para realizar estas medidas foi necessário utilizar uma placa de Petri com um diâmetro de 6 cm, e nela foram colocadas as soluções a serem medidas. A placa de Petri era acoplada a um recipiente de vidro, e usando-se um termostato Haake Fj, controlava-se a temperatura. Um anel de platina-irídio de circunferência igual a 5,991 cm era usado para medir a tensão superficial das soluções.

Para um controle mais rígido de temperatura, todas as soluções antes de serem colocadas na placa de Petri, eram termostatizadas a 25°C ou a 40°C através de banhos apropriados. Para todas as séries de soluções, a primeira medida era sempre a da água deionizada e bidestilada e a seguir as soluções de água-álcool, e água-surfactante-álcool na ordem crescente de concentração. Foi sempre feita para cada solução um mínimo de três medidas, usando-se posteriormente a média delas.

#### 3.4. Determinação da Concentração Micelar Crítica (CMC) e dos Parâmetros Termodinâmicos de Micelização ( $\Delta G_m^0$ , $\Delta H_m^0$ e $\Delta S_m^0$ ).

Uma vez, extraídas as médias das várias medidas a 25°C e 40°C das soluções, construiu-se gráficos de ten-

são superficial versus a concentração de CTAB, e/ou tensão superficial versus o logaritmo da concentração de CTAB; onde o ponto de inflexão da curva no gráfico foi considerado ser a concentração micelar crítica (CMC).

A variação da energia livre de micelização ( $\Delta G_m^0$ ) a 25°C e 40°C para cada um dos sistemas água-CTAB-álcool foi calculada a partir dos dados experimentais mediante a equação 1.

$$\Delta G_m^0 = RT \ln CMC \quad (1)$$

Da mesma forma a entalpia de micelização ( $\Delta H_m^0$ ) foi calculada, através da equação 3.

$$\Delta H_m^0 = -RT^2 \frac{d}{dT} \ln CMC \quad (3)$$

Finalmente a variação de entropia de micelização ( $\Delta S_m^0$ ) a 25°C e 40°C foi obtida pela equação 2.

$$\Delta G_m^0 = \Delta H_m^0 - T \Delta S_m^0 \quad (2)$$

Os valores experimentais de CMC contêm um erro de  $\pm 1-5 \times 10^{-5} M$  e os valores de  $\Delta G_m^0$  contêm um erro de aproximadamente  $\pm 0,1$  kcal/mol. Para  $\Delta H_m^0$  e conseqüentemente  $\Delta S_m^0$  os valores contêm um erro mais apreciável. Para valores experimentais de  $\Delta S_m^0$  o erro é de aproximadamente  $\pm 0,5$  u.e. Isto significa que os resultados de  $\Delta S_m^0$  e  $\Delta H_m^0$  seriam mais considerados como tendências.

## CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

## 4.1. Tensão Superficial de Soluções água-álcool

A tensão superficial de soluções aquosas varia de acordo com a fração molar ( $X$ ) ou com a porcentagem por volume (% Vol.) do cossolvente. Os vários valores obtidos para soluções aquosas de metanol, etanol e isopropanol para a tensão superficial a 25°C podem ser vistos nas Tabelas III, IV e VI. A variação da tensão superficial foi de 71,8 dinas/cm (água pura) a 22,6 dinas/cm (metanol puro), de 22,4 dinas/cm (etanol puro) e 23,5 dinas/cm (isopropanol puro). Para o n-propanol (Tabela V) os valores de tensão superficial foram compilados da referência (23).

Gráficos de tensão superficial (dinas/cm) versus porcentagem por volume de álcool (% Vol.) e tensão superficial (dinas/cm) versus a fração molar do álcool ( $X_{\text{álcool}}$ ) foram feitos para melhor ilustrar o comportamento, e podem ser vistos nas Figuras 4 e 5, respectivamente. Uma análise das Figuras 4 e 5 mostra que para os quatro álcoois existem pontos de quebra característicos na tensão superficial de soluções aquosas. Para água-metanol esta quebra se deu em torno de  $X_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,40$ , para água-etanol aproximadamente  $X_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}} = 0,30$ , para isopropanol por volta de  $X_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}} = 0,15$  e para água-n-propanol (23) à mesma fração molar que a do isopropanol. O comportamento ilustrado nas Figuras 4 e 5 típico para sistemas binários não-ideais. Isto significa que existem interações importantes entre os dois componentes a nível molecular.

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

Concentração de CH <sub>3</sub> OH (% Vol.)	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)	Concentração de CH <sub>3</sub> OH (% Vol.)	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)
0,0	71,8	9,00	58,3
1,00	69,4	10,0	57,8
2,00	67,4	20,0	49,5
3,00	65,7	30,0	43,9
4,00	63,9	40,0	39,6
5,00	62,8	60,0	33,3
6,00	61,6	80,0	28,0
7,00	60,5	100,0	22,6
8,00	59,4		

TABELA IV. TENSÃO SUPERFICIAL DE VÁRIAS SOLUÇÕES AQUOSAS DE ETANOL A 25°C.

Concentração de C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (% Vol.)	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)	Concentração de C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (% Vol.)	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)
0,0	71,8	9,00	52,3
1,00	67,7	10,0	51,2
2,00	64,7	20,0	42,4
3,00	62,3	30,0	36,5
4,00	59,9	40,0	32,7
5,00	58,1	60,0	28,6
6,00	56,5	80,0	26,2
7,00	55,0	100,0	22,4
8,00	53,5		



TABELA V. TENSÃO SUPERFICIAL DE VÁRIAS SOLUÇÕES AQUOSAS DE n-PROPANOL A 25°C (23).

Concentração de n - C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH (% Vol.)	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)	Concentração de n - C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH (% Vol.)	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)
0,0	71,8	20,0	31,5
1,00	72,6	30,0	28,7
2,00	60,6	40,0	28,2
2,50	56,8	50,0	28,2
3,00	56,3	70,0	27,2
5,00	51,8	80,0	26,8
10,0	41,4	100,0	24,0

TABELA VI. TENSÃO SUPERFICIAL DE VÁRIAS SOLUÇÕES AQUOSAS DE i-PROPANOL A 25°C.

Concentração de i - C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH (% Vol.)	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)	Concentração de i - C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH (% Vol.)	Tensão Superficial $\gamma$ (dinas/cm)
0,0	71,8	20,0	33,3
1,00	63,5	30,0	28,6
3,00	54,6	40,0	26,5
5,00	49,6	50,0	26,5
7,00	46,1	60,0	24,4
9,00	43,3	80,0	24,7
10,0	42,0	100,0	23,5

FIGURA 4 - GRÁFICO DA TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS A PORCENTAGEM DE COSSOLVENTE PARA SOLUÇÕES DE ÁGUA E VÁRIOS ÁLCOOIS A 25°C.

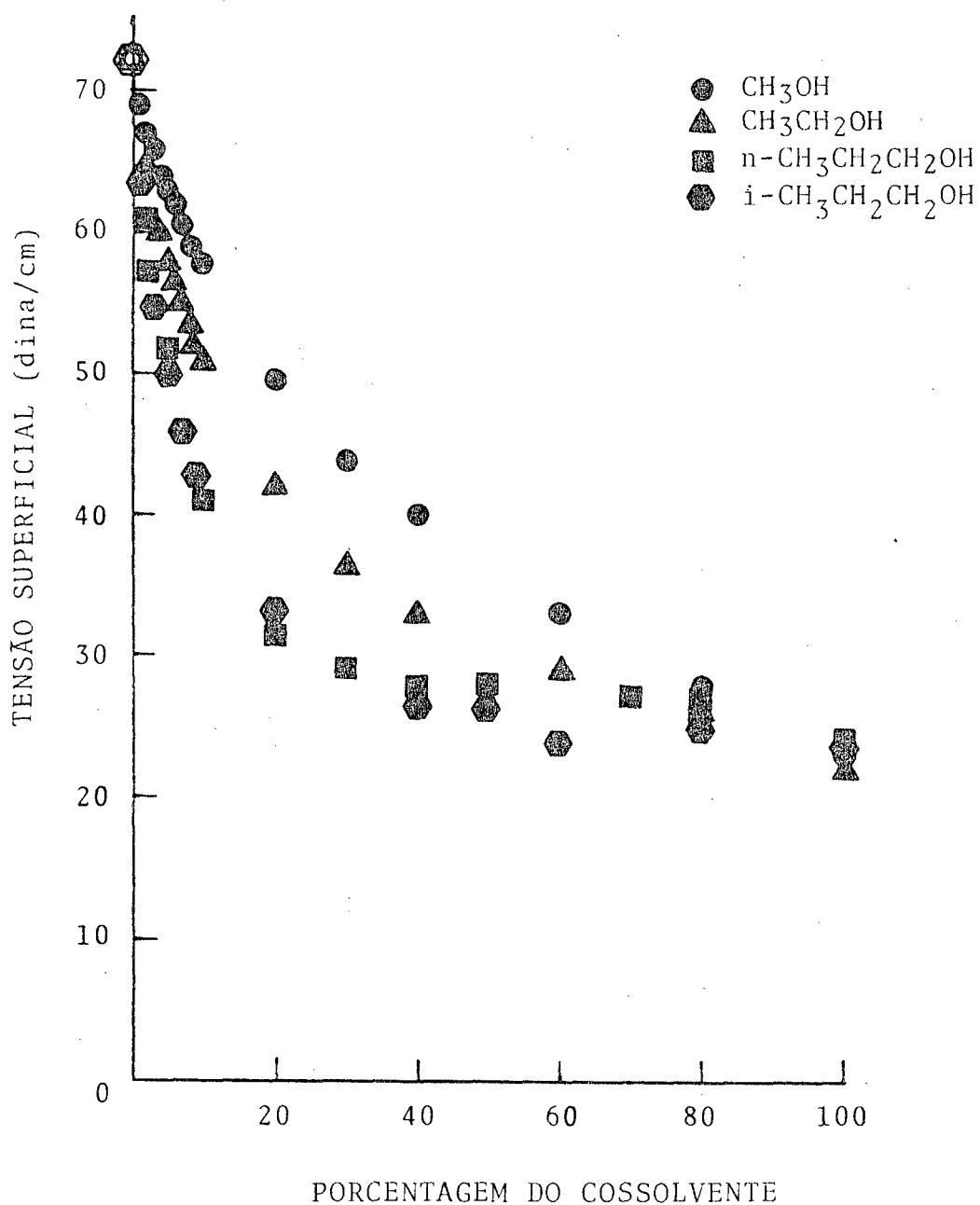
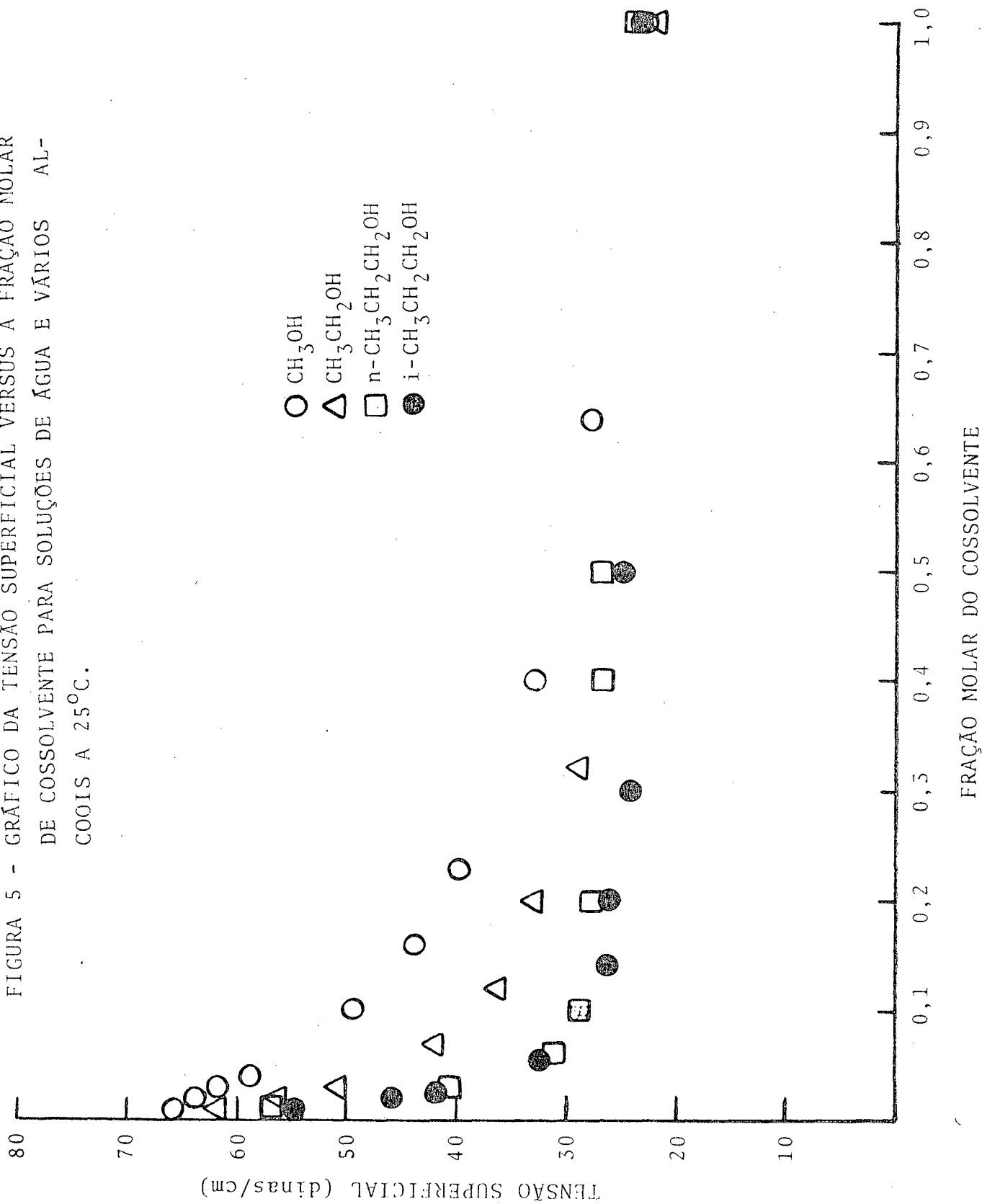


FIGURA 5 - GRÁFICO DA TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS A FRAÇÃO MOLAR DE COSSOLVENTE PARA SOLUÇÕES DE ÁGUA E VÁRIOS ALCOÓIS A 25°C.



De acordo com Prigogine e Defay (40) a tensão superficial de um sistema binário aquoso aonde não existem interações importantes entre os componentes, varia com a fração molar dos componentes na solução e pode ser calculada mediante a equação 17

$$\gamma = \gamma_1 N_1 + \gamma_2 N_2 - \beta N_1 N_2 \quad (17),$$

onde:

$\gamma$  = tensão superficial da solução do cossolvente (álcool).

$\gamma_1$  = tensão superficial do cossolvente (álcool) puro.

$N_1$  = fração molar do cossolvente (álcool).

$\gamma_2$  = tensão superficial da água.

$N_2$  = fração molar da água.

$\beta$  = constante empírica característica de cada solvente, para correção de desvios da idealidade.

Em geral, quando a tensão superficial dos líquidos puros separados diferem apreciavelmente, como no caso de misturas água-cossolvente, então a adição de pequenas quantidades do segundo componente, ocasiona uma diminuição marcante na tensão superficial do cossolvente. Este efeito é explicado em termos de dois fatores:

- 1) Adsorção seletiva do cossolvente na interface aquosa, e as moléculas são orientadas nesta superfície com a parte polar dentro da interface aquosa e a cadeia de hidrocarboneto fora desta interface.
- 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.

Valores de  $\beta$  para os álcoois, metílico, etílico e isopropílico, foram calculados mediante a equação 17 e suas variações a 25°C podem ser vistas a seguir. Para o metanol o valor de  $\beta$  variou de 497 (1% de CH<sub>3</sub>OH) a 53,9 (80% de CH<sub>3</sub>OH), com um  $\beta$  médio igual a 281. Para o etanol variou de 1277 (1% de CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH) a -173 (80% de CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH), com um valor médio igual a 643 e finalmente para o isopropanol a variação foi de 3642 (1% de i-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH) a 94,8 (80% de i-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH) com um valor médio de  $\beta$ , igual a 1120. Os valores de  $\beta$  determinados para os três sistemas binários, água-metanol, água-etanol e água-isopropanol, mostram uma queda aproximada às mesmas frações molares de cossolvente já mencionadas.

A água é um líquido altamente estruturado apresentando ligações de hidrogênio entre suas moléculas. A simetria tetraédrica de orbitais do átomo de oxigênio e a estrutura tetraédrica do gelo sugerem um arranjo tetraédrico das moléculas de água no estado líquido (41). Esta alta estruturação é conhecida como "montanhas de gelo" ou micro cristais de Frank-Evans (42,43).

Quando um soluto é dissolvido em água algumas pontes de hidrogênio são destruídas e duas coisas podem acontecer dependendo da natureza do soluto.

Se o soluto é apolar, como por exemplo no caso de hidrocarbonetos de cadeia pequena e de gases nobres a interação entre a água e o soluto normalmente resulta na formação de clatratos (43-46), ou compostos de inclusão. Neste caso o soluto está delimitado dentro de uma "jaula" providenciada pela estrutura da água.

Se o soluto é polar, e ao mesmo tempo prótico, as pon-

tes de hidrogênio da própria água são destruídas, e a estrutura da água é consideravelmente mudada, ao mesmo tempo, porém, acontece a formação de novas pontes de hidrogênio entre a água e o soluto. Este tipo de interação é característica nos álcoois (41-47-51). Para os álcoois, que são tipicamente solutos polares, existe uma tendência de formação de ligações do tipo R - OH ..... O  $\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix}$  que é tão forte quanto as ligações em água pura, só que estas pontes de hidrogênio não incluem um preenchimento isotrópico completo no espaço determinado.

O decréscimo da tensão superficial observado nos sistemas binários água-metanol, água-etanol e água-isopropanol podem ser explicados em termos de formação de ligações de hidrogênio do tipo acima mencionado.

Variações semelhantes tanto na tensão superficial (49,50) quanto em outras propriedades físicas, tais como a constante dielétrica, (47), o volume molar parcial (48), a entalpia de transferência (51) e outras já foram descritas na literatura.

## 4.2. Parâmetros Termodinâmicos Experimentais para os Sistemas Estudados.

### 4.2.1. Sistema H<sub>2</sub>O - CTAB - CH<sub>3</sub>OH

A tensão superficial de várias soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) a 25°C e 40°C, respectivamente está representada nas Tabelas VII e VIII. Resultados semelhantes para soluções de CTAB em água-metanol a 25°C e 40°C e várias frações molares de cossolventes estão mostrados desde a Tabela IX à XL.

As Figuras de 6 a 9 ilustram gráficos de tensão superficial versus a concentração e foram usadas para a determinação dos valores experimentais da concentração micelar crítica (CMC). A Tabela XLI resume os valores obtidos para a CMC no sistema ternário H<sub>2</sub>O-CTAB-CH<sub>3</sub>OH a 25°C e 40°C.

A dependência da CMC do brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em soluções aquosas de água-metanol como função da porcentagem de metanol por volume (% Vol. CH<sub>3</sub>OH) e da fração molar do metanol ( $x_{\text{CH}_3\text{OH}}$ ) está ilustrada nas Figuras 10 e 11, respectivamente. A Figura 12 é mostrada em um gráfico do logaritmo natural da concentração micelar crítica ( $\ln \text{CMC}$ ) versus o inverso da temperatura ( $1/T(^{\circ}\text{K}) \times 10^3$ ) para o mesmo sistema.

Os parâmetros termodinâmicos tais como energia livre de micelização ( $\Delta G_m^0$ ), entalpia de micelização ( $\Delta H_m^0$ )

e entropia de micelização ( $\Delta S_m^0$ ) foram obtidos de acordo com as equações já mencionadas e estão resumidos para 25°C e 40°C nas Tabelas XLII e XLIII, respectivamente.



TABELA VII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM ÁGUA A 25°C.

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	71,8	1,20	38,8
0,300	58,0	1,30	38,7
0,500	50,0	1,40	38,6
0,600	47,5	1,50	38,4
0,700	45,0	1,60	38,4
0,800	40,6	2,00	38,1
0,900	40,0	3,00	37,6
0,950	39,0	4,00	37,6
1,00	39,0	5,00	37,7
1,10	38,7	8,00	37,3

TABELA VIII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM ÁGUA A 40°C.

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	69,5	1,20	36,9
0,300	54,0	1,30	37,1
0,500	42,0	1,40	36,9
0,600	40,0	1,50	37,0
0,700	39,0	1,00	37,3
0,800	38,8	2,00	37,4
0,900	38,5	3,00	36,9
0,950	38,0	4,00	37,1
1,00	37,3	5,00	36,8
1,10	37,0	8,00	36,7

TABELA IX. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-METANOL A 25°C.

$$(X_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,00441 ; \% \text{ Vol.} = 1,00\%)$$

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	67,4	1,60	37,3
0,300	53,4	1,70	36,9
0,500	47,0	1,80	35,6
0,700	41,6	1,90	37,1
0,800	38,3	2,00	37,3
0,900	36,8	2,50	37,2
1,00	36,8	3,00	36,9
1,10	36,9	3,50	36,9
1,20	37,2	4,00	36,7
1,30	37,3	5,00	36,6
1,40	37,0	8,00	36,5
1,50	37,1	10,00	36,3

TABELA X. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-METANOL A 40°C.

( $X_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,00441$  , % Vol. = 1,00%)

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	65,8	1,60	36,2
0,300	54,8	1,70	36,2
0,500	47,2	1,80	36,7
0,700	40,7	1,90	37,1
0,800	39,4	2,00	36,7
0,900	36,3	2,50	36,7
1,00	35,1	3,00	36,8
1,10	36,2	3,50	36,7
1,20	37,0	4,00	36,4
1,30	37,2	5,00	36,4
1,40	36,5	8,00	36,4
1,50	35,3	10,00	36,1

TABELA XI. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-METANOL A 25°C.

$$(X_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,00888, \% \text{ Vol.} = 2,00\%)$$

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	66,0	1,50	37,1
0,300	54,8	1,60	37,5
0,500	48,5	1,70	37,5
0,700	43,0	1,80	37,7
0,750	42,3	1,90	37,7
0,800	38,8	2,00	37,6
0,850	38,2	2,50	37,5
0,900	38,2	3,00	37,5
0,950	37,3	3,50	37,3
1,00	37,9	4,00	37,2
1,10	37,8	5,00	36,8
1,20	37,7	8,00	36,5
1,30	37,8	10,00	36,5
1,40	37,8		

TABELA XII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-METANOL A 40°C.

( $X_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,00888$  , % Vol. = 2,00%)

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	64,3	1,60	37,0
0,300	52,7	1,70	37,1
0,500	47,1	1,80	37,1
0,700	41,9	1,90	36,4
0,800	39,1	2,00	37,0
0,900	39,0	2,50	37,0
0,950	37,4	3,00	37,0
1,00	37,3	3,50	36,8
1,10	36,9	4,00	36,0
1,20	36,8	5,00	36,5
1,30	36,7	8,00	36,2
1,40	37,2	10,00	35,8
1,50	36,8		

TABELA XIII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-METANOL A 25°C.

( $X_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,0111$  ; % Vol. = 2,50%)

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	66,2	1,10	37,3
0,300	56,4	1,20	37,6
0,500	49,7	1,30	37,3
0,700	44,1	1,40	38,0
0,750	42,6	1,50	37,8
0,800	41,1	1,60	37,8
0,850	40,1	2,00	37,3
0,900	38,4	4,00	36,6
0,950	38,2	6,00	36,5
1,00	37,9	8,00	36,5
1,05	37,7	10,00	36,5

TABELA XIV. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-METANOL A 40°C.

( $X_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,0111$  ; % Vol. = 2,50%)

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	65,1	1,60	37,7
0,300	55,0	1,70	37,6
0,500	48,6	1,80	37,7
0,700	43,5	1,90	37,5
0,800	40,7	2,00	37,5
0,900	38,4	2,50	37,5
0,950	38,3	3,00	37,6
1,00	38,1	3,50	37,6
1,10	38,0	4,00	37,4
1,20	38,0	5,00	37,1
1,30	38,0	8,00	36,9
1,40	38,0	10,00	36,8
1,50	37,8		

TABELA XV. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-METANOL A 25°C.

( $X_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,0134$  ; % Vol. = 3,00%)

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	65,1	1,60	37,7
0,300	55,0	1,70	37,6
0,500	48,6	1,80	37,7
0,700	43,5	1,90	37,5
0,800	40,7	2,00	37,5
0,900	38,4	2,50	37,5
0,950	38,3	3,00	37,6
1,00	38,1	3,50	37,6
1,10	38,0	4,00	37,4
1,20	38,0	5,00	37,1
1,30	38,0	8,00	36,9
1,40	38,0	10,00	36,8
1,50	37,8		



TABELA XVI. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-METANOL A 40°C.

( $X_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,0134$  ; % Vol. = 3,00%)

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	63,8	1,60	37,4
0,300	54,2	1,70	37,3
0,500	47,8	1,80	37,2
0,700	42,0	1,90	37,2
0,800	41,7	2,00	37,1
0,900	38,1	2,50	37,1
1,00	37,4	3,00	36,8
1,10	36,6	3,50	36,8
1,20	37,1	4,00	36,8
1,30	36,4	5,00	36,7
1,40	37,5	8,00	36,1
1,50	37,4	10,00	36,1

TABELA XVII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-METANOL A 25°C.

$$(X_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,0180 \quad ; \quad \% \text{ Vol.} = 4,00\%)$$

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	62,5	1,60	37,8
0,300	55,2	1,70	37,8
0,500	49,2	1,80	37,9
0,700	43,9	1,90	37,9
0,800	41,7	2,00	37,7
0,900	38,4	2,50	37,6
0,950	38,4	3,00	37,5
1,00	38,1	3,50	37,4
1,10	38,0	4,00	37,3
1,20	38,0	5,00	37,2
1,30	37,9	8,00	36,8
1,40	37,9	10,00	36,5
1,50	37,9		

TABELA XVIII. TÊNSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-METANOL A 40°C.

( $X_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,0180$  ; % Vol. = 4,00%)

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)
1,0	61,8	1,60	37,5
0,300	54,3	1,70	37,2
0,500	48,0	1,80	37,4
0,700	43,3	1,90	36,9
0,800	40,2	2,00	37,2
0,900	39,2	2,50	36,9
1,00	38,2	3,00	36,8
1,10	37,6	3,50	36,8
1,20	38,0	4,00	36,4
1,30	35,8	5,00	36,6
1,40	37,4	8,00	36,3
1,50	37,2	10,00	36,3

TABELA XIX. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-METANOL A 25°C.

$$(X_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,0203 \quad ; \quad \% \text{ Vol.} = 4,50\%)$$

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	63,7	1,20	39,3
0,200	60,0	1,40	39,1
0,400	53,4	1,60	38,8
0,600	48,1	1,80	38,7
0,800	43,4	2,00	39,2
0,950	39,4	4,00	38,8
1,00	39,4	6,00	38,6
1,05	39,4	8,00	38,2
1,10	39,3	10,00	37,8

TABELA XX. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-METANOL A 40°C.

$$(X_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,0203 \quad ; \quad \% \text{ Vol.} = 4,50\%)$$

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	62,2	1,20	39,2
0,200	57,7	1,40	39,2
0,400	54,3	1,60	39,2
0,600	48,7	1,80	39,0
0,800	45,1	2,00	39,0
0,950	41,6	4,00	39,0
1,00	41,1	6,00	38,6
1,05	39,4	8,00	38,2
1,10	39,2	10,00	37,8

TABELA XXI. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-METANOL A 25°C.

( $X_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,0228$  ; % Vol. = 5,00%)

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	62,6	1,30	39,4
0,300	54,8	1,40	39,2
0,500	49,4	1,50	39,5
0,700	44,2	2,00	39,4
0,800	40,9	2,50	39,4
0,900	41,0	3,00	39,2
0,950	39,4	3,50	39,1
1,00	39,4	4,00	39,0
1,05	39,3	5,00	38,9
1,10	39,4	8,00	37,5
1,20	39,3	10,00	37,3

TABELA XXII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-METANOL A 40°C.

( $X_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,0228$  ; % Vol. = 5,00%)

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	61,7	1,30	39,3
0,300	52,6	1,40	39,2
0,500	49,9	1,50	39,0
0,700	44,0	2,00	38,0
0,800	41,9	2,50	38,4
0,900	41,2	3,00	38,4
0,950	40,5	3,50	38,3
1,00	39,6	4,00	38,1
1,05	39,4	5,00	37,4
1,10	39,4	8,00	37,2
1,20	39,3	10,00	37,1

TABELA XXIII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-METANOL A 25°C.

( $X_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,0368$  ; % Vol. = 8,00%)

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	59,6	1,20	39,0
0,300	55,5	1,30	39,3
0,500	50,8	1,40	39,3
0,700	46,0	2,00	39,3
0,900	42,6	4,00	38,8
1,00	40,5	6,00	38,7
1,05	39,6	8,00	38,4
1,10	39,6	10,00	38,3

TABELA XXIV. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-METANOL A 40°C.

( $X_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,0368$  ; % Vol. = 8,00%)

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	58,1	1,20	38,7
0,300	55,1	1,30	38,6
0,500	51,0	1,40	38,6
0,700	46,1	2,00	38,6
0,900	43,3	4,00	38,1
1,00	41,5	6,00	38,0
1,05	40,9	8,00	37,6
1,10	39,7	10,00	37,6

TABELA XXV. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-METANOL A 25°C.

( $X_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,0464$  ; % Vol. = 10,00%)

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	59,5	1,40	39,7
0,300	55,3	1,50	39,8
0,500	51,2	2,00	39,5
0,700	47,2	2,50	39,5
0,800	44,8	3,00	39,5
0,900	43,3	3,50	39,1
1,00	40,9	4,00	39,0
1,05	39,9	5,00	38,9
1,10	39,8	8,00	38,8
1,20	39,6	10,00	38,7
1,30	39,6		



TABELA XXVI. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-METANOL A 40°C.

( $X_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,0464$  ; % Vol. = 10,00%)

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	58,5	1,40	37,9
0,300	52,5	1,50	38,3
0,500	50,2	2,00	38,5
0,700	46,5	2,50	38,9
0,800	44,6	3,00	39,0
0,900	43,4	3,50	38,8
1,00	41,0	4,00	38,2
1,10	38,7	5,00	38,6
1,20	38,6	8,00	38,0
1,30	38,4	10,00	38,2

TABELA XXVII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-METANOL A 25°C.

( $X_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,0719$  ; % Vol. = 15,00%)

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	52,4	1,40	38,9
0,300	47,5	1,50	38,3
0,500	45,4	2,00	37,8
0,700	42,5	2,50	37,9
0,800	42,4	3,00	37,6
0,900	41,0	3,50	38,2
1,00	40,5	4,00	38,1
1,10	41,1	5,00	37,9
1,20	40,5	8,00	37,6
1,30	39,4	10,00	37,5

TABELA XXVIII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-METANOL A 40°C.

( $x_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,0719$  ; % Vol. = 15,00%)

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	50,9	1,40	39,0
0,300	48,7	1,50	37,5
0,500	47,6	2,00	37,5
0,700	44,4	2,50	37,4
0,800	43,0	3,00	37,4
0,900	41,5	3,50	37,8
1,00	40,1	4,00	37,1
1,10	41,0	5,00	37,4
1,20	40,8	8,00	37,0
1,30	39,4	10,00	36,8

TABELA XXIX. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-METANOL A 25°C.

( $X_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,0989$  ; % Vol. = 20,00%)

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	1,50	37,9
0,300	46,9	1,60	37,4
0,500	46,3	2,00	37,4
0,700	44,1	2,50	37,3
0,800	42,6	3,00	37,2
0,900	43,4	3,50	36,8
1,00	39,5	4,00	37,0
1,10	39,7	5,00	36,6
1,20	37,6	8,00	36,4
1,30	39,1	10,00	36,2
1,40	37,8		

TABELA XXX. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-METANOL A 40°C.

( $X_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,0989$  ; % Vol. = 20,00%)

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	46,2	1,40	37,5
0,300	45,7	1,50	37,2
0,500	45,3	1,80	36,4
0,700	44,3	2,00	36,3
0,800	42,4	2,50	36,1
0,900	41,1	3,00	36,3
1,00	40,1	4,00	36,1
1,10	39,5	5,00	35,9
1,20	39,3	8,00	35,6
1,30	38,1	10,00	35,6

TABELA XXXI. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-METANOL A 25°C.

( $X_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,128$  ; % Vol. = 25,00%)

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	43,8	1,40	39,2
0,300	43,6	1,50	38,3
0,500	43,5	1,80	36,6
0,700	43,5	2,00	36,4
0,800	43,0	2,50	35,4
0,900	42,4	3,00	35,2
1,00	41,6	4,00	35,4
1,10	41,4	5,00	35,0
1,20	40,5	8,00	35,1
1,30	39,3	10,00	34,8

TABELA XXXII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-METANOL A 40°C.

( $X_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,128$  ; % Vol. = 25,00%)

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	42,4	1,40	38,8
0,300	42,2	1,50	37,9
0,500	42,9	1,80	36,6
0,700	42,7	2,00	35,3
0,800	42,8	2,50	35,2
0,900	42,0	3,00	35,4
1,00	36,8	4,00	35,5
1,10	40,5	5,00	35,3
1,20	40,1	8,00	34,9
1,30	38,9	10,00	35,0

TABELA XXXIII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-METANOL A 25°C.

( $X_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,158$  ; % Vol. = 30,00%)

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	42,1	1,80	37,7
0,300	41,2	1,85	37,4
0,500	41,4	1,90	36,3
0,700	41,3	1,95	35,6
0,800	41,3	2,00	35,5
0,900	41,3	2,10	35,5
1,00	41,4	2,20	35,5
1,10	41,2	2,50	35,5
1,20	40,9	3,00	35,7
1,30	40,5	3,50	36,0
1,40	39,9	4,00	36,1
1,50	39,0	5,00	36,0
1,60	39,0	8,00	35,7
1,70	37,6	10,00	35,5

TABELA XXXIV. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-METANOL A 40°C.

( $X_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,158$  ; % Vol. = 30,00%)

Concentração de CTAB (M x 10 <sup>-3</sup> )	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 <sup>-3</sup> )	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	40,2	1,60	36,8
0,300	39,1	1,70	36,7
0,500	39,0	1,80	36,5
0,700	38,9	1,90	36,3
0,800	39,0	2,00	35,5
0,900	38,9	2,40	35,0
1,00	38,7	3,00	34,9
1,10	38,7	3,50	34,8
1,20	38,8	4,00	34,6
1,30	38,7	5,00	34,4
1,40	38,0	8,00	34,3
1,50	37,5	10,00	34,2



TABELA XXXV. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-METANOL A 25°C.

( $X_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,191$  ; % Vol. = 35,00%)

Concentração de CTAB (M x 10 <sup>-3</sup> )	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 <sup>-3</sup> )	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	40,1	1,60	39,6
0,300	39,9	1,70	39,5
0,500	39,5	1,80	39,4
0,700	39,4	1,90	39,1
0,800	39,3	2,00	38,9
0,900	39,4	2,40	36,8
1,00	39,6	3,00	36,6
1,10	39,6	3,50	35,9
1,20	39,6	4,00	36,2
1,30	39,7	5,00	36,3
1,40	39,7	8,00	35,9
1,50	40,0	10,00	35,8

TABELA XXXVI. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-METANOL A 40°C.

( $X_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,191$  ; % Vol. = 35,00%)

Concentração de CTAB (M x 10 <sup>-3</sup> )	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 <sup>-3</sup> )	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	39,4	1,60	36,9
0,300	38,8	1,70	35,8
0,500	39,3	1,80	37,7
0,700	39,2	1,90	38,3
0,800	39,2	2,00	36,8
0,900	38,9	2,50	35,5
1,00	39,1	3,00	35,2
1,10	38,6	3,50	34,3
1,20	39,2	4,00	34,4
1,30	39,1	5,00	35,5
1,40	38,5	8,00	35,5
1,50	37,4	10,00	35,5

TABELA XXXVII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-METANOL A 25°C.

( $X_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,226$  ; % Vol. = 40,00%)

Concentração de CTAB (M x 10 <sup>-3</sup> )	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 <sup>-3</sup> )	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	38,2	1,60	35,1
0,300	37,5	1,70	35,6
0,500	37,4	1,80	36,1
0,700	37,7	1,90	35,2
0,800	38,3	2,00	35,1
0,900	38,3	2,50	34,6
1,00	38,0	3,00	34,5
1,10	38,0	3,50	34,5
1,20	36,9	4,00	34,6
1,30	37,5	5,00	34,6
1,40	36,1	8,00	34,6
1,50	34,7	10,00	34,5

TABELA XXXVIII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-METANOL A 40°C.

( $X_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,226$  ; % Vol. = 40,00%)

Concentração de CTAB (M x 10 <sup>-3</sup> )	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 <sup>-3</sup> )	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	37,3	1,60	34,6
0,300	37,0	1,70	34,6
0,500	36,6	1,80	34,5
0,700	36,0	1,90	34,4
0,800	35,9	2,00	34,2
0,900	35,8	2,50	33,8
1,00	35,7	3,00	33,7
1,10	35,5	3,50	32,8
1,20	35,5	4,00	32,5
1,30	34,9	5,00	32,4
1,40	34,8	8,00	32,3
1,50	34,7	10,00	32,2

TABELA XXXIX. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-METANOL A 25°C.

( $X_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,305$  ; % Vol. = 50,00%)

Concentração de CTAB (M x 10 <sup>-3</sup> )	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 <sup>-3</sup> )	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	30,5	1,60	30,6
0,300	30,3	1,70	30,4
0,500	30,2	1,80	30,5
0,700	30,4	1,90	30,5
0,800	30,3	2,00	30,5
0,900	30,4	2,50	30,4
1,00	30,4	3,00	30,3
1,10	30,5	3,50	30,3
1,20	30,5	4,00	30,4
1,30	30,6	5,00	30,4
1,40	30,4	8,00	30,3
1,50	30,5	10,00	30,1

TABELA XL. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-METANOL A 40°C.

( $X_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,305$  ; % Vol. = 50,00%)

Concentração de CTAB (M x 10 <sup>-3</sup> )	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 <sup>-3</sup> )	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	33,0	1,60	32,7
0,300	32,6	1,70	32,6
0,500	32,5	1,80	32,7
0,700	32,6	1,90	32,7
0,800	32,5	2,00	32,6
0,900	32,5	2,50	32,6
1,00	32,6	3,00	32,5
1,10	32,7	3,50	32,5
1,20	32,6	4,00	32,5
1,30	32,7	5,00	32,5
1,40	32,7	8,00	32,3
1,50	32,6	10,00	32,2

FIGURA 6 - GRÁFICO DA TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS A CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE CETIL - TRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA DE METANOL A 25°C.

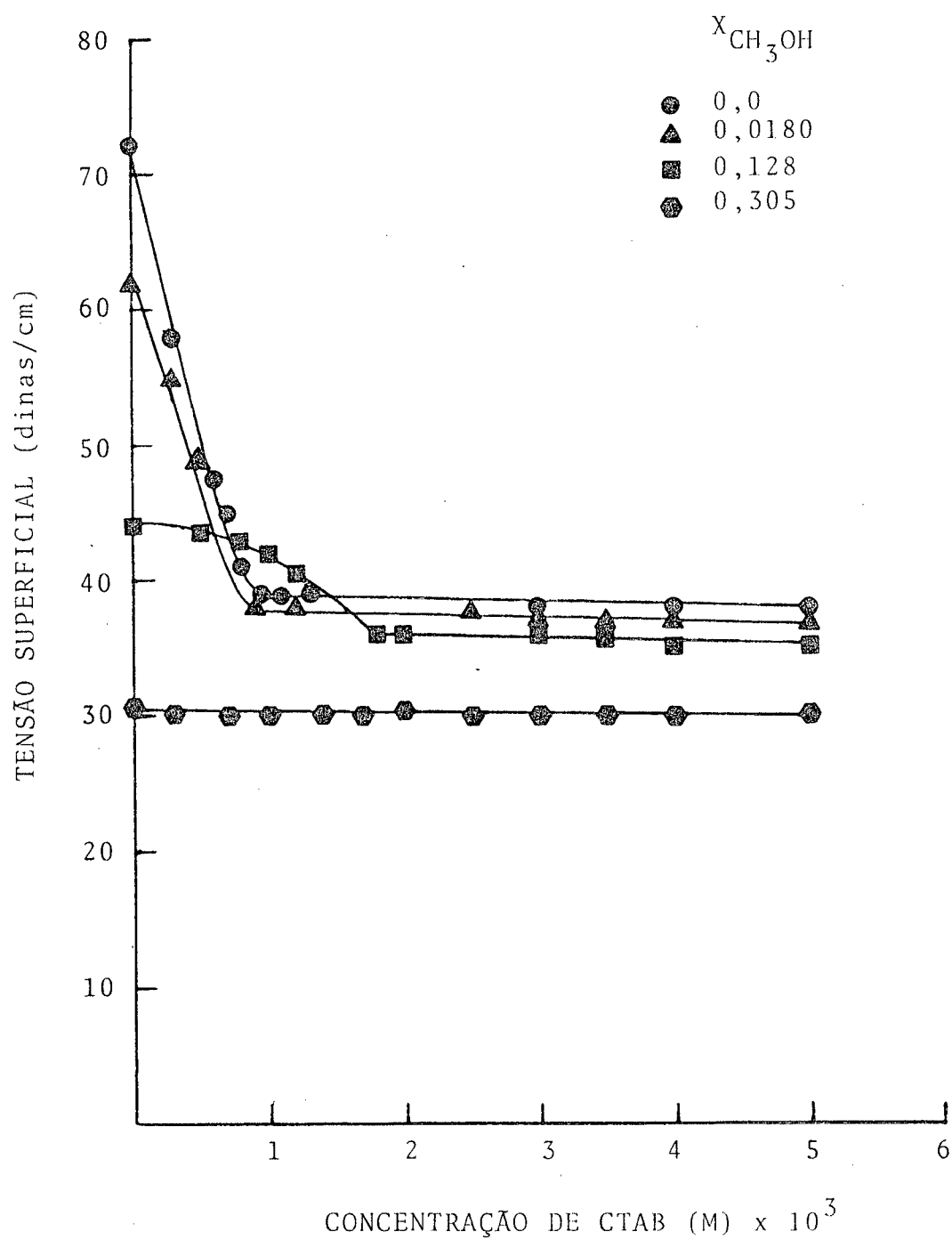


FIGURA 7 - GRÁFICO DA TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS A CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE CETIL-TRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA DE METANOL A 40°C.

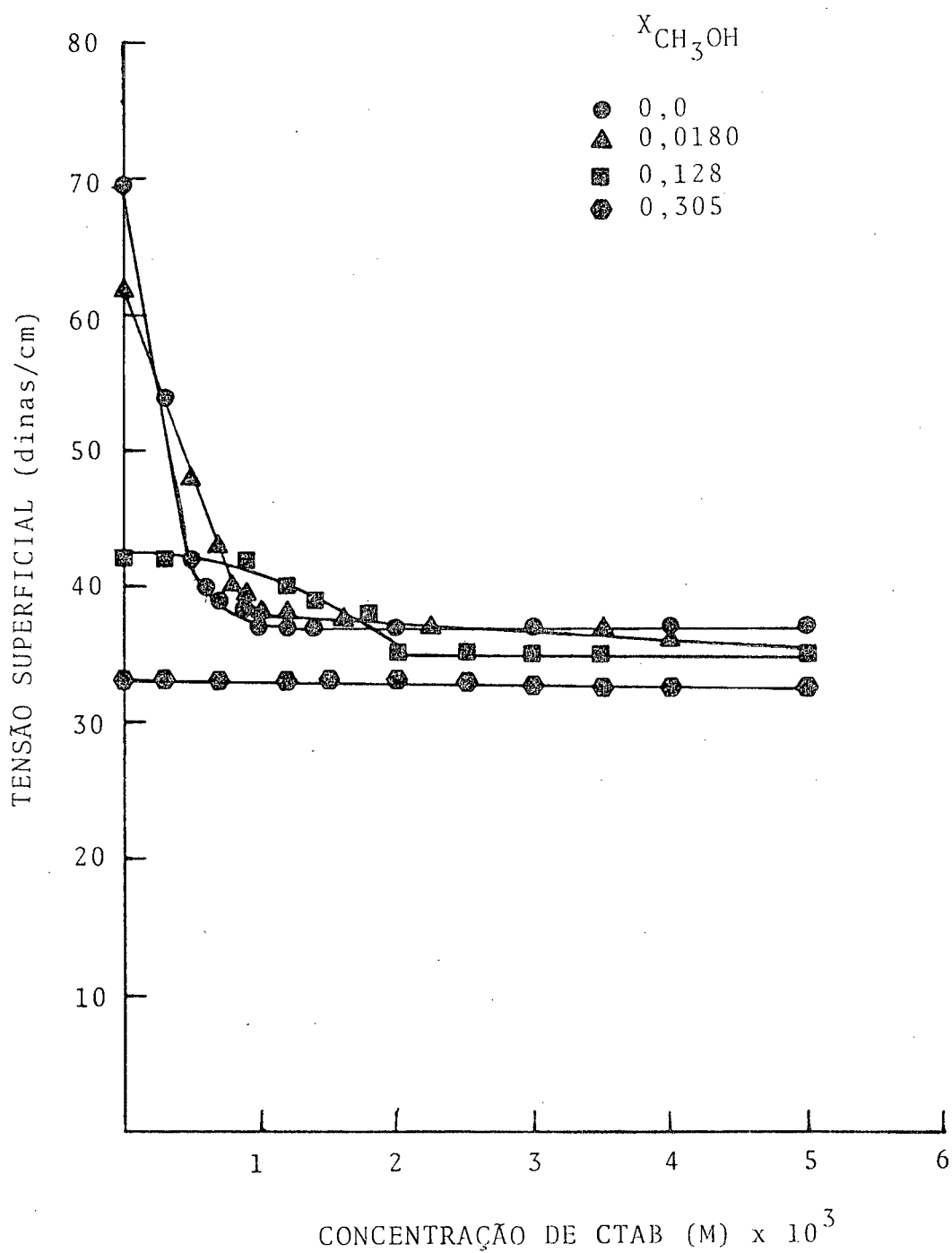




FIGURA 8 - GRÁFICO DA TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS A CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE CETIL - TRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA DE METANOL A 25°C.

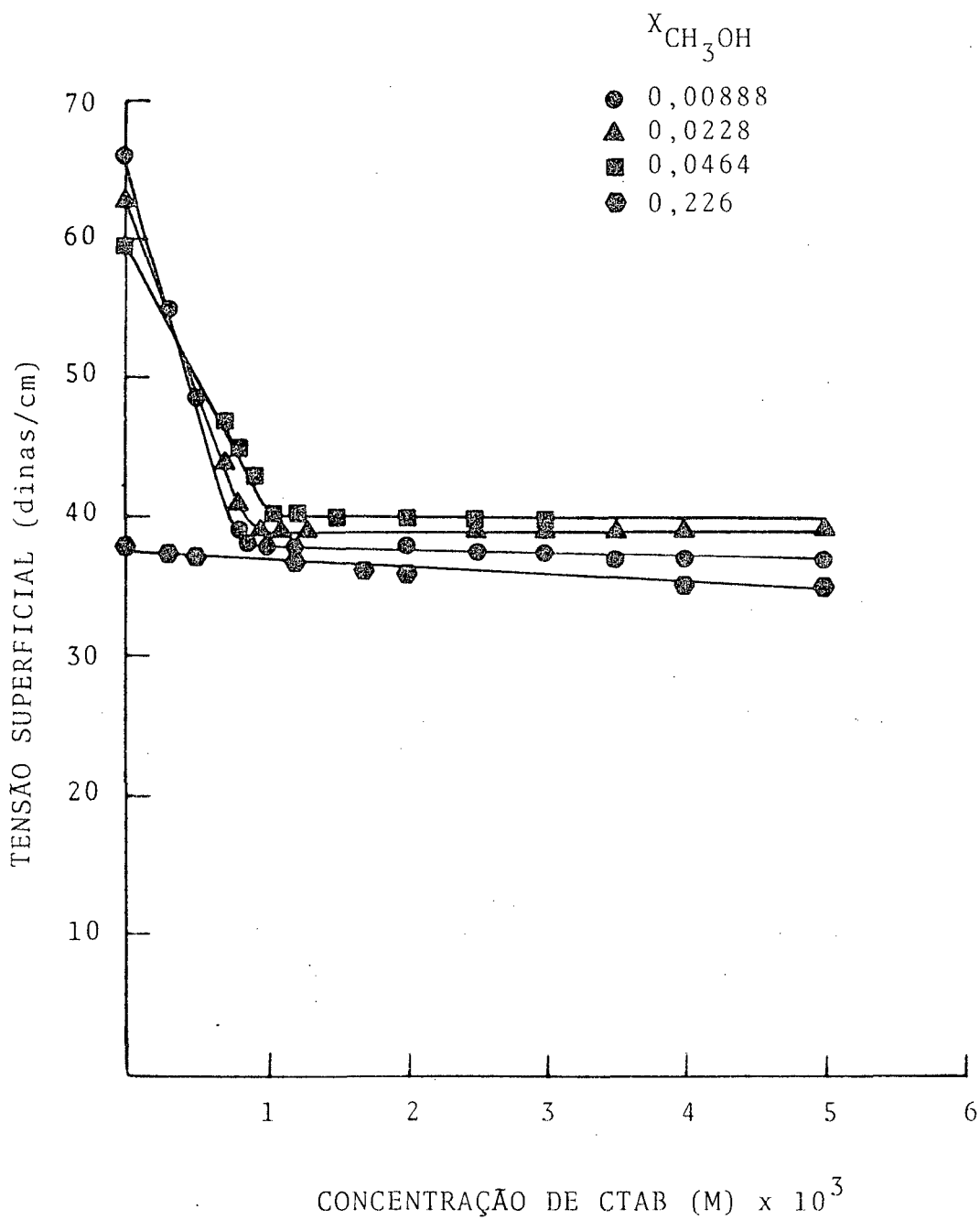


FIGURA 9 - GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS A CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE CETIL-TRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA DE METANOL A 40°C.

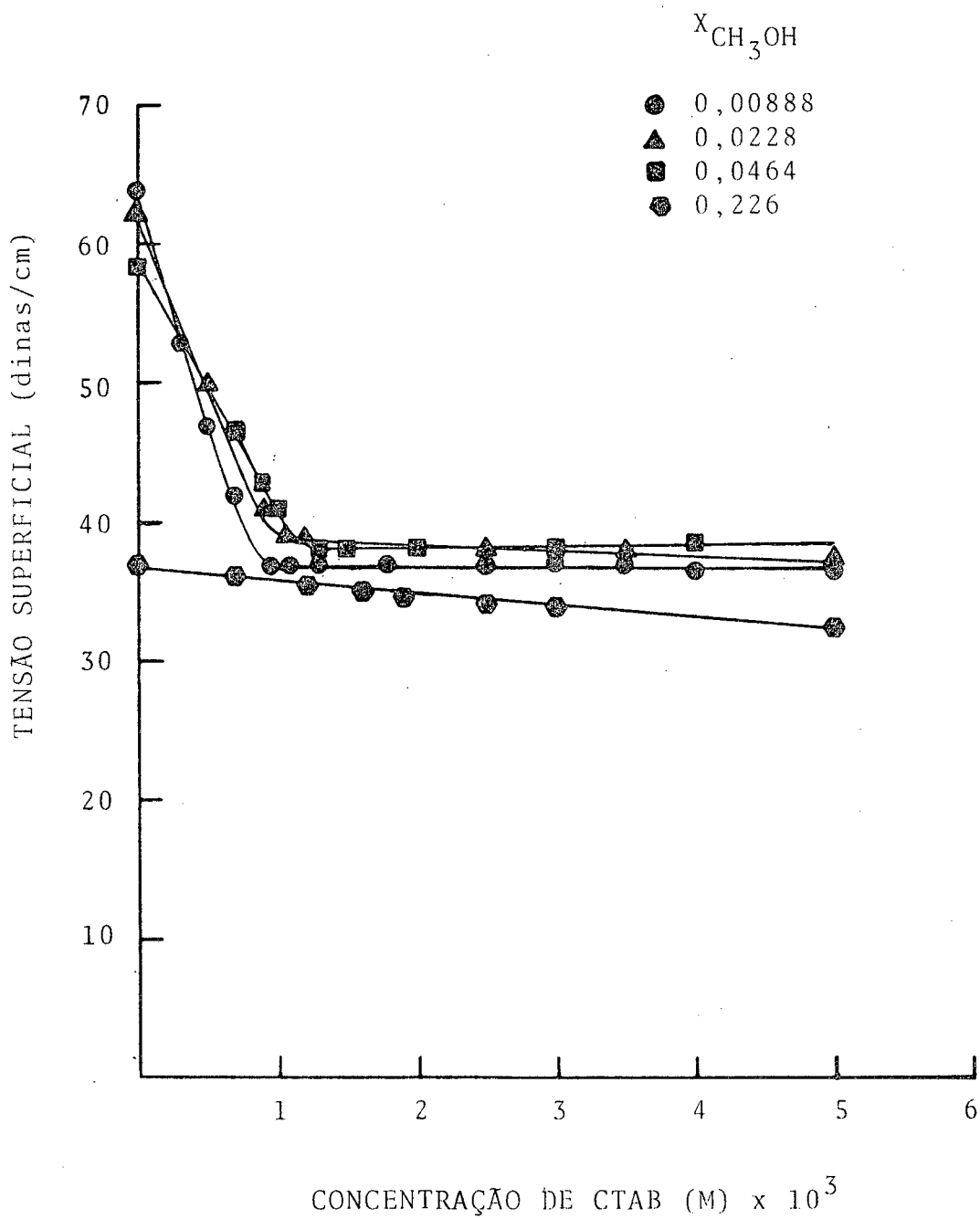


TABELA XLI. CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA DO BROMETO DE  
 CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-ME  
 TANOL.

Porcentagem de CH <sub>3</sub> OH por volu- me (% Vol.)	Fração de (XCH <sub>3</sub> OH) Molar CH <sub>3</sub> OH	Concentração Mi- celar a 25°Cx10 <sup>3</sup> (M)	Concentração Mi- celar a 40°Cx10 <sup>3</sup> (M)
0,0	0,0	0,92	1,00
1,00	0,00441	0,85	0,95
2,00	0,00888	0,85	0,92
2,50	0,0111	0,95	1,05
3,00	0,0134	0,95	1,00
4,00	0,0180	0,90	1,03
4,50	0,0203	0,95	1,05
5,00	0,0228	0,95	1,05
8,00	0,0368	1,05	1,25
10,0	0,0464	1,12	1,30
15,0	0,0719	1,30	1,50
20,0	0,0989	1,60	1,80
25,0	0,128	1,80	2,00
30,0	0,158	2,00	2,40
35,0	0,191	2,40	2,80
40,0	0,226	3,00	-
50,0	0,305	-	-

FIGURA 10 - DEPENDÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA (CMC) DO BROMETO DE CETIL - TRÍMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÕES AQUOSAS COMO FUNÇÃO DA PORCENTAGEM DE METANOL (%  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) A  $25^\circ\text{C}$  E  $40^\circ\text{C}$ .

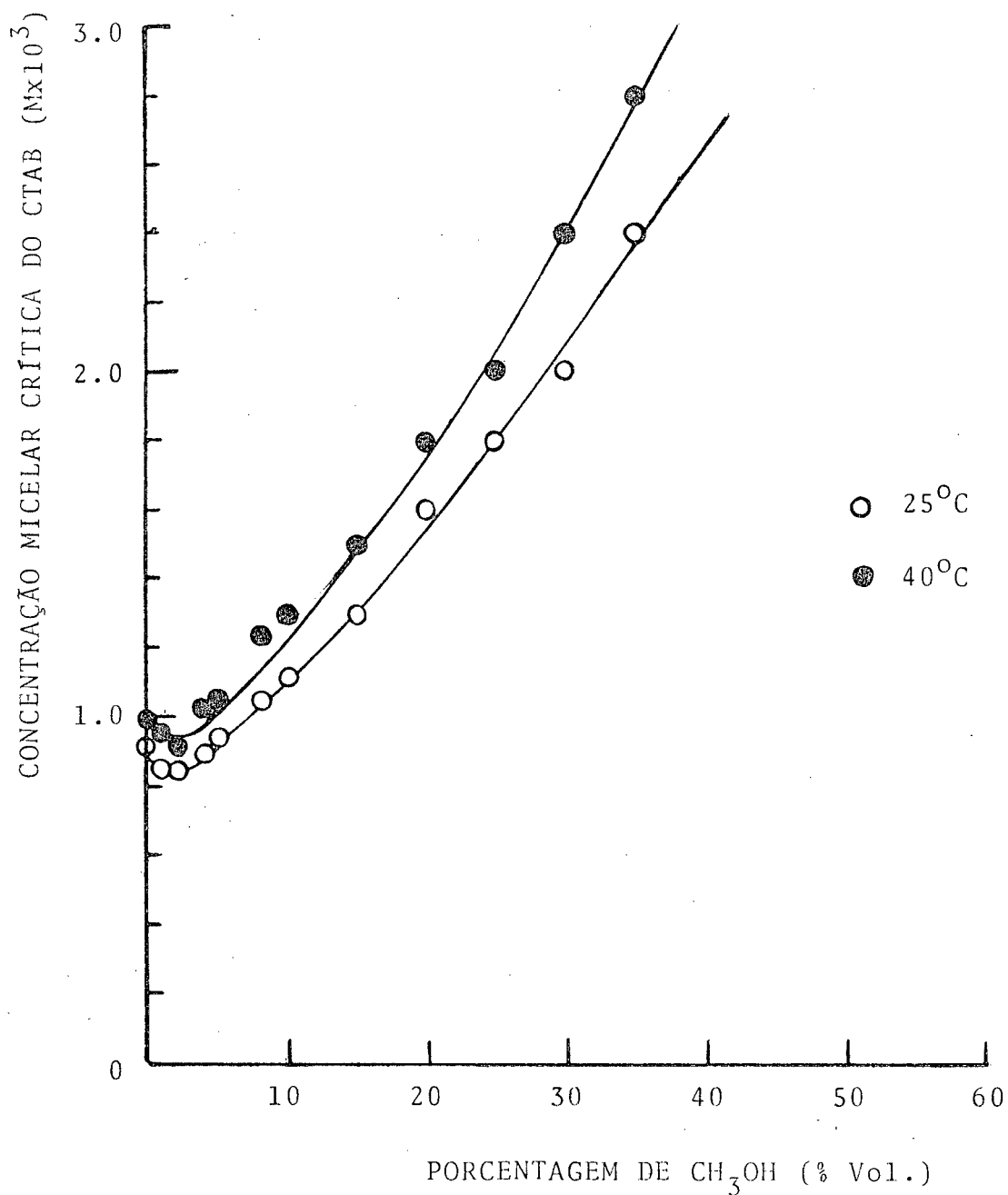


FIGURA 11 - DEPENDÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA DO BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÕES AQUOSAS COMO FUNÇÃO DA FRAÇÃO MOLAR DE METANOL ( $x_{\text{CH}_3\text{OH}}$ ) A 25°C E 40°C.

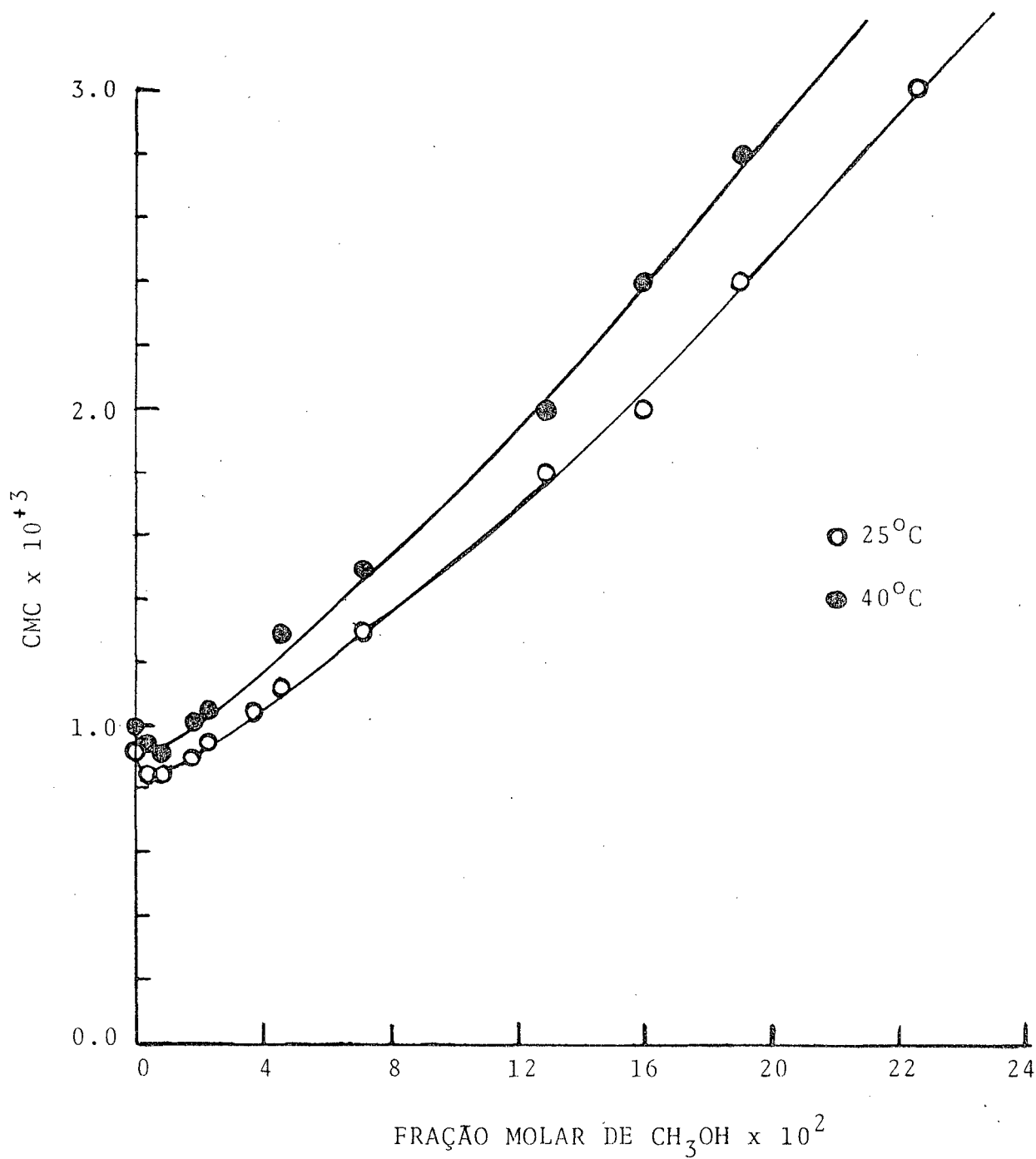


FIGURA 12 - GRÁFICO DO LOGARITMO NATURAL DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA VERSUS O INVERSO DA TEMPERATURA PARA BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE METANOL.

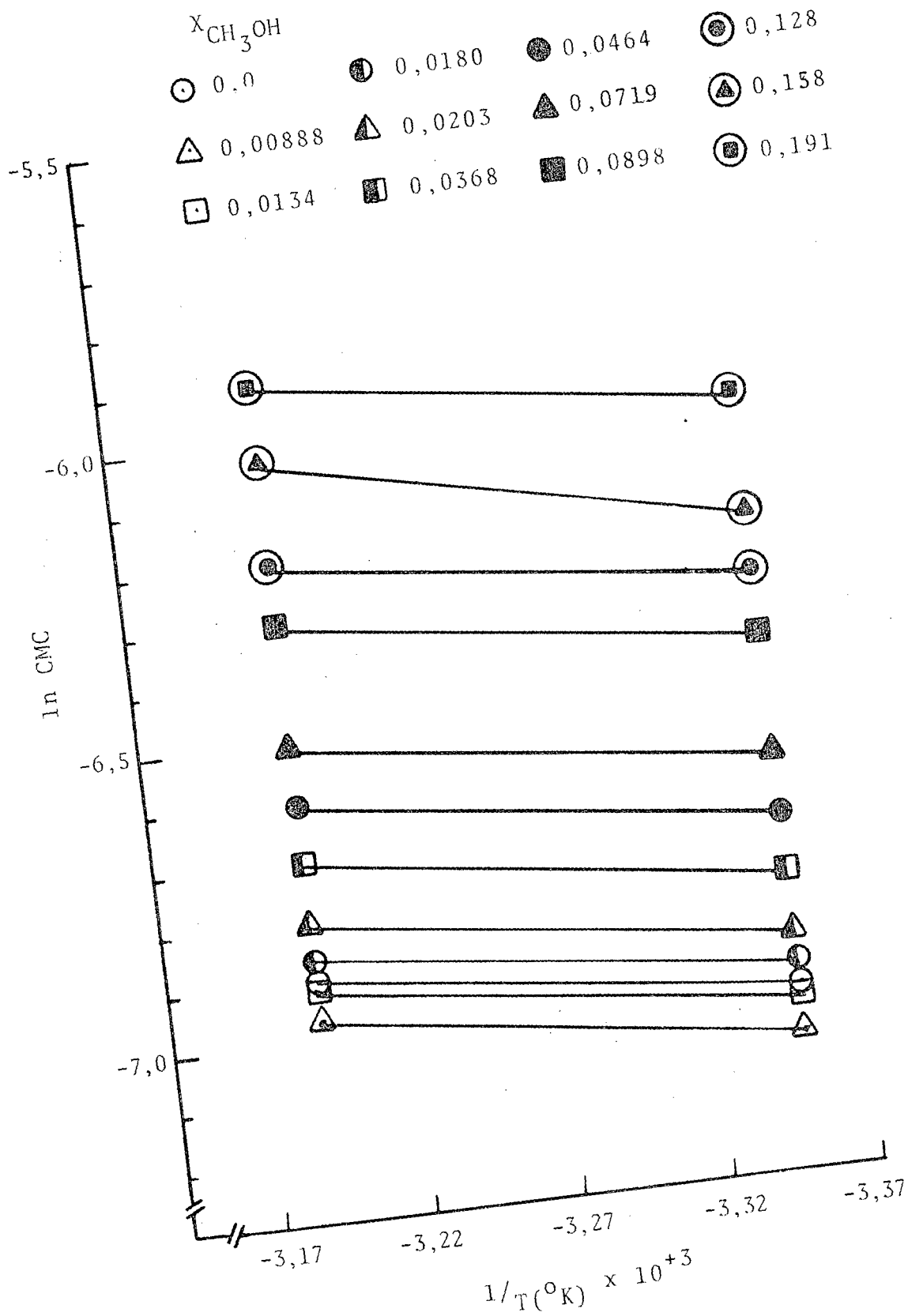


TABELA XLII. ALGUMAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS PARA A FORMAÇÃO DE MICELAS DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES ÁGUA-METANOL A 25°C.

Porcentagem de CH <sub>3</sub> OH por volume (% Vol.)	Fração de CH <sub>3</sub> OH de (X <sub>CH<sub>3</sub>OH</sub> )	Energia Livre de Micelização ΔG <sub>m</sub> <sup>o</sup> (kcal/mol)	Entalpia de Micelização ΔH <sub>m</sub> <sup>o</sup> (kcal/mol)	Entropia de Micelização ΔS <sub>m</sub> <sup>o</sup> (cal/grau.mol)
0,0	0,0	-4,14	-1,03	+10,4
1,00	0,00441	-4,18	-1,37	+9,43
2,00	0,00888	-4,18	-0,98	+10,7
2,50	0,0111	-4,15	-1,23	+9,80
3,00	0,0134	-4,11	-1,81	+7,73
4,00	0,0180	-4,15	-1,67	+8,32
4,50	0,0203	-4,12	-1,23	+9,70
5,00	0,0228	-4,12	-1,23	+9,70
8,00	0,0368	-4,06	-1,65	+8,08
10,0	0,0464	-4,02	-1,84	+7,31
15,0	0,0719	-3,93	-1,77	+7,25
20,0	0,0989	-3,81	-1,45	+7,92
25,0	0,128	-3,74	-1,30	+8,20
30,0	0,158	-3,38	-2,25	+3,79
35,0	0,191	-3,57	-1,90	+5,60
40,0	0,226	-3,43	-	-
50,0	0,305	-	-	-

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

Porcentagem de CH <sub>3</sub> OH por volume (% Vol.)	Fração de (X <sub>CH<sub>3</sub>OH</sub> )	Molar CH <sub>3</sub> OH	Energia Livre de Micelização ΔG <sub>m</sub> <sup>o</sup> (kcal/mol)	Entalpia de Micelização ΔH <sub>m</sub> <sup>o</sup> (kcal/mol)	Entropia de Micelização ΔS <sub>m</sub> <sup>o</sup> (cal/grau-mol)
0,0	0,0		-4,29	-1,03	+10,4
1,00	0,00441		-4,32	-1,37	+ 9,45
2,00	0,00888		-4,34	-0,98	+10,8
2,50	0,0111		-4,26	-1,23	+ 9,69
3,00	0,0134		-4,23	-1,81	+ 7,74
4,00	0,0180		-4,27	-1,67	+ 8,32
4,50	0,0203		-4,26	-1,23	+ 9,69
5,00	0,0228		-4,26	-1,23	+ 9,69
8,00	0,0368		-3,98	-1,65	+ 7,44
10,0	0,0464		-4,13	-1,84	+ 7,32
15,0	0,0719		-4,04	-1,77	+ 7,26
20,0	0,0989		-3,93	-1,45	+ 7,92
25,0	0,128		-3,86	-1,30	+ 8,19
30,0	0,158		-3,75	-2,25	+ 4,79
35,0	0,191		-3,65	-1,90	+ 5,60
40,0	0,226		-	-	-
50,0	0,305		-	-	-



4.2.2. Sistema  $H_2O$  - CTAB -  $CH_3CH_2OH$ 

Os valores de tensão superficial ( $\gamma$ ) de várias concentrações de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) para o sistema  $CH_3CH_2OH$  - CTAB -  $H_2O$ , medidos a diferentes frações molares de etanol, a  $25^\circ C$  e  $40^\circ C$ , podem ser vistos desde a Tabela XLIV até a Tabela LXXV. Alguns destes valores de tensão superficial a várias frações molares de etanol foram representados em gráficos de tensão superficial versus a concentração de CTAB e podem ser vistos nas Figuras 13 a 16. Da mesma forma que para o etanol os valores da CMC a  $25^\circ C$  e  $40^\circ C$  foram determinados a partir dos gráficos e estão resumidos na Tabela LXXVI. Um gráfico de CMC versus a porcentagem de volume de etanol (% Vol. de  $CH_3CH_2OH$ ) e um outro de CMC versus a fração molar de etanol ( $X_{CH_3CH_2OH}$ ), foram feitos e podem ser vistos nas Figuras 17 e 18, respectivamente.

A dependência da CMC com a temperatura a várias frações molares de etanol a  $25^\circ C$  e  $40^\circ C$ , é mostrada na Figura 19, e corresponde a um gráfico do logaritmo natural da concentração micelar crítica versus o inverso da temperatura.

A partir dos valores da CMC, parâmetros termodinâmicos como  $\Delta G_m^0$ ,  $\Delta H_m^0$  e  $\Delta S_m^0$  a  $25^\circ C$  e  $40^\circ C$  foram calculados e são mostrados nas Tabelas LXXVII e LXXVIII, respectivamente.

TABELA XLIV. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-ETANOL A 25°C.

( $X_{C_2H_5OH} = 0,00310$  ; % Vol. = 1,00%)

Concentração de CTAB (M x 10 <sup>-3</sup> )	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 <sup>-3</sup> )	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	64,3	1,60	34,1
0,200	54,1	1,80	34,1
0,400	46,1	2,00	33,8
0,600	40,7	3,00	33,8
0,800	35,6	4,00	33,6
0,900	34,8	5,00	33,4
0,950	34,7	6,00	33,3
1,00	34,8	7,00	33,1
1,10	34,5	8,00	33,2
1,20	34,4	9,00	32,8
1,40	34,2	10,00	32,4

TABELA XLV. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-ETANOL A 40°C.

( $X_{C_2H_5OH} = 0,00310$  ; % Vol. = 1,00%)

Concentração de CTAB (M x 10 <sup>-3</sup> )	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 <sup>-3</sup> )	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	60,7	1,60	33,4
0,200	45,7	1,80	33,2
0,400	42,2	2,00	33,2
0,600	42,1	3,00	33,5
0,800	37,4	4,00	33,2
0,900	35,3	5,00	32,8
0,950	33,4	6,00	32,8
1,00	33,4	7,00	32,5
1,10	33,2	8,00	32,7
1,20	33,4	9,00	32,5
1,40	33,5	10,00	32,2

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

( $X_{C_2H_5OH} = 0,00625$  ; % Vol. = 2,00%)

Concentração de CTAB (M x 10 <sup>-3</sup> )	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 <sup>-3</sup> )	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	59,8	1,80	33,8
0,200	52,6	2,00	33,7
0,400	47,1	3,00	32,5
0,600	40,3	4,00	32,6
0,800	33,7	5,00	32,8
0,900	33,7	6,00	32,7
1,00	33,7	7,00	32,6
1,10	33,6	8,00	32,5
1,20	33,5	9,00	32,5
1,40	33,6	10,00	32,5
1,60	34,1		

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

( $X_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 0,00625$  ; % Vol. 2,00%)

Concentração de CTAB (M x 10 <sup>-3</sup> )	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 <sup>-3</sup> )	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	55,0	1,80	32,7
0,200	49,0	2,00	33,0
0,400	45,4	3,00	33,0
0,600	40,7	4,00	32,6
0,800	36,5	5,00	32,4
0,900	34,3	6,00	31,4
1,00	34,3	7,00	32,1
1,10	33,8	8,00	32,3
1,20	32,9	9,00	32,2
1,40	33,0	10,00	31,6
1,60	33,1		

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

$$(X_{C_2H_5OH} = 0,00784 \quad ; \quad \% \text{ Vol.} = 2,50\%)$$

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	62,7	1,00	39,0
0,200	58,5	1,05	39,0
0,400	52,2	1,10	38,9
0,600	46,4	1,20	38,8
0,700	42,8	1,30	38,9
0,750	40,4	2,00	38,6
0,800	40,4	4,00	38,3
0,850	40,0	6,00	38,1
0,900	39,3	8,00	37,9
0,950	38,6	10,00	37,6

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

$$(X_{C_2H_5OH} = 0,00784 \quad ; \quad \% \text{ Vol.} = 2,50\%)$$

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	62,7	1,00	39,6
0,200	58,5	1,05	39,0
0,400	52,2	1,10	38,9
0,600	46,4	1,20	38,8
0,700	43,2	1,30	38,9
0,750	41,6	2,00	38,8
0,800	41,4	4,00	38,3
0,850	40,2	6,00	38,1
0,900	39,9	8,00	37,9
0,950	39,8	10,00	37,6

TABELA L. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-ETA - NOL A 25°C.

$$(X_{C_2H_5OH} = 0,00944 \quad ; \quad \% \text{ Vol.} = 3,00\%)$$

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	61,8	1,20	38,3
0,200	57,3	1,30	38,2
0,400	50,3	1,40	38,4
0,600	45,1	1,50	38,2
0,800	39,4	2,00	38,1
0,900	38,8	4,00	37,7
1,00	38,8	6,00	37,5
1,10	38,8	8,00	37,2

TABELA LI. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-ETANOL A 40°C.

$$(X_{C_2H_5OH} = 0,00944 \quad ; \quad \% \text{ Vol.} = 3,00\%)$$

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	59,8	1,20	37,6
0,200	56,8	1,30	37,5
0,400	50,6	1,40	36,7
0,600	45,5	1,50	37,3
0,800	39,5	2,00	37,2
0,900	37,7	4,00	36,8
1,00	37,7	6,00	36,2
1,10	37,6	8,00	36,4

TABELA LII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-ETANOL A 25°C.

$$(X_{C_2H_5OH} = 0,0110 \quad ; \quad \% \text{ Vol.} = 3,50\%)$$

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	60,8	1,10	38,4
0,200	57,2	1,20	37,9
0,400	51,1	1,30	38,6
0,600	46,0	1,40	38,2
0,800	40,4	1,50	38,2
0,850	40,0	2,00	38,0
0,900	39,6	4,00	38,2
0,950	39,2	6,00	37,3
1,00	38,0	8,00	37,3
1,05	38,2	10,00	37,0

TABELA LIII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-ETANOL A 40°C.

$$(X_{C_2H_5OH} = 0,0110 \quad ; \quad \% \text{ Vol.} = 3,50\%)$$

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	59,1	1,10	38,8
0,200	57,3	1,20	39,2
0,400	52,2	1,30	38,7
0,600	48,1	1,40	38,2
0,800	42,5	1,50	39,3
0,850	40,2	2,00	39,2
0,900	39,4	4,00	39,0
0,950	38,9	6,00	37,6
1,00	39,4	8,00	37,3
1,05	39,0	10,00	37,7



TABELA LIV. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-ETANOL A 25°C.

$$(X_{C_2H_5OH} = 0,0127 \quad ; \quad \% \text{ Vol.} = 4,00\%)$$

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	59,6	1,10	39,6
0,200	57,0	1,20	39,6
0,400	50,7	1,30	39,6
0,600	45,1	1,40	39,5
0,800	40,7	1,50	39,3
0,850	40,1	2,00	39,2
0,900	39,8	4,00	38,8
0,950	39,7	6,00	38,6
1,00	39,7	8,00	38,2

TABELA LV. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-ETANOL A 40°C.

$$(X_{C_2H_5OH} = 0,0127 \quad ; \quad \% \text{ Vol.} = 4,00\%)$$

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	57,3	1,10	37,3
0,200	55,1	1,20	37,0
0,400	50,1	1,30	37,3
0,600	44,7	1,40	36,8
0,800	39,7	1,50	37,2
0,850	38,7	2,00	37,0
0,900	38,5	4,00	36,7
0,950	37,7	6,00	36,4
1,00	37,6	8,00	36,1

TABELA LVI. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-ETANOL A 25°C.

$$(X_{C_2H_5OH} = 0,0143 ; \% \text{ Vol.} = 4,50\%)$$

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	58,2	1,20	39,8
0,200	55,7	1,30	39,9
0,400	50,5	1,40	39,8
0,600	46,2	1,50	39,7
0,800	45,9	2,00	39,6
0,850	39,9	4,00	39,3
0,900	39,9	6,00	38,8
1,00	40,2	8,00	38,5
1,05	39,8	10,00	38,2
1,10	39,8		

TABELA LVII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-ETANOL A 40°C.

$$(X_{C_2H_5OH} = 0,0143 ; \% \text{ Vol.} = 4,50\%)$$

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	56,4	1,20	37,9
0,200	55,1	1,30	38,1
0,400	51,4	1,40	38,4
0,600	47,2	1,50	38,8
0,800	45,0	2,00	38,4
0,850	40,1	4,00	38,5
0,900	38,3	6,00	38,2
0,950	38,8	8,00	38,0
1,05	39,2	10,00	37,6
1,10	38,4		

TABELA LVIII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-ETANOL A 25°C.

$$(X_{C_2H_5OH} = 0,0160 ; \% \text{ Vol.} = 5,00\%)$$

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	57,9	1,20	38,1
0,200	55,0	1,30	38,0
0,400	49,6	1,40	37,9
0,600	44,5	1,50	37,8
0,800	38,9	2,00	37,5
0,900	38,4	4,00	37,2
1,00	38,4	6,00	36,8
1,10	38,0	8,00	36,7

TABELA LIX. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-ETANOL A 40°C.

$$(X_{C_2H_5OH} = 0,0160 ; \% \text{ Vol.} = 5,00\%)$$

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	55,7	1,20	36,7
0,200	52,9	1,30	37,1
0,400	49,4	1,40	37,1
0,600	44,8	1,50	36,9
0,800	39,4	2,00	36,8
0,900	37,7	4,00	36,8
1,00	37,0	6,00	36,0
1,10	36,8	8,00	36,0

TABELA LX. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-ETANOL A 25°C.

$$(X_{C_2H_5OH} = 0,0192 \quad ; \quad \% \text{ Vol.} = 6,00\%)$$

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	55,4	1,30	39,6
0,200	54,6	1,40	39,3
0,400	54,3	1,50	39,3
0,600	52,5	2,00	39,1
0,800	50,1	4,00	38,7
0,950	39,8	6,00	38,6
1,05	39,7	8,00	38,3
1,10	39,7	10,00	38,2
1,20	39,7		

TABELA LXI. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-ETANOL A 40°C.

$$(X_{C_2H_5OH} = 0,0192 \quad ; \quad \% \text{ Vol.} = 6,00\%)$$

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	53,8	1,30	39,3
0,200	53,4	1,40	39,5
0,400	53,3	1,50	38,8
0,600	52,1	2,00	38,8
0,800	51,0	4,00	38,6
1,00	40,9	6,00	38,2
1,05	39,4	8,00	38,1
1,10	39,1	10,00	37,9
1,20	39,7		

TABELA LXII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-ETANOL A 25°C.

$$(X_{C_2H_5OH} = 0,0261 \quad ; \quad \% \text{ Vol.} = 8,00\%)$$

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	53,3	1,50	38,7
0,200	52,2	1,60	38,8
0,400	49,2	1,70	38,8
0,600	44,7	1,80	38,7
0,800	40,9	1,90	38,7
1,00	39,4	2,00	38,3
1,10	39,0	4,00	38,2
1,20	38,6	6,00	37,9
1,30	38,8	8,00	37,5
1,40	39,0		

TABELA LXIII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-ETANOL A 40°C.

$$(X_{C_2H_5OH} = 0,0261 \quad ; \quad \% \text{ Vol.} = 8,00\%)$$

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	50,5	1,50	36,9
0,200	49,5	1,60	36,6
0,400	47,6	1,70	36,8
0,600	44,0	1,80	37,2
0,800	40,5	1,90	37,1
1,00	38,3	2,00	36,1
1,10	37,2	4,00	36,4
1,20	36,4	6,00	35,9
1,30	36,0	8,00	36,0
1,40	36,1		

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

$$(X_{C_2H_5OH} = 0,0331 ; \% \text{ Vol.} = 10,0 \%)$$

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	44,7	1,70	34,2
0,200	43,8	1,80	34,1
0,400	42,4	1,90	34,3
0,600	38,7	2,00	34,0
0,800	35,7	3,00	33,7
1,00	34,5	4,00	33,4
1,10	35,0	5,00	33,4
1,20	34,3	6,00	33,2
1,30	34,1	7,00	33,0
1,40	34,3	8,00	32,8
1,50	34,2	9,00	32,6
1,60	34,3	10,00	32,6

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

$$(X_{C_2H_5OH} = 0,0331 ; \% \text{ Vol.} = 10,0 \%)$$

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	43,0	2,00	33,6
0,200	42,2	3,00	33,4
0,400	41,2	4,00	33,2
0,600	39,3	5,00	32,7
0,800	37,1	6,00	32,6
1,00	35,2	7,00	32,5
1,20	34,8	8,00	32,3
1,40	34,0	9,00	32,3
1,60	34,0	10,00	32,3
1,80	33,6		

TABELA LXVI. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-ETANOL A 25°C.

$$(X_{C_2H_5OH} = 0,0403 \quad ; \quad \% \text{ Vol.} = 12,0 \%)$$

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	48,1	1,40	38,3
0,200	45,6	1,50	38,3
0,400	45,1	1,60	38,2
0,600	43,3	1,70	38,0
0,800	41,5	1,80	38,1
1,00	39,7	2,00	37,8
1,10	39,6	5,00	37,3
1,20	39,2	6,00	36,9
1,30	38,5	8,00	36,8

TABELA LXVII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-ETANOL A 40°C.

$$(X_{C_2H_5OH} = 0,0403 \quad ; \quad \% \text{ Vol.} = 12,0 \%)$$

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	45,6	1,40	38,5
0,200	45,3	1,50	38,5
0,400	44,3	1,60	37,8
0,600	42,0	1,70	37,7
0,800	39,7	1,80	37,6
1,00	39,6	2,00	36,9
1,10	38,9	4,00	36,5
1,20	38,7	6,00	35,8
1,30	38,5	8,00	35,5

TABELA LXVIII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-ETANOL A 25°C.

$$(X_{C_2H_5OH} = 0,0440 \quad ; \quad \% \text{ Vol.} = 13,0 \%)$$

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	47,3	1,40	39,8
0,200	46,5	1,50	39,4
0,400	45,9	1,60	39,4
0,600	43,5	1,70	39,3
0,800	41,7	1,80	39,3
1,00	40,5	2,00	39,1
1,10	40,5	4,00	38,6
1,20	40,2	6,00	38,5
1,30	39,9	8,00	37,9

TABELA LXIX. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-ETANOL A 40°C.

$$(X_{C_2H_5OH} = 0,0440 \quad ; \quad \% \text{ Vol.} = 13,0 \%)$$

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	44,5	1,40	38,1
0,200	44,4	1,50	37,5
0,400	43,4	1,60	37,5
0,600	42,5	1,70	37,5
0,800	40,5	1,80	37,3
1,00	39,8	2,00	37,1
1,10	39,5	4,00	36,5
1,20	38,5	6,00	36,7
1,30	38,3	8,00	36,4



TABELA LXX. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-ETANOL A 25°C.

$$(X_{C_2H_5OH} = 0,0516 \quad ; \quad \% \text{ Vol.} = 15,0 \%)$$

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	39,6	1,90	33,3
0,200	39,6	2,00	33,2
0,400	38,9	3,00	33,0
0,600	37,3	4,00	33,2
0,800	35,5	5,00	33,0
1,00	34,6	6,00	32,7
1,20	34,5	7,00	32,6
1,40	34,5	8,00	32,5
1,60	34,5	9,00	32,5
1,70	33,4	10,00	32,3
1,80	33,4		

TABELA LXXI. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-ETANOL A 40°C.

$$(X_{C_2H_5OH} = 0,0516 \quad ; \quad \% \text{ Vol.} = 15,0 \%)$$

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	38,2	1,90	31,8
0,200	38,1	2,00	31,7
0,400	38,4	3,00	32,2
0,600	36,8	4,00	32,0
0,800	34,6	5,00	32,2
1,00	34,5	6,00	32,3
1,20	34,0	7,00	32,1
1,40	33,2	8,00	32,0
1,00	32,6	9,00	32,1
1,70	32,5	10,00	31,8
1,80	32,5		

TABELA LXXII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-ETANOL A 25°C.

( $X_{C_2H_5OH} = 0,0715$  ; % Vol. = 20,0 %)

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	36,4	2,00	33,6
0,200	36,3	3,00	33,5
0,400	36,2	4,00	33,0
0,600	35,6	5,00	32,7
0,800	35,3	6,00	32,4
1,00	34,8	7,00	32,3
1,20	34,5	8,00	32,2
1,40	34,2	9,00	32,0
1,60	34,0	10,00	31,9
1,80	34,0		

TABELA LXXIII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-ETANOL A 40°C.

( $X_{C_2H_5OH} = 0,0715$  ; % Vol. = 20,0 %)

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	34,9	2,00	32,6
0,200	34,6	3,00	31,9
0,400	34,5	4,00	31,5
0,600	34,0	5,00	31,0
0,800	33,8	6,00	30,9
1,00	33,7	7,00	30,8
1,20	33,5	8,00	30,6
1,40	33,0	9,00	30,4
1,60	32,9	10,00	30,2
1,80	32,7		

TABELA LXXIV. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-ETANOL A 25°C.

( $X_{C_2H_5OH} = 0,117$  ; % Vol. = 30,0 %)

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	30,3	2,00	29,9
0,200	30,3	3,00	29,7
0,400	30,3	4,00	29,6
0,600	30,4	5,00	29,5
0,800	30,3	6,00	29,4
1,00	30,3	7,00	29,3
1,20	30,2	8,00	29,2
1,40	30,1	9,00	29,0
1,60	30,0	10,00	29,0
1,80	30,0		

TABELA LXXV. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-ETANOL A 40°C.

( $X_{C_2H_5OH} = 0,117$  ; % Vol. = 30,0 %)

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	29,3	2,00	28,6
0,200	29,3	3,00	28,5
0,400	29,1	4,00	28,5
0,600	29,1	5,00	28,3
0,800	29,1	6,00	28,2
1,00	29,0	7,00	28,1
1,20	29,1	8,00	28,0
1,40	28,9	9,00	27,9
1,60	28,7	10,00	27,6
1,80	28,7		

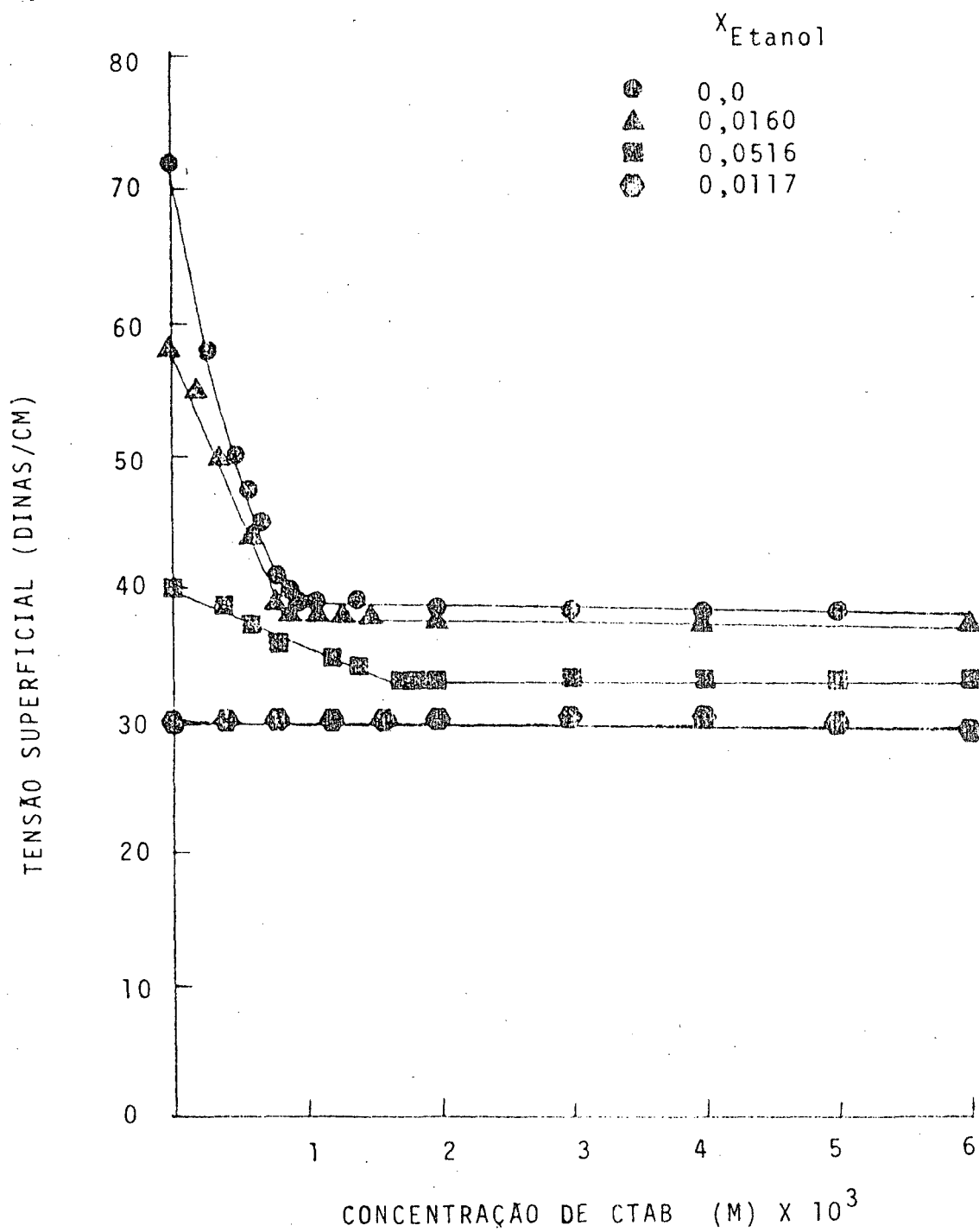


FIGURA 13. GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS A CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA DE ETANOL A 25° C.

FIGURA 14 - GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS A CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE CETIL-TRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA DE ETANOL A 40°C.

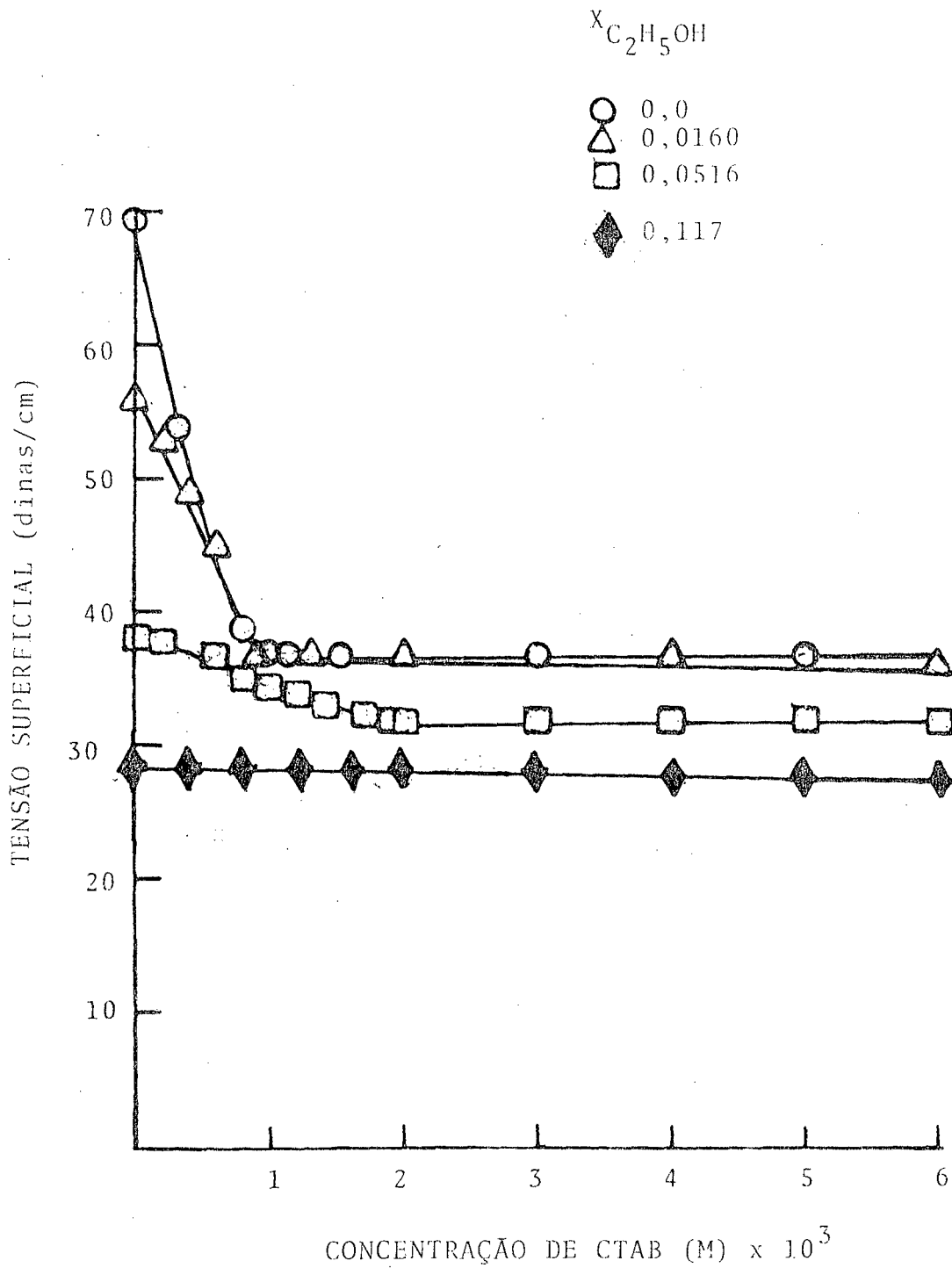


FIGURA 15 - GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS A CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE CETIL-TRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA DE ETANOL A 25°C.

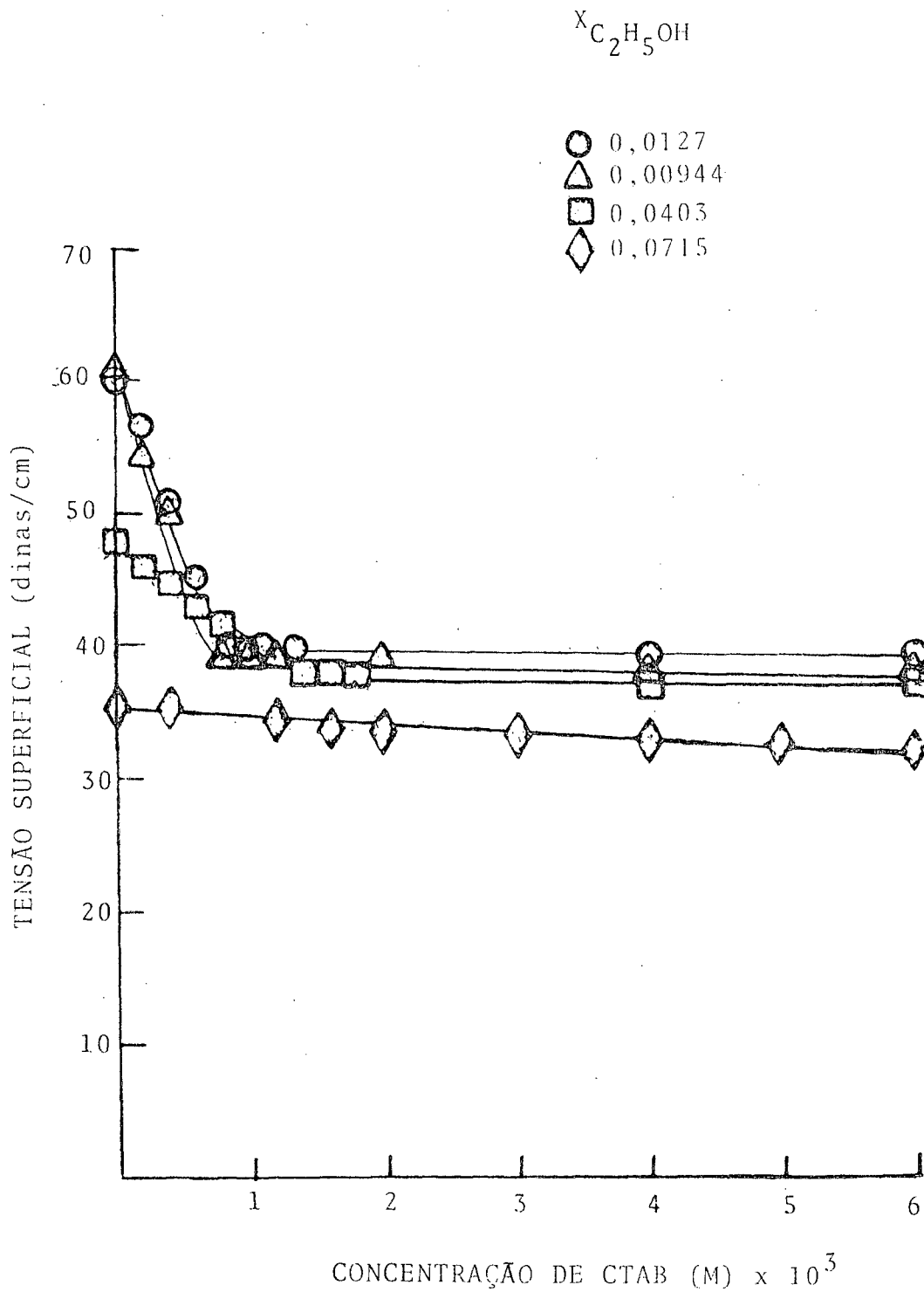


FIGURA 16 - GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS A CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE CETIL - TRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA DE ETANOL A 40°C.

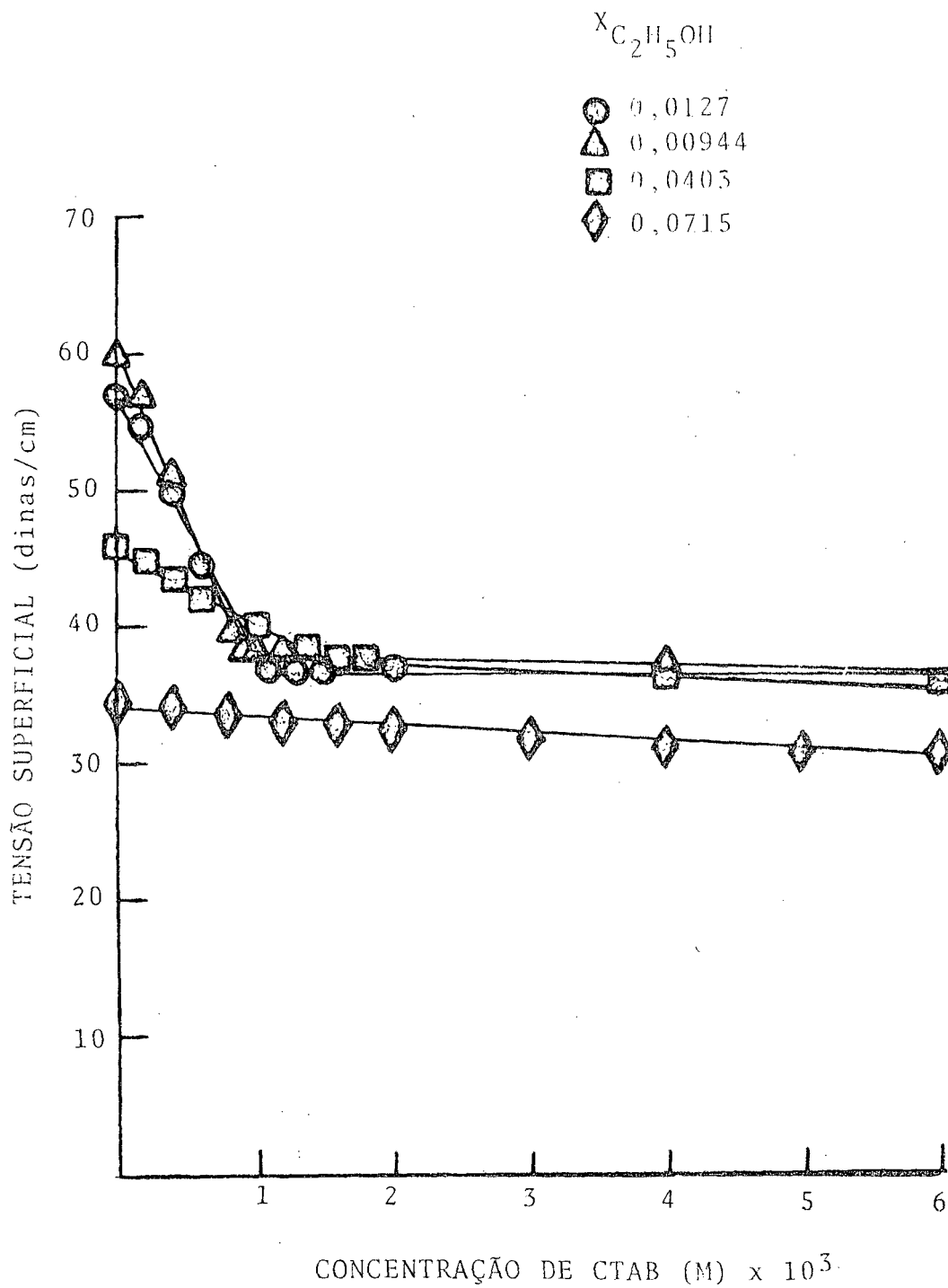


TABELA LXXVI. CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA DO BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-ETANOL.

Porcentagem de $C_2H_5OH$ por volume (% Vol.)	Fração Molar de $C_2H_5OH$ ( $X_{C_2H_5OH}$ )	Concentração Micelar Crítica a $25^\circ$ x $10^3$ (M)	Concentração Micelar Crítica a $40^\circ C$ x $10^3$ (M)
0,0	0,0	0,920	1,00
1,00	0,00310	0,850	0,950
2,00	0,00625	0,800	0,900
2,50	0,00784	0,750	0,850
3,00	0,00944	0,800	0,900
3,50	0,0110	0,800	0,900
4,00	0,0127	0,850	0,950
4,50	0,0143	0,850	0,950
5,00	0,0160	0,900	1,00
6,00	0,0192	0,950	1,05
8,00	0,0261	1,05	1,20
10,00	0,0331	1,20	1,40
12,00	0,0403	1,40	1,60
13,00	0,0440	1,50	1,70
15,00	0,0516	1,70	1,90
20,00	0,0715	-	-
30,00	0,117	-	-



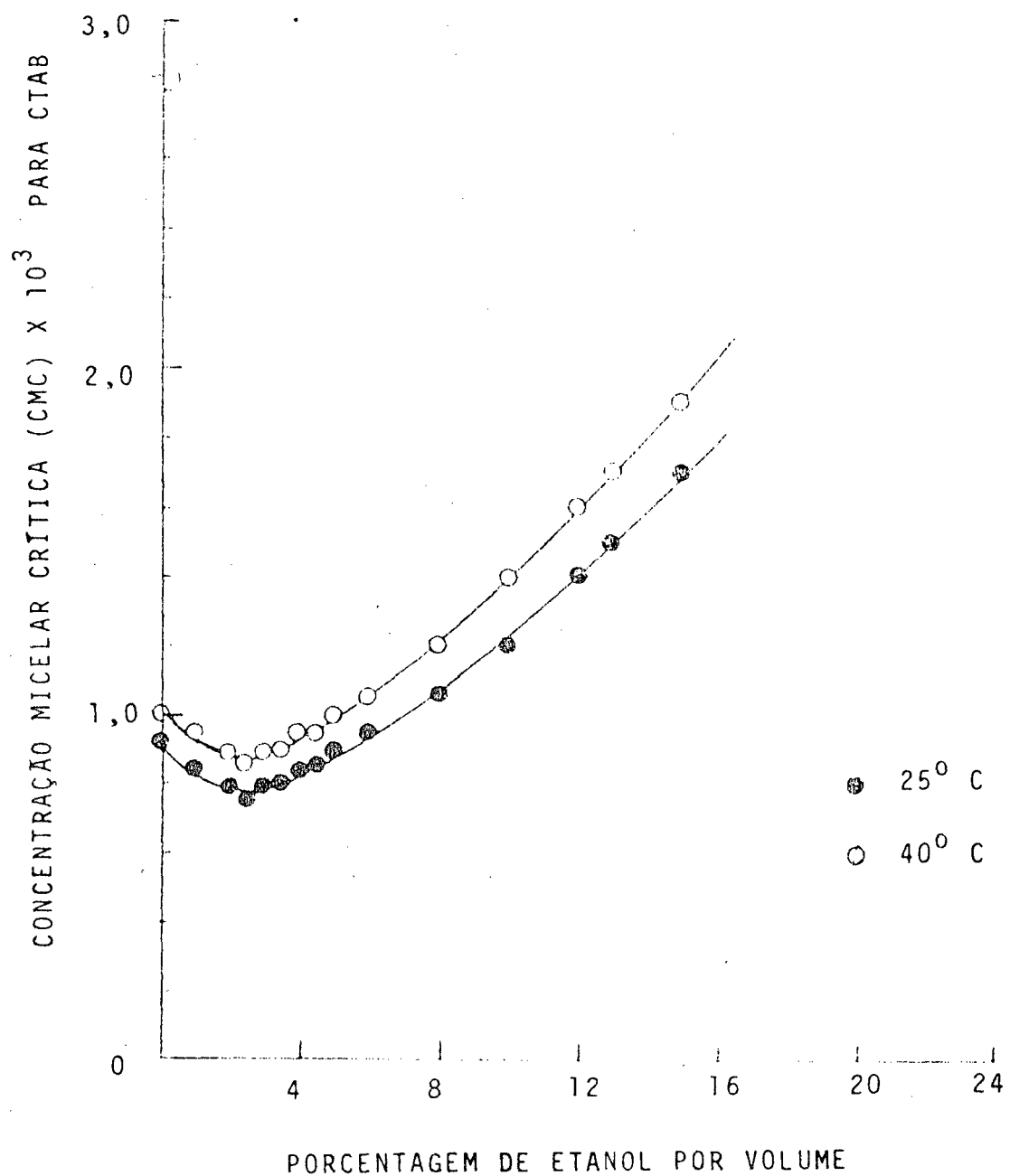


FIGURA 17. DEPENDÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA DO CTAB- BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÃO AQUOSA: COMO FUNÇÃO DA (% VOL.) DE ETANOL.

FIGURA 18 - DEPENDÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA (CMC) DO BROMETO DE CETIL-TRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÕES AQUOSAS COMO FUNÇÃO DA FRAÇÃO MOLAR DE ETANOL ( $X_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}$ ) A 25°C e 40°C.

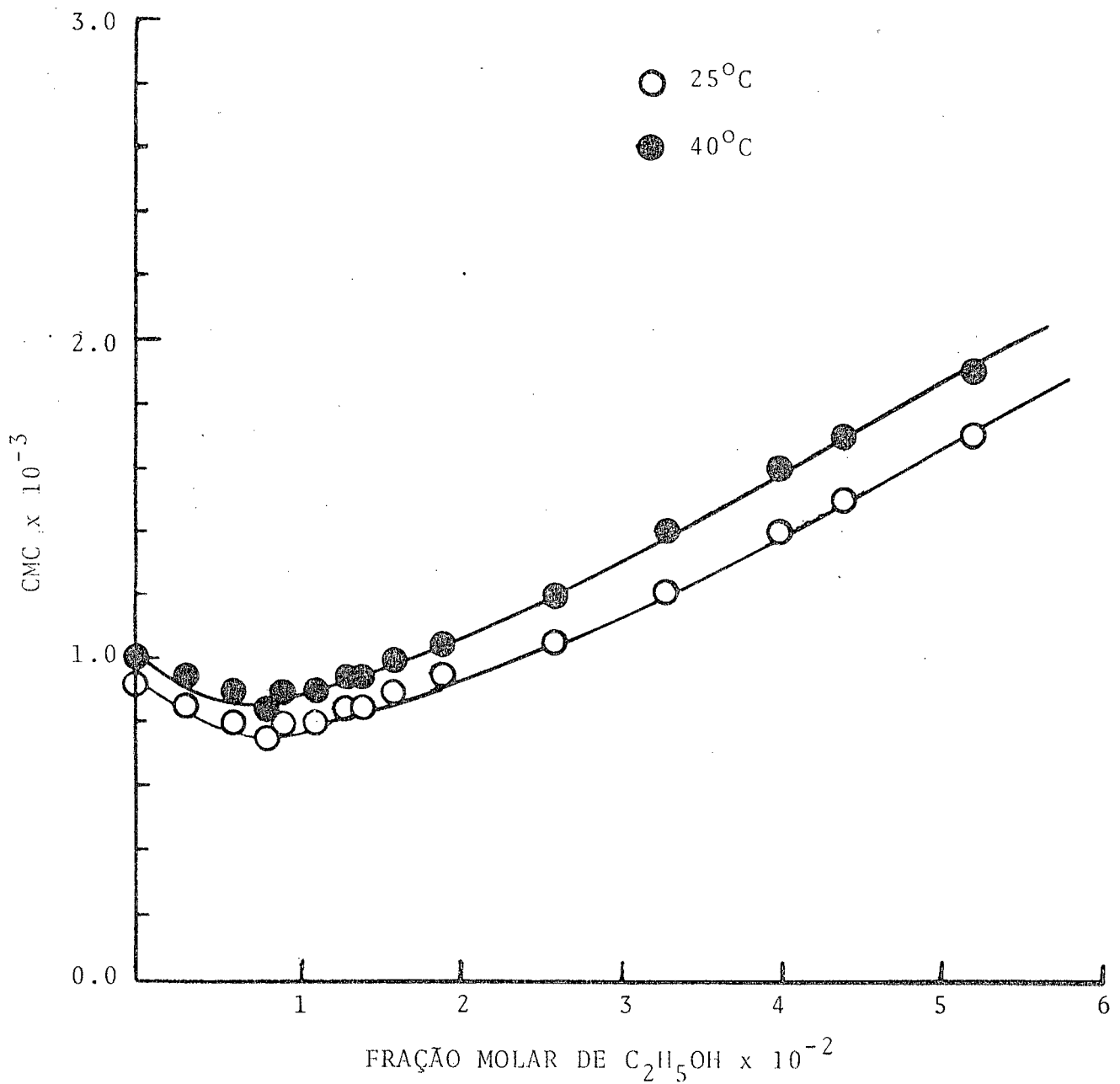


FIGURA 19 - GRÁFICO DO LOGARITMO NATURAL DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA VERSUS O INVERSO DA TEMPERATURA PARA BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE ETANOL.

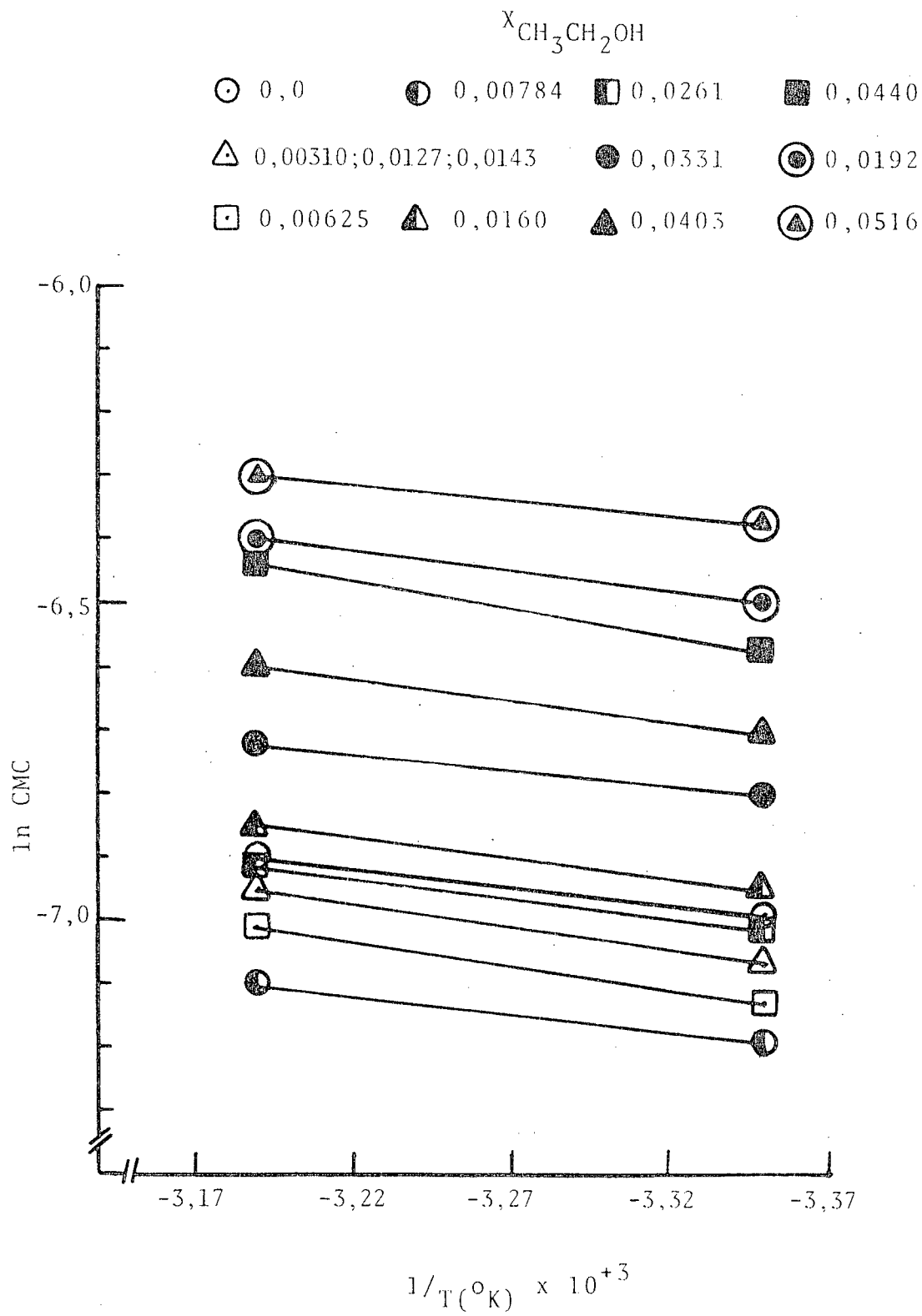


TABELA LXXVII. ALGUMAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS PARA A FORMAÇÃO DE MICELAS DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-ETANOL A 25°C.

Porcentagem de C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH por volume (% Vol.)	Fração Molar de C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (X <sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH</sub> )	Energia Livre de Micelização ΔG <sub>m</sub> <sup>0</sup> (kcal/mol)	Entalpia de Micelização ΔH <sub>m</sub> <sup>0</sup> (kcal/mol)	Entropia de Micelização (cal/grau.mol)	ΔS <sub>0m</sub>
0,0	0,0	-4,14	-1,03	+10,4	
1,00	0,00310	-4,19	-1,37	+9,46	
2,00	0,00625	-4,22	-1,46	+9,26	
2,50	0,00784	-4,26	-1,55	+9,09	
3,00	0,00944	-4,22	-1,46	+9,26	
3,50	0,0110	-4,22	-1,46	+9,26	
4,00	0,0127	-4,19	-1,37	+9,46	
4,50	0,0143	-4,19	-1,37	+9,46	
5,00	0,0160	-4,15	-1,30	+9,56	
6,00	0,0192	-4,12	-1,24	+9,66	
8,00	0,0261	-4,06	-1,65	+8,08	
10,00	0,0331	-3,98	-1,91	+6,94	
12,00	0,0403	-3,89	-1,65	+7,51	
13,00	0,0440	-3,85	-1,55	+7,71	
15,00	0,0516	-3,78	-1,37	+8,08	
20,00	0,0715	-	-	-	
30,00	0,117	-	-	-	

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

Porcentagem de C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH por volume (% Vol.)	Fração Molar de C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (X <sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH</sub> )	Energia Livre de Micelização ΔG <sub>m</sub> <sup>0</sup> (kcal/mol)	Entalpia de Micelização ΔH <sub>m</sub> <sup>0</sup> (kcal/mol)	Entropia de Micelização ΔS <sub>m</sub> <sup>0</sup> (cal/grau.mol)
0,0	0,0	-4,30	-1,03	+10,4
1,00	0,00310	-4,33	-1,37	+9,45
2,00	0,00625	-4,36	-1,46	+9,26
2,50	0,00784	-4,40	-1,55	+9,10
3,00	0,00944	-4,36	-1,46	+9,26
3,50	0,0110	-4,36	-1,46	+9,26
4,00	0,0127	-4,33	-1,37	+9,45
4,50	0,0143	-4,33	-1,37	+9,45
5,00	0,0160	-4,30	-1,30	+9,58
6,00	0,0192	-4,27	-1,24	+9,67
8,00	0,0261	-4,18	-1,65	+8,08
10,00	0,0331	-4,09	-1,91	+6,96
12,00	0,0403	-4,00	-1,65	+7,50
13,00	0,0440	-3,97	-1,55	+7,73
15,00	0,0516	-3,90	-1,37	+8,08
20,00	0,0715	-	-	-
30,00	0,117	-	-	-

#### 4.2.3. Sistema $H_2O - CTAB - i - CH_3CH_2CH_2OH$

Os valores de tensão superficial ( $\gamma$ ) das diversas concentrações de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) medidos a diferentes frações molares de isopropanol a  $25^\circ C$  e  $40^\circ C$ , para o sistema ternário  $H_2O-CTAB-i-CH_3CH_2CH_2OH$ , podem ser vistos desde a Tabela LXXIX até a Tabela CVIII. Alguns destes valores de tensão superficial a diferentes frações molares de isopropanol, foram representados em gráficos de tensão superficial versus a concentração de CTAB, e são mostrados nas Figuras 20 a 23.

Da mesma forma que para os outros sistemas os valores da CMC a  $25^\circ C$  e  $40^\circ C$  para o isopropanol foram determinados a partir dos gráficos de tensão superficial versus concentração de CTAB e são mostrados na Tabela CIX.

Um gráfico de CMC versus porcentagem por volume de isopropanol (% Vol.  $i-CH_3CH_2CH_2OH$ ) e um outro de CMC versus a fração molar de isopropanol ( $X_{i-CH_3CH_2CH_2OH}$ ), foram feitos e são ilustrados nas Figuras 24 e 25. Da mesma forma, a dependência da CMC com a temperatura a diversas frações molares de isopropanol a  $25^\circ C$  e  $40^\circ C$ , é mostrada na Figura 26, em um gráfico de  $\ln CMC$  versus o inverso da temperatura.

A partir dos valores da CMC, parâmetros termodinâmicos como  $\Delta G_m^0$ ,  $\Delta H_m^0$  e  $\Delta S_m^0$ , a  $25^\circ C$  e  $40^\circ C$  foram calculados e seus valores são mostrados nas Tabelas CX e CXI, respectivamente.

TABELA LXXIX. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-ISOPROPANOL A 25°C.

( $X_{i-C_3H_7OH} = 0,00118$  ; % Vol. = 0,50%)

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	65,8	1,00	39,9
0,200	61,0	1,50	38,8
0,400	54,4	2,00	38,6
0,600	48,8	3,00	38,1
0,800	43,5	4,00	37,5
0,850	40,8	5,00	37,3
0,900	40,9	6,00	37,4
0,950	40,7	8,00	37,1

TABELA LXXX. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-ISOPROPANOL A 40°C.

( $X_{i-C_3H_7OH} = 0,00118$  ; % Vol. = 0,50%)

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	65,7	1,00	40,0
0,200	60,2	1,50	38,6
0,400	54,1	2,00	38,1
0,600	47,1	3,00	37,8
0,800	44,5	4,00	37,7
0,850	43,4	5,00	37,5
0,900	40,8	6,00	37,4
0,950	40,3	8,00	36,7

TABELA LXXXI. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-ISOPROPANOL A 25°C.

( $X_{i-C_3H_7OH} = 0,00237$  ; % Vol. = 1,00%)

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	63,3	1,60	38,5
0,200	58,5	1,80	38,5
0,400	51,3	2,00	38,5
0,600	45,4	3,00	38,3
0,700	41,5	4,00	38,2
0,800	40,2	5,00	37,7
0,850	39,1	6,00	37,7
0,900	38,9	7,00	37,5
0,950	38,7	8,00	37,5
1,00	38,8	9,00	37,3
1,20	38,5	10,00	37,3
1,40	38,5		



TABELA LXXXII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-ISOPROPANOL A 40°C.

$$(X_{i-C_3H_7OH} = 0,00237 ; \% \text{ Vol.} = 1,00\%)$$

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	62,0	1,60	37,6
0,200	56,3	1,80	37,4
0,400	52,0	2,00	37,2
0,600	44,1	3,00	36,6
0,700	42,0	4,00	37,2
0,800	41,1	5,00	36,8
0,850	39,0	6,00	36,3
0,900	38,5	7,00	36,0
0,950	38,0	8,00	35,8
1,00	38,0	9,00	35,5
1,20	38,0	10,00	35,4
1,40	38,0		

TABELA LXXXIII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-ISOPROPANOL A 25°C.

$$(X_{i-C_3H_7OH} = 0,00357 ; \% \text{ Vol.} = 1,50\%)$$

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	60,6	0,900	40,5
0,200	55,4	0,950	40,5
0,400	48,5	1,00	40,3
0,600	43,8	2,00	40,3
0,700	42,5	4,00	39,8
0,750	42,1	6,00	39,4
0,800	40,5	8,00	39,3
0,850	40,5		

TABELA LXXXIV. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-ISOPROPANOL A 40°C.

$$(X_{i-C_3H_7OH} = 0,00357 ; \% \text{ Vol.} = 1,50\%)$$

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	60,6	0,900	38,3
0,200	55,3	0,950	38,1
0,400	51,4	1,00	37,9
0,600	45,8	2,00	37,7
0,700	43,4	4,00	37,6
0,750	41,3	6,00	37,0
0,800	40,5	8,00	36,8
0,850	38,7		

TABELA LXXXV. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-ISOPROPANOL A 25°C.

( $X_{i-C_3H_7OH} = 0,00396$  ; % Vol. = 2,00%)

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	58,1	1,10	38,1
0,200	52,5	1,20	38,0
0,400	46,0	1,30	37,9
0,500	43,0	1,40	37,8
0,600	41,0	1,60	37,7
0,700	39,0	1,80	37,6
0,800	38,5	2,00	37,6
0,850	38,4	4,00	37,4
0,900	38,3	6,00	37,2
0,950	38,2	8,00	36,8
1,00	38,1	10,00	36,4

TABELA LXXXVI. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-ISOPROPANOL A 40°C.

$$(X_{i-C_3H_7OH} = 0,00396 ; \% \text{ Vol.} = 2,00\%)$$

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	57,4	1,10	35,4
0,200	51,0	1,20	35,3
0,400	45,0	1,30	35,2
0,500	42,5	1,40	35,0
0,600	41,0	1,60	34,9
0,700	38,0	1,80	34,8
0,800	36,5	2,00	34,8
0,850	36,4	4,00	34,5
0,900	36,3	6,00	34,2
0,950	35,5	8,00	33,6
1,00	35,5	10,00	33,0

TABELA LXXXVII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-ISOPROPANOL A 25°C.

( $X_{i-C_3H_7OH} = 0,00586$  ; % Vol. = 2,50%)

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	56,8	0,900	38,8
0,200	54,0	0,950	38,6
0,400	48,9	1,00	38,5
0,600	43,9	2,00	38,2
0,700	41,4	4,00	37,8
0,750	40,0	6,00	37,5
0,800	39,5	8,00	37,2
0,850	38,9		

TABELA LXXXVIII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-ISOPROPANOL A 40°C.

( $X_{i-C_3H_7OH} = 0,00586$  ; % Vol. = 2,50%)

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	54,9	0,900	38,3
0,200	53,2	0,950	37,4
0,400	49,3	1,00	37,2
0,600	44,3	2,00	37,0
0,700	42,0	4,00	36,7
0,750	40,4	6,00	36,6
0,800	39,2	8,00	36,5
0,850	38,5		

TABELA LXXXIX. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-ISOPROPANOL A 25°C.

( $X_{i-C_3H_7OH} = 0,00722$  ; % Vol. = 3,00%)

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	54,6	1,50	38,5
0,200	53,6	1,60	38,7
0,400	49,2	1,70	38,5
0,600	44,0	1,80	38,2
0,800	40,0	1,90	38,9
0,900	38,6	2,00	38,6
1,00	38,6	4,00	38,1
1,10	38,8	6,00	37,7
1,20	38,7	8,00	37,3
1,30	38,8	10,00	37,0
1,40	38,7		

TABELA XC. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-ISO-PROPANOL A 40°C.

$$(X_{i-C_3H_7OH} = 0,00722 ; \% \text{ Vol.} = 3,00\%)$$

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	53,6	1,50	38,9
0,200	52,9	1,60	39,1
0,400	48,9	1,70	39,2
0,600	47,6	1,80	38,3
0,800	41,5	1,90	39,0
0,900	39,8	2,00	39,3
1,00	39,1	4,00	38,5
1,10	38,8	6,00	38,0
1,20	39,1	8,00	37,9
1,30	39,3	10,00	37,5
1,40	39,5		

TABELA XCI. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-ISOPROPANOL A 25°C.

$$(X_{i-C_3H_7OH} = 0,00846 ; \% \text{ Vol.} = 3,50\%)$$

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	1,00	38,2
0,200	50,0	1,10	38,0
0,400	47,0	1,20	38,0
0,600	43,0	1,30	37,9
0,700	40,5	1,40	37,7
0,800	38,5	2,00	36,9
0,850	38,5	4,00	36,7
0,900	38,4	6,00	36,6
0,950	38,3	8,00	36,0

TABELA XCII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-ISOPROPANOL A 40°C.

$$(X_{i-C_3H_7OH} = 0,00846 ; \% \text{ Vol.} = 3,50\%)$$

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	51,0	1,00	37,4
0,200	48,5	1,10	37,3
0,400	45,0	1,20	37,2
0,600	43,0	1,30	37,0
0,700	41,0	1,40	36,9
0,800	39,8	2,00	36,6
0,850	38,5	4,00	36,4
0,900	38,0	6,00	35,7
0,950	37,5	8,00	35,6



TABELA XCIII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-ISOPROPANOL A 25°C.

( $X_{i-C_3H_7OH} = 0,00971$  ; % Vol. = 4,00%)

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	51,6	1,50	38,4
0,200	50,6	1,60	38,7
0,400	47,2	1,70	38,5
0,600	42,4	1,80	38,5
0,800	39,0	1,90	38,5
1,00	38,5	2,00	38,5
1,10	38,7	4,00	38,0
1,20	37,9	6,00	37,3
1,30	38,6	8,00	37,0
1,40	38,8	10,00	37,1

TABELA XCIV. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-ISOPROPANOL A 40°C.

( $X_{i-C_3H_7OH} = 0,00971$  ; % Vol. = 4,00%)

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	50,2	1,50	36,8
0,200	49,7	1,60	37,0
0,400	47,6	1,70	36,8
0,600	43,7	1,80	37,6
0,800	38,8	1,90	36,8
1,00	38,7	2,00	36,8
1,10	37,3	4,00	36,5
1,20	37,2	6,00	36,9
1,30	36,8	8,00	36,5
1,40	37,0	10,00	36,5

TABELA XCV. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-ISOPROPANOL A 25°C.

$$(X_{i-C_3H_7OH} = 0,0109 ; \% \text{ Vol.} = 4,50\%)$$

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	50,0	1,10	38,4
0,200	48,0	1,20	38,3
0,400	45,5	1,40	38,3
0,600	43,0	1,50	38,2
0,700	42,0	2,00	37,8
0,800	40,5	3,00	37,5
0,900	39,5	4,00	36,7
1,00	38,8	6,00	36,5
1,05	38,4	8,00	36,0

TABELA XCVI. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-ISOPROPANOL A 40°C.

$$(X_{i-C_3H_7OH} = 0,0109 ; \% \text{ Vol.} = 4,50\%)$$

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	48,3	1,10	37,0
0,200	46,2	1,20	36,4
0,400	44,0	1,40	36,3
0,600	42,3	1,50	36,3
0,700	41,0	2,00	35,8
0,800	40,4	3,00	35,6
0,900	39,2	4,00	35,6
1,00	38,0	6,00	35,5
1,05	37,5	8,00	35,0

TABELA XCVII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-ISOPROPANOL A 25°C.

$$(X_{i-C_3H_7OH} = 0,0120 ; \% \text{ Vol.} = 5,00\%)$$

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	49,5	1,40	37,8
0,200	48,6	1,50	37,8
0,400	46,1	1,60	37,7
0,600	41,4	1,80	37,6
0,800	38,8	1,90	37,6
1,00	38,7	2,00	37,6
1,10	38,5	4,00	37,5
1,15	37,9	6,00	36,5
1,20	37,9	8,00	36,3
1,30	37,8	10,00	36,0

TABELA XCVIII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-ISOPROPANOL A 40°C.

$$(X_{i-C_3H_7OH} = 0,0120 ; \% \text{ Vol.} = 5,00\%)$$

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	1,50	38,1
0,200	46,7	1,60	37,5
0,400	45,6	1,70	37,4
0,600	43,0	1,80	37,3
0,800	42,5	1,90	37,3
1,00	40,5	2,00	37,2
1,10	40,0	4,00	36,5
1,20	38,5	6,00	36,5
1,30	38,2	8,00	36,5
1,40	38,0	10,00	36,1

TABELA XCIX. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-ISOPROPANOL A 25°C.

$$(X_{i-C_3H_7OH} = 0,0148 ; \% \text{ Vol.} = 6,00\%)$$

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	46,5	1,50	37,4
0,200	46,3	1,60	37,4
0,400	44,7	1,70	37,3
0,600	42,7	1,80	37,3
0,800	39,5	1,90	37,2
1,00	38,5	2,00	36,7
1,10	37,9	4,00	36,6
1,20	37,8	6,00	36,5
1,30	37,5	8,00	36,5
1,40	37,4		

TABELA C. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-ISO - PROPANOL A 40°C.

$$(X_{i-C_3H_7OH} = 0,0148 ; \% \text{ Vol.} = 6,00\%)$$

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	45,0	1,50	35,3
0,200	44,3	1,60	35,4
0,400	42,6	1,70	35,1
0,600	41,5	1,80	34,7
0,800	38,8	1,90	35,4
1,00	38,4	2,00	35,4
1,10	36,5	4,00	35,2
1,20	36,5	6,00	35,0
1,30	36,0	8,00	35,3
1,40	35,8		

TABELA CI. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-ISOPROPANOL A 25°C.

( $X_{i-C_3H_7OH} = 0,0174$  ; % Vol. = 7,00%)

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	46,3	1,90	37,5
0,200	45,0	2,00	37,4
0,400	42,2	2,10	37,6
0,600	41,4	2,20	36,6
0,800	40,2	2,30	37,6
1,00	39,3	2,40	37,6
1,20	39,2	2,50	37,4
1,40	38,0	4,00	37,4
1,60	37,3	6,00	37,1
1,70	37,4	8,00	37,1
1,80	37,1		

TABELA CII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-ISOPROPANOL A 40°C.

$$(X_{i-C_3H_7OH} = 0,0174 ; \% \text{ Vol.} = 7,00\%)$$

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	45,0	1,90	38,4
0,200	45,2	2,00	38,1
0,400	43,2	2,10	38,2
0,600	42,0	2,20	38,1
0,800	39,5	2,30	38,1
1,00	39,3	2,40	37,9
1,20	38,9	2,50	37,7
1,40	38,8	4,00	37,4
1,60	38,5	6,00	36,9
1,70	38,5	8,00	36,8
1,80	38,4		

TABELA CIII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-ISOPROPANOL A 25°C.

$$(X_{i-C_3H_7OH} = 0,0200 ; \% \text{ Vol.} = 8,00\%)$$

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	44,5	1,80	36,4
0,400	43,2	1,90	36,3
0,800	39,3	2,00	36,2
1,00	38,2	2,20	36,0
1,20	37,5	2,40	35,7
1,40	37,0	2,60	35,5
1,50	36,9	2,80	35,4
1,60	36,5	5,00	35,3
1,70	36,5	8,00	34,8

TABELA CIV. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-ISOPROPANOL A 40°C.

$$(X_{i-C_3H_7OH} = 0,0200 ; \% \text{ Vol.} = 8,00\%)$$

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	42,5	1,80	36,6
0,400	42,1	1,90	36,5
0,800	40,5	2,00	35,5
1,00	39,2	2,20	35,5
1,20	38,3	2,40	35,5
1,40	36,9	2,60	35,3
1,50	36,8	2,80	35,0
1,60	36,7	5,00	34,5
1,70	36,6	8,00	34,2

TABELA CV. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-ISOPROPANOL A 25°C.

$$(X_{i-C_3H_7OH} = 0,0227 ; \% \text{ Vol.} = 9,00\%)$$

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	42,1	2,10	37,3
0,400	40,9	2,20	37,2
0,800	38,8	2,30	37,2
1,00	37,6	2,40	37,1
1,50	38,1	2,50	36,8
1,70	38,0	3,00	36,7
1,80	37,9	5,00	36,5
1,90	37,8	8,00	36,3
2,00	37,7		

TABELA CVI. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-ISOPROPANOL A 40°C.

$$(X_{i-C_3H_7OH} = 0,0227 ; \% \text{ Vol.} = 9,00\%)$$

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	40,5	2,10	35,4
0,400	39,4	2,20	35,3
0,800	38,3	2,30	35,2
1,00	37,1	2,40	34,5
1,50	36,8	2,50	34,5
1,70	36,1	3,00	34,4
1,80	35,9	5,00	34,0
1,90	35,8	8,00	33,6
2,00	35,5		



TABELA CVII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-ISOPROPANOL A 25°C.

( $X_{i-C_3H_7OH} = 0,0255$  ; % Vol. = 10,0 %)

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	35,4	1,50	33,9
0,200	35,3	1,60	33,9
0,400	35,2	1,70	33,8
0,600	34,5	1,80	33,7
0,800	34,4	1,90	33,7
1,00	34,3	2,00	33,5
1,10	34,2	4,00	33,0
1,20	34,1	6,00	32,5
1,30	34,1	8,00	31,0
1,40	34,0	10,00	30,0

TABELA CVIII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-ISOPROPANOL A 40°C.

( $X_{i-C_3H_7OH} = 0,0255$  ; % Vol. = 10,0 %)

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	33,4	1,50	31,7
0,200	32,8	1,60	31,6
0,400	32,6	1,70	31,5
0,600	32,5	1,80	31,5
0,800	32,3	1,90	31,4
1,00	32,1	2,00	31,0
1,10	32,0	4,00	30,5
1,20	31,9	6,00	29,0
1,30	31,8	8,00	28,0
1,40	31,8	10,00	27,0

FIGURA 20 - GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS A CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE CETIL-TRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA DE ISOPROPANOL A 25°C.

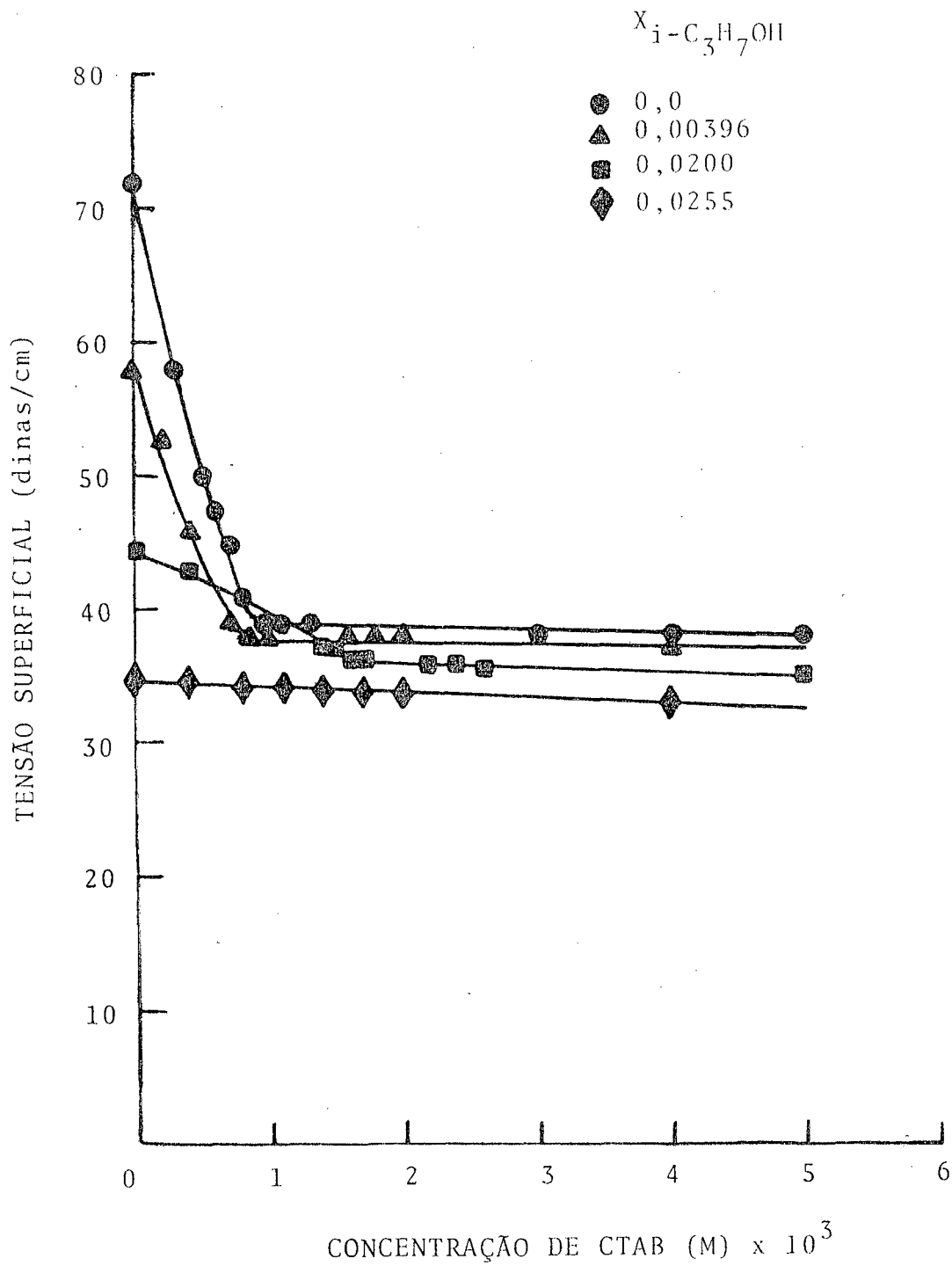


FIGURA 21 - GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS A CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE CETIL-TRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA DE ISOPROPANOL A 40°C.

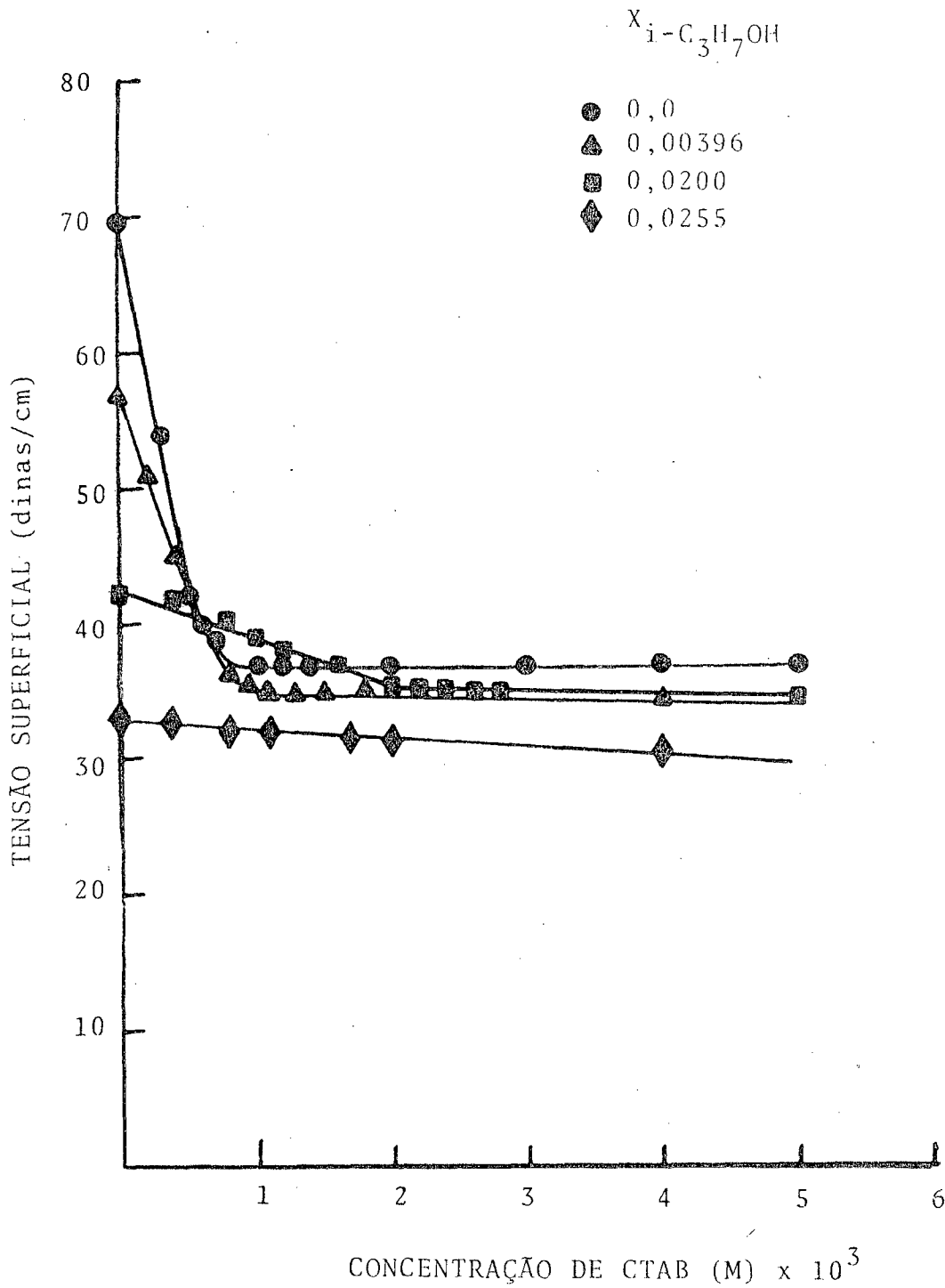


FIGURA 22 - GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS A CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE CETIL-TRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA DE ISOPROPANOL A 25°C.

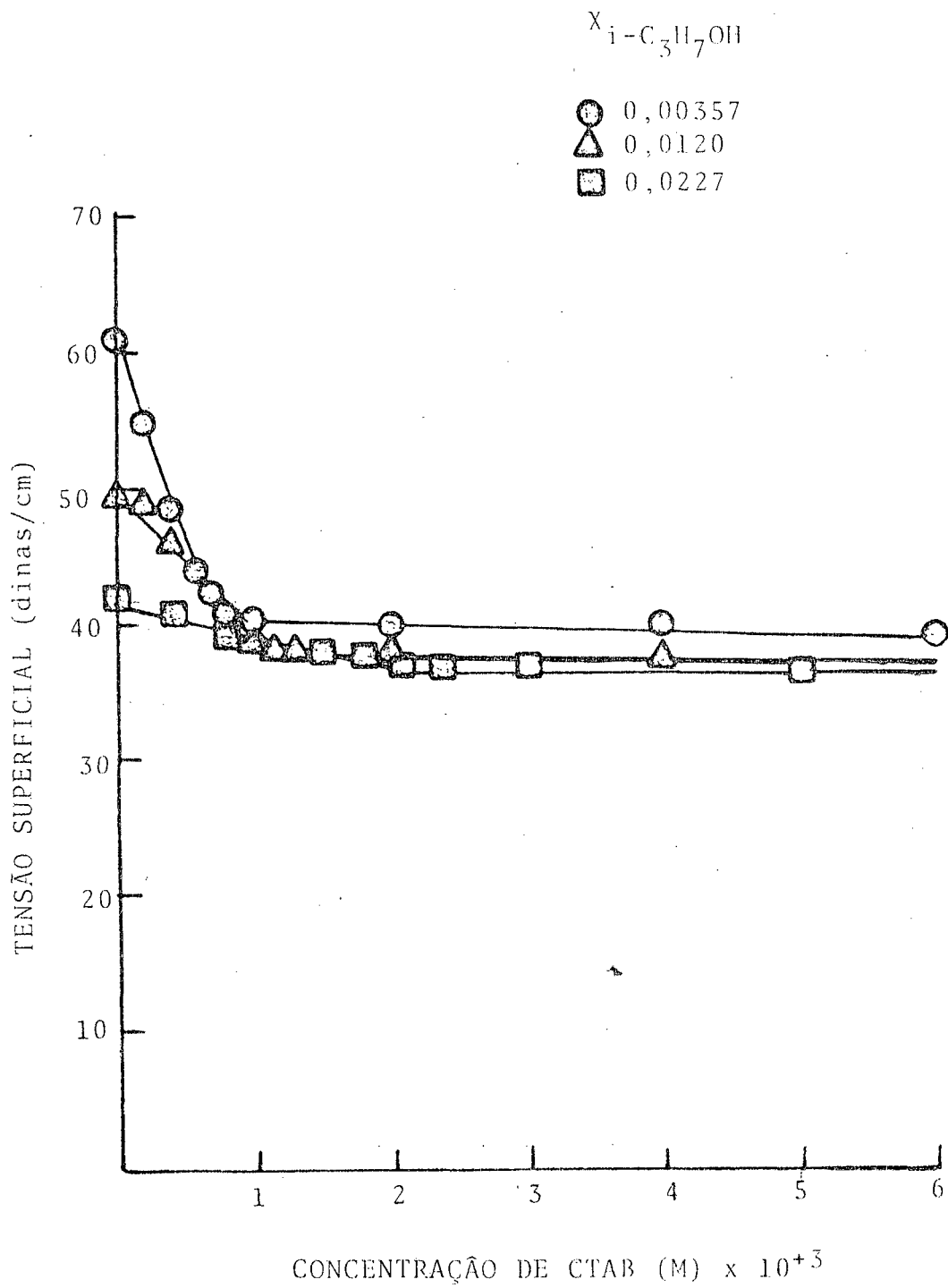


FIGURA 23 - GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS A CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE CETIL - TRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA DE ISOPROPANOL A 40°C.

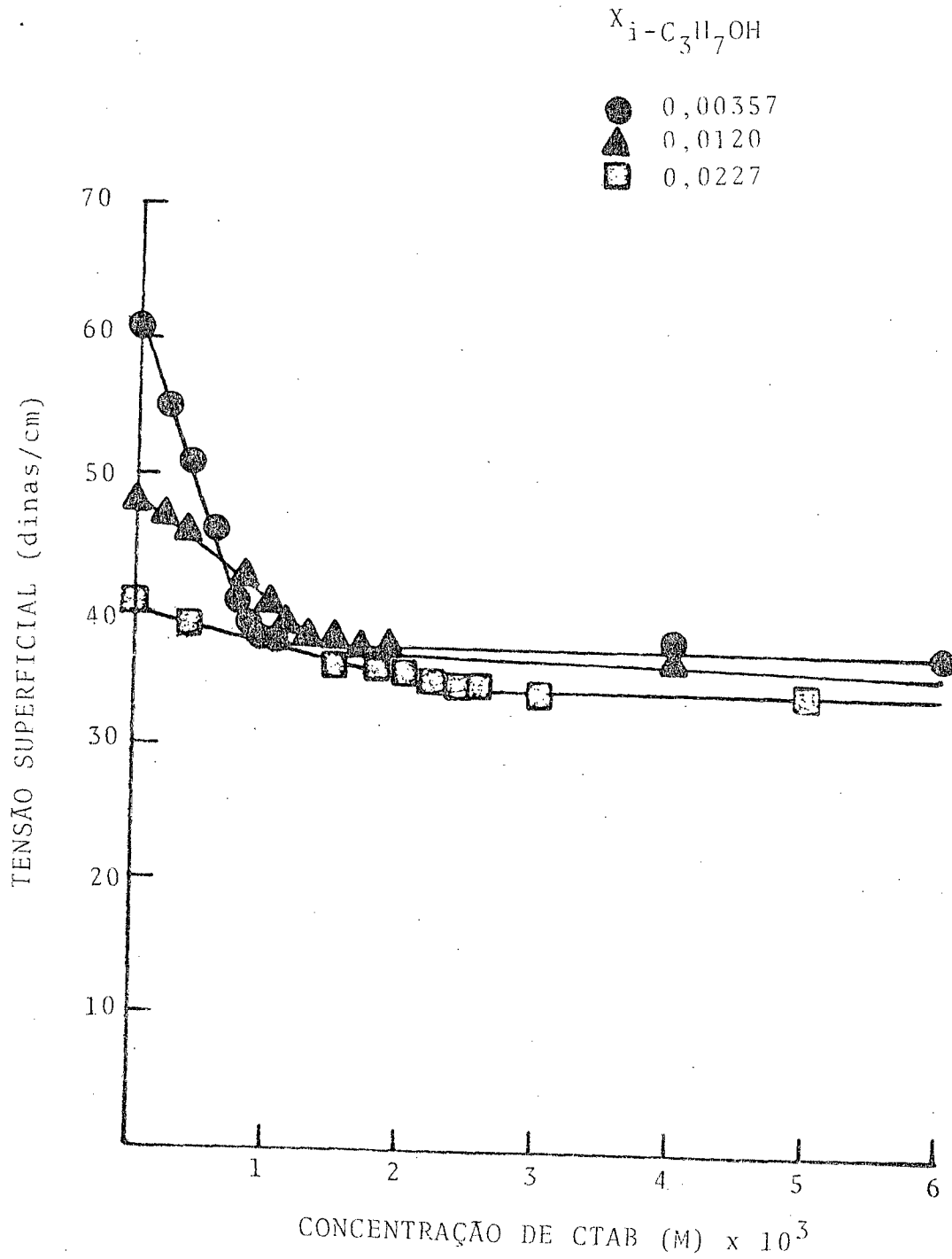


TABELA CIX. CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA DO BROMETO DE CETIL-TRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-ISOPROPANOL.

Porcentagem de i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH por volume (% Vol.)	Fração Molar de i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH (X <sub>i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH</sub> )	Concentração Mi celar a 25°C x 10 <sup>3</sup> (M)	Concentração Mi celar a 40°C x 10 <sup>3</sup> (M)
0,0	0,0	0,920	1,00
0,50	0,00118	0,850	0,950
1,00	0,00237	0,850	0,950
1,50	0,00357	0,800	0,900
2,00	0,00396	0,850	0,950
2,50	0,00586	0,850	0,950
3,00	0,00722	0,900	1,00
3,50	0,00846	0,900	1,00
4,00	0,00971	1,00	1,10
4,50	0,0109	1,05	1,20
5,00	0,0120	1,15	1,30
6,00	0,0148	1,35	1,50
7,00	0,0174	1,60	1,80
8,00	0,0200	1,80	2,00
9,00	0,0227	2,10	2,40
10,00	0,0255	-	-

FIGURA 24 - DEPENDÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA (CMC) DO BROMETO DE CETIL-TRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÕES AQUOSAS COMO FUNÇÃO DA PERCENTAGEM DE ISOPROPANOL (%  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ) A  $25^\circ\text{C}$  E  $40^\circ\text{C}$ .

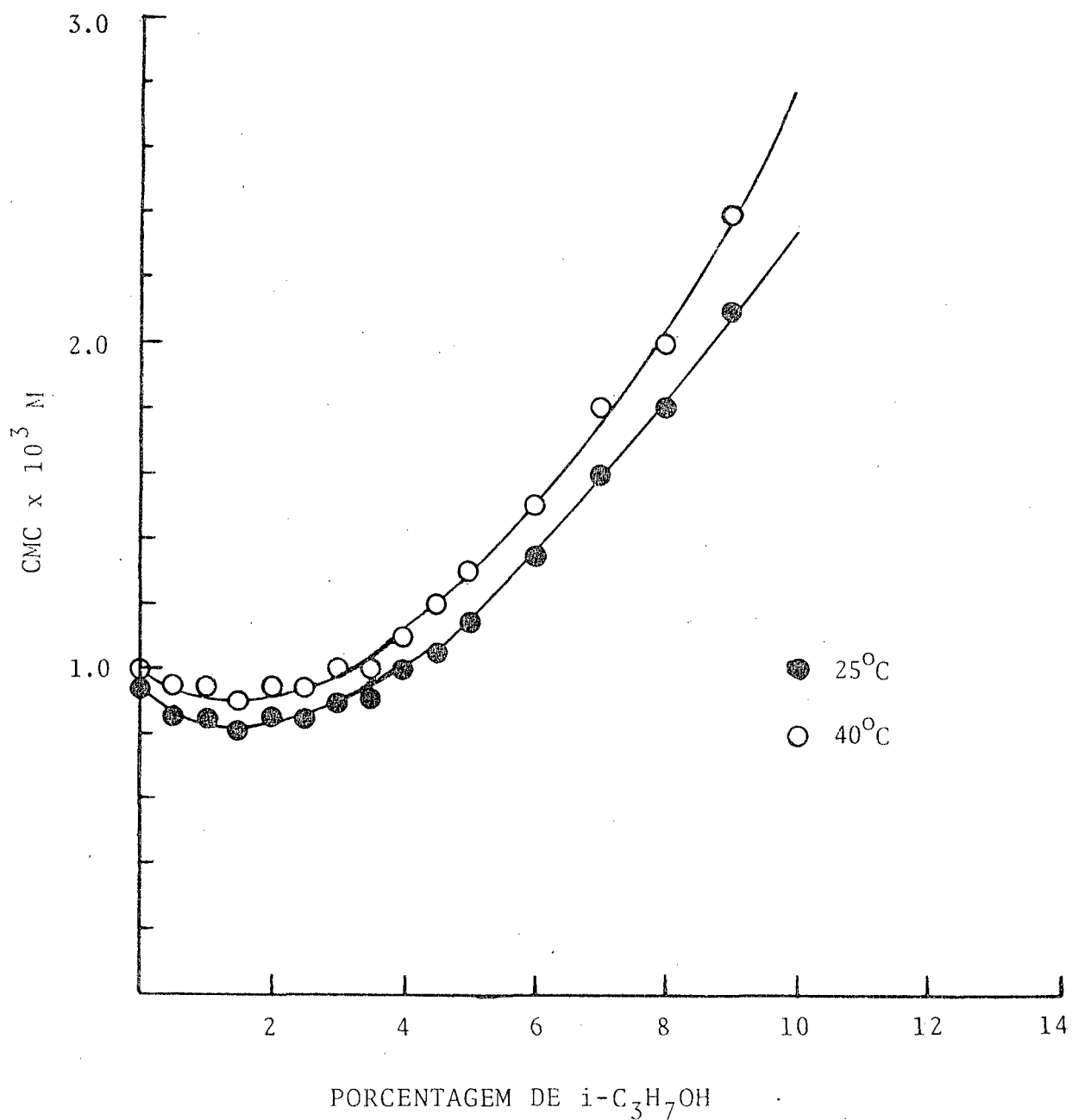


FIGURA 25 - DEPENDÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA (CMC) DO BROMETO DE CETIL-TRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÕES AQUOSAS COMO FUNÇÃO DA FRAÇÃO MOLAR DE ISOPROPANOL ( $x_{i-C_3H_7OH}$ ) A 25°C E 40°C.

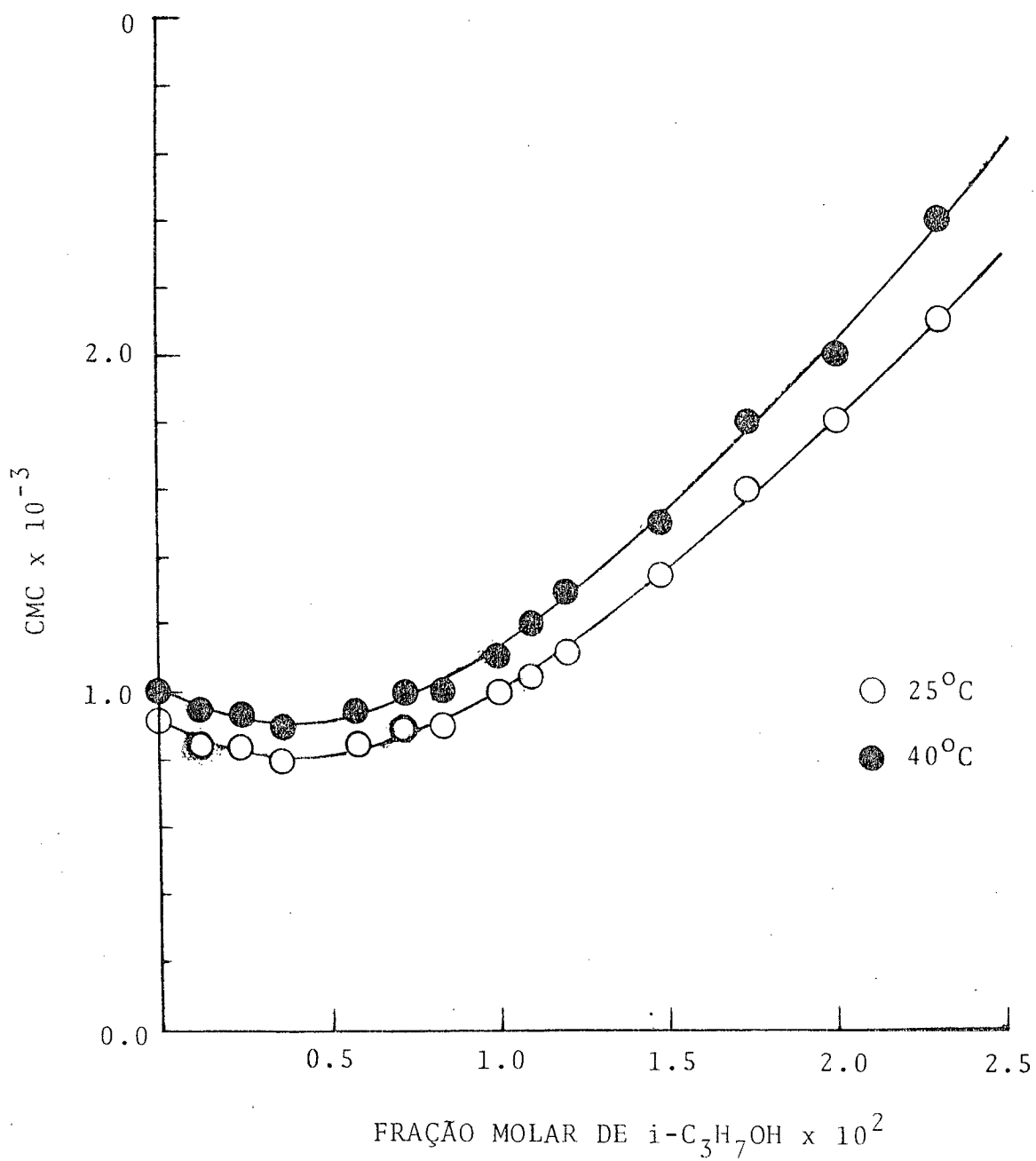




FIGURA 26 - GRÁFICO DO LOGARITMO NATURAL DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA VERSUS O INVERSO DA TEMPERATURA PARA BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE ISOPROPANOL.

$X_{i-CH_3CH_2CH_2OH}$

- |   |                       |          |          |
|---|-----------------------|----------|----------|
| ○ 0,0                                   | ● 0,00722;<br>0,00846 | ● 0,0100 | ⊙ 0,0174 |
| △ 0,00118; 0,00237; 0,00396;<br>0,00586 | ▲ 0,0120              | ⊙ 0,0200 |          |
| □ 0,00357                               | ▲ 0,00971             | ■ 0,0148 | ⊙ 0,0227 |

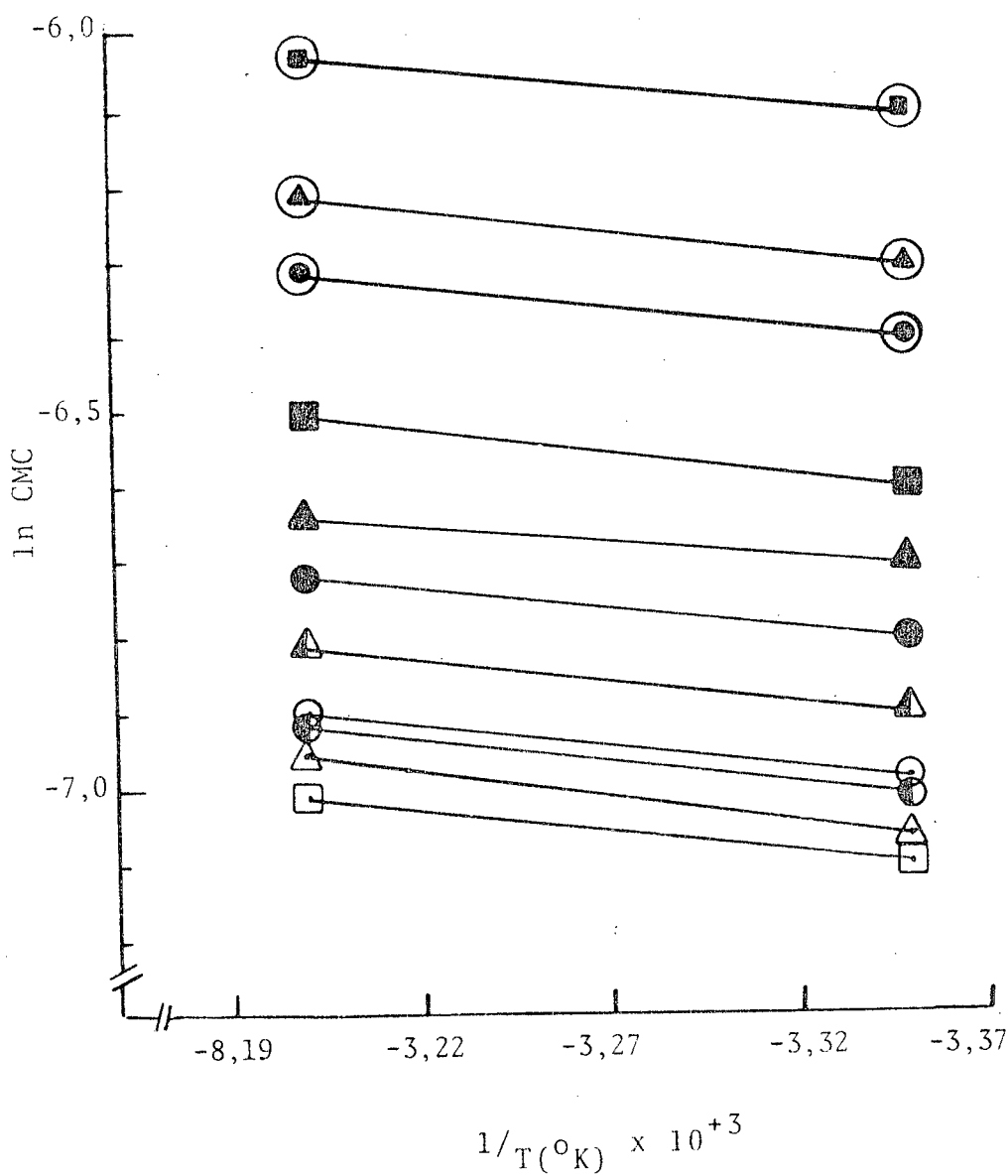


TABELA CX. ALGUMAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS PARA A FORMAÇÃO  
DE MICELAS DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM  
SOLUÇÕES ÁGUA-ISOPROPANOL A 25°C.

Porcentagem de i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH por volume (% Vol.)	Fração de i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH X <sub>i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH</sub>	Energia Livre de Micelização ΔG <sub>m</sub> <sup>0</sup> (kcal/mol)	Entalpia de Micelização ΔH <sub>m</sub> <sup>0</sup> (kcal/mol)	Entropia de Micelização ΔS <sub>m</sub> <sup>0</sup> (cal/grau.mol)
0,0	0,0	-4,14	-1,03	+10,4
0,500	0,00118	-4,18	-1,37	+9,43
1,00	0,00237	-4,18	-1,37	+9,43
1,50	0,00357	-4,22	-1,45	+9,28
2,00	0,00396	-4,18	-1,37	+9,43
2,50	0,00586	-4,18	-1,37	+9,43
3,00	0,00722	-4,15	-1,30	+9,56
3,50	0,00846	-4,15	-1,30	+9,56
4,00	0,00971	-4,09	-1,17	+9,77
4,50	0,0109	-4,06	-1,65	+8,08
5,00	0,0120	-4,00	-1,51	+8,35
6,00	0,0148	-3,91	-1,30	+8,75
7,00	0,0174	-3,81	-1,45	+7,90
8,00	0,0200	-3,74	-1,30	+8,18
9,00	0,0227	-3,65	-1,65	+6,71
10,0	0,0254	-	-	-

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

Porcentagem de i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH por volume (% Vol.)	Fração Molar de i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH (X <sub>i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH</sub> )	Energia Livre de Micelização ΔG <sub>m</sub> <sup>o</sup> (kcal/mol)	Entalpia de Micelização ΔH <sub>m</sub> <sup>o</sup> (kcal/mol)	Entropia de Micelização ΔS <sub>m</sub> <sup>o</sup> (cal/grau.mol)
0,0	0,0	-4,29	-1,03	+10,4
0,500	0,00118	-4,33	-1,37	+9,43
1,00	0,00237	-4,33	-1,37	+9,43
1,50	0,00357	-4,36	-1,45	+9,28
2,00	0,00396	-4,33	-1,37	+9,43
2,50	0,00586	-4,33	-1,37	+9,43
3,00	0,00722	-4,29	-1,30	+9,56
3,50	0,00846	-4,29	-1,30	+9,56
4,00	0,00971	-4,23	-1,17	+9,77
4,50	0,0109	-4,18	-1,05	+8,08
5,00	0,0120	-4,21	-1,51	+8,62
6,00	0,0148	-4,11	-1,30	+8,97
7,00	0,0174	-3,93	-1,45	+7,90
8,00	0,0200	-3,86	-1,30	+8,18
9,00	0,0227	-3,75	-1,65	+6,71
10,00	0,0255	-	-	-

### 4.3. Concentração Micelar Crítica (CMC)

Uma análise geral dos três sistemas ternários estudados, indica que a concentração micelar crítica (CMC) diminui a concentrações baixas de álcool e subseqüentemente aumenta a teores mais elevados do cossolvente.

Para o sistema  $H_2O$  - CTAB -  $CH_3OH$  a variação da CMC a  $25^\circ C$  foi de  $0,850 \times 10^{-3}$  M a  $3,00 \times 10^{-3}$  M, enquanto que a  $40^\circ C$  foi de  $0,920 \times 10^{-3}$  M a  $2,80 \times 10^{-3}$  M, como mostra a Tabela XLI. Para o segundo sistema,  $H_2O$  - CTAB -  $CH_3CH_2OH$ , a variação foi de  $0,750 \times 10^{-3}$  M a  $1,70 \times 10^{-3}$  M a  $25^\circ C$ , e a  $40^\circ C$  foi de  $0,850 \times 10^{-3}$  M a  $1,90 \times 10^{-3}$  M como pode ser visto na Tabela LXXVI, e finalmente para o terceiro sistema  $H_2O$  - CTAB -  $i-CH_3CH_2CH_2OH$ , a variação foi de  $0,800 \times 10^{-3}$  M a  $2,10 \times 10^{-3}$  M a  $25^\circ C$ , e a  $40^\circ C$  foi de  $0,900 \times 10^{-3}$  M a  $2,40 \times 10^{-3}$  M (Tabela CIX).

Para soluções de CTAB em água pura a CMC determinada foi de  $0,920 \times 10^{-3}$  M a  $25^\circ C$  e  $1,00 \times 10^{-3}$  M a  $40^\circ C$ .

Uma análise gráfica dos resultados obtidos para a CMC ilustrada nas Figuras 10, 11, 17, 18, 24 e 25, para o metanol, etanol e isopropanol, respectivamente, observou-se em todos eles um decréscimo da CMC atingindo a um valor mínimo a baixas concentrações de álcool, seguido de um aumento pequeno mas progressivo da CMC a concentrações mais altas de álcool, seguido de uma inibição total do processo de micelização a teores ainda mais elevados de cossolvente. Assim os valores mínimos da CMC obtidos a  $25^\circ C$  para os vários sistemas ternários foram os seguintes:  $0,85 \times 10^{-3}$  M para  $H_2O$  - CTAB -  $CH_3OH$  (2,0% por volume de  $CH_3OH$ );  $0,75 \times 10^{-3}$  M para  $H_2O$  - CTAB -  $CH_3CH_2OH$  (2,5% por volume de  $CH_3CH_2OH$ ) e  $0,80 \times 10^{-3}$  M para  $H_2O$  - CTAB -  $i-CH_3CH_2CH_2OH$  (1,5% por volume de

i-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH).

O valor correspondente já obtido para H<sub>2</sub>O-CTAB-n-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH foi de  $0,75 \times 10^{-3}$  M (2,5% por volume de n-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH) (23-24).

O favorecimento do processo de micelização a teores baixos de álcoois de cadeias pequenas para alguns outros surfactantes foi explicado repetitivamente (25-33), em termos de solubilização do álcool dentro da micela.

Estas explicações foram baseadas totalmente na intuição química e resultados de estudos envolvendo parâmetros termodinâmicos (macroscópicos) (23-33). Não existem ainda estudos de sistema surfactante - água - álcool a nível microscópico.

Para os sistemas ternários a 25°C o processo de micelização de brometos de cetiltrimetilamônio (CTAB) é totalmente inibido em soluções aquosas de 50% por volume de metanol, 20% de etanol, 10% de isopropanol. A inibição pode ser explicada em termos de formação de pontes de hidrogênio entre a água e o álcool correspondente e a reestruturação do meio (23-33, 47-59).

Estudos feitos por L.G. Ionescu e colaboradores para os sistemas água - CTAB - dimetil sulfóxido (DMSO), água - CTAB - dimetil formamida (DMF), água - CTAB - dimetil acetamida (DMA) (16, 17, 38, 39) indicaram que os três cossolventes acima mencionados também um efeito inibitório sobre a formação de micelas, e a inibição chega a ser total à uma fração molar de aproximadamente 0,33, e corresponde a formação de hidratos de estequiometria cossolvente · 2 H<sub>2</sub>O. As CMC's medidas perto do ponto de inibição total são muito mais elevadas que as medidas na presença de álcoois.

#### 4.4. Entalpia de Micelização ( $\Delta H_m^0$ )

Para os três sistemas estudados  $H_2O - CTAB - CH_3OH$ ,  $H_2O - CTAB - CH_3CH_2OH$  e  $H_2O - CTAB - i-CH_3CH_2CH_2OH$  a entalpia de micelização variou essencialmente entre  $-1,03$  kcal/mol (água pura) até aproximadamente  $-2,25$  Kcal/mol em soluções de água cossolvente.

Uma análise mais detalhada das Tabelas XLII, LXXVII e CX mostram que todos os valores de  $\Delta H_m^0$  variam entre esses dois limites e que a variação de  $\Delta H_m^0$  como função dos teores dos três cosolventes não é muito importante.

De acordo com Muller (52) a determinação da entalpia de micelização por meio de medidas de CMC a temperaturas diferentes, pode conter erros relativamente grandes se o número de agregação da micela varia. No caso desse estudo a medida de CMC a várias temperaturas foi o único método acessível de determinar  $\Delta H_m^0$ , também, é preciso salientar que os valores de  $\Delta H_m^0$  determinados estão baseados em valores de CMC medidos somente a duas temperaturas. Determinações a outras temperaturas não foram práticas porque a variação da CMC foi muito pequena entre  $25^\circ C$  e  $40^\circ C$ , e fora deste intervalo as medidas são impraticáveis pois à temperaturas abaixo de  $25^\circ C$  há cristalização do CTAB, enquanto que acima de  $40^\circ C$ , poderia haver a evaporação do cossolvente.

Apesar de tudo isso pode-se concluir que os valores determinados para  $\Delta H_m^0$  são suficientemente precisos e indicam que a reestruturação da água tanto por parte dos álcoois, quanto por parte dos surfactantes são processos muito semelhantes.

Estas conclusões são bem diferentes dos resultados obtidos para sistemas água - CTAB - dimetilsulfóxido (DMSO), água -

- CTAB - dimetilformamida (DMF) (16, 17), água - CTAB - acetona (53) e água - CTAB - dioxano (54). Nestes casos  $\Delta H_m^0$  tem valores muito mais negativos e variam até aproximadamente -5,5 kcal/mol.

#### 4.5. Energia Livre de Micelização ( $\Delta G_m^0$ )

A energia livre de micelização ( $\Delta G_m^0$ ) para soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água pura corresponde a -4,14 kcal/mol.

Para sistema  $H_2O$  - CTAB -  $CH_3OH$  a  $25^\circ C$   $\Delta G_m^0$  variou de -4,18 kcal/mol (1% por volume de  $CH_3OH$ ) e -3,43 kcal/mol (40% por volume de  $CH_3OH$ ).

A variação de  $\Delta G_m^0$  para o sistema ternário  $H_2O$  - CTAB -  $CH_3CH_2OH$  a  $25^\circ C$  foi de -4,26 kcal/mol (2,5% por volume de  $CH_3CH_2OH$ ) a -3,78 kcal/mol (15% por volume de  $CH_3CH_2OH$ ).

Para o último dos três sistemas estudados, ou seja o sistema  $H_2O$  - CTAB -  $i-C_3H_7OH$ ,  $\Delta G_m^0$  a  $25^\circ C$  variou de -4,22 kcal/mol (1,5% por volume de  $i-CH_3CH_2CH_2OH$ ) a -3,65 kcal/mol (9% por volume de  $i-C_3H_7OH$ ).

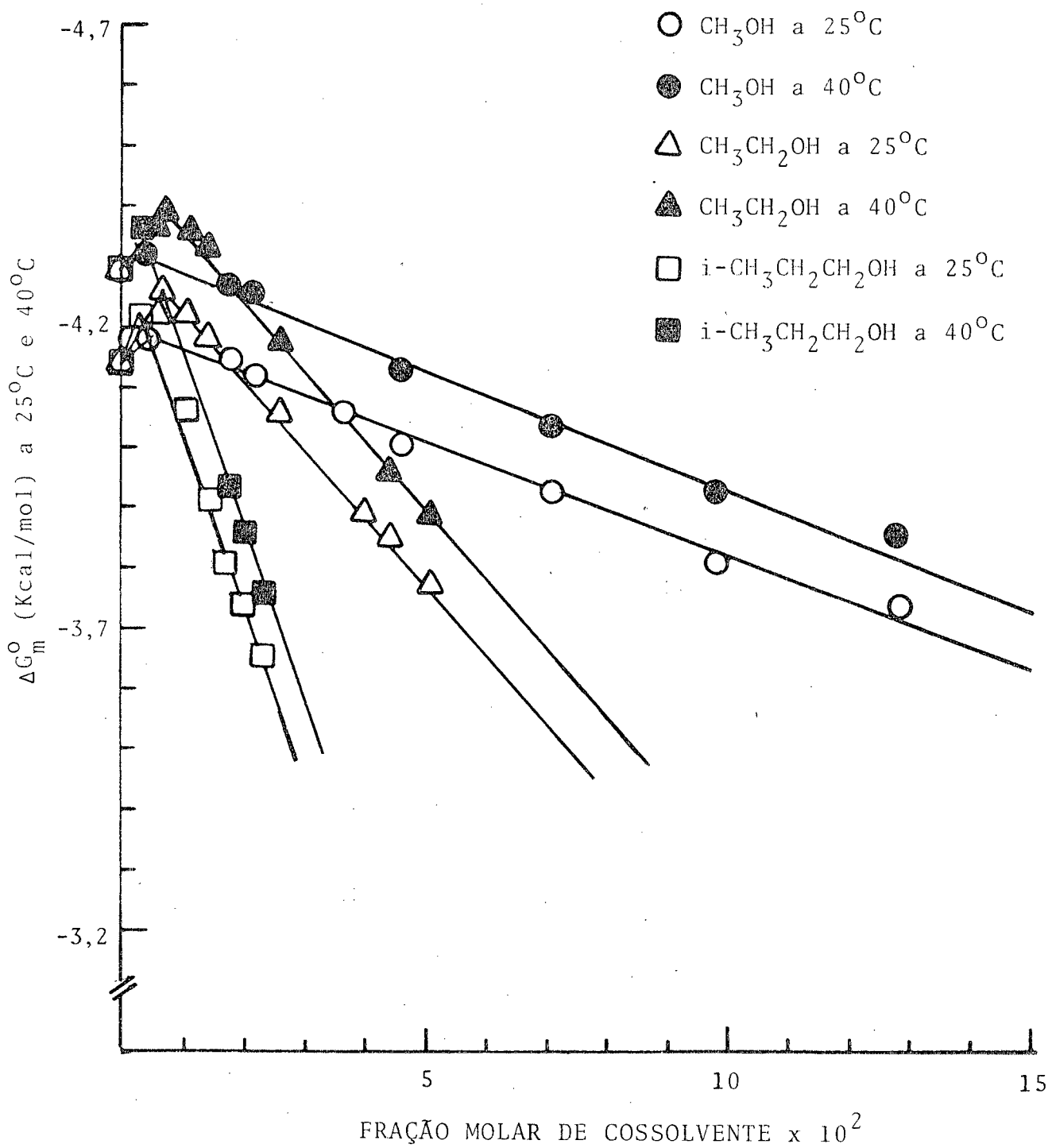
Uma análise dos valores experimentais obtidos para  $\Delta G_m^0$  indica que os três álcoois, metanol, etanol e isopropanol a teores baixos tem um efeito de favorecer o processo de micelização de CTAB em soluções aquosas. Por outro lado a concentrações mais elevadas de cossolvente, tem um efeito de inibir o processo de micelização.

Uma consideração detalhada dos valores experimentais obtidos para  $\Delta G_m^0$  para os três sistemas a  $25^\circ C$  e  $40^\circ C$ , resumidos nas Tabelas XLII, XLIII, LXXVII, LXXVIII, CX e CXI e ilustrados na Figura 27, mostra que consistentemente os valores de  $\Delta G_m^0$  a  $40^\circ C$  são mais negativos. Isto significa que o processo de micelização do CTAB em soluções aquosas de metanol, etanol e isopropanol é mais espontâneo à temperaturas mais altas.

Uma comparação com dados obtidos para CTAB em soluções



FIGURA 27 - GRÁFICO DA VARIAÇÃO DA ENERGIA LIVRE DE MICELIZAÇÃO ( $\Delta G_m^0$ ) A 25°C E 40°C, VERSUS A FRAÇÃO MOLAR DE COSSOLVENTE PARA O BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB).



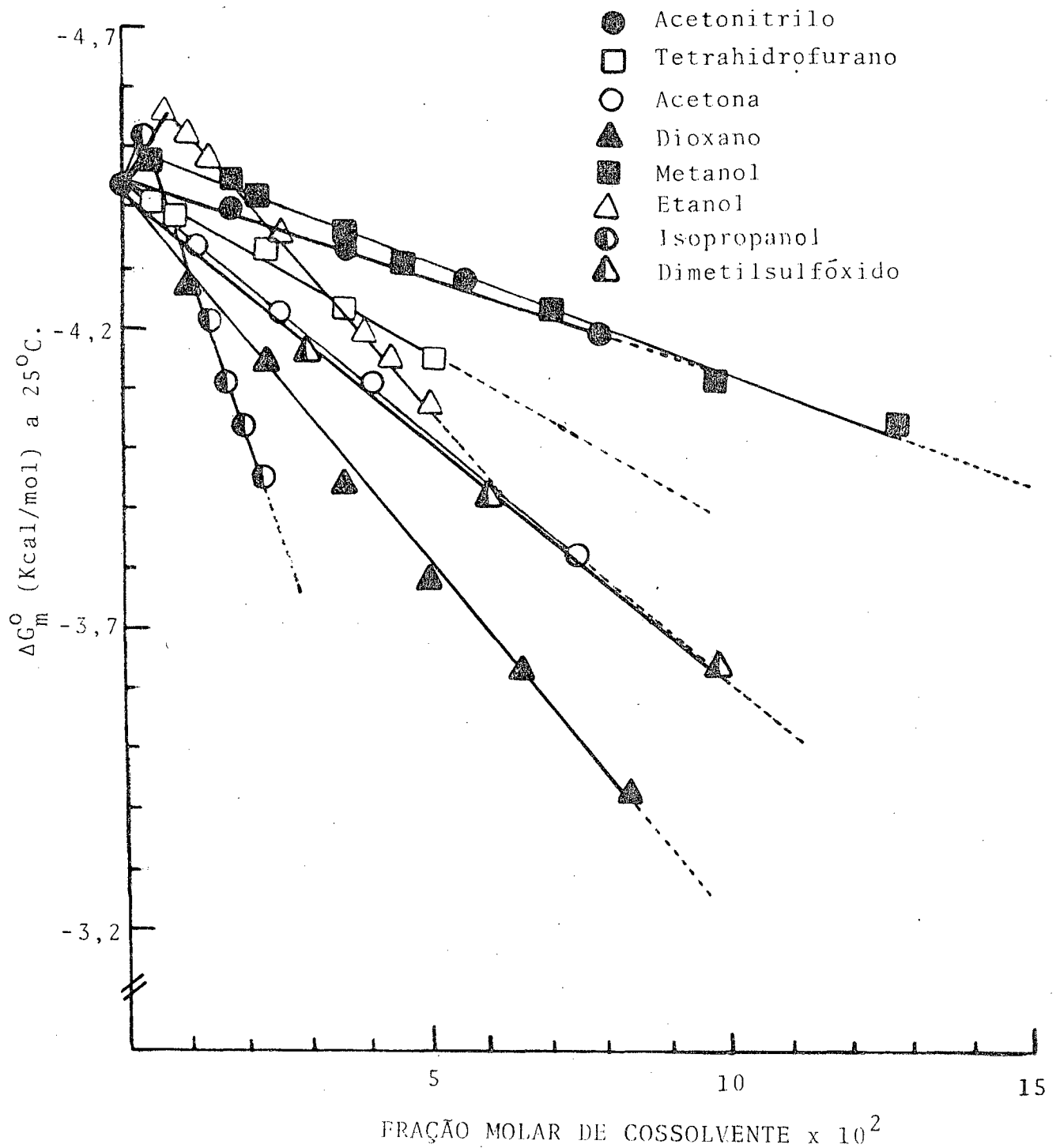
aquosas e outros cossolventes mostram o seguinte. O sistema  $H_2O$  - CTAB -  $n - CH_3CH_2CH_2OH$  (23,24) apresenta variações de energia livre muito semelhantes aos três sistemas estudados, e também tem um efeito facultativo a teores baixos e efeito inibitório sobre a formação de micelas a teores altos.

Os estudos feitos para CTAB em soluções aquosas de dimetilsulfóxido (DMSO) (17, 38, 39), dimetilformamida (DMF), dimetilacetamida (DMA) (16, 17), acetona, dioxano, tetrahidrofurano (THF) e acetonitrilo (52, 53, 54) mostram somente um efeito inibitório, semelhante ao efeito dos álcoois. Não existe nenhum outro cossolvente, excetuando-se os álcoois que favorece o processo de micelização.

Por exemplo para o sistema  $H_2O$  - CTAB - DMSO (17) os valores de  $\Delta G_m^0$  a  $25^\circ C$  variaram entre  $-4,14$  kcal/mol (água pura) e  $-2,53$  kcal/mol ( $X_{DMSO} = 0,257$ ), para o sistema  $H_2O$  - CTAB - Dioxano (54) a  $-3,13$  kcal/mol, e para  $H_2O$  - CTAB - Acetona (53) a  $-3,52$  kcal/mol.

Uma comparação gráfica para alguns sistemas estudados é dada na Figura 28.

FIGURA 28 - GRÁFICO DA VARIAÇÃO DA ENERGIA LIVRE DE MICELIZAÇÃO ( $\Delta G_m^0$ ) A 25°C, VERSUS A FRAÇÃO MOLAR DE COSSOLVENTE PARA O BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB).



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

Para os sistemas ternários estudados a entropia de micelização ( $\Delta S_m^0$ ) a 25°C teve uma variação de +10,4 cal/grau.mol (água pura) a +5,60 cal/grau.mol (CTAB - CH<sub>3</sub>OH - H<sub>2</sub>O), +6,94 cal/grau.mol (H<sub>2</sub>O - CTAB - CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH) e +6,71 cal/grau.mol (H<sub>2</sub>O - CTAB - i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH).

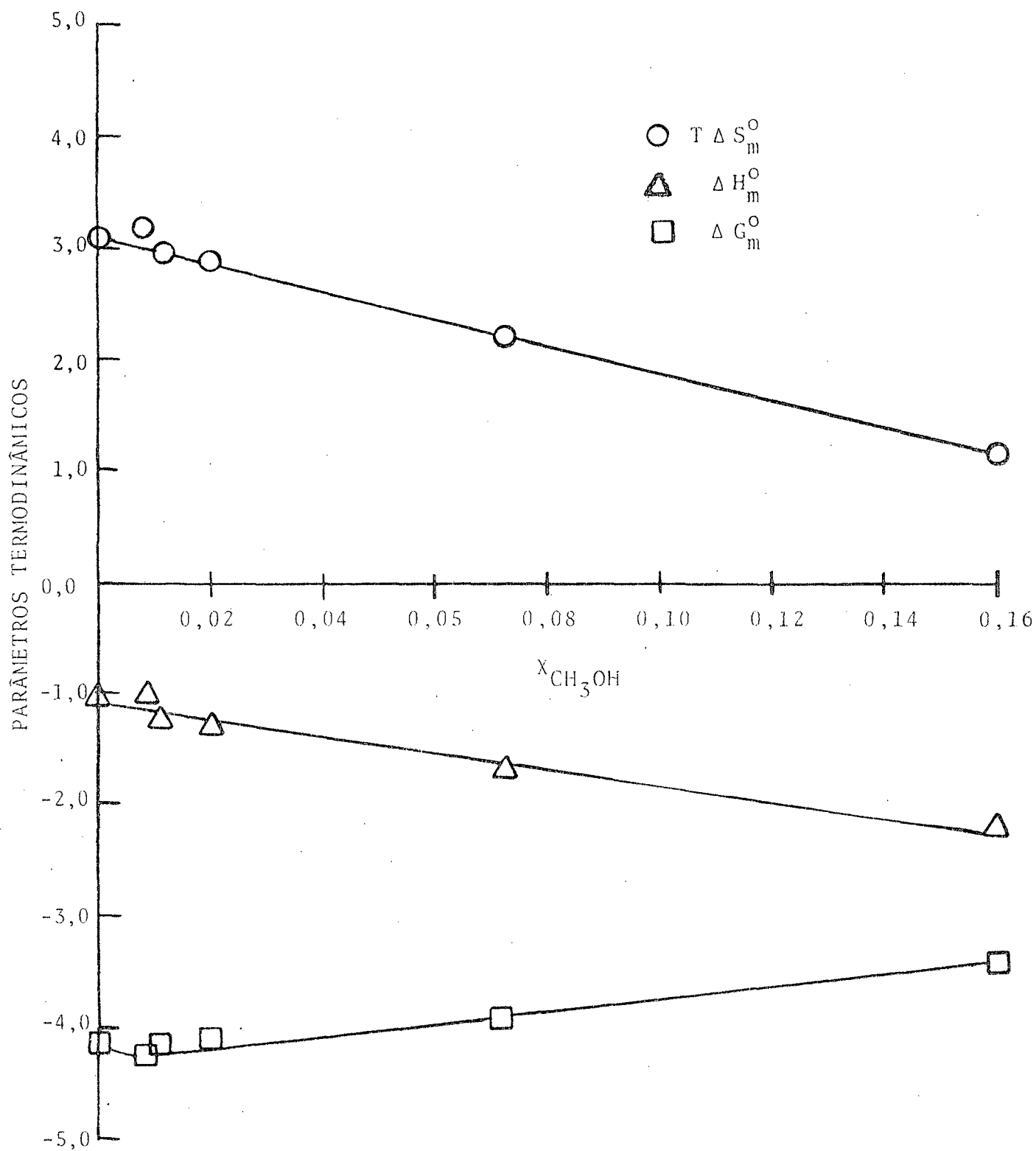
Uma análise mais detalhada dos valores obtidos para os três sistemas a 25°C e 40°C e ilustrados nas Tabelas XLII, XLIII, LXXVII, LXXVIII, CX e CXI indica que em todos os casos  $\Delta S_m^0$  diminui. Isto indica um aumento da ordem nos sistemas H<sub>2</sub>O-CTAB-CH<sub>3</sub>OH, H<sub>2</sub>O-CTAB-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH e H<sub>2</sub>O-CTAB-i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH como pode ser visto na Figura 29 para H<sub>2</sub>O-CTAB-CH<sub>3</sub>OH, como função da concentração de cossolvente.

Uma análise em conjunto dos valores de  $\Delta S_m^0$  e da entalpia de micelização ( $\Delta H_m^0$ ), a qual é quase constante em todos os casos como função da concentração do cossolvente, indica que nos casos destes sistemas o processo de micelização é principalmente devido à contribuição entrópica à energia livre ( $\Delta G_m^0$ ). Isto sugere que o processo de micelização nos sistemas ternários água - CTAB - álcool é muito semelhante ao processo em água pura. A diferença pequena nos dois casos pode ser explicada pela quebra da estrutura da água, e formação de novas pontes de hidrogênio entre a água e os álcoois (23, 24, 41, 47-51).

Os resultados obtidos para outros sistemas ternários incluindo água - CTAB e dioxano, dimetil sulfóxido, acetona, tetra-hidrofurano e outros são um pouco diferentes.

Por exemplo para o sistema H<sub>2</sub>O - CTAB - DMSO (17) a variação de  $\Delta S_m^0$  a 25°C foi de +12,10 u.e. (água pura) a -8,95 u.e. ( $X_{\text{DMSO}} = 0,275$ ). Em comparação com o sistema H<sub>2</sub>O - CTAB - Acetona

FIGURA 29 - GRÁFICO DOS PARÂMETROS TERMODINÂMICOS  
PARA O SISTEMA H<sub>2</sub>O-CTAB-CH<sub>3</sub>OH A 25°C.



(53) tem valores de  $\Delta S_m^0$  de +10,4 cal/grau.mol (água pura) a -1,68 cal/grau.mol ( $X_{\text{Acetona}} = 0,0755$ ) e o sistema  $\text{H}_2\text{O} - \text{CTAB} - \text{THF}$  tem valores de +10,4 cal/grau.mol (água pura) a -3,32 cal/grau.mol ( $X_{\text{THF}} = 0,052$ ).

Em todos esses casos a entropia de micelização tem valores negativos no limite e isto sugere que no caso destes solventes a ordem (16, 17, 38 e 39) nos sistemas ternários é mais apreciável e as interações são provavelmente de natureza mais forte.

#### 4.7. Energia Livre de Transferência ( $\Delta G_{\text{transf.}}^{\circ}$ )

A energia livre de transferência ( $\Delta G_{\text{transf.}}^{\circ}$ ) para os três sistemas estudados foi calculada a partir da diferença entre  $\Delta G_{\text{m}}^{\circ}$  em soluções de água-álcool e  $\Delta G_{\text{m}}^{\circ}$  em água pura de acordo com a equação 18,

$$\Delta G_{\text{transf.}}^{\circ} = \Delta G_{\text{m}}^{\circ} (\text{água-álcool}) - \Delta G_{\text{m}}^{\circ} (\text{água}) \quad (18).$$

Uma análise teórica de  $\Delta G_{\text{transf.}}^{\circ}$  (4, 18, 27, 35) resulta na equação 19.

$$\Delta G_{\text{transf.}}^{\circ} \cong RT \ln \frac{\text{CMC}_{(\text{água-cossolvente})}}{\text{CMC}_{(\text{água})}} \quad (19)$$

Os valores obtidos para os sistemas estudados nos casos limites, isto é às mais altas concentrações, onde ainda há formação de micelas estão resumidas na Tabela CXII, e indicam que a magnitude da solvofobicidade é comparável, sendo um pouco mais pronunciada no caso do metanol.

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

Álcool	Porcentagem por Volume de Álcool (% Vol.)	Fração Molar do Álcool ( $X_{\text{Álcool}}$ )	Energia Livre de Transferência ( $\Delta G_{\text{transf.}}^{\circ}$ ) (kcal/mol)
Metanol	40	0,226	+0,71
Etanol	15	0,0516	+0,36
Isopropanol	9	0,0227	+0,49



## CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

Os resultados experimentais mostram que os três álcoois estudados, metanol, etanol e isopropanol inibem a formação de micelas de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em soluções aquosas quando presentes a altas concentrações e favorecem o processo de micelização quando presentes a baixas concentrações.

O efeito de favorecer a micelização a concentrações baixas pode ser explicado em termos da solubilização ao respectivo álcool dentro das micelas de CTAB. Por outro lado o efeito inibidor pode ser entendido em termos de interações entre água e o cosolvente que resultam numa diminuição do efeito solvofóbico. Estas interações consistem na quebra da estrutura original de pontes de hidrogênio da água e a formação de novas pontes de hidrogênio entre a água e os álcoois. Estas conclusões estão de acordo com os parâmetros termodinâmicos medidos tais como CMC,  $\Delta G_m^0$ ,  $\Delta H_m^0$ ,  $\Delta S_m^0$  e  $\Delta G_{\text{transf}}^0$ .

Os valores quase constantes obtidos para  $\Delta H_m^0$  nos três sistemas ternários indicam que a energia livre de micelização é principalmente da contribuição entrópica.

Os valores de energia livre de micelização mostram que o efeito solvofóbico nos três sistemas estudados para soluções aquosas de álcool segue a ordem  $\text{CH}_3\text{OH} < \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} < i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ .

Em comparação com outros sistemas estudados tais como solventes apróticos polares (DMSO, DMF), que formam hidratos estequiométricos com a água e soluções de água-THF, dioxano, acetona que tendem a formar clatratos os sistemas água-CTAB-álcool repre-

sentam um caso extremo e especial. Os álcoois são os únicos cos-solventes conhecidos que favorecem o processo de micelização, a teores baixos. O efeito inibidor dos álcoois é manifestado de uma forma mais pronunciada que no caso dos outros cossolventes mencio-nados.

Os resultados deste estudo são importantes em termos ge-rais da termodinâmica de soluções e do processo de micelização. Além disso devem ser considerados os efeitos fisiológicos e farma-cológicos dos álcoois primeiramente manifestado a nível de membra-nas e as várias aplicações de surfactantes e micelas em solventes mixtos em tintas, cosméticos, processos de extração , separação, lubrificação, catálise e purificação.

O melhor entendimento das interações estudadas a nível molecular poderiam ser obtidos através de experimentos de resso-nância magnética nuclear (N.M.R.) usando medidas de relaxamento de spin ( $T_1$ ) da rede cristalina (38,39).

## CAPÍTULO VI

BIBLIOGRAFIA

1. HARTLEY, G.S. Aqueous Solution of Paraffin Chain Salts. Hermann, Paris, 1936.
2. ELWORTHY, P.H.; FLORENCE, A.T.; McFAIRLANE, C.B. So lubilization by Surface Active Agents and its Applications in Chemistry and Biological Sciences. Chapman and Hall, London, 1968.
3. FENDLER, J.H.; FENDLER, E.J. Catalysis in Micellar and 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. BUNTON, C.A. Reaction Kinetics in Aqueous Surfactant Solutions. Catal. Rev. Sci. Eng., 20: 1, 1979.
8. HELENIUS, A.; McCASLIN, D.R.; FRIES, E.; TANFORD, C. Properties of Detergents. Meth. Enzymol., 56: 734, 1979.
9. STAFF, J. Chem. Educ. Household Soaps and Detergents, J. Chem. Educ., 55: 596, 1978.
10. FUNG, D.S. Molecular Interations in Solution of Surfactants and Micelles, Doctoral Dissertation, University of Detroit, Detroit, Michigan, 1978.
11. 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.

12. HALL, D.G. Thermodynamics of Solutions of Ideal Multi-component Micelles, Parts 1,2. Trans. Faraday Soc., 66: 1351, 1970.
13. LINDSTROM, R.E.; SWARBRICK, J. Entropy Change Associated With Micellization, J. Phys. Chem., 74: 2033, 1970.
14. 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.
15. BIRDI, K.S. Thermodynamics of Micelle Formation in Micellization, Solubilization and Microemulsions. K.L. Mittal Ed., Plenum Press, New York, p. 151, 1977.
16. IONESCU, L.G.; TOKUHIRO, T.; CZERNIAWSKI, B.J. Formation of Hexadecyltrimethylammonium Bromide in Water-N, N-Dimethyl formamide Solutions. Bull. Chem. Soc. Japan, 52: 922, 1979.
17. 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.
18. KRISHNAN, C.V.; FRIEDMAN, H.L. Enthalpies of Transfer for Solutes in Polar Solvents in Solute-Solvent Interactions. Ed. J.F. Coetzee and Calvin D. Ritchie, New York, 1969.
19. MAGID, L. Solvents Effects on, Amphiphilic Aggregation, in Solution Chemistry of Surfactants. K.L. Mittal, Ed., Plenum Press, New York, p. 427, 1979.
20. RAY, A. Solvophobic Interactions and Micelle Formation in Structure Forming Nonaqueous Solvents. Nature, 231: 313, 1971.

21. RAY, A. Micelle Formation in Pure Ethylene Glycol. J. Am. Chem. Soc., 91: 6511, 1969.
22. FIESER, L.F.; FIESER, M. Advanced Organic Chemistry, Reinhold Publishing Company, New York, 1961.
23. IONESCU, L.G.; CICCONE, P.R.; CZERNIAWSKI, B.J. Effect of n-Propyl Alcohol on the Formation of Micelles of Cetyltrimethylammonium Bromide in Water. Research Report n° 7, University of Detroit, Detroit, Michigan, 1978.
24. 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 rd Annual Meeting of the Michigan Ac. of Sci., Art. & Lett., Allendale, March 23, 1979.
25. FLOCKHART, B.D. The Critical Micelle Concentration of Sodium Dodecyl Sulfate in Ethanol-Water Mixtures. J. Colloid Interface Sci., 12: 557, 1957.
26. FLOCKHART, B.D.; UBBELOHDE, A.R. Electrical Conductance of Some Paraffin - Chain Salts in Propanol - Water and Propionic Acid-Water. J. Colloid Interface Sci., 8: 428, 1953.
27. SHIRAHAMA, K.; KASHIWABARA, T. The CMC-Decreasing Effects of Some Added Alcohols on the Aqueous Sodium Dodecyl Sulfate Solutions. J. Colloid Interface Sci. 36: 65, 1971.
28. MANABE, M.; KODA, M. The Effect of Normal Alkanols and Normal Alkanediols on the Critical Micelle Concentration of Sodium Dodecyl Sulfate Solutions. Mem. Niihama Tech. Coll., 13: 57, 1977.
29. SHINODA, K. The Effect of Alcohols on the Critical Micelle Concentration of Fatty Acid Soaps and the Critical Micelle Concentration of Soap Mixtures. J. Phys. Chem., 58: 1136, 1954.
30. SHINODA, K. The Effect of Chain Length, Salts and

- Alcohols on the Critical Micelle Concentration. Bull. Chem. Soc. Japan, 26: 101, 1953.
31. NISHIKIDO, N.; MOROI, Y.; UEHARA, H.; MATUURA, R. Effect of Alcohols on the Micelle Formation of Non-ionic Surfactants in Aqueous Solutions. Bull. Chem. Soc. Japan, 47: 2634, 1974.
32. BECKER, P.; TRIFILETTI, S.E. Effect of Alcohols on the Formation of Micelles of Polyoxyethylene. J. Colloid Interface Sci., 43: 485, 1973.
33. HERZFELD, S.H.; CORRIN, M.L.; HARKINS, W.D. The Effect of Alcohols and of Alcohols and Salts on the Critical Micelle Concentration of Dodecylammonium Chloride. J. Phys. Chem., 54: 271, 1950.
34. MIYAGISHI, S. The Micelle Formation of Alkylammonium Chloride in 1-Propanol-Water and Acetone-Water Mixtures. Bull. Chem. Soc. Japan, 48: 2349, 1975.
35. MIYAGISHI, S. The Effect of Organic Additives on the Thermodynamic Parameters of Micellization. Bull. Chem. Soc. Japan, 49: 34, 1976.
36. MIYAGISHI, S. The Effect of Organic Additives on the Micelle Formation of Dodecylammonium Halides in Aqueous Solutions. Bull. Chem. Soc. Japan, 47: 2972, 1974.
37. KANESHINA, S.; TANAKA, M.; MATUURA, R. The Effect of Temperature and Pressure on the Micelle Formation of Surfactants in Water-Organic Solvent Mixtures. Mem. Fac. Sci., Kyushu Univ. Ser. C., 9: 71, 1974.
38. 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.
39. TOKUHIRO, T.; IONESCU, L.G.; FUNG, D.S. Effect of

- Intermolecular Interactions on the Formation of Micelles Proton Spin-Lattice Relaxation Study in Water-Dimethyl sulfoxide Solutions of Hexadecyltrimetilammonium Bromide. J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 75: 975, 1979.
40. PRIGOGINE, I.; DEFAY, R. Tension Superficielle Dynamique des Solutions Régulières. J. Chim. Phys., 46: 365, 1949.
41. BLANDAMER, M.J. Kinetics of Organic Reactions in Water and Aqueous Mixtures. Adv. Phys. Org. Chem., 14: 204, 1977.
42. FRANK, A.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.
43. IONESCU, L.G. Entropy of Some Simple Gas-Water Clathrates. Rev. Roum. Chim., 23: 45, 1978.
44. EWING, G.J.; IONESCU, L.G. Dissociation Pressure and Other Thermodynamic Properties of Xenon-Water Clathrate. J. Chem. Eng. Data. 19: 367, 1974.
45. IONESCU, L.G. Some Aspects of the Chemistry of Xenon and Other Noble Gases. Rev. Roum. Chim., 18: 1731, 1973.
46. VON STACKELBERG, Feste Gashydrate. Naturwiss, 36: 327, 1949.
47. ÅKERLÖF, G. Dielectric Constants of Some Organic Solvent-Water Mixtures at Various Temperatures. J. Am. Chem. Soc., 54: 11, 1932.
48. MANABE, M.; KODA, M. The Partial Molal Volumes of Normal Chain Alcohols in Water-Ethanol Mixtures at 25°C. Bull. Chem. Soc. Japan, 48: 2367, 1975.
49. HANSEN, C.M. Solvents in Water-Borne Coatings. Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., 16: 3, 1977.

50. STEINBACH, H. Coadsorbate and Wasserstrukturen an der Obherfläche Wässeriger Tensidlösungen. Progr. Colloid and Polimer Sci. 65: 77, 1978.
51. FRANKS, F. Edited Water - A Comprehensive Treatise, Vols. 1-6, Plenum Press, New York, 1979.
52. MULLER, N. Errors in Micelization Enthalpies from Temperature Dependence of Critical Micellar Concentration in Micellization, Solubilization and Microemulsions. K.L. Mittal Ed., Plenum Press, New York, p. 229, 1977.
53. IONESCU, L.G.; FÁVERE, V.T. Efeito da Acetona sobre a Formação de Micelas de Brometo de Cetiltrimetilamônio. IX Reunião Anual, Simpósio de Membranas Biológicas. Caxambú, MG, 1980.
54. IONESCU, L.G.; FÁVERE, V.T. Efeito do Dioxano sobre a Formação de Micelas de Brometo de Cetiltrimetilamônio. 32ª Reunião Anual da S.B.P.C., Rio de Janeiro, RJ. 1980.