

MINISTÉRIO DE EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DOS
MATERIAIS - PPGEMM

FORMAÇÃO DE AGREGADOS COLOIDAIIS E MESOFASES LÍQUIDO-CRISTALINAS
DE COMPOSTOS DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES AQUOSAS NA PRE
SENÇA DE ADITIVOS.

por

ELIZABETH FÁTIMA DE SOUZA
ENGENHEIRO QUÍMICO

Trabalho realizado no Departamento de Físico-Química do Instituto de Química da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais - PPGEMM.

PORTO ALEGRE

MARÇO 1990

FORMAÇÃO DE AGREGADOS COLOIDAIIS E MESOFASES LÍQUIDO-CRISTALINAS
DE COMPOSTOS DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES AQUOSAS NA PRE
SENÇA DE ADITIVOS.

D I S S E R T A Ç Ã O

Apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Meta
lúrgica e dos Materiais - PPGEMM, como parte dos requisitos
para a obtenção do Título de

Mestre em Engenharia
Área de Concentração: Ciência dos Materiais

por

ELIZABETH FÁTIMA DE SOUZA
ENGENHEIRO QUÍMICO

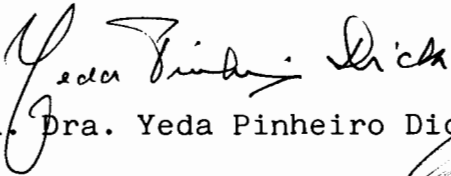
MARÇO 1990


Esta DISSERTAÇÃO foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, Área de Concentração Ciência de Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Lavinel G. Ionescu

Banca Examinadora:



Prof. Dra. Idvirges Lourdes Miller


Prof. Dra. Yeda Pinheiro Dick


Prof. Dr. Antônio Bernardo João Batista Todesco


Prof. Dr. Lavinel G. Ionescu

Coordenador do PPGEMM:


Prof. Dr. Ildon Borchardt

R E S U M O

O propósito deste trabalho foi estudar a agregação do brometo (CTAB) e do hidróxido (CTAOH) de cetiltrimetilamônio em soluções aquosas na presença de aditivos. O trabalho experimental foi realizado utilizando técnicas de tensiometria, viscosimetria e espectrofotometria. Especificamente foram estudados os quatro sistemas abaixo relacionados:

- a) Hidróxido de Cetiltrimetilamônio - Formamida - Água
(CTAOH-F-H₂O)
- b) Brometo de Cetiltrimetilamônio - N-Metilformamida -
Água (CTAB-NMF-H₂O)
- c) Brometo de Cetiltrimetilamônio - Brometo de Tetrametil
amônio (CTAB-TMAB-H₂O)
- d) Brometo de Cetiltrimetilamônio - Tris(hidróximetil)ami
nometano - Água (CTAB-TRIS-H₂O).

A concentração micelar crítica (CMC) foi obtida para todos os sistemas a 25 e 40°C e algumas vezes a 32°C para os sistemas CTAOH-F-H₂O e CTAB-NMF-H₂O. Os parâmetros termodinâmicos tais como a variação de energia livre de micelização (ΔG_m°), a variação de entalpia (ΔH_m°) e a variação de entropia (ΔS_m°) de micelização foram calculados a partir dos valores experimentais de CMC.

A CMC do CTAOH em água pura a 25°C é de $0,94 \times 10^{-3}$ M. Alguns valores encontrados para a CMC no sistema ternário CTAOH-F-H₂O são: 15×10^{-3} M ($X_F=0,048$), 150×10^{-3} M ($X_F=0,403$) e 820×10^{-3} M ($X_F=0,803$). Os valores correspondentes de ΔG_m° a 25°C em água pura e nas mesmas frações molares de cossolvente acima citadas são, respectivamente: -4,13 kcal/mol, -2,54 kcal/mol, -1,12 kcal/mol e -0,12 kcal/mol. A entalpia de micelização variou de -0,76 kcal/mol em água pura a -1,15 kcal/mol ($X_F=0,803$). A entropia de micelização variou entre +11,3 ue em água pura a -3,5 ue ($X_F=0,803$).

A CMC do CTAB em água pura a 25°C é $0,92 \times 10^{-3}$ M. Alguns

valores medidos para a CMC no sistema ternário CTAB-NMF-H₂O são os seguintes: $4,8 \times 10^{-3} \text{ M}$ ($X_{\text{NMF}}=0,116$), $11,6 \times 10^{-3} \text{ M}$ ($X_{\text{NMF}}=0,169$) e $60,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ ($X_{\text{NMF}}=0,314$). Os valores correspondentes de ΔG_m° a 25°C em água pura e nas mesmas frações molares de cossolvente citadas acima são, respectivamente: $-4,14 \text{ kcal/mol}$, $-3,16 \text{ kcal/mol}$, $-3,05 \text{ kcal/mol}$ e $-1,67 \text{ kcal/mol}$. A ΔH_m° variou de $-1,03 \text{ kcal/mol}$ (água pura) a $-3,56 \text{ kcal/mol}$ ($X_{\text{NMF}}=0,234$). A ΔS_m° variou de $+10,4 \text{ ue}$ (água pura) a $-4,4 \text{ ue}$ ($X_{\text{NMF}}=0,234$).

Os resultados experimentais indicam que a N-metilformamida tem um efeito inibitório sobre a micelização do CTAB. Este efeito pode ser explicado em termos de interações entre a água e o cossolvente, formando pontes de hidrogênio e causando uma redução no efeito hidrofóbico. Os resultados experimentais mostram que a micelização do CTAB ocorre sobre toda a faixa de soluções aquosas e em formamida pura, porém de forma menos espontânea do que na água pura.

Para o sistema ternário CTAB-TMAB-H₂O a 25°C, a CMC variou de $0,92 \times 10^{-3} \text{ M}$ (água pura) a $0,035 \times 10^{-3} \text{ M}$ ($0,30-3,00 \text{ M TMAB}$). Os valores experimentais de ΔG_m° variaram de $-4,14$ (água pura) a $-6,03 \text{ kcal/mol}$ ($0,30 \text{ M TMAB}$). A ΔH_m° variou de $-1,14$ a $-1,65 \text{ kcal/mol}$ e a ΔS_m° de $+10,4 \text{ ue}$ a $+14,7 \text{ ue}$, respectivamente.

Para o sistema ternário CTAB-TRIS-H₂O a 25°C, a CMC variou de $0,92 \times 10^{-3} \text{ M}$ (água pura) a $0,58 \times 10^{-3} \text{ M}$ ($0,50-4,00 \text{ M TRIS}$). Os valores experimentais de ΔG_m° variaram entre $-4,14$ (água pura) a $-4,41 \text{ kcal/mol}$ ($0,50 \text{ M TRIS}$). A ΔH_m° variou de $-1,03 \text{ kcal/mol}$ em água pura a $-1,02 \text{ kcal/mol}$ ($0,50 \text{ M TRIS}$) e a ΔS_m° de $+10,4$ a $+11,4 \text{ ue}$, respectivamente.

O decréscimo na CMC e na variação de energia livre de micelização indicam que a agregação torna-se mais espontânea em função do eletrólito adicionado. A análise dos resultados experimentais, obtidos pelas três técnicas já mencionadas, sugere que as micelas de CTAB mudam de esféricas para elípticas e formam, eventualmente, mesofases líquido-cristalinas em função do aditivo.

A B S T R A C T

The purpose of this work was to study the aggregation of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) and hydroxide (CTAOH) in aqueous solutions containing additives. The experimental work was done using surface tension, viscosity and spectroscopic techniques. Specifically, the following four systems were considered:

- a) Cetyltrimethylammonium Hydroxide - Formamide - Water (CTAOH-F-H₂O)
- b) Cetyltrimethylammonium Bromide - N-Methylformamide - Water (CTAB-NMF-H₂O)
- c) Cetyltrimethylammonium Bromide - Tetramethylammonium Bromide - Water (CTAB-TMAB-H₂O)
- d) Cetyltrimethylammonium Bromide - Tris(hydroxymethyl)aminomethane (CTAB-TRIS-H₂O).

The critical micellar concentration (CMC) was measured at 25 and 40°C for all systems and some measurements were also performed at 32°C for the CTAOH-F-H₂O and CTAB-NMF-H₂O solutions. Thermodynamic parameters such as the standard free energy of micellization (ΔG_m°), enthalpy (ΔH_m°) and entropy (ΔS_m°) were calculated from the experimental CMC values.

The CMC of CTAOH in pure water at 25°C is $0.94 \times 10^{-3} \text{ M}$. Some values measured for the CMC for the CTAOH-F-H₂O ternary system are: $15 \times 10^{-3} \text{ M}$ ($X_F=0.048$), $150 \times 10^{-3} \text{ M}$ ($X_F=0.403$), $820 \times 10^{-3} \text{ M}$ ($X_F=0.803$). The corresponding values of ΔG_m° at 25°C in pure water and at the same mole fractions of cosolvent cited above are respectively: -4.13 kcal/mol, -2.54 kcal/mol, -1.12 kcal/mol and -0.12 kcal/mol. The enthalpy of micellization (ΔH_m°) varied from -0.76 kcal/mol (pure water) to -1.15 kcal/mol ($X_F=0.803$). The entropy of micellization (ΔS_m°) ranged from +11,3 eu in pure water to -3,5 eu ($X_F=0.803$).

The CMC of CTAB in pure water at 25°C is $0.92 \times 10^{-3} \text{ M}$. Some values measured for the CMC for the CTAB-NMF-H₂O ternary system are as follows: $4.8 \times 10^{-3} \text{ M}$ ($X_{\text{NMF}}=0.116$), $11.6 \times 10^{-3} \text{ M}$

($X_{\text{NMF}}=0.169$) and $60.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ ($X_{\text{NMF}}=0.314$). The corresponding values of ΔG_m° at 25°C in pure water and at the same mole fractions of cosolvent cited above are respectively: -4.14 kcal/mol , -3.16 kcal/mol , -3.05 kcal/mol and -1.67 kcal/mol . The ΔH_m° varied from -1.03 kcal/mol (pure water) to -3.56 kcal/mol ($X_{\text{NMF}}=0.234$). The ΔS_m° ranged from $+10.4 \text{ eu}$ (pure water) to -4.4 eu ($X_{\text{NMF}}=0.234$).

The experimental results indicate that N-methylformamide has an inhibitory effect on the micellization of CTAB. The inhibition can be explained in terms of interactions between water and the cosolvent, forming hydrogen bonds and causing a decrease in the hydrophobic effect. The experimental results show that micellization of CTAOH occurs over the entire range of solution and in pure formamide, but less spontaneously than in water.

For the CTAB-TMAB- H_2O ternary system at 25°C , the CMC varied from $0.92 \times 10^{-3} \text{ M}$ (pure water) to $0.035 \times 10^{-3} \text{ M}$ (0.30-3.00 M TMAB). The experimental values of ΔG_m° varied from -4.14 (pure water) to -6.03 kcal/mol (0.30 M TMAB). The ΔH_m° varied from -1.14 to -1.65 kcal/mol and the ΔS_m° ranged from $+10.4 \text{ eu}$ to $+14.7 \text{ eu}$, respectively.

For the CTAB-TRIS- H_2O ternary system at 25°C , the CMC varied from $0.92 \times 10^{-3} \text{ M}$ (pure water) to $0.58 \times 10^{-3} \text{ M}$ (0.50-4.00 M TRIS). The experimental values of ΔG_m° varied from -4.14 (pure water) to -4.41 kcal/mol (0.50 M TRIS). The ΔH_m° varied from -1.03 kcal/mol in pure water to -1.02 kcal/mol (0.50 M TRIS) and the ΔS_m° ranged from $+10.4$ to $+11.4 \text{ eu}$, respectively.

The decrease in CMC and the free energy of micellization indicates that the aggregation becomes more spontaneous as a function of added electrolyte. The analysis of the experimental results obtained by the three methods suggest that the CTAB micelles change from spherical to elliptical and eventually form liquid crystalline mesophases as a function of additive.

A G R A D E C I M E N T O S

Ao Prof. Dr. Lavinel G. Ionescu

À CAPES pelo auxílio financeiro.

A minha família

Í N D I C E

RESUMO	4
ABSTRACT	6
I - OBJETIVOS	11
II - INTRODUÇÃO	12
III - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	78
IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO	83
V - CONCLUSÕES	219
VI - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	221
VII - BIBLIOGRAFIA	222
VIII - ÍNDICE DE FIGURAS E TABELAS	237

CAPÍTULO I

OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo estudar o comportamento de dois surfatantes, o hidróxido de cetiltrimetilamônio (CTAOH) e o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), em sistemas aquosos mistos.

Especificamente serão estudados os sistemas:

- a) CTAOH-Formamida-Água,
- b) CTAB-N-metilformamida-Água,
- c) CTAB-Brometo de Tetrametilamônio-Água,
- d) CTAB-Tris(hidróximetil)aminometano-Água.

Serão utilizadas técnicas de tensiometria e viscosimetria, para a determinação da concentração micelar crítica de surfatante (CMC) e dos parâmetros termodinâmicos de micelização. Estes últimos compreendendo a variação de energia livre (ΔG_m°), a variação de entalpia (ΔH_m°) e a variação de entropia (ΔS_m°) de micelização, nas temperaturas de 25 e 40, eventualmente 32°C. Para os sistemas (c) e (d) utilizaremos espectroscopia visível, na presença de corantes como a ftalocianina de magnésio e o Oil Blue A, atuando como sondas.

O trabalho procura identificar a formação de fases líquido-cristalinas liotrópicas. Os novos materiais resultantes destes sistemas podem ter aplicações práticas nas áreas de análise química, em estudos biológicos como modelos de membranas e outras estruturas celulares, na indústria eletrônica como mostradores e outros.

Os solventes formamida e N-metilformamida tem aplicações industriais variadas, na área de síntese orgânica, eletrodeposição de metais e até fracionamento de petróleo. A N-metilformamida apresenta ainda interesse fisiológico, pois mostra resultados interessantes no combate ao cancer.

CAPÍTULO II

INTRODUÇÃO

2.1. Estrutura da Água

Desde a época da Grécia antiga os filósofos e os poetas intuía^m o papel especial da água na natureza ⁽¹⁾. A água é provavelmente o composto químico mais importante do planeta, é indispensável para a vida na terra como nós a conhecemos ⁽²⁾. Constituiu o caldo primordial dentro do qual as moléculas mais simples puderam interagir, através de milhões de anos, formando moléculas mais complexas e possibilitando o aparecimento da vida ⁽³⁾.

Como o comportamento de soluções aquosas de pequenas e grandes moléculas é influenciado, consideravelmente, pela própria natureza "anômala" do solvente, a água possui um papel muito importante na determinação das propriedades de sistemas coloidais e macromoleculares ⁽⁴⁾.

A água líquida possui várias propriedades singulares, indicando que há alguma diferença fundamental entre a sua estrutura e a de muitos outros líquidos. Entre as anomalias estão seus altos pontos de fusão e de ebulição, a sua capacidade calorífica inusitadamente alta, a redução do volume molar durante a fusão e a subsequente contração entre 0 e 4°C, a alta constante dielétrica ⁽⁵⁾. Os hidretos de elementos não-metálicos pequenos são geralmente gasosos a temperatura ambiente. A água é a única exceção e a sua existência em fases condensadas é devida à força das pontes de hidrogênio, $\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \text{>O} \dots \text{H}$, e ao fato de que cada molécula pode formar até quatro destas ligações ⁽⁶⁾. Se não tivéssemos as interações por pontes de hidrogênio a água pura poderia ferver a -80°C ⁽⁷⁾.

O comportamento da água na fase gasosa pode ser interpretado relativamente bem pela teoria cinética dos gases. Na fase sólida, uma vez que cada molécula de água pode formar quatro

pontes de hidrogênio, duas das quais agindo como receptor e duas como doador, a estrutura do cristal adotada para o gelo ordinário é tetraédrica, com uma distância de aproximadamente 2,76 Å entre átomos de oxigênio vizinhos. A Figura 1 ilustra a estrutura do gelo comum (tipo I). A estrutura obtida com este arranjo é relativamente aberta, o que se reflete na baixa densidade do gelo. O vizinho não-ligado a hidrogênio mais próximo fica afastado de 4,5 Å. É interessante observar que a molécula de água permanece intacta no cristal, o átomo de hidrogênio fica a cerca de 1,00 Å do átomo de oxigênio a que pertence e a 1,76 Å do oxigênio com o qual forma ponte de hidrogênio.

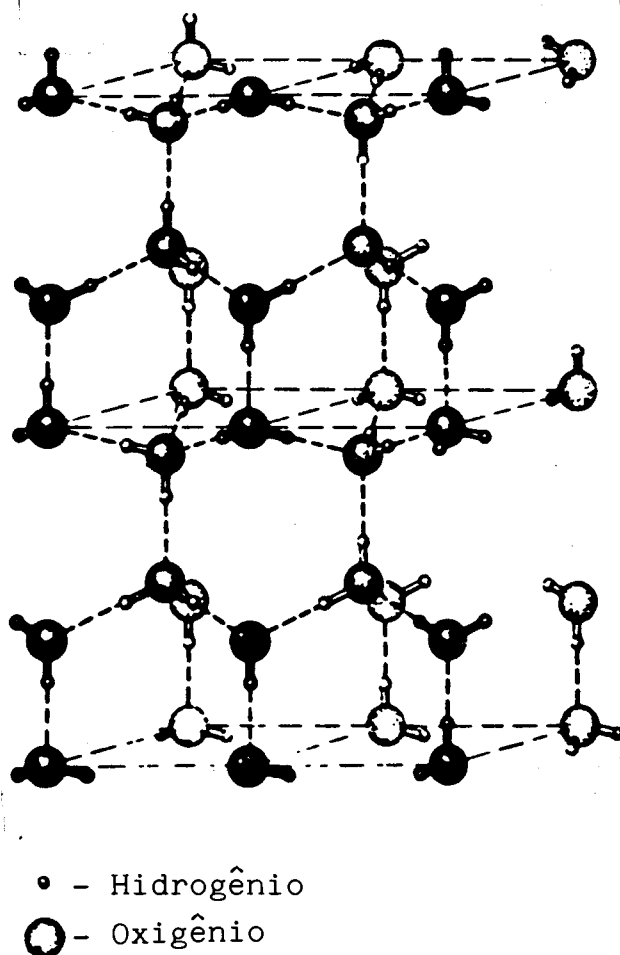


FIGURA 1. ESTRUTURA CRISTALINA DO GELO COMUM (6).

O espaço não preenchido dentro dos cristais de gelo normal permite que ele responda a um acréscimo de pressão pela formação de estruturas de densidades mais elevadas. Oito formas polimórficas estáveis, com a densidade variando até $1,66 \text{ g/cm}^3$, são conhecidas. O cristal mantém sua estrutura básica, porém a distorção em algumas pontes de hidrogênio permite a maior aproximação das moléculas de água do que no gelo comum. No gelo II os vizinhos mais próximos não ligados por pontes de hidrogênio encontram-se a $3,2 \text{ \AA}$, enquanto nas formas mais densas (gelo VII e VIII) a distância diminui para $2,86 \text{ \AA}$ (4,6).

A distorção da estrutura tetraédrica ocorre também em hidratos cristalinos de solutos não-polares como gases nobres, metano, etano, acetileno, cloro, CO_2 , H_2S e outros (6,8,9,10).

Não podemos obter para o estado líquido informações estruturais diretas comparáveis às obtidas para o estado cristalino com, por exemplo, difração de raios-X ou de nêutrons. Seria possível dizer que a estrutura naquele sentido não ocorre no estado líquido e, que a sua ordenação poderá haver apenas em pequena escala (6,11).

Os dados obtidos por difração de raios-X com a água líquida nos fornecem uma distribuição radial para as moléculas de água, a partir do centro de uma molécula considerado como a origem. A função de distribuição radial apresenta um máximo a cerca de $2,82 \text{ \AA}$, a 4°C . A 200°C o máximo encontra-se a $2,94 \text{ \AA}$. Este máximo representa a distância média entre as moléculas vizinhas mais próximas. A Figura 2 mostra curvas de distribuição radial para a água líquida em várias temperaturas. Assim, ainda que possua uma densidade global mais elevada, a água líquida apresenta um afastamento maior entre as moléculas vizinhas mais próximas do que o gelo comum. A intensidade do pico na função de distribuição nos informa, ainda, quantas moléculas vizinhas mais próximas existem. Para a água encontramos 4,4 moléculas, o que sugere uma ordem próxima da tetraédrica, coerente com os picos adicionais de $4,5$ e $7,0 \text{ \AA}$.

O pico a 3,5 Å, não consistente com o arranjo tetraédrico indica uma diferença da estrutura em relação ao gelo. Acima de 8 Å as posições das moléculas tornam-se aleatórias mesmo a 4Å (11).

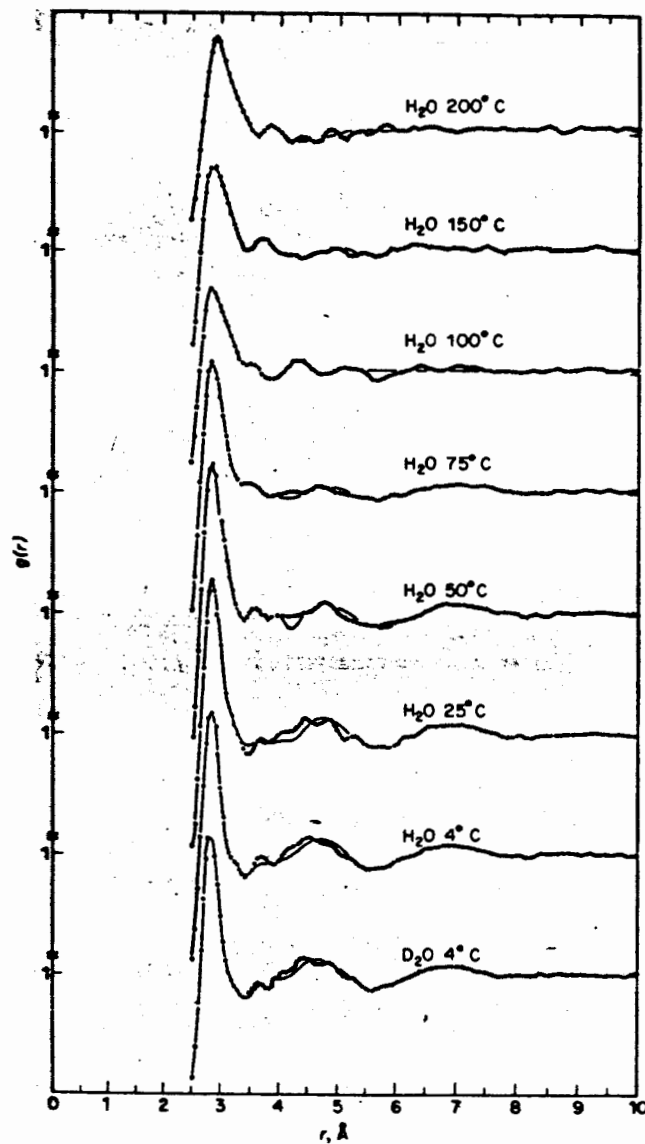


FIGURA 2. CURVAS DE DISTRIBUIÇÃO DE FUNÇÕES RADIAIS PARA A ÁGUA A VÁRIAS TEMPERATURAS (11).

Com técnicas de espectroscopia de infravermelho e de Raman em soluções diluídas de HDO em H₂O ou D₂O, podemos observar o estiramento por vibração da ligação OH ou OD isoladamen-

te. Frequências correspondentes a OH ou OD ligados por pontes de hidrogênio (medidas no gelo contendo H₂O) e as correspondentes a OH ou OD não-ligados (medidos em solvente inerte ou temperaturas acima da crítica, isto é acima de 371°C) são representadas por bandas estreitas separadas de 300 a 400 cm^{-1} . As duas técnicas (6,7) fornecem também largas bandas de absorção de frequências intermediárias, sugerindo a existência de situações intermediárias por defeitos orientacionais ou por distâncias diferentes em pontes de hidrogênio (Figura 3).

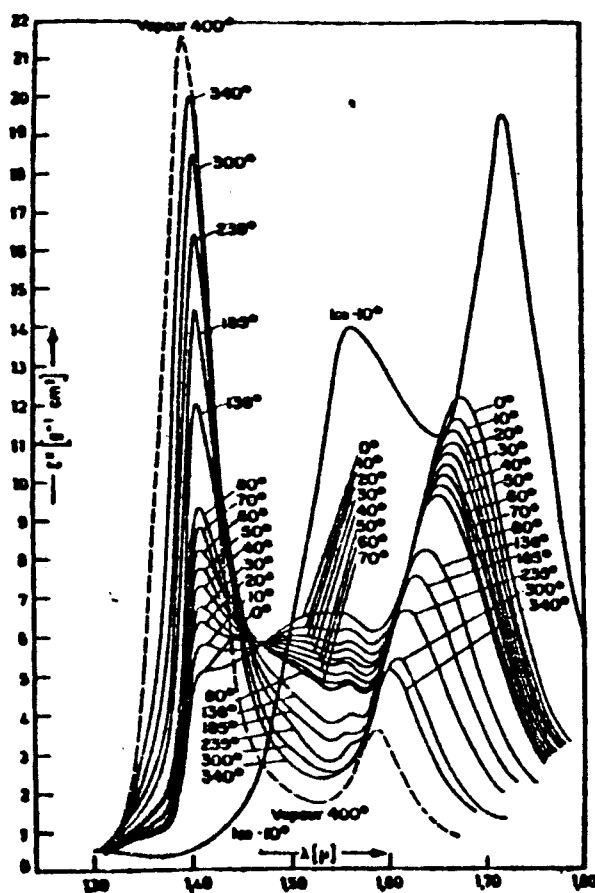


FIGURA 3. ESPECTROS INFRAVERMELHOS DE HOD A VÁRIAS TEMPERATURAS ENTRE -10°C (LINHA CONTÍNUA), A TEMPERATURA CRÍTICA E 400°C (LINHA TRACEJADA) (7).

O calor de fusão do gelo, 1440 cal/mol, é muito menor do que o calor de sublimação, 11200 cal/mol, a 0°C. Mesmo descontando-se a entalpia translacional do vapor, 1400 cal/mol, temos cerca de 9800 cal/mol como a energia requerida para romper as pontes de hidrogênio que mantêm o cristal unido. Assim, é evidente que muito da energia coesiva causada pelas pontes de hidrogênio ainda está presente no líquido (6).

A água líquida apresenta uma capacidade calorífica de 18 cal/mol°C, contra 9 cal/mol°C tanto para o estado cristalino como para o vapor. Isto pode ser atribuído à dependência de energia de organização intermolecular com a temperatura, podendo representar um aumento de pontes de hidrogênio quebradas ou um desvio no equilíbrio entre dois ou mais estados configuracionais de energia livre similar mas com entalpia e entropia diferentes, ou ainda, que a organização intermolecular apresenta um estado médio de energia mais alta quando a temperatura é elevada (6).

A densidade do líquido é aproximadamente 10 % maior do que a do gelo comum e ele possui um coeficiente de expansão térmica negativo próximo ao ponto de fusão, a densidade alcançando um máximo a 4°C (para 1 atm). A interpretação usual deste fenômeno leva em conta a estrutura aberta, tetraédrica, do gelo comum estar sendo rompida durante a fusão com a desorganização do arranjo intermolecular aumentando a densidade até um máximo, a partir do qual a expansão térmica normal se faria sentir (6).

Além dos resultados para água pura, existe um grande número de parâmetros termodinâmicos experimentais para hidratos e soluções aquosas incluindo diversos tipos de soluto (1-12).

As propriedades da água líquida não permitem uma interpretação inequívoca de sua estrutura. Vários modelos para a estrutura da água líquida foram propostos, diferindo em vários aspectos. Ainda que todos concordem na característica principal da existência de pontes de hidrogênio no líquido, eles diferem em muitos aspectos de interpretação e detalhes, e as conclusões obtidas não são todas concordantes entre si (4).

Bernd e Fowler propuseram um modelo baseado na estrutura do gelo quebrada, no qual persistiam a maior parte das pontes de hidrogênio, e em que o acréscimo de temperatura promoveria a quebra das pontes de hidrogênio, permitindo a estrutura tornar-se mais empacotada (4-6).

Morgan e Warren postularam, a partir das curvas de distribuição radial, a existência de uma mistura de moléculas tetra coordenadas, ligadas por pontes de hidrogênio, com espécies não ligadas de alto número de coordenação (5).

Cross e colaboradores, a partir do espectro de Raman, concluíram que o líquido contém quantidades consideráveis de moléculas com 2, 3 ou 4 pontes de hidrogênio, compatíveis com uma estrutura similar ao gelo quebrado. Eucken usou um modelo tendo 2, 4 ou 8 moléculas agregadas no líquido, o octâmero possuindo a forma de um prisma piramidal triangular (5).

Grjotheim e Kragh-Moe assumiram que a água líquida seja uma mistura de espécies semelhantes ao gelo, com todas as pontes de hidrogênio em volta de cada molécula realizadas (5).

Haggis, Hasted e Buchanan usaram um tratamento de equilíbrio entre cinco tipos de moléculas, com 4, 3, 2, 1 ou nenhuma ponte de hidrogênio realizadas, com um sistema de equações para as possibilidades de transição entre os tipos (4-6).

Frank e Wen focalizaram a sua atenção no caráter covalente da ponte de hidrogênio, postulando que a formação de pontes no líquido possui um caráter cooperativo, isto é, que elas são feitas e quebradas em conjunto, produzindo agregados com regiões altamente ligadas por pontes envolvidas por regiões de moléculas não-ligadas por pontes (6).

Pauling sugere uma estrutura similar à encontrada nos hidratos de gases, consistindo em uma rede de moléculas de água tetraédricamente ligadas por pontes de hidrogênio, formando verdadeiras gaiolas, no interior das quais encontraríamos moléculas de água não-ligadas por pontes de hidrogênio (4,5,6).

O modelo de Pople, apresentado em 1951, e posteriormente complementado por outros, assume que todas as moléculas de água no líquido continuam a ser ligadas por pontes de hidrogênio a quatro moléculas de água vizinhas, mas que as uniões intermoleculares podem ser curvadas e estiradas para produzir redes variadas e irregulares. Esta hipótese é consistente com os dados espectroscópicos, que parecem excluir a possibilidade de uma fração significativa de pontes de hidrogênio quebradas ⁽⁶⁾.

Outro modelo, proposto por Frank e Evans em 1945, com base em resultados experimentais obtidos para a solubilidade de um grande número de gases em água, sugere a existência de duas regiões bem definidas na água líquida, uma altamente estruturada muito parecida com o gelo I, chamada de micro-cristais de Frank-Evans ou montanhas de gelo e, outra consistindo por moléculas de água não-ligadas por pontes de hidrogênio ^(1,2,5-10).

O modelo de Nemethy e Scheraga ^(4,5), apresentado em 1962, é derivado com base nas teorias de Frank e Wen sobre o caráter cooperativo das pontes de hidrogênio. Este modelo propõe a formação e dissolução de agregados, de vida curta, ligados por pontes de hidrogênio. A formação e a fusão dos agregados seria a consequência das variações localizadas de energia. Os agregados estão em equilíbrio e embebidos com água monomérica não-ligada por pontes de hidrogênio, mas participante de interações do tipo dipolo-dipolo e forças de London. Neste modelo não é feita nenhuma hipótese em particular sobre o arranjo das moléculas nos agregados, somente existe a condição da formação do maior número possível de pontes de hidrogênio. Os pequenos agregados, dímeros e outros, e a formação de cadeias lineares não podem ser completamente excluídas mas são desfavoráveis. Além disto no interior do agregado estão moléculas com quatro pontes de hidrogênio. Em sua superfície podem estar moléculas com 3, 2 ou 1 ponte apenas e, no meio circundante, as demais não apresentam pontes. A Figura 4 mostra uma representação esquemática deste modelo.

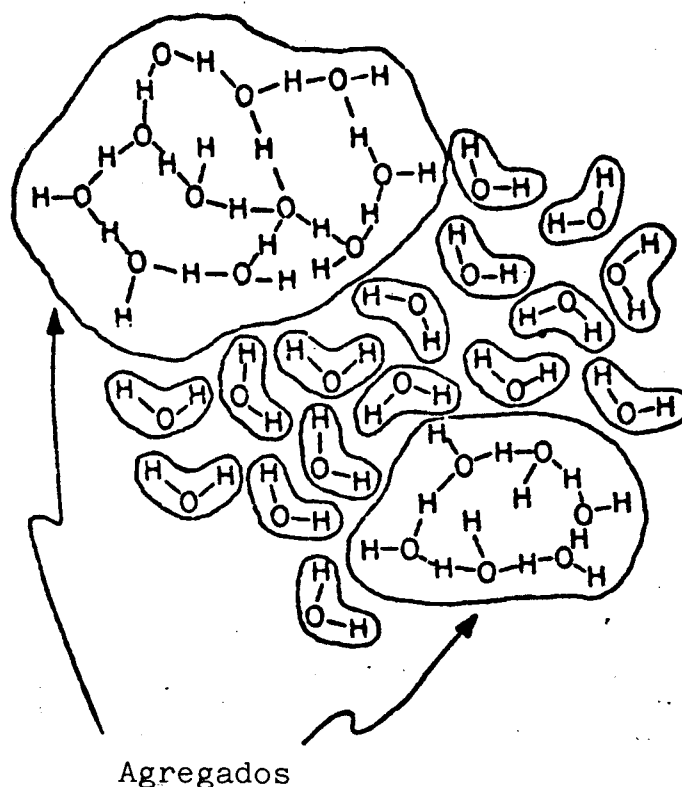


FIGURA 4. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS AGREGADOS DO MODELO DE NEMETHY-SCHERAGA (4).

Luck e Kleeberg (7), em 1974, com base em dados de espectroscopia apresentaram um modelo em que os agregados são formados a partir da introdução de defeitos nos anéis de seis membros encontrados no gelo. Os defeitos introduziriam distorções nas pontes de hidrogênio, modificando a sua energia. Segundo eles a existência de moléculas não-ligadas por pontes de hidrogênio, como no modelo anterior, não está de acordo com os dados de espectroscopia de infravermelho. Prini (12), em 1985 diz que, com base nos resultados de espectros infravermelhos, difração de neutrons, raios-X e outras técnicas, não há evidência de moléculas de água energeticamente distintas.

As abordagens mais recentes para estudos teóricos da

água tem abandonado o uso de modelos e, em vez disto, tem utilizado funções de potenciais empíricos junto com procedimentos de mecânica estatística. Voltando ao conceito de agregados cintilantes, utilizando técnicas de dinâmica molecular, Rahman e Shilinger levaram a efeito uma série de cálculos sobre a água e soluções aquosas, conseguindo explicar algumas propriedades ⁽⁵⁾.

Scheraga e colaboradores levaram a efeito uma simulação de Monte Carlo em água líquida, a 298°K e pressão atmosférica, usando um potencial de configuração. O método de Monte Carlo é um método matemático, que envolve técnicas de amostragem estatística para aproximar a solução de problemas físicos ou matemáticos. O aparecimento dos computadores, facilitando o processo de simulação das variáveis aleatórias tornou o método bastante mais utilizado. Assim, os modelos estatísticos para a água líquida, nos quais os potenciais físicos de interação aleatoriamente gerados pelo método, simulando interações elétricas, quânticas, etc., entre pares de moléculas são usadas para calcular a energia total do sistema. Variando-se um ou mais destes fatores, de forma a seguir o segundo princípio da termodinâmica simula-se o comportamento da água. Estas abordagens ainda dependem da escolha dos potenciais e podem reproduzir algumas características, levando porém a valores não-concordantes para outras funções ^(1,3-5).

2.2. Surfatantes e Micelas

As substâncias anfifílicas, das quais os surfatantes são um exemplo, possuem uma parte hidrofílica e outra hidrofóbica, causando uma separação espacial definida de suas propriedades de solvatação. O termo surfatante, aglutinação de surface active agent, corresponde aos termos tenso-ativo ou detergente.

Sua parte hidrofóbica é em geral uma cadeia longa, com 8 a 20 átomos de carbono, de hidrocarboneto, e a porção hidrofílica pode ser um grupo polar ou iônico. Uma classificação usual dos surfatantes refere-se a sua parte hidrofílica, podendo ser iônica, tipo catiônica ou aniônica, ou não-iônica, tipo zwitteriônica ou dipolar ^(13,14). Alguns exemplos são apresentados na Figura 5.

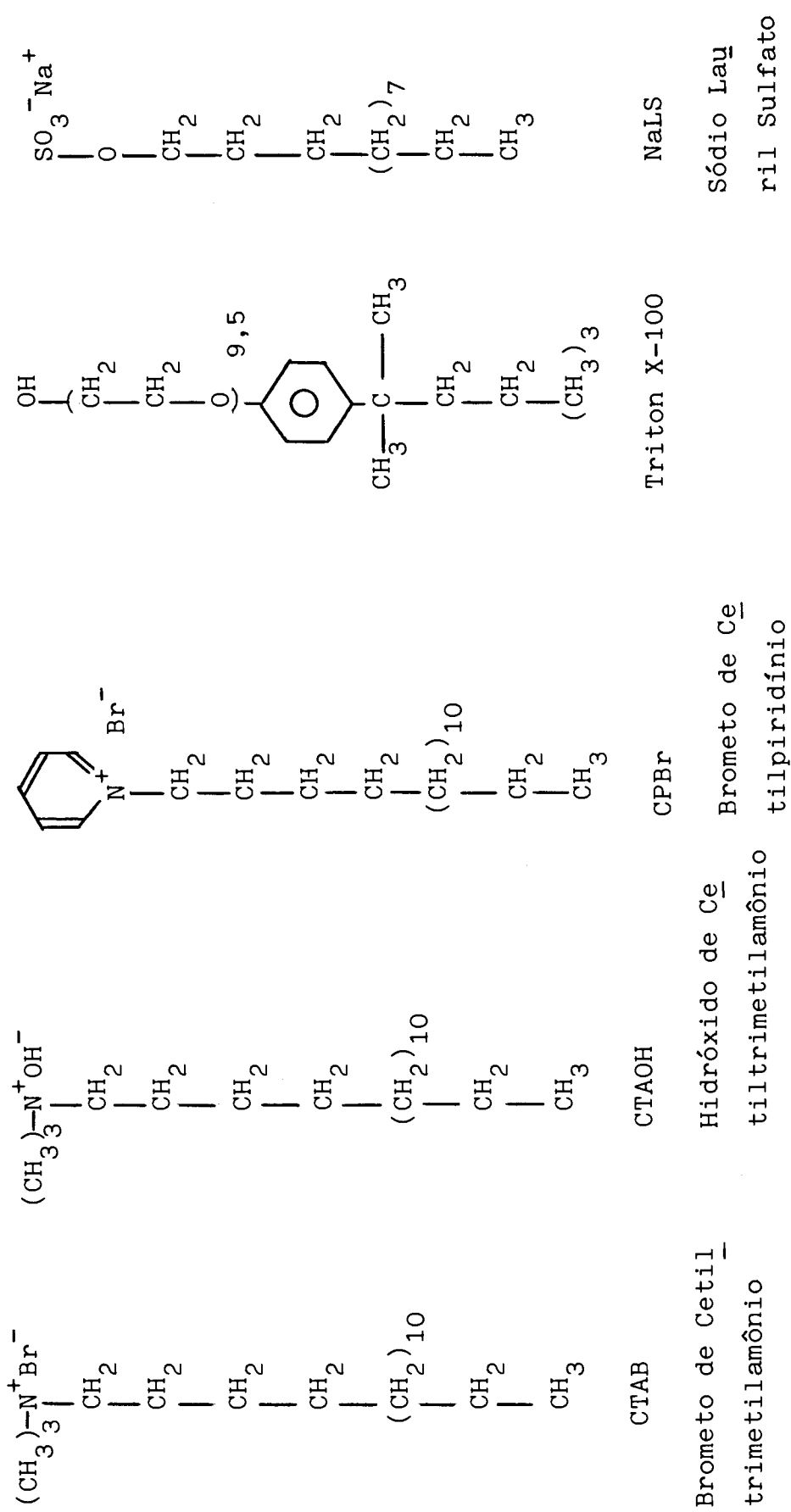


FIGURA 5. ALGUNS EXEMPLOS DE AGENTES TENSO-ATIVOS.

Os surfatantes e os sistemas derivados, como as micelas e os cristais líquidos, apresentam muitas aplicações práticas em processos como a catálise, solubilização, emulsificação, separação de fases e, ainda, como modelos experimentais para o estudo de membranas biológicas, enzimas, processos interfaciais e interações intermoleculares. Estas estruturas estão sendo usadas em vários processos analíticos, como a espectroscopia de absorção e luminescência, cromatografia, eletroquímica e outros (13,15).

Em solução aquosa, para concentrações relativamente baixas, os surfatantes encontram-se dispersos principalmente como monômeros, ainda que possa ocorrer a formação de dímeros, ou trímeros, etc. Nesta condição comportam-se como eletrólitos fortes. Quando a concentração é aumentada eles tendem a formas agregados coloidais, chamados micelas. A concentração mínima de surfatante para a qual ocorre a agregação é chamada de Concentração Micelar Crítica (CMC)⁽¹³⁻¹⁸⁾. Em concentrações próximas da CMC as micelas são aproximadamente esféricas, sendo constituídas de aproximadamente 50 a 150 monômeros. O número de monômeros necessários para a formação de uma micela, chamado de número de agregação, depende em grande parte do tamanho e da estrutura da molécula de surfatante, sendo influenciado pela temperatura. Quando aumentamos a concentração de surfatante acima da CMC geralmente formam-se estruturas cilíndricas ou lamelares e, finalmente, cristais líquidos. Este processo está representado na Figura 6 (13-18).

A determinação da CMC pode ser feita observando-se a variação de propriedades físico-químicas com a concentração do surfatante. A baixas concentrações propriedades como turbidez, coeficiente de auto-difusão, atividades, condutância, características do espectro de NMR, calor específico, espalhamento de luz, etc indicam que não há agregação apreciável de surfatante. Acima da CMC estas propriedades mudam abruptamente, indicando

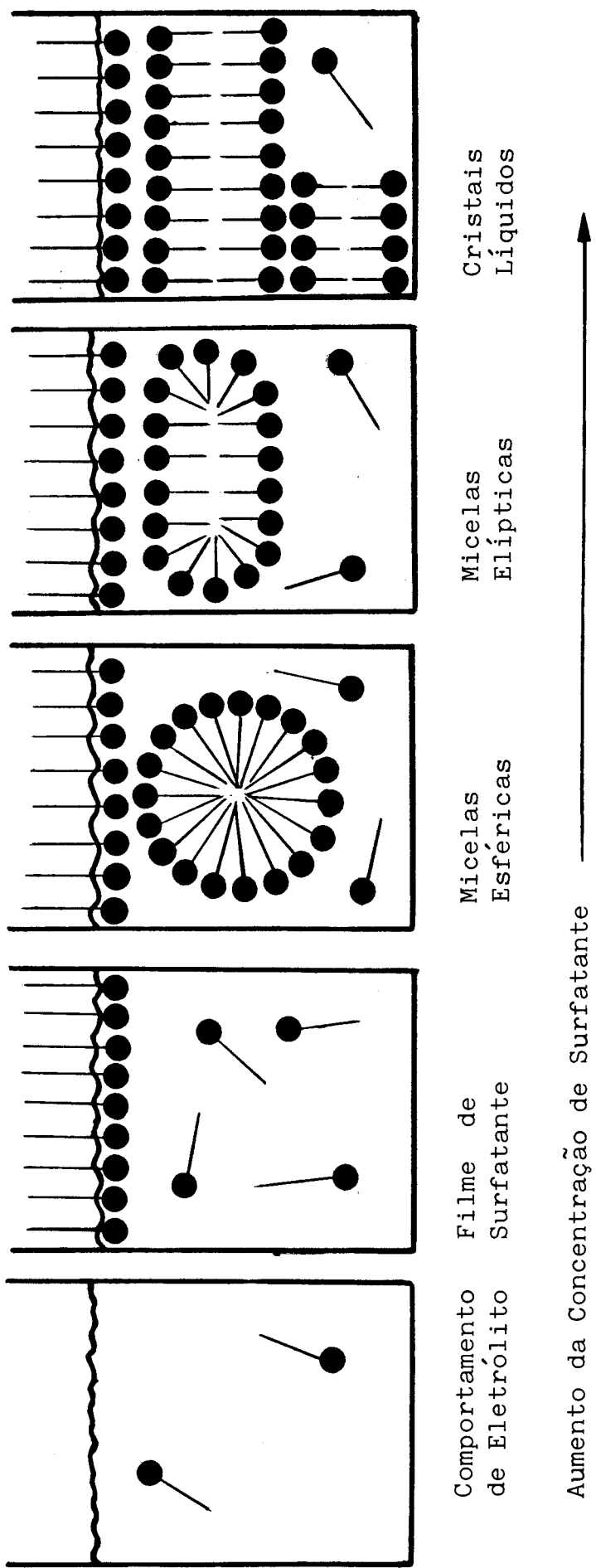


FIGURA 6. COMPORTAMENTO TÍPICO DE AGENTES TENSO-ATIVOS EM SOLUÇÃO AQUOSA (16).

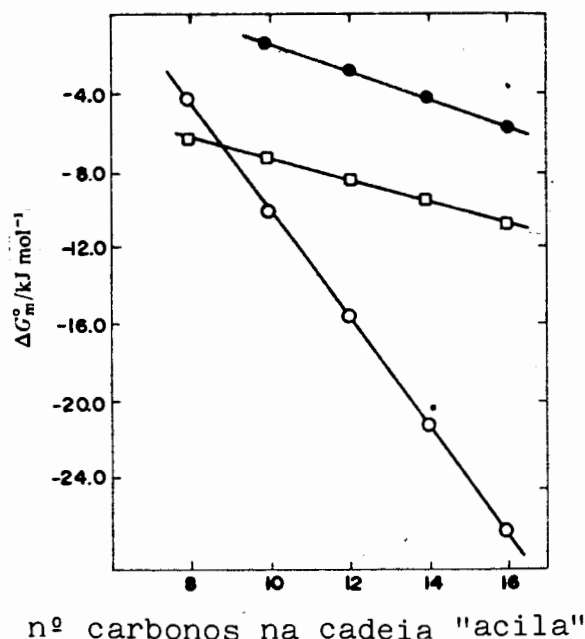
que a formação de agregados está começando (14).

A formação das micelas é um fenômeno dinâmico, um monômero possui um tempo de meia vida da ordem de 10^{-5} segundos (16). A formação das micelas é resultado, principalmente, da repulsão hidrofóbica entre a cadeia de hidrocarboneto e o meio aquoso, da repulsão das cargas dos grupos iônicos das cabeças dos surfatantes e, ainda, da atração por forças de van der Waals entre as cadeias alquílicas (13,18). Uma vez que as forças atrativas de van der Waals na fase orgânica parecem ser bastante não-específicas, a maior contribuição é devida as interações repulsivas com o solvente aquoso (19,20).

A hidrofobicidade das moléculas orgânicas, responsável também pela sua ação superficial ao dispor-se nas interfaces de modo que apenas a parte hidrofílica permaneça em contato com a água, tem como outra expressão a sua tendência em exibir a associação mútua ou agregar-se em solução aquosa. Tal associação mútua leva a uma redução na área total dos grupos hidrofóbicos em contato com a água (18).

Para os surfatantes de cadeia alquílica simples, o fator principal para a determinação da CMC é o tamanho da parte hidrofóbica. Isto pode ser observado na Figura 7, que mostra a dependência da energia livre de micelização, relacionada com a CMC, em função do número de átomos de carbono na cadeia do surfatante.

Outros fatores que modificam os valores de CMC são a estrutura da cadeia de hidrocarboneto, introdução de ligas duplas, anéis aromáticos, etc. A respeito da natureza do grupo polar da cabeça, a influência principal vem de sua carga, sendo que a CMC de um surfatante não-iônico é mais baixa do que a CMC de um surfatante aniônico de cadeia equivalente (14).



Etilenoglicol - ● Glicerol - □ Água - ○

FIGURA 7. DEPENDÊNCIA DA ENERGIA LIVRE DE MICELIZAÇÃO COM O COMPRIMENTO DA CADEIA DOS CLORETOS DE ACIL-CARNITINAS (17).

Dois modelos são comumente aplicados ao fenômeno de micelização, o modelo de separação de fases e o modelo da lei de ação das massas (21). O modelo de separação de fases faz uma analogia com uma transição de fase para a associação cooperativo mostrada pelos surfatantes e assume que a atividade do monômero é constante acima da CMC. Ainda que as micelas e seu meio formem uma única fase, neste modelo a CMC é a concentração na qual o sistema entra em uma região de duas fases, onde as pseudo-fases formadas são o sistema aquoso e as micelas (14,21). Ignorando a não idealidade das espécies monoméricas em solução, podemos calcular a energia livre da transferência de uma molécula de tenso-ativo da solução monomérica no solvente aquoso para a micela.

$$\Delta G^{\circ}_{\text{micelização}} = \mu^{\circ}_{\text{mic}} - \mu^{\circ}_{\text{a}} = RT \ln \text{CMC} \quad (\text{I})$$

onde $\Delta G^{\circ}_{\text{micelização}}$ é a variação da energia livre de micelização em unidades de cal/mol.

μ°_{mic} e μ°_a são os potenciais químicos individuais do monômero na micela e na água respectivamente, CMC é a concentração micelar crítica em unidade de fração molar, concentração do monômero em equilíbrio com a fase micelar.

A Equação I é aproximada porque ignora a entropia de mistura da fase micelar com o solvente, mas a correção pode ser feita facilmente, levando à relação:

$$\Delta G^{\circ}_{micelização} = RT \ln CMC - (RT/\bar{m}) \ln X_{mic} \quad (II)$$

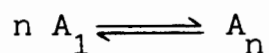
onde:

\bar{m} é o número médio de moléculas de surfatante por micela, X_{mic} é a fração molar global de micelas na solução em equilíbrio com o monômero na concentração igual a CMC.

Devemos notar que as micelas são heterogêneas com respeito ao seu tamanho, a Equação II fornece um valor médio sobre todos os tamanhos de micelas presentes na mistura em equilíbrio (6,14,19,21).

O modelo de separação de fases é particularmente útil na descrição da quantidade de surfatante micelizado para o entendimento da variação das propriedades moleculares com a concentração de surfatante (14,22,23).

Uma alternativa ao modelo de separação de fases, que apresenta aproximadamente a mesma simplicidade, é o modelo da lei de ação das massas. Neste modelo assumimos a presença de uma única espécie micelar, de número de agregação N , em equilíbrio com os monômeros.



sendo a expressão deste equilíbrio, com a constante K definida por:

$$K = [A_n] / [A_1]^n \quad (III)$$

$$\text{CMC} \approx K^{1/(n-1)} \quad (\text{IV})$$

onde n é o número de monômeros.

Na realidade ocorrem simultaneamente vários números de agregação nas micelas, mas do equilíbrio simplificado podemos tirar um número relevante de conclusões. Quanto menor o valor de N , mais a associação é cooperativa e mais nos aproximamos do modelo de separação de fases.

Para descrever a distribuição de tamanho micelar e como ela é afetada significativamente pela concentração total de surfatante são necessários modelos mais elaborados. O modelo de separação de fases pode ser estendido na teoria da termodinâmica de microfases, formalmente mais rigorosa. Nesta teoria, a microfase, que no presente contexto é a micela, é considerada como imersa em um banho termodinâmico que define o valor das variáveis intensivas. A consequência de termos um sistema finito, em relação aos sistemas infinitos da termodinâmica clássica, é que o número de variáveis intensivas independentes é aumentado de mais uma. Para o sistema micelar, as escolhas naturais para as variáveis independentes são a temperatura, a pressão e o potencial químico do surfatante monomérico. A função de distribuição do tamanho da micela, $F(n)$, é a partir daí, a variável dependente, determinada por uma equação de estado, que em pressão e temperatura constantes dá uma relação direta entre $F(n)$ e o potencial químico⁽¹⁴⁾.

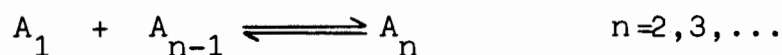
Na maior parte dos casos, quando a distribuição dos tamanhos das micelas foi analisada quantitativamente, utilizou-se o modelo de múltiplo equilíbrio. Este modelo pode ser formulado tanto como um número de equilíbrios:



com constantes de equilíbrio dadas por:

$$K_n = (A_n) / (A_1)^n \quad (V)$$

como por uma etapa de agregação do tipo:



cuja constante de equilíbrio é:

$$K_n = (A_n) / [(A_{n-1})(A_1)] \quad (VI).$$

Estas duas abordagens são termodinamicamente equivalentes, ainda que possuam implicações no comportamento cinético.

As constantes de equilíbrio são relacionadas por ⁽¹⁴⁾:

$$K_n = \prod_{i=2}^n K'_i \quad (VII).$$

Avariação de entalpia no processo de formação da micela pode ser obtida experimentalmente usando-se várias técnicas ^(14,20,22). A partir da dependência da CMC com a temperatura, a entalpia é obtida a partir de uma relação do tipo de van't Hoff:

$$RT^2 \, d(\ln CMC) / dT = - \Delta H_m^0 \quad (VIII).$$

A variação de entalpia pode ser medida diretamente com calorímetros. O tamanho, a forma, carga e número de agregação das micelas tem sido estudados por métodos como espalhamento de luz, viscosidade, raio-X, condutância elétrica, eletroforese e muitos outros ^(6,25).

Um dos modelos propostos para micelas de surfatantes aniônicos, propostos por Stigter ⁽²⁵⁾ apresenta uma micela aproximadamente esférica, para pequenos números de agregação e de forma elíptica para números de agregação maiores (>54). Suas mi

celas apresentam três regiões distintas; o centro fluído contendo a porção parafínica das moléculas do surfatante; a camada de Stern, envolvendo o núcleo, contendo as cabeças polares regularmente espaçadas e uma fração dos contra-íons e, finalmente, a dupla camada de Gouy-Chapman, onde a carga da micela é neutralizada pelo excesso de contra-íons na solução circundante.

Um outro modelo, proposto para micelas de CTAB, com base em estudos de RMN de H e de tempo de relaxação de spin, foi apresentado por L.G. Ionescu e colaboradores⁽¹⁶⁻¹⁸⁾. O modelo apresenta três regiões; o centro rígido contém os grupos metila terminais do CTAB, a seguir encontramos uma região interior fluida contendo os grupos metileno intermediários e uma superfície relativamente rígida contendo os grupos N-metil e ainda os contra-íons.

Um outro modelo, proposto por Dill e Flory⁽²⁶⁾ apresenta o arranjo de surfatantes na micela em termos de mecânica estatística e coloca as vezes parte da camada hidrofóbica na superfície da micela.

Fromherz⁽²⁷⁾ apresentou um modelo de blocos de surfatantes, em que a orientação dos surfatantes na micela é relacionada paralelamente, os blocos de surfatantes são dispostos com os grupos das cabeças tão separados quanto possível, preferencialmente por ângulos retos, a repulsão eletrostática dentro dos blocos sendo contrabalançada pelos contra-íons. A configuração é de um arranjo bem definido, que no conjunto aproxima-se de uma gota.

Aniansson^(28,29) estudou a dinâmica e a estrutura das micelas, propondo um modelo em que os monômeros apresentam um movimento difuso em ângulo reto com a superfície da micela, entrando e saindo da mesma.

Menger⁽³⁰⁾ resumiu os estudos sobre a estrutura das micelas realizadas até 1978, apresentando os modelos de "fiorde" e "recife". No primeiro caso, temos micelas nas quais a água penetra até grandes profundidades e, no segundo, temos agregados

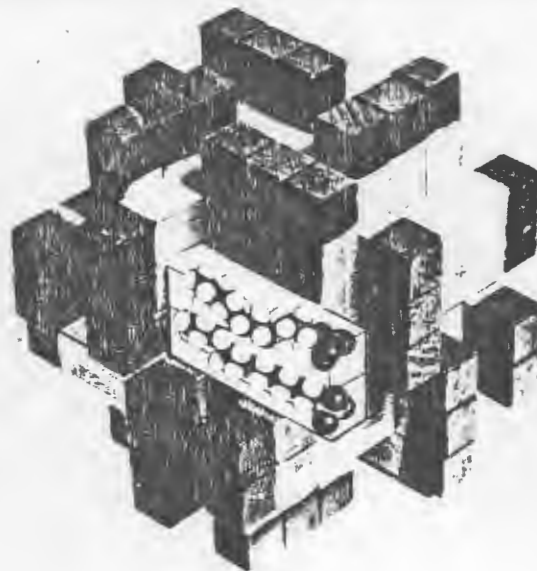
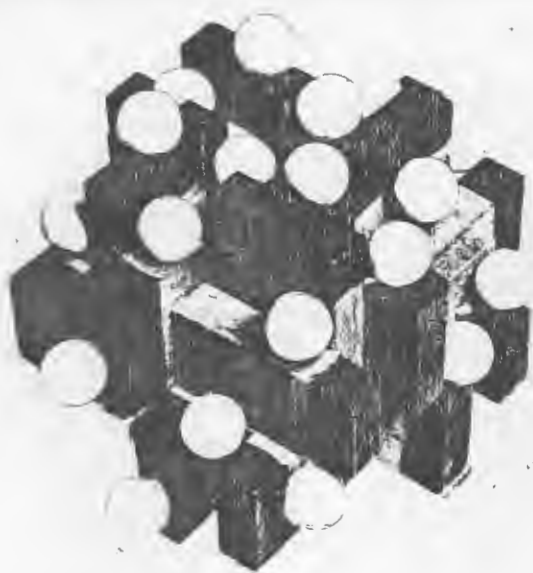
que apresentam uma interface bem definida com o meio aquoso. Ele propõe agregados aproximadamente esféricos e com pouco contato entre as cadeias de hidrocarboneto para pequenos números de agregação (14 - 30 monômeros). Micelas com número de agregação de 58 mais próximas das situações reais, também apresentariam formato esférico com sulcos profundos. Nesta proposta o núcleo corresponde à região de contato direto entre os hidrocarbonetos, não contendo água. A água presente em maior quantidade próxima às cabeças iônicas, pode atingir até 6 carbonos da cadeia. Combinando algumas características dos modelos "fiorde" e "recife" ele apresenta o modelo do "enxame poroso", sugerindo que micelas de DTA devem suportar em torno de 100 monômeros, que muitos podem ter a cabeça completamente oculta nas cadeias dos monômeros, permitindo a penetração de água até os 7 primeiros carbonos da cadeia e sustentando a forma aproximadamente esférica. A Figura 8 apresenta as representações dos modelos acima descritos.

2.3. Cristais Líquidos

O termo "cristais líquidos" é ao mesmo tempo intrigante e confuso. Embora pareça contraditória, a designação é uma tentativa de descrever as propriedades deste estado particular da matéria. De fato, a fase líquido-cristalina é distinta tanto da fase sólida, como da fase líquida, passando de uma para outra por transições de fase de primeira ordem.

Os cristais líquidos combinam um tipo de ordenação de longa distância semelhante ao encontrado nos sólidos, com a habilidade de formarem gotas ou serem vertidos como os líquidos. A combinação destas características produz propriedades que não são encontradas nos líquidos e nos sólidos (31).

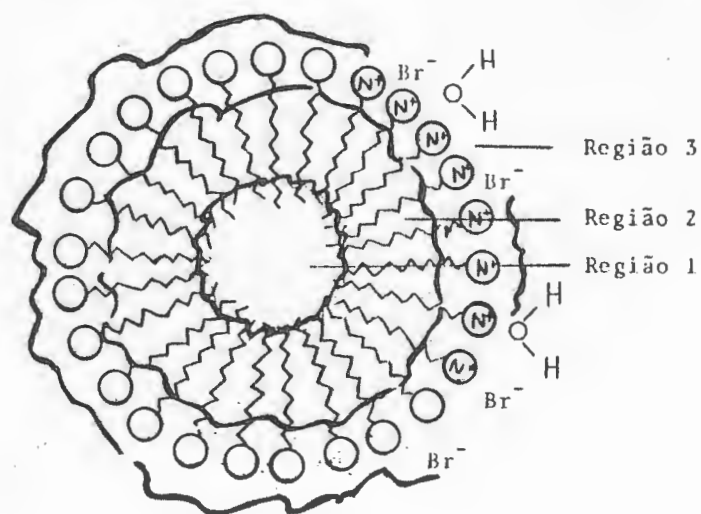
Suas propriedades de ordenação, por exemplo, podem ser controladas por campos elétricos ou magnéticos ordinários. Algumas classes de cristais líquidos possuem uma atividade ótica



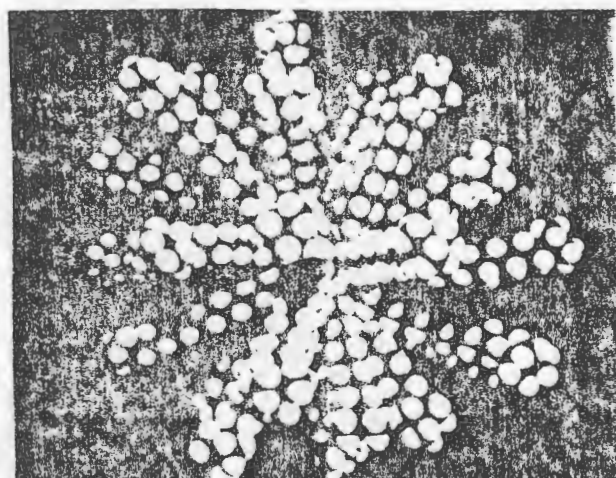
Modelo de Fromherz



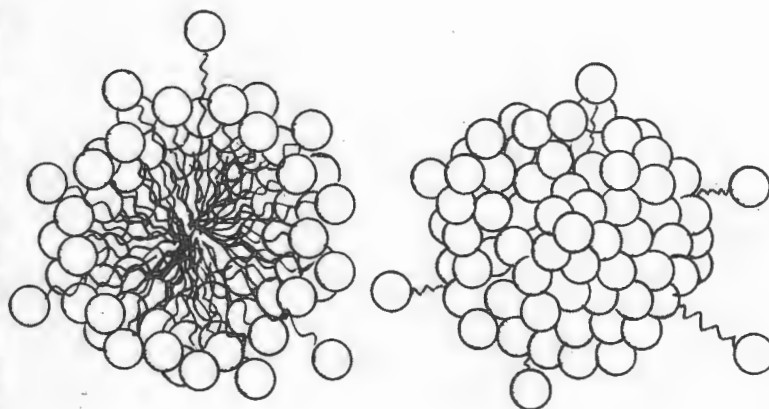
Modelo de Dill & Flory



Modelo de Ionescu



Modelo de Menger



Modelo de Aniansson

FIGURA 8. REPRESENTAÇÃO DOS MODELOS DE MICELAS (26,27,28,30,54,55).

de magnitude sem paralelo por qualquer outro sólido, líquido ou gás. Outros apresentam uma mudança de coloração como resultado da sensibilidade de sua estrutura com a temperatura. Estas propriedades são as bases das aplicações práticas dos cristais líquidos (31,32).

A primeira observação experimental de um cristal líquido foi feita pelo botânico austríaco Friedrich Reinitzer em 1888. Ele observou o chamado fenômeno das cores quando o acetato ou o benzoato de colesterila líquido era resfriado. Este fenômeno consiste basicamente em se observar a reflexão seletiva de luz em diferentes comprimentos de onda, a partir da incidência da luz branca em grandes ângulos sobre o material em estudo.

Além desta reflexão seletiva, Reinitzer observou que o benzoato de colesterila cuidadosamente purificado fundia na temperatura de 145,5°C e apresentava uma fluidez opaca. Ao se continuar o aquecimento, o líquido tornava-se subitamente transparente a 178,5°C. Este é chamado "clearing point" ou ponto de limpidez dos cristais líquidos. Reinitzer solicitou ao Prof. Lehmann de Aachen (Alemanha) a síntese, purificação e observação desses materiais, para testar a possibilidade dos fenômenos observados serem causados por impurezas. Lehmann confirmou os resultados de Reinitzer e denominou estas substâncias de "cristais líquidos" levando em conta sua fluidez, sua anisotropia ótica e, sua pouca rigidez.

Friedel sistematizou as observações efetuadas até 1922, propondo o termo fase mesomórfica (ou mesofase) para caracterizar este novo estado da matéria, intermediário entre o sólido cristalino e o líquido isotrópico (31,32,33).

No Brasil, as primeiras referências aparecem em 1939 com a vinda do Prof. Hans Zöcher, ministrando aulas sobre colóides na Escola Nacional de Química e Faculdade Nacional de Filosofia. Este trabalho não apresentou uma continuidade. Em 1968 a USP inicia o trabalho com cristais líquidos liotrópicos, sob a orientação do Prof. L. W. Reeves do Canadá.

Em 1970 a UFSC, de Florianópolis inicia as pesquisas com cristais líquidos termotrópicos, no seu Departamento de Física, com a vinda de J. D. Gault e T. Taylor dos EUA. Em 1978 seu Departamento de Química inicia o trabalho com cristais líquidos liotrópicos com a vinda do Prof. L. G. Ionescu. Com sua transferência para a UFRGS, o Prof. Ionescu inicia os trabalhos com cristais líquidos no Rio Grande do Sul (33,34).

Em Campinas destacamos o trabalho do Prof. F. Fujwara, do Instituto de Física e da Profa. A. P. Mammana, do Instituto de Microeletrônica, com a primeira linha de pesquisa aplicada, para a confecção de mostradores de cristais líquidos.

A cooperação com o "Laboratoire de Physique des Solides" de Orsay, na França, permite a criação de mais dois grupos de trabalho no IFUSP, o de A. M. de Figueiredo Neto e o de M. B. Lacerda Santos em 1985.

Em Setembro de 1987 realizou-se na USP o I^o Colóquio Brasileiro de Fluidos Anisotrópicos, evidenciando as atividades nesta área em nosso país.

Apesar de os cristais líquidos serem conhecidos desde o final do século passado, foi na década de 60 que o interesse em sua utilização na confecção de dispositivos apareceu. As características de baixo consumo de potência, baixas tensões de operação, portabilidade, simplicidade de fabricação, baixo custo, boa leitura sob iluminação intensa e alta confiabilidade conferem aos mostradores de cristais líquidos ("liquid crystal device" - LCD) uma posição destacada no uso em painéis de grande área, em relação a seus concorrentes. As limitações de faixas de temperatura de operação, ângulo de visão, brilho, contraste e resolução vem sendo superadas pelo desenvolvimento de novos materiais. Assim, com estes aperfeiçoamentos, além dos relógios elétricos sem partes móveis, do uso em janelas de automóveis ou edifícios, dos mostradores numéricos, de "displays" p & b e coloridos, da tela de televisão de baixa voltagem, os cristais lí

quidos passaram a encontrar aplicações em condições mais restritivas, como nos painéis de veículos automotores, aeronaves e mesmo militares (31,33).

Nos laboratórios clínicos, utilizando a propriedade de alguns cristais líquidos que mudam de cor com a temperatura, eles podem ser usados para detectar infecções na pele, pontos quentes sob a pele e padrões de irrigação sanguínea nas extremidades do corpo, servindo assim no diagnóstico de tumores e infecções e para verificar se os caminhos vasculares estão desimpedidos (31). O estado líquido cristalino é importante também nos sistemas vivos, sendo utilizados como modelos para estruturas de membranas e até para a célula como um todo, uma vez que elas fazem parte das células e tecidos (31-36).

Os cristais líquidos servem, ainda como sensores de temperatura, para o mapeamento térmico na indústria eletrônica, permitindo observar as distribuições de temperatura nos aparelhos em operação e os pontos de mal-funcionamento por superaquecimento. A mesma função é exercida na indústria aerodinâmica, que os utiliza para detectar regiões de fluxo turbulento e laminar. Com eles é possível medir a intensidade de uma fonte de micro-ondas, sugerindo a possibilidade de holografias por micro-ondas (31).

Uma vez que as moléculas de soluto dissolvidas nos cristais líquidos sofrerão alguns efeitos de orientação, verifica-se que eles são bons solventes e fases estacionárias para cromatografia, espectroscopia ultravioleta e infravermelha, medidas Mössbauer, ressonância nuclear magnética, ressonância de spin de elétron (31).

Finalmente, está sendo estudado o uso de cristais líquidos como solventes de certas reações químicas. Para certos processos de polimerização, a presença de solventes nemáticos influenciará a estereoespecificidade, favorecendo algumas estruturas em comparação com outras (31,36).

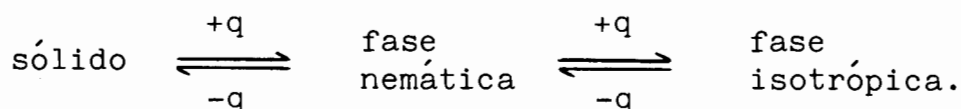
Os cristais líquidos são classificados em liotrópicos ou termotrópicos, dependendo do modo pelo qual a ordem do estado sólido do qual eles são originados é destruída⁽³²⁾.

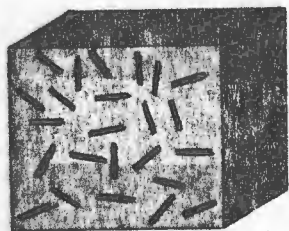
Os cristais líquidos termotrópicos são preparados pelo aquecimento de certos compostos orgânicos ou orgâno-metálicos. Uma estimativa conservadora indica que cerca de 5% dos mais do que um milhão de compostos orgânicos poderia apresentar uma fase líquido-cristalina por aquecimento⁽³²⁾. As duas classes de cristais líquidos termotrópicos são a smética e a nemática. Nos cristais líquidos nemáticos a única restrição estrutural é de que as moléculas mantenham um arranjo paralelo ou aproximadamente paralelo entre si. As moléculas são móveis nas três direções e podem girar em torno de um eixo. A classe nemática pode apresentar-se com estruturas nemática clássica, nemática torcida ou colestérica, nemática cibotática e nemática cibotática inclinada.

A estrutura smética é estratificada, arranjada em camadas, com os eixos mais longos das moléculas paralelos entre si e aproximadamente normais aos planos das camadas (smética A). As moléculas podem mover-se em duas direções no plano e girar em torno de um eixo. Dentro das camadas podem ser arranjadas em fileiras nítidas ou de forma aleatória. As camadas podem deslizar umas sobre as outras sem muitos impedimentos. No mínimo nove fases sméticas já foram descritas, sendo chamadas de sméticas A, B, C, D, E, F, G, H e I⁽³¹⁻³⁸⁾.

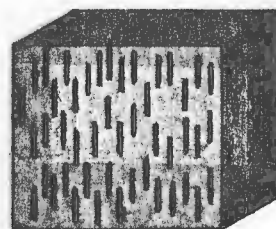
Na Figura 9 encontram-se alguns exemplos de arranjos de cristais líquidos termotrópicos⁽³²⁾.

A passagem de uma fase para a outra é de primeira ordem e o processo é reversível. Uma ilustração simples poderia ser:

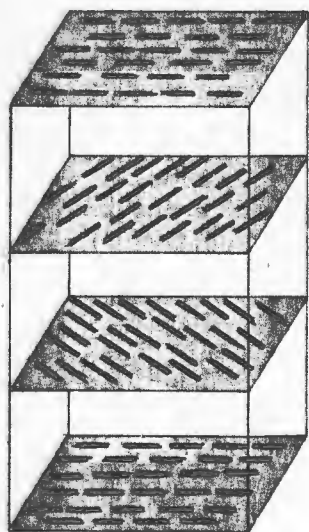




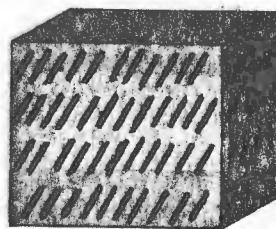
Estrutura Isotrópica
(líquido não-cristalino)



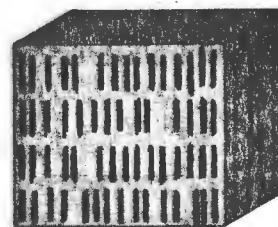
Estrutura Nemática Ordinária



Estrutura Colestérica



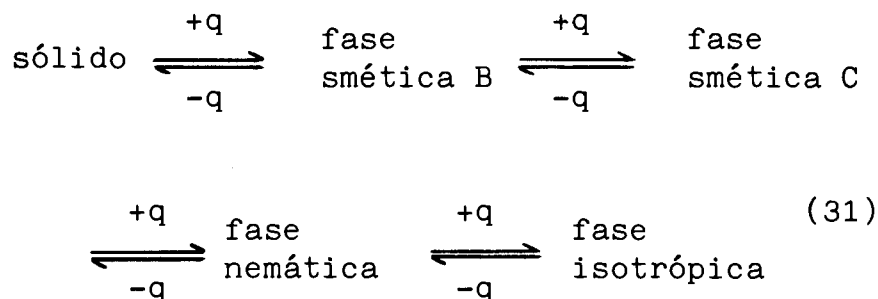
Estrutura Smética A



Estrutura Smética C

FIGURA 9. ARRANJOS DE CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS (32).

Um sistema mais complexo poderia ser representado por:

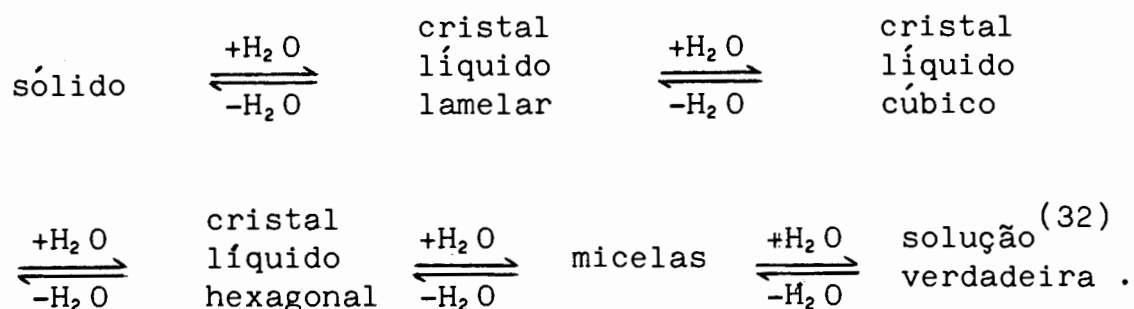


Podemos resumir algumas características moleculares, que encontramos na maior parte dos compostos orgânicos dos que formam cristais líquidos termotrópicos, no conjunto abaixo:

- a) as moléculas são alongadas e retilíneas, a presença de segmentos planos, como anéis benzênicos, facilita a formação da fase líquido-cristalina
- b) a molécula apresenta uma "rigidez" ao longo de seu eixo maior, é comum a presença de ligações duplas neste eixo
- c) a presença de dipolos fortes e/ou facilmente polarizáveis na molécula parece ser importante, sendo maior a probabilidade de ocorrer uma fase líquido-cristalina mais pronunciada
- d) grupos dipolares nas extremidades das moléculas são de importância subordinada (31).

Os cristais líquidos liotrópicos são comumente preparados pela ação de um solvente sobre um sólido. Frequentemente são sistemas de dois componentes, a água e um composto anfifílico, como os surfatantes. Apesar disto os sistemas multi-componentes são mais comuns, principalmente com sais (32). Partindo da água e da forma cristalina do anfifílico, ou de um surfatante, podemos gerar uma série de estruturas desde o cristal até uma solução verdadeira. Para certas combinações as mesofases polimórficas podem mostrar um empacotamento lamelar, cúbico, hexagonal e até tetragonal (32).

Removendo a água podemos obter a ordem inversa da formação das mesofases, como por exemplo na sequência abaixo:



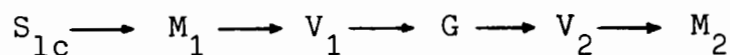
Na estrutura lamelar, também conhecida como fase G, a água encontra-se entre as camadas de moléculas anfifílicas. As moléculas dentro do empacotamento lamelar, podem estar perpendiculares ou inclinadas em relação aos planos das lamelas. Os estudos de raios-X de estruturas hexagonais (fase M_1) mostram que as moléculas de anfifílicos são agrupadas em cilindros de comprimento indefinido, que são por sua vez arranjados lado a lado, no empacotamento hexagonal. Foi proposto que em cada cilindro as moléculas estão arranjadas radialmente, em torno do eixo do cilindro com os grupos polares para o exterior, no caso regular e, com os grupos polares para o interior, no caso invertido. Quando ambas as estruturas, lamelar e hexagonal, são formadas a partir dos mesmos componentes, a estrutura hexagonal é mais estável em concentrações mais altas de água ou em temperaturas mais altas (31,32).

A estrutura cúbica (isotrópica viscosa ou fase V_1) aparece em alguns sistemas para concentrações intermediárias entre as que produzem as estruturas lamelares e hexagonais. Observações óticas comuns mostram esta estrutura como isotrópica, porém estudos com raios-X indicam que as moléculas agrupam-se em esferas e, então, as esferas são dispostas em um retículo cúbico de face centrada ou cúbico de corpo centrado. Do mesmo modo que para a estrutura hexagonal, as moléculas podem

constituir esferas na forma regular ou invertida (31,32).

Em alguns sistemas, quando a concentração de anfifílico é maior do que aquela na qual a estrutura lamelar é estável, a estrutura é invertida formando outra fase isotrópica, viscosa, conhecida como fase V_2 . Acréscimos posteriores na concentração de anfifílico levam a fase média M_2 , semelhante a M_1 porém invertida, na qual os grupos polares estão dirigidos para o interior do cilindro, a água formando o seu centro e o meio entre os cilindros sendo constituído por hidrocarboneto. Foi identificada ainda uma outra mesofase viscosa inicial, S_{1c} (31,32).

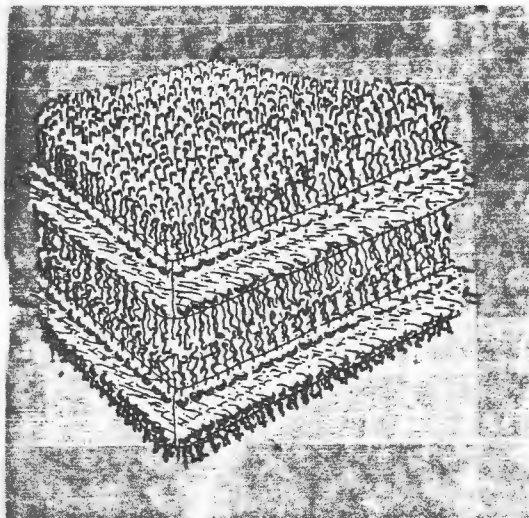
Se todas as mesofases ocorressem para um sistema de dois componentes, em uma dada temperatura, a sua seqüência de aparecimento, com o acréscimo da concentração de anfifílico seria:



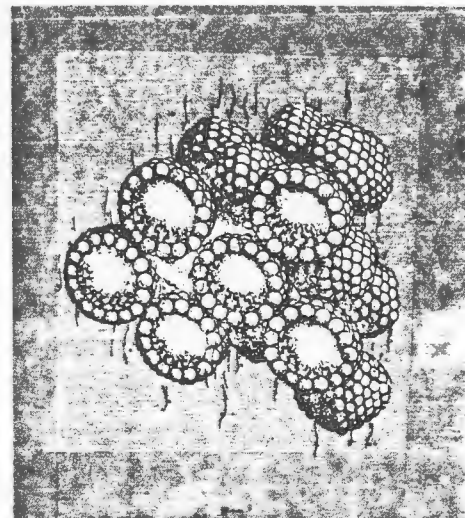
entretanto, não se conhece nenhum sistema que exiba todas as mesofases, até o momento (32). A Figura 10 mostra algumas estruturas de cristais líquidos liotrópicos formados por moléculas anfifílicas e água.

Além destas estruturas, estudos recentes realizados, com difração de raios-X e de neutrons, por A. M. Figueiredo Neto, Y. Galerne e L. Liébert (39), indicam que são formadas duas mesofases liotrópicas do tipo nemático uniaxial (N_c e N_d) e uma tipo nemático biaxial (N_b). Estas mesofases foram obtidas com sistemas contendo laurato de potássio, 1-decanol e D_2O e, também com misturas de decilsulfato de sódio, 1-decanol e D_2O . J. A. Vanin (40) estudou sistemas com mono e dí-sacarídeos, e seus derivados, com anfifílicos quirais, obtendo liomesofases colestéticas.

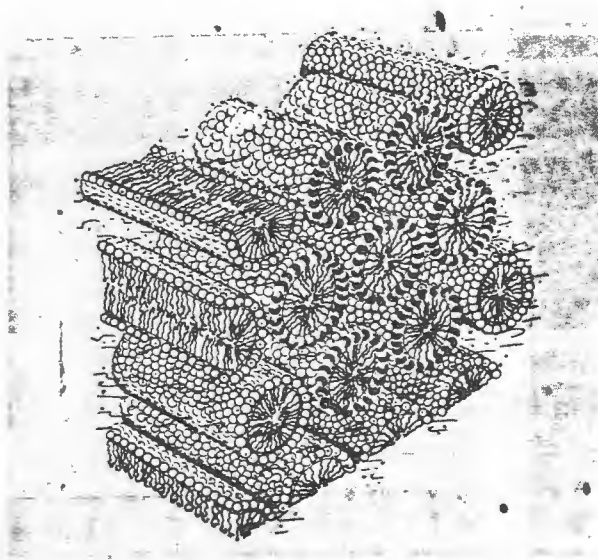
Existem vários exemplos na literatura da formação de cristais líquidos em sistemas não-aquosos, incluindo formamida,



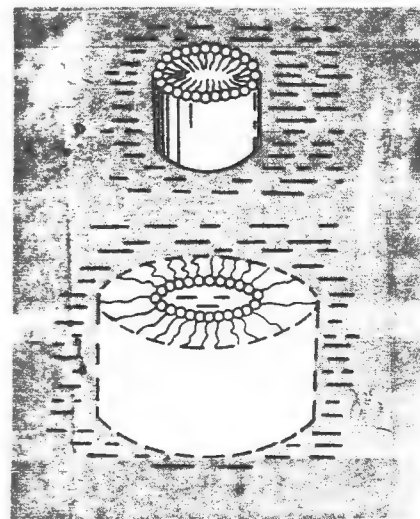
Empacotamento Lamelar



Empacotamento Cúbico de Esferas



Empacotamento Hexagonal



Empacotamento Cilíndrico Tipos Regular e Invertido

FIGURA 10. ESTRUTURA DE CRISTAIS LÍQUIDOS LIOTRÓPICOS FORMADOS POR MOLÉCULAS ANFIFÍLICAS E ÁGUA (32).

glicerol e etileno glicol. Por exemplo, Stig E. Friberg e seus colaboradores (41-43) estudaram a estrutura lamelar de cristais líquidos liotrópicos obtidos com lecitina e alcanodíóis⁽⁴¹⁾, lecitina e oligômeros de polietilenoglicóis⁽⁴²⁾, trabalhando com sistemas não-aquosos e realizando estudos de difração de raios-X e microscopia ótica, para a comparação com sistemas aquosos⁽⁴³⁾.

J. R. Bellare⁽⁴⁴⁾ realizou, com seus colaboradores, estudos de microscopia de transmissão de luz polarizada das estruturas apresentadas pelos cristais líquidos, utilizando o computador para simulações de imagens que poderiam gerar os mesmos resultados no microscópio.

E. Y. Sheu e colaboradores⁽⁴⁵⁾ empregaram o espalhamento de alta resolução de raios-X, no sistema formado por dodecilsulfato de sódio, água e dodecano, obtendo empacotamentos hexagonal, retangular de centro distorcido e hexagonal oblíquo, a medida que a proporção de água e surfatante era modificada.

Sistemas aquosos com brometo ou hidróxido de cetiltrimetilamônio, na presença de vários sais, foram estudados por L. G. Ionescu^(36,46,47) e colaboradores. Foram empregadas técnicas de tensiometria, viscosimetria e espalhamento quasi-elástico de luz (QELS) ou espectroscopia de correlação de fótons. Nesta última técnica não se trabalha com a intensidade de luz espalhada, mas com a flutuação da luz espalhada em função do tempo. Esta flutuação pode ser descrita, matematicamente, por uma função de auto-correlação, que permite calcular os coeficientes de difusão (D) e o raio hidrodinâmico (Rh) para o sistema.

Estudos realizados com as técnicas acima, para o caso do brometo de cetiltrimetilamônio na presença de sais, mostram três regiões de comportamento distinto para a variação do coeficiente de difusão (D) em função da concentração de CTAB. Na Figura 11 observa-se um gráfico típico da difusividade (D) versus concentração de CTAB. Para concentrações baixas de sal (NaCl, NaBr, NaOH, etc) o coeficiente angular é positivo, ou seja, D aumenta com a concentração de CTAB. Na região II, o coeficiente

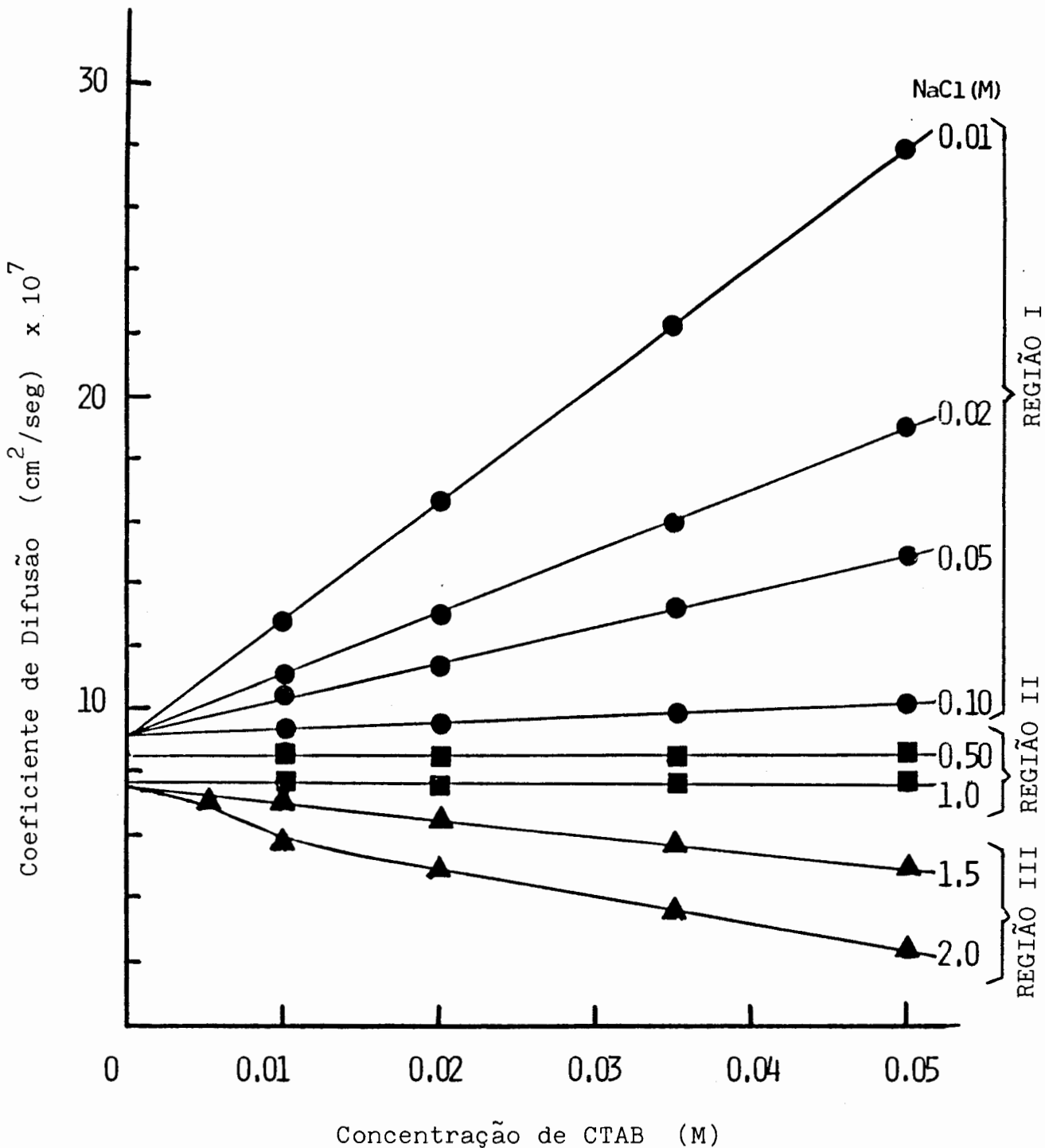


FIGURA 11. COEFICIENTES DE DIFUSÃO (D) EXPERIMENTAIS PARA O SISTEMA CTAB- H_2O -NaCl A 25°C (46).

angular é nulo, D permanecendo constante. Na região III o coeficiente angular é negativo, D diminuindo com a concentração de CTAB. A região I corresponde a presença de micelas esféricas e a região II é característica de agregados elípticos. A região III corresponde a formação de uma fase líquido-cristalina no sistema. Por exemplo, para o sistema ternário com CTAB, água e o NaBr a 25°C, a presença de NaBr acima de 0,75 M resulta na formação de cristais líquidos. Para o sistema com CTAB, água e o NaCl a 25°C, acima de concentrações de 2,0 M de sal observa-se a fase líquido-cristalina, que pode ser visto na Figura 43.

2.4. Efeito de Solventes e Aditivos Orgânicos sobre a Agregação

2.4.1. Solventes

Ao dissolvermos uma substância, líquida ou sólida, em um solvente dois processos ocorrem simultaneamente. As ligações entre os íons ou moléculas da substância pura são quebrados, os íons ou moléculas separados são dispersos homogêaneamente pelo meio solvente e, finalmente, as espécies do soluto são "solvatadas". Para ocorrer a dissolução, as forças que mantêm a substância pura unida devem ser substituídas pelas forças de interação entre soluto e solvente. A dissolução de substâncias gasosas também depende das interações entre soluto e solvente, porém neste caso as forças intermoleculares na fase gasosa são muito mais fracas do que as que ocorrem nas fases condensadas (48).

Ao falarmos em interações solvente-soluto, devemos incluir as interações íon-dipolo, íon-quadrupolo, íon-íon, íon-dipolo induzido, dipolo-dipolo, dipolo-dipolo induzido, as forças de dispersão ou de London, as pontes de hidrogênio e uma variedade de interações não eletrostáticas, as interações químicas específicas (48,49).

A magnitude da energia de solvatação e a solubilidade

de uma substância, assim como a natureza da solução resultante, são determinadas pelas propriedades do solvente e do soluto. De um modo geral dizemos que solventes dissolvem solutos similares. As propriedades do soluto relevantes para o processo de dissolução incluem o seu caráter iônico, polar ou não-polar e, neste último caso, se ele é polarizável ⁽⁴⁸⁾.

Mais geralmente, os parâmetros aplicáveis que determinam a magnitude das interações solvente-soluto, são a constante dielétrica, o momento dipolar, o momento quadripolar e a polarizabilidade do solvente. Outra propriedade que pode ter um profundo efeito sobre a energia de solvatação, mas que não é tão facilmente formulada em termos quantitativos, é a estrutura do solvente. Evidentemente o fenômeno é ainda mais complexo ao tratarmos de misturas de solventes ⁽⁴⁸⁾.

2.4.2. Classificação de Solventes

Os solventes podem ser classificados em grupos dependendo de seu comportamento com respeito a transferência de prótons, isto é, utilizando o conceito de acidez de Brønsted, que define um ácido como um doador de prótons e uma base como receptora de prótons. Brønsted propôs uma classificação dos solventes baseada na magnitude de três propriedades: a constante dielétrica (ϵ), o caráter ácido e o caráter básico do solvente. Utilizando um sinal de mais (+) onde a propriedade é relativamente predominante e um sinal de menos (-), para os casos onde ela é relativamente fraca ou ausente, Brønsted obteve oito combinações de propriedades dos solventes, que definem as oito classes mostradas na Tabela I ⁽⁴⁸⁾.

A água é dada como exemplo da classe 1, o benzeno como exemplo da classe 8. Brønsted não forneceu exemplos para as outras classes, o que pode originar variações quando outros autores completam a tabela. Em particular o limite inferior para constante dielétrica que obtém o sinal (+) varia entre 15 e 30, dependendo do autor.

TABELA I. CLASSIFICAÇÃO DE SOLVENTES DE BRØNSTED.

Número Classe	Constante Dielétrica	Acidez Relativa	Basicidade Relativa	Termo Moderno	Exemplos
1	+	+	+	Anfiprótico Neutro	Água
2	+	+	-	Protogênico	H ₂ SO ₄ , HF
3	+	-	+	Protofílico	N-metilpropio- <u>namida</u>
4	+	-	-	Dipolar Aprótico	Acetona
5	-	+	+	Anfiprótico Neutro	Alcoois
6	-	+	-	Protogênico	Ác. Acético
7	-	-	+	Protofílico	Aminas
8	-	-	-	Inerte	Benzeno, Alcanos

A classificação de Dack ⁽⁵⁰⁾ leva em conta a dimensão da interação eletrostática entre soluto e solvente, utilizando o fator eletrostático (EF) para propor a classificação da Tabela II. O fator eletrostático é definido como o produto da constante dielétrica (ϵ) pelo momento dipolar (μ). Na classe I encontram-se os solventes que dificilmente apresentam interações eletrostáticas. Os solutos a serem dissolvidos apresentam-se sob a forma de dímeros ou agregados, pois as interações solvente-soluto não conseguem compensar as interações solvente-solvente ⁽⁵⁰⁾. A classe II apresenta menor auto-associação que a anterior, devido a interação preferencial entre soluto e solvente. A classe

III caracteriza-se por apresentar pontes de hidrogênio entre o solvente e o soluto. Estes são os chamados solventes próticos. A classe IV contém os solventes dipolares apróticos, com a constante dielétrica superior a 15. Sua natureza dipolar permite a solvatação de moléculas orgânicas polares ou polarizáveis.

TABELA II. CLASSIFICAÇÃO DE SOLVENTES PELO FATOR ELETROSTÁTICO.

Classe	Nome/Exemplos	ϵ	μ	EF
Classe I	Hidrocarbonetos			
	Benzeno	2,28	0	0
	Tolueno	2,38	0,39	0,92
	o-Xileno	2,57	0,62	1,52
Classe II	Solventes Próticos (Eletron-doadores)			
	Clorofórmio	4,81	1,15	5,53
	Bromobenzeno	5,40	1,73	9,34
	Diclorometano	9,08	1,55	14,07
Classe III	Solventes Protófilicos (Básicos ou Apróticos)			
	Butanol-1	17,1	1,68	28,7
	2-Metil-propanol-1	17,7	1,79	31,6
	Propanol-2	18,3	1,68	30,7
	Propanol-1	20,1	1,66	33,3
	Etanol	24,3	1,68	40,8
	Metanol	32,6	1,66	54,1
	Água	78,5	1,84	144,4
Classe IV	Solventes Dipolares Apróticos			
	Acetona	20,7	2,88	59,6
	N,N-Dimetilformamida	36,7	3,82	140,3
	N,N-Dimetilacetamida	37,8	3,79	143,2
	Acetonitrila	37,5	3,79	142,1
	Dimetilsulfóxido	46,6	4,49	209,2
	Formamida	109,5	3,37	369,0
	N-Metilformamida	182,4	3,82	696,8
	Hexametilfosforamida	29,6	5,37	158,9

Uma outra classificação foi proposta por Agami (51), dividindo os solventes em próticos, de caráter ácido, e apróticos, de caráter básico. Na Tabela III encontram-se alguns exemplos de cada classe. Podemos prever a intensidade das pontes de hidrogênio doadas por solventes próticos e recebidas por solventes apróticos.

TABELA III. EXEMPLOS DE SOLVENTES PRÓTICOS E APRÓTICOS

Classe	Exemplos	Polaridade
Solventes Próticos	Água Ácido Fórmico Etanol Metanol Ter-butanol Ácido Acético	↓ decrece ↓
Solventes Apróticos	Dioxano Tetrahidrofurano Acetona N,N-Dimetilformamida Dimetilsulfóxido	↑ decrece ↑

Um dos mais conhecidos sistemas para a classificação dos solventes é a escala de Gutmann do "número de doador" (DN). O "número de doador" é definido como a entalpia negativa de reação entre o solvente e o pentacloreto de amônio (SbCl_5). Ele realmente avalia a basicidade de Lewis do solvente, utilizando o SbCl_5 como o ácido de referência. Na escala de Gutmann, o solvente dipolar aprótico hexametilfosforamida $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{PO}$ possui o mais alto número de doador, $\text{DN} = 38,8$. A água possui o $\text{DN} = 18,0$ e a acetonitrila tem o $\text{DN} = 14,1$. O DN do 1,2-dicloroetano é negligenciável.

Deve estar claro que o "número de doador" não reflete nem a constante dielétrica, nem o momento dipolar do solvente,

existindo classificações similares utilizando o iodo ou o fenol como referência ⁽⁴⁸⁾.

2.4.3. Solvatação

A solvatação de moléculas não carregadas inclui termos de energia associados com a formação de cavidades no seio do solvente para receber o soluto, da interação por forças de London ou de dispersão e, ainda, com a variação de volume associada ⁽⁴⁸⁾.

No caso do soluto possuir um dipolo permanente ou interações químicas específicas com o solvente, como coordenação ou transferência de prótons, de ocorrer a formação de pontes de hidrogênio, estes serão os fatores determinantes da solubilidade.

As interações entre doadores e receptores de elétrons é um fenômeno muito comum, qualquer espécie rica em elétrons pode servir como doadora. Podemos ter doadores de eletrons "n" (pares isolados) como as aminas, óxidos de aminas, éteres, álcoois, sulfóxidos e fosfinas, assim como doadores de eletrons- π , como os hidrocarbonetos aromáticos. Entre os receptores de elétrons típicos estão incluídos os ácidos de Lewis, como BX_3 , AlX_3 , SnX_4 , I_2 , Br_2 , hidrocarbonetos aromáticos com grupos que retiram elétrons como o NO_2 ou X (onde X é halogênio). De um modo geral as substâncias não-polares são mais solúveis em solventes dipolares apróticos do que em água, devido principalmente a baixa polarizabilidade desta última. A solubilidade em água aumenta significativamente com a capacidade do soluto formar pontes de hidrogênio (48,50).

No caso da solvatação de íons, a magnitude da energia de solvatação pode ser predita com algum sucesso apenas em sistemas aquosos. Para soluções não-aquosas os métodos de estimativa estão apenas sendo iniciados. No caso da solvatação de íons ocorrem efeitos de orientação das moléculas de solventes dipolares na sua superfície, formando a esfera de solvatação primária. Na água, a esfera de moléculas completamente orientadas é seguida

por outra, a concha de solvatação secundária, também chamada de região de estrutura quebrada, onde ocorre a orientação parcial das moléculas de água (48).

Solventes que agem como bases de Lewis sofrem interações específicas com cátions metálicos, que agem como ácidos de Lewis. Solventes dipolares apróticos contendo átomos de oxigênio básicos, como as amidas, dimetilsulfóxido, hexametilfosforamida, solvataam cátions mais fortemente que a água. A acetonitrila forma complexos com Ag^+ , Cu^+ , Au^+ ; a amônia ou a hidrazina formam complexos com Ag^+ , Cu^{+2} , Zn^{+2} , Pb^{+2} , Hg^{+2} e a água forma complexos com Cu^{+2} e Al^{+3} . A N,N-dimetilformamida e o dimetilsulfóxido formam complexos com Ag^+ . Uma consequência prática destas interações específicas é o grande aumento da solubilidade dos sais que possuem estes cátions (48,49,52).

As diferenças de solubilidade nos solventes próticos e dipolares apróticos são fundamentalmente devidas a habilidade de formação de pontes de hidrogênio diferente de uma classe para a outra. Nos solventes próticos a solvatação dos ânions é favorecida devido a formação de pontes de hidrogênio entre ânions e solvente. Em um dado solvente a ligação por pontes de hidrogênio é mais forte para os ânions menores e com cargas mais localizadas, como no caso de F^- , OH^- , Cl^- e dos carboxilatos. Esta capacidade torna-se progressivamente menor com o aumento do tamanho do ânion. A solvatação dos ânions em solventes próticos decresce na ordem: OH^- , $\text{F}^- \gg \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{N}_3^- > \text{I}^- > \text{SCN}^- > \text{picrato}$. A ordem inversa de preferência é encontrada nos solventes dipolares apróticos, sendo a sua inabilidade de formar pontes de hidrogênio a responsável pela baixa solubilidade de sais com ânions pequenos em comparação com solventes próticos (48,53).

2.4.4. Cossolventes e a Formação de Micelas

A formação de micelas normais em solventes polares não aquosos e em soluções aquosas contendo cossolventes é de interes

se, porque de seu estudo pode resultar um melhor entendimento e mesmo aplicações práticas do processo de micelização. Em adição, alguns solventes como o etilenoglicol e o glicerol tem sido largamente utilizados no estudo de conformação de proteínas e na simulação de membranas. Estes líquidos densos e viscosos podem servir como aproximações de porções de membranas, em termos de ambiente anidro por eles fornecido (54).

Para micelas em água, o processo de micelização é geralmente explicado em termos de interações hidrofóbicas entre a água e o surfatante. Este termo "interações hidrofóbicas" é na verdade uma expressão conveniente usada para descrever uma gama de interações intra e intermoleculares que acontecem durante o processo de micelização; de certa forma o utilizamos para esconder nossa ignorância sobre os processos de dinâmica molecular que ocorrem na micelização (54,55).

Acredita-se que a formação de micelas em água acontece através da associação das partes hidrofóbicas das moléculas de surfatante e a repulsão das moléculas de água das vizinhanças imediatas. O processo global de micelização envolve um decréscimo da energia livre do sistema. Para soluções aquosas o processo é governado principalmente pelo fator entrópico. A contribuição preponderante da entropia é explicada em termos da desordem causada na estrutura da água pela formação das micelas e pela quebra das "montanhas de gelo" de Frank-Evans por moléculas de surfatante (54,55).

O tipo de interações presentes na formação de micelas em outros solventes polares são denominadas "solvofóbicas". O processo de micelização em solventes não-aquosos e solventes aquosos-mistos e a natureza das interações solvofóbicas são pouco entendidas. A micelização é menos espontânea do que em água e o aumento da energia livre de micelização é principalmente o resultado da diminuição da contribuição entrópica (54,55).

Como parte de uma investigação sistemática sobre o processo de agregação, L. G. Ionescu, L. S. Romanesco e vários

colaboradores (54,55) estudaram a formação de micelas de surfatantes em solventes não-aquosos e em sistemas aquosos mistos, na presença e na ausência de outros aditivos, por técnicas de tensiometria, espectroscopia, condutometria, viscosimetria e espalhamento quase-elástico de luz.

Os surfatantes estudados incluíram o brometo de cetiltrimetilamônio(CTAB), o cloreto de cetiltrimetilamônio (CTACl), o brometo de cetilpiridínio (CPBr), o cloreto de cetilpiridínio (CPCl), o lauril sulfato de sódio (NaLS), os cloretos de acilcarnitinas de diferentes comprimentos de cadeias e outros. Os sistemas estudados incluíram a água, glicerol, etilenoglicol, formamida, soluções aquosas de dimetilsulfóxido, N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, acetona, acetonitrila, dioxano, etanol, metanol, n-propanol, isopropanol, tetrahidrofurano, formamida, os solventes mencionados puros e eletrólitos como o cloreto de sódio, brometo de sódio, hidróxido de sódio, tosilato de sódio e outros (55,57,58).

Uma cuidadosa análise dos resultados experimentais obtidos, levou-os a uma classificação dos aditivos em cinco grupos diferentes, o resultado desta classificação pode ser visto na Tabela IV. O primeiro inclui compostos similares a água, como o glicerol, etilenoglicol e formamida, permite a formação de micelas em todas as faixas de concentração de soluções aquosas e também nos líquidos puros. No grupo 2 estão cossolventes como o DMSO, DMF, e DMA que formam hidratos estequiométricos bem definidos com a água. Eles inibem o processo de micelização e este efeito torna-se total quando a fração molar de cossolvente é de aproximadamente 0,3.

Compostos como a acetona, acetonitrila, tetrahidrofurano e dioxano estão enquadrados no grupo 3. Eles formam pontes de hidrogênio relativamente fortes com a água e tem um efeito inibitório a concentrações muito baixas. A inibição é total a uma fração molar de cossolvente de cerca de 0,1. No grupo 4 en

contram-se os álcoois de cadeia curta como o metanol, o etanol, o n-propanol e o isopropanol, que facilitam a formação de micelas em uma fração molar muito baixa e inibem totalmente em concentrações um pouco mais elevadas, da ordem de 0,05 em fração molar.

No grupo 5 estão incluídos sais como o NaCl, NaBr, o NaOTs, KCl e outros eletrólitos como a NaOH. Estes compostos de maneira geral facilitam o processo de agregação e eventualmente levam a formação de fases gelatinosas de alta viscosidade e mesofases líquido-cristalinas (54-57,59).

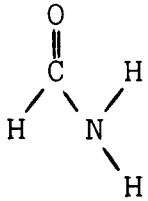
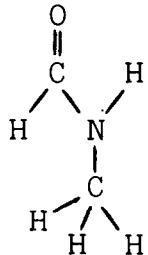
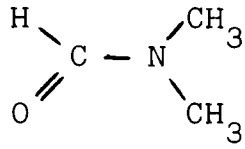
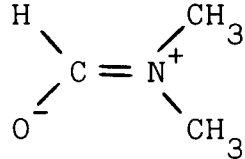
TABELA IV. CLASSIFICAÇÃO DE SOLVENTES COM A MICELIZAÇÃO DE CTAB E CPC1 (54,57).

Grupo	Solventes	Formação de Micelas
Grupo 1	Glicerol Etilenoglicol Formamida	faixa inteira de concentração
Grupo 2	Dimetilsulfóxido N,N-Dimetilformamida N,N-Dimetilacetamida	até $X_{\text{cossolv.}} \approx 0,3$ ou 60 - 70% em volume
Grupo 3	Acetona Acetonitrila Tetrahidrofurano Dioxano	até $X_{\text{cossol.}} \approx 0,1$ ou 15 - 20% em volume
Grupo 4	Metanol Etanol n-Propanol Isopropanol	facilitam de 1 a 5% em volume até $X_{\text{cossolv.}} \approx 0,05$ ou 10 - 15% em volume
Grupo 5	Cloreto de sódio Brometo de sódio Tosilato de sódio Hidróxido de sódio outros eletrólitos	facilitam até a formação de fases gelatinosas e líquido-cristalinas

2.4.5. Formamida, N-Metilformamida e N,N-Dimetilformamida

Estes solventes apresentam as propriedades listadas na Tabela V (60-62).

TABELA V. PROPRIEDADES DOS SOLVENTES.

Propriedade	Formamida	Metilformamida	Dimetilformamida
Fórmula Bruta	CH ₃ ON	C ₂ H ₅ ON	C ₃ H ₇ ON
Fórmula Química	HCONH ₂	HCONH(CH ₃)	HCON(CH ₃) ₂
Fórmula Estrutural			
			formas de ressonância
Peso Molar	45,05	59,70	73,09
Ponto Ebulição (760 mm °C)	210,5	183,0	153,0
Ponto Fusão (°C)	2,0	-3,0	-60,0
Densidade (25° g/ml)	1,1292	0,9988	0,9445
C.Dielétrica	109,5	186,9	36,7
Tensão Superf. (25° dinas/cm)	57,9	44,8	41,7

Os solventes formamida (F), N-metilformamida (NMF) e N,N-dimetilformamida (DMF) são completamente miscíveis com a água, de forma que toda a faixa de composição pode ser estudada (64). Pelo fato de suas misturas cobrirem uma larga faixa de constantes dielétricas muitos sais estão completamente, ou quase completamente, dissociados nestes sistemas (64,65).

Além disto a estrutura dos solventes puros difere consideravelmente, a formamida e a N-metilformamida são fortemente associadas por pontes de hidrogênio, do mesmo modo que a água. A formamida apresenta uma tendência a formar longas cadeias lineares, este caráter é menos pronunciado na N-metilformamida. A N,N-dimetilformamida não apresenta ligações por pontes de hidrogênio, não estando associada no estado líquido (64,65).

Rohdewald e Möldner mediram as constantes dielétricas para os sistemas DMF-H₂O, NMF-H₂O e F-H₂O. O sistema F-H₂O apresenta um desvio positivo em relação ao comportamento ideal, enquanto nas misturas NMF-H₂O e DMF-H₂O os desvios são negativos. Os autores concluíram que misturando amidas não alquiladas com água obtem-se uma perda da estrutura líquida desta última, enquanto que no caso das amidas mono e di-alkiladas obtemos uma estrutura líquida mais densa (64).

Por outro lado, Hinton e Landner inferiram, a partir dos espectros de NMR de misturas de água-formamida, que a estrutura da água é quebrada com o aumento da fração molar do solvente. Ainda de acordo com estes autores, a situação no sistema NMF-H₂O é bastante mais complicada, observando-se uma quebra na estrutura da água na fração molar de água entre 0,3 e 0,9, fora destes limites a promoção da estrutura prevalece (64).

Quando a DMF é adicionada a água, a interação entre as moléculas da água é realçada, ocorre um aumento nas pontes de hidrogênio, observando-se um calor de mistura exotérmico. Devido ao acréscimo de interações água-água, o volume disponível para o solvente é aumentado, ocorrendo um decréscimo no volume molar

aparente da mistura. A medida que aumentamos a proporção da DMF, e preenchemos o espaço vazio entre as moléculas de água, o volume molar aparente aumenta até o volume da DMF pura ^(65,66). Na caso da formamida, capaz de formar pontes de hidrogênio com a água, observa-se uma variação gradual do volume molar aparente com a fração molar do solvente, sem ocorrer nenhum mínimo ⁽⁶⁶⁾. Na verdade a série DMF, NMF e F apresenta um decréscimo em hidrofobicidade, uma vez que dentre estas amidas a formamida não apresenta o grupo hidrofóbico $-CH_3$. A N-metilformamida traz um e a N,N-dimetilformamida apresenta dois destes grupos ⁽⁶⁶⁾.

Medidas de calor de vaporização, pressão osmótica, constante dielétrica, entalpia de mistura, densidade, tensão superficial, calorimétricas, crioscópicas e muitas outras técnicas, em soluções de DMF- H_2O indicam a formação de compostos lábeis do tipo DMF- nH_2O , com "n" variando entre 2 e 4 ^(67,68). A temperatura influi bastante na estrutura da água e na capacidade de dimerização da DMF, modificando bastante a interação $C=O...H-OH$. As medidas de viscosidade das soluções de DMF- H_2O mostram um máximo para $X_{dmf} = 0,33$, indicando uma forte interação entre as moléculas do sistema nesta proporção, podendo-se sugerir a formação de compostos lábeis do tipo DMF- $2H_2O$ ^(67,69). Os dados mostram que o aumento da temperatura desloca o sistema em direção ao comportamento ideal. As entalpias de mistura para o sistema DMF- H_2O , negativas em toda a faixa de composição, apresentam o mínimo na mesma fração molar, confirmando o observado nas medidas de viscosidade ⁽⁶⁷⁾.

A viscosidade da formamida pura tem um coeficiente de temperatura consideravelmente mais alto do que a água e do que a DMF. Isto pode ser atribuído a habilidade da formamida formar cadeias longas através de pontes de hidrogênio, o que tem grande efeito sobre a viscosidade e que, ao mesmo tempo, é muito sensível à temperatura ⁽⁶⁹⁾. A DMF, por outro lado, não tem uma viscosidade muito diferente da viscosidade da água, e possui um coeficiente de temperatura muito menor do que a formamida. Entretanto, o máximo de viscosidade para a mistura DMF- H_2O é extremamen-

te sensível à temperatura, indicando que o máximo é devido provavelmente à formação de pontes de hidrogênio entre a água e a amida (67,69).

Estudos realizados com o cloreto de potássio e o cloreto de sódio, indicam que suas interações com grupos de amida terciários são termodinamicamente favorecidas, comparando-se com as interações correspondentes em amidas primárias e secundárias. A correlação entre as interações soluto-soluto e os efeitos da solvatação indica que à medida que a solvatação torna-se mais forte, ou seja que a entalpia de hidratação torna-se mais negativa, a interação entre a amida e o sal torna-se termodinamicamente menos atrativa (70).

A N,N-dimetilformamida é um solvente orgânico, aprótico, dipolar simples. Ela é largamente empregada na indústria química, devido a suas propriedades físico-químicas interessantes, como a larga faixa de temperatura em que permanece líquida, uma constante dielétrica relativamente alta, assim como boas propriedades de doador e receptor que lhe conferem, por sua vez, boas propriedades como solvente para um grande número de compostos. Estudos de difração de raios-X sobre a DMF líquida revelam a sua estrutura intra-molecular plana, mas não fornecem evidências sobre efeitos de ordenação entre as moléculas. Alguns cálculos sugerem uma leve tendência para a formação de dímeros, sendo a interação entre as moléculas principalmente devidas a interações fracas dipolo-dipolo, como se infere de estudos de difração. Considera-se que estas interações podem ser negligenciadas se comparadas com as interações soluto-solvente em suas soluções binárias. Os números de doador e receptor de Gutmann para a DMF são, respectivamente, $D_n = 26,6$ e $A_n = 16,0$ (71).

A formamida e a NMF também apresentam, como a DMF, centros básicos no oxigênio da carbonila, entretanto os prótons do grupo N-H são relativamente ácidos e devem interagir por pontes de hidrogênio com o componente mais básico das misturas de solventes. Esta observação aponta para solvatação diferente em diferentes grupos

funcionais das amidas, assim o grupo carbonila da DMF apresenta uma solvatação preferencial por metanol, enquanto o grupo ácido N-H da formamida e NMF apresenta solvatação preferencial em DMSO, quando as aminas estão expostas a misturas de metanol-DMSO (72).

A N-metilformamida é um solvente ligado por pontes de hidrogênio, sua diferença em relação a DMF, como solvente, é resultado de sua habilidade em associar-se por pontes de hidrogênio, formando cadeias de moléculas no estado líquido. Uma das razões para o estudo da NMF é a sua utilização como modelo em sistemas que simulem o interior das proteínas globulares (73).

A DMF também é usada com este propósito, porém ela possui uma ligação imídica ($-\text{C}=\overset{\text{O}}{\text{N}}\text{H}-\text{C}=\overset{\text{O}}{\text{N}}-$), que é encontrada apenas em resíduos de polipeptídeos n-substituídos. A vantagem da NMF é possuir a ligação amídica ($-\text{C}=\overset{\text{O}}{\text{N}}\text{H}-$), que ocorre predominantemente nos polipeptídeos. Assim as N-alquilamidas são uma classe de modelos mais atrativos do que as N,N-dialquilamidas, para as proteínas globulares. A N-metilacetamida tem sido usada com este propósito, porém a NMF possui a vantagem de ser um líquido a 25°C, permitindo uma comparação direta entre seus resultados e os da DMF, obtidos na mesma temperatura (73). Uma outra vantagem da NMF é a possibilidade de estender os estudos a seus homólogos, a formamida, solvente ligado por pontes de hidrogênio e sem grupos hidrofóbicos, e para a N,N-dimetilformamida, solvente aprótico com dois grupos hidrofóbicos (75).

A N-metilformamida tem sido largamente estudada como agente anti-cancer (76,77). Industrialmente é utilizada como solvente para o fracionamento do petróleo (78) e em banhos para a eletrodeposição de níquel (79).

Ao contrário do que se observa na DMF, em função da associação considerável entre as moléculas da NMF, a associação soluto-soluto dificilmente influenciará os coeficientes de interação da mistura. Foi sugerido que as propriedades dos sistemas binários contendo NMF são parcialmente determinadas pela ruptu-

ra das cadeias dos agregados de NMF e, em alguns casos, pela formação de agregados mistos. Por exemplo, quando duas moléculas de dialquilamidas estão infinitamente diluídas em NMF pode formar-se o agregado $(\text{NMF})_n\text{-DMF}$. No caso das amidas não substituídas elas podem participar das cadeias de NMF, formadas por pontes de hidrogênio, sem alterar muito a estrutura do solvente, a não ser pela presença de grupos alquila apolares. Assim os coeficientes de interação da acetamida em NMF são próximos de zero. A formamida e a DMF apresentam um comportamento com grandes desvios quando em NMF ⁽⁷³⁾.

Observe-se ainda, que as interações polarofóbicas da NMF e da DMF são aproximadamente iguais, os parâmetros de interação NH/CH_2 , em ambos os solventes, apresentam o mesmo valor dentro do erro experimental. Apenas as interações NH/NH são claramente diferentes, o que pode ser causado pela presença das pontes de hidrogênio dentro da NMF ⁽⁷³⁾. A NMF possui uma alta constante dielétrica, 182,4 a 25°C, por isto os eletrólitos deveriam encontra-se completamente dissociados no solvente, a não ser em altas concentrações. Apesar disto interações inter-iônicas tem sido observadas por vários pesquisadores em NMF. Os resultados de investigação com NMR de sais alcalinos em NMF indicam que, exceto para o Li^+ , que está altamente solvatado, em todos os casos os desvios dependem da concentração de sal e da natureza do contra-íon, indicando a presença inequívoca de interações íon-íon. Para os sais de Na^+ , K^+ e Cs^+ o comportamento dos desvios químicos é consistente com a formação de pares "colisionais" de íons, com vida curta. Medidas de NMR do césio 133, em misturas de CsI com outros sais de césio, ou com alguns sais alcalinos, confirmam a existência de interações cátion-cátion em soluções de N-metilformamida ⁽⁷⁴⁾. A geometria da molécula de NMF foi estimada como sendo plana, com uma barreira rotacional em torno do eixo CN de cerca de 18 a 20 kcalmol^{-1} , devida ao caráter parcialmente duplo da ligação CN . A NMF existe predominantemente na forma "cis", isto é, com o grupo metila

na posição "cis" em relação ao grupo carbonila (75).

O sistema NMF-H₂O apresenta uma variação aproximadamente linear de muitas de suas propriedades sobre toda a faixa de composição. A viscosidade porém, apresenta um máximo para a fração molar de aproximadamente 0,4 de NMF. Por adição de sal o máximo é desviado para composições mais ricas em MNF. A adição de NaNO₃ leva o máximo para $X_{\text{nmf}} \approx 0,6$ e a adição de KI provoca o seu desaparecimento. Este máximo, observado também por outras técnicas, foi atribuído a hidratação hidrofóbica característica de moléculas que possuam grupos metila em presença de água. Uma interação marcada da NMF em água, levando a variações não-monotônicas de propriedades físicas sobre a faixa de mistura também foi encontrada em medidas de desvio químico de NMR, determinação de volume molar aparente e de constantes dielétricas (75).

2.4.6. Agregação do CTAB em presença de Formamida e N,N-Dimetilformamida.

L. G. Ionescu e colaboradores (80) estudaram a formação de micelas de CTAB em soluções aquosas de N,N-dimetilformamida utilizando técnicas de tensiometria. Seus resultados demonstram que o efeito da DMF sobre a formação de micelas de CTAB é relativamente pequeno para baixas concentrações de DMF, mas aumenta drasticamente quando a fração molar de DMF se aproxima de 0,33. Nesta fração molar, que corresponde à formação do hidrato DMF.2H₂O, a formação das micelas é completamente impedida. Os resultados experimentais mostram que a formação das micelas é, também, levemente impedida pela elevação da temperatura de 25 para 40°C.

A adição da DMF dificulta a formação das micelas em relação ao sistema aquoso. Este efeito é mais pronunciado para a DMF do que, por exemplo, para o DMSO. Para baixas concentrações de DMF o termo entrópico fornece a maior contribuição para

a energia livre de micelização, em concordância com o conceito geral de que o processo de agregação é dirigido pela entropia resultante da quebra da estrutura ordenada da água pelas moléculas do surfatante. O decréscimo dos valores da entropia de micelização com o aumento da concentração de DMF é atribuído ao aumento na ordenação do sistema pela formação de pontes de hidrogênio entre a DMF e a água. Adições posteriores de DMF causam uma mudança significativa na contribuição relativa dos termos de entropia e entalpia. Esta mudança implica em que para altas concentrações de DMF o processo é dirigido pela contribuição de entalpia. o efeito inibitório da DMF sobre a formação das micelas de CTAB pode ser explicado em termos da diminuição das forças hidrofóbicas no sistema ternário, devido as interações entre a água e o cossolvente.

A formação de micelas de CTAB em soluções aquosas de formamida e também no solvente puro, tem merecido uma maior número de trabalhos do que o sistema com a DMF. L. G. Ionescu e colaboradores⁽⁸¹⁾ realizaram um trabalho similar ao anterior, estudando o sistema CTAB-F-H₂O por tensiometria. A formação de micelas de CTAB ocorre para todas a faixa de misturas de formamida e água, assim como para o solvente puro.

X. Auvray e seus colaboradores⁽⁸²⁾ utilizaram técnicas de espalhamento de raios-X para estudar a micelização do CTAB em formamida. Seus resultados indicam que o processo é, como ocorre na micelização em água, dirigido pela entropia. Eles observaram a formação de agregados de pequeno tamanho a baixas concentrações do surfatante. O seu estudo revelou também a presença de fases ordenadas, similares as fases líquido-cristalinas encontradas em água, para o sistema CTAB-F. As fases hexagonal e lamelar encontradas apresentam parâmetros mais baixos e relativamente pequenos, considerado o tamanho da cadeia do surfatante. Estes resultados foram confirmados por A. Lattes, I. Rico e outros^(83,84). Usando espalhamento de raios-X, NMR de próton e tensiometria, eles obtiveram um número de agregação de 7

para concentração de CTAB de 0,154 mol/l e de 24 para uma concentração de 0,312 mol/l, confirmando os parâmetros das fases líquido-cristalinas. Estudando as micelas de CTAB em formamida, para concentrações elevadas de surfatante, concluíram que a sua forma é esférica, similar as micelas obtidas em água, com o seu raio próximo ao comprimento da cadeia do CTAB estendido. Observaram algumas diferenças na estrutura interna, indicando que em formamida as cadeias de surfatante são levemente mais ordenadas e mais móveis. Esta mobilidade foi atribuída a mobilidade em torno de seus eixos. As maiores diferenças encontradas foram atribuídas a interface "hidrofóbica-hidrofílica", isto é, a superfície da micela que é menos estruturada em formamida, estas observações podem estar relacionadas com a maior compactação do solvente.

T. Wärnheim e A. Jönsson ⁽⁸⁵⁾ utilizaram técnicas de análise térmica diferencial, tensiometria e microscopia de luz polarizada para elaboração dos diagramas de fase de CTAB em água, glicerol, etilenoglicol e N-metilformamida. em água foram encontradas as fases hexagonal (E), cúbica (I) e lamelar (D). No glicerol a mesma seqüência foi encontrada, no etilenoglicol as regiões correspondentes as fases líquido-cristalinas foram bem menores. Em formamida ocorrem fases hexagonal e lamelar, mas a fase líquido-cristalina ocorre a temperaturas mais altas do que na água.

R. Zana ⁽⁸⁶⁾ utilizando técnicas de condutividade elétrica e D. Canet ⁽⁸⁷⁾ com o estudo de tempos de relaxação de NMR e coeficientes de auto-difusão, sugerem que a agregação do CTAB em formamida é uma associação progressiva, e não um fenômeno cooperativo, além de possuir um número de agregação pequeno. Por estas observações os autores estão questionando o caráter de micelas verdadeiras destes agregados.

J. B. Evans e D. F. Evans ⁽⁸⁸⁾ utilizaram medidas de forças superficiais para estudar o efeito dos contra-íons sobre a agregação de surfatantes em água e formamida. Trabalhando com

acetato de dihexadecildimetilamônio e com hidróxido de alquiltrimetilamônio observaram que a ligação dos contra-íons é bastante reduzida se comparada com os haletos de alquiltrimetilamônio. Isto por sua vez aumenta a repulsão nos grupos das cabeças, aumentando a curvatura da interface agregado-água, resultando em micelas com menor número de agregação. Ao estudar carboxilatos eles observaram que a distância média dos contra-íons era de 4 Å mais afastada das cabeças dos surfatantes em comparação com os haletos. Isto implica em que os carboxilatos são mais hidratados do que os haletos, indicando que o mesmo efeito de curvatura pode ser obtido com os primeiros.

Comparando os resultados obtidos com formamida, eles estabeleceram que os efeitos não-usuais observados nos contra-íons em agregados de surfatantes em soluções aquosas não podem ser atribuídos unicamente às propriedades estruturais da água, mas devem ser uma característica mais geral dos solventes que formam pontes de hidrogênio. Os efeitos da solvatação associados com os contra-íons específicos estudados em interfaces carregadas, devem ser atribuídos a interações de curto alcance resultantes das pontes de hidrogênio e de efeitos dipolares, consequentemente envolvendo apenas poucas moléculas de solventes.

2.4.7. Tris(hidróximetil)aminometano

O tri(hidróximetil)aminometano é conhecido também como "THAM", "TRIS" ou 2-amino-2-hidróximetil-1,3-propanodiol. Algumas de suas propriedades podem ser vistas na Tabela VI.

Sua utilização é fundamentalmente como tampão, existem referências de emprego tanto em síntese, como na análise de espectrofotometria (90,91).

A protonação e a constante de dissociação da forma protonada TRISH⁺ em água, água-etilenoglicol e salmouras de vários sulfatos e cloretos foram estudadas (92,93).

Além do largo uso como tampão em bioquímica, o TRIS também apresenta propriedades de desnaturante de proteínas.

Tendo sido utilizado em alguns trabalhos para a digestão de partes de peixes para análise química posterior (94).

Pesquisadores dos Institutos de Física e de Química de São Carlos estudaram a interação do TRIS com o cobre, constatando a sua habilidade em formar complexos muito estáveis em competição com algumas moléculas biológicas. Os complexos formados foram estudados por espectrofotometria ótica, difração de raios-X e, em solução, foram obtidos três complexos diferentes em função do pH. Sendo o primeiro formado em pH 10,0; o segundo em pH 6,5 e o último em pH 5,0. O íon Cu^{+2} fica situado em um eixo binário, coordenado com dois átomos de nitrogênio e um de oxigênio de partes de duas moléculas de TRIS. Os átomos de nitrogênio e oxigênio ligantes formam a base retangular de uma estrutura piramidal, na qual o oxigênio de uma molécula de água é o quinto ligante.

TABELA VI. PROPRIEDADES DO TRIS (89).

Propriedade / Condição	Tris(hidróximetil)aminometano
Fórmula Bruta	$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_3$
Fórmula estrutural	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{HO} - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{OH} \end{array}$
Fórmula Química	$\text{H}_2\text{NC}(\text{CH}_2\text{OH})_3$
Peso Molecular	121,14
Ponto de Fusão	170 a 171°C
Ponto de Ebulição (760mm)	219 a 220°C
Cristalização	flocos ou agulhas
Solubilidade	água
Refratividade Específica	1,169
pH(50 ml TRIS 0,1M+46,6 ml HCl 0,1M)	7,00
(50 ml TRIS 0,1M+29,2 ml HCl 0,1M)	8,00
(50 ml TRIS 0,1M+ 5,7 ml HCl 0,1M)	9,00
todas as soluções para 100 ml	

2.4.8. Agregação do CTAB na presença de Açúcares, Uréia e Álcoois

O efeito da glucose, frutose e sacarose na CMC do CTAB foi estudado por S. K. Kanungo e B. K. Sinha ⁽⁹⁶⁾. A adição de diferentes quantidades de glucose e sucrose aumenta gradualmente a CMC, porém quando a frutose é adicionada ao sistema com o CTAB e água observa-se uma redução na CMC e após um lento acréscimo. A concentração dos açúcares variou entre 0,05 e 0,30 M. Os valores da CMC obtidos podem ser vistos na Tabela VII.

TABELA VII. VARIAÇÃO DA CMC DE CTAB EM SOLUÇÕES AQUOSAS NA PRESENÇA DE AÇÚCARES A 35°C ⁽⁹⁶⁾.

Aditivo	Concentração (M)	CMC (M x 10 ⁴)	ΔG_m° (kcal.mol ⁻¹)
-	-	9,0	7,37
D-Glucose	0,10	9,2	7,36
	0,15	9,4	7,345
	0,20	9,6	7,33
	0,25	10,0	7,30
	0,30	12,0	7,19
D-Frutose	0,05	6,5	7,56
	0,10	7,0	7,52
	0,20	8,0	7,44
	0,25	8,4	7,41
	0,30	8,6	7,40
Sacarose	0,05	10,4	7,38
	0,10	12,0	7,19
	0,15	12,8	7,15
	0,20	13,8	7,09
	0,30	15,6	7,04

Os autores estudaram os mesmos açúcares em presença de NaLS, todos mostraram um aumento na CMC, mais pronunciado para a D-frutose, seguida pela sucrose e depois a D-glucose. Outra

diferença é de que o acréscimo na CMC foi de 3 a 5 vezes para a D-glucose em NaLS, enquanto para o CTAB foi de apenas 1,3 a 1,5 vezes. O efeito dos aditivos sobre a CMC pode ser discutido em termos de modificações na estrutura da água. A formação da estrutura dos chamados icebergs em volta das cadeias de hidrocarbonetos dos surfatantes traz uma redução da entropia durante a sua dissolução. No caso das micelas carregadas os parâmetros termodinâmicos representam um balanço entre as interações hidrofóbicas e eletrostáticas.

Os açúcares são estruturadores da água e devido a presença de um maior número de grupos hidroxila, a sacarose possui um efeito maior do que a glucose e a frutose. No caso do CTAB, as micelas terão seus grupos das cabeças mais hidratados em presença de açúcares. Pelo caráter dipolar dos açúcares pode ocorrer, ainda, que algumas das moléculas de água em torno das cabeças sejam substituídas por moléculas de açúcar. Isto resultaria num decréscimo entre as interações eletrostáticas entre as cabeças e os contra-íons. Sob estas condições a CMC do CTAB aumenta com a concentração do açúcar. Pode ocorrer também o aumento do número de contra-íons livres pela adsorção do açúcar na camada de Stern das micelas.

O decréscimo da CMC do CTAB na presença da frutose poderia ser explanado em termos de interações hidrofóbicas, como as que ocorrem no caso de adições de açúcares a surfatantes do tipo não-iônico. O efeito na CMC é maior para a sacarose do que para a glucose, indicando o maior efeito do primeiro sobre a estrutura da água.

M. Abu-Hamdiyyah e L. Al-Mansour ⁽⁹⁷⁾ trabalharam com o efeito da uréia sobre a CMC, principalmente de NaLS, indicando que este desnaturante das proteínas aumenta a CMC dos surfatantes iônicos e não-iônicos. O enfraquecimento das interações hidrofóbicas pela uréia pode ser relacionado com sua habilidade em formar pontes de hidrogênio com a água, formando agregados

mistos que podem acomodar mais facilmente os grupos hidrofóbicos monoméricos do que na água pura. A adição de uréias alquil substituídas em água introduz um fator extra, o efeito do grupo alquila (hidrofóbico), que se opõe ao efeito do grupo hidrofílico (uréia), competindo com a parte hidrofóbica dos tensoativos pelos espaços intersticiais da água. Este efeito depende do tamanho relativo do grupo alquila, como no caso dos alcônóis, exceto pelo fato de que o efeito hidrofílico é maior nas alquil-uréias, pelo maior tamanho da sua parte hidrofílica e pela sua maior capacidade de formar pontes de hidrogênio. Etil e metil-uréias, que não são desnaturantes muito efetivos de proteínas, apresentaram apenas um acréscimo na CMC. A butil-uréia possui um grupo alquila relativamente largo, tem excelentes propriedades desnaturantes, causa primeiro um decréscimo na CMC e após um mínimo causa novamente a sua elevação, quando adicionada ao sistema NaLS em água. Para explicar este comportamento sugere-se que a baixas concentrações a butil-uréia se dissolva intersticialmente no lugar do surfatante, reduzindo a CMC. Para altas concentrações de uréia, a estrutura da água seria suficientemente perturbada pela mistura para que o surfatante passasse a dissolver-se em maior quantidade, aumentando a CMC.

K. A. Murthy e E. W. Kaler ⁽⁹⁸⁾ utilizaram técnicas de difração de raios-X e de medidas de índice de refração para estudar o sistema com água, decanol, butanol e CTAB. Diagramas de fase parciais indicam o aparecimento de uma fase lamelar líquido-cristalina, com a sua localização no diagrama variando em função da razão entre o peso do álcool médio e do álcool de cadeia longa (R). Outro parâmetro que governa os limites da região lamelar é a razão entre o peso do álcool de cadeia média (co-surfatante) e o surfatante (R'). As misturas que formam a fase lamelar viscosa fundem a uma fase fluida simples em temperaturas elevadas, a transição é reversível e a temperatura de

transição varia entre a temperatura ambiente e 80°C, dependendo do valor de R' . Para composições com água pura e $R < 1,5$ a região lamelar fica entre 28 e 55% em peso de água. O aumento da concentração do butanol, ou de glicóis quando o sistema os contém, faz com que a fase lamelar desapareça, não ocorrendo para R acima de 1,5. Os sais, como o NaBr, quando adicionados alteram o tamanho da região lamelar, não a sua posição. A influência do butanol pode ser entendida pelo fato dos álcoois controlarem a curvatura e a flexibilidade da interface dos domínios ricos em água e ricos em óleo. Os aditivos também regulam a distância entre as lamelas de 60 até 290 Å.

I. Virholm e seus colaboradores⁽⁹⁹⁾ estudaram o sistema hexanol-CTAB-H₂O utilizando técnicas de viscosimetria, de condutivimetria, de densimetria e de medidas de velocidade ultrasônicas. Seus resultados mostram que em concentrações de surfatante abaixo de 0,055 M ocorre uma modificação no padrão de solubilização a medida que se adiciona o hexanol, o aditivo passa a ser solubilizado mais no interior das micelas e não na camada entre elas e a água, produzindo micelas inchadas acima de 0,055 M. Para uma certa concentração de hexanol, transformam-se em micelas cilíndricas ou em forma de disco. Esta modificação é indicada por um máximo de viscosidade. Acima de 0,09 M de CTAB ocorre nova mudança para altas concentrações de hexanol, ocorrendo quebra dos grande agregados e nova formação de micelas inchadas.

E. Verral^(100,101) e colaboradores estudaram os sistemas obtidos com 2-butóxietanol (BE), água, decanol e CTAB, com medidas de absorção ultrasônica, indicando a ocorrência da estruturação da água pelo 2-butóxietanol. Aparece a formação de estruturas semelhantes a clatratos em concentrações elevadas de BE. A solubilidade do CTAB nos sistemas ternários e quaternários, com decanol, é varias ordens de magnitude menor do que a sua solubilidade em água. A adição de sais ao sistema aumenta a relaxação da frequência de troca do surfatante entre

a micela e a solução.

F. Quirion e J. E. Desnoyers ⁽¹⁰²⁾ estudaram apenas o sistema ternário do CTAB-BE-H₂O com medidas de volume molar aparente e capacidades caloríficas. Segundo eles as propriedades termodinâmicas mostram a existência de micelas ou agregados mistos no sistema, com a predominância das estruturas com CTAB ou BE determinadas pela razão relativa entre as quantidades destas espécies.

2.5. Efeito de Eletrólitos sobre o Processo de Agregação

Os sais, de forma geral, reduzem a concentração micelar crítica e a tensão superficial de surfatantes iônicos e não-iônicos. A redução depende da concentração do sal, da sua valência e da natureza química do surfatante.

M. Paluch num trabalho sobre o efeito do KBr sobre a tensão superficial e o potencial superficial elétrico em soluções aquosas de brometo de cetilpiridínio (CPBr), observou que a CMC do surfatante a 20°C é de $6,6 \times 10^{-4}$ M em água pura, contra $1,0 \times 10^{-4}$ M em KBr 0,10 M ⁽¹⁰³⁾. Além do efeito sobre a CMC, a adição de eletrólitos geralmente causa uma diminuição na tensão superficial. A redução da tensão superficial poderia ser atribuída a formação de uma camada de monômeros não-dissociados, segundo Gerhfeld ⁽¹⁰⁴⁾.

Os eletrólitos promovem processos de adsorção e agregação, possivelmente pela diminuição da repulsão eletrocinética devida a proteção da dupla camada elétrica. Os sais diminuem a dissociação de micelas em monômeros e causam um decréscimo na velocidade de dessorção ⁽¹⁰⁵⁾. Os fatores que influem em soluções de surfatantes iônicos, com tendência a retardar a migração das moléculas para a superfície, podem ser ⁽¹⁰⁶⁾:

- a) o potencial eletrocinético, na dupla camada elétrica envolvendo uma espécie iônica, que se desenvolve na dissociação do composto

b) ligação hidrofóbica entre a parte não-polar do surfatante e a água em estrutura de iceberg.

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

A solubilidade de surfatantes não-iônicos, em soluções de eletrólitos, pode ser discutida em termos de dois fatores (107,108):

- a) hidratação dos íons, com uma alteração na estrutura da água nas proximidades, modificando a afinidade das moléculas de água pelos átomos de oxigênio do surfatante, promovendo a formação de pontes de hidrogênio
- b) ligação dos íons dos sais ao oxigênio do surfatante, via complexação dos cátions em altas concentrações, resultando um acréscimo de solubilidade.

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

Existem evidências da presença de micelas cilíndricas em soluções de surfatantes. Na maioria dos casos, para a formação de micelas cilíndricas é preciso a concentração de surfatante bem acima da CMC ou de uma grande quantidade de eletrólitos.

Tanford (109), a partir de cálculos baseados em relações de equilíbrio e energia livre de micelização, concluiu que as micelas em forma de disco parecem bem mais estáveis do que as micelas em forma de haste.

Corti e Degiorgio (110) usando espalhamento de luz e baseados na teoria de Tanford verificaram que as micelas com a forma de esferóides achatados nos polos são mais estáveis que as micelas alongadas, na região próxima a CMC.

Os sistemas CTAB-H₂O-NaCl e CTAB-H₂O-NaOTs foram estudados por L. G. Ionescu, T. H. M. do Aido e B. J. Kid (111, 112). Os sistemas CTAB-H₂O-NaBr e CTACl-H₂O-NaCl foram estudados por L. G. Ionescu e E. Teixeira (113)². Os resultados experimentais mostraram que tanto para o NaBr, como para o NaCl, ocorre um favorecimento no processo de micelização do brometo e do cloreto de cetiltrimetilamônio, respectivamente, e que a CMC diminui em função da concentração de sal, sendo o efeito mais pronunciado para o sistema CTACl-H₂O-NaCl a 25°C. Considerando os resultados obtidos com técnicas de tensiometria, sedimentação, viscosimetria e espalhamento quase-elástico de luz os autores concluíram que a adição de sal nestes sistemas leva a uma redução da CMC, alterando a forma e o tamanho das micelas de brometo e de cloreto de cetiltrimetilamônio, transformando-as de esféricas ou elípticas a baixas concentrações de sal até lamelas ou cristais líquidos em concentrações mais elevadas.

No caso dos sistemas CTAB-H₂O-NaCl e CTAB-H₂O-NaOTs, observaram um comportamento similar, com a adição de sal favorecendo o processo de micelização e reduzindo a CMC, sendo que o efeito é mais pronunciado para o NaOTs, provavelmente devido ao tamanho maior do íon OTs⁻ e ao seu grau de hidratação diferente. Estes resultados concordam com os resultados de C. A. Bunton, D. F. Nicoli e R. B. Dorshow (114), que estudaram os sistemas CTAB-H₂O-NaBr, CTACl-H₂O-NaCl e MyTAB-H₂O-NaBr por espalhamento quase-elástico de luz.

T. Imae e S. Ikeda propuseram, em seu trabalho, a formação de micelas esféricas acima da CMC entre concentrações de 0 e 1,5 M NaCl, indicaram também que acima de 1,18 M do sal formam-se micelas cilíndricas, que a concentrações mais altas de sal são longas e flexíveis encontrando-se entrelaçadas formando uma rede (115).

S. J. Candau e seus colaboradores utilizaram técnicas de espalhamento elástico e quase-elástico de luz e medidas

de propriedades reológicas de sistemas de CTAB-H₂O-KBr. Trabalhando em concentrações de 0,1 ou 0,25 M de KBr, entre 20 e 60°C, seus resultados indicaram a presença de micelas bastante longas, flexíveis que, para altas concentrações de CTAB, encontram-se emaranhadas (116,117).

H. Okuda, T. Imae e I. Toyoko trabalharam com o sistema CTAB-H₂O-NaBr em baixas concentrações, entre 0 e 0,05 M de NaBr a 25°C. Utilizando medidas de tensão superficial determinaram a CMC e usando o método gráfico de Corrin-Harkins para localizar as CMC, obtiveram duas retas com uma intersecção na concentração de 0,01 M de NaBr. Eles sugerem que a esta concentração de sal poderia ocorrer a transição entre micelas esféricas e micelas cilíndricas (118).

J. F. Rusling, C. N. Chem e T. F. Kumosinski realizaram medidas de difusão de micelas para eletrodos, trabalhando com os sistemas CTAB-H₂O-NaCl e CTAB-H₂O-KBr, em presença de ferroceno, na concentração de 0,1 M de CTAB e sal. Os coeficientes de difusão obtidos apresentaram boa concordância com os previamente obtidos por outros métodos (119).

H. Hirata e seus colaboradores estudaram o sistema CTAB-H₂O e ácido salicílico ou salicilato de sódio extensivamente. Estudando as propriedades viscoelásticas apresentadas por estes sistemas eles propuseram micelas extremamente longas, em formas de fios, compostas de CTAB e HSal ou NaSal. Resultando em uma rede emaranhada que é responsável pela viscoelasticidade pronunciada. Aparentemente a proporção é de um complexo 1:1 entre o CTAB e o NaSal (120,121). Para o estudo destas micelas alongadas formadas pelo CTAB com aditivos ácidos e sais aromáticos orgânicos, Hirata e seus colaboradores utilizaram técnicas de microscopia eletrônica (122), estudos de sedimentação (123), difração de elétrons (124) e difração de raios-X (125). Obtendo sempre indicações de micelas mistas de CTAB e HSal ou NaSal, de forma extremamente alongada, apresentando-se emaranhadas em solução.

lução. Em outro trabalho, Hirata e seus colaboradores, observaram que comportamento similar ocorre com o CTAB em presença de ácido benzóico, ácido ftálico ou seus sais alcalinos ⁽¹²⁶⁾. N. C. Verma, B. S. Valaulikar e C. Manohar realizaram medidas de fluorescência no sistema CTAB-NaSal-H₂O, seus resultados indicam que a sonda posiciona-se junto a superfície da micela, reduzindo o potencial de superfície para +25 mV, este baixo potencial seria um dos fatores que levariam a formação de micelas extremamente longas no sistema ⁽¹²⁷⁾.

C. A. Bunton, C. P. Cowel estudaram sistemas contendo o CTAB em presença de fenol, p-cresol, p-etilfenol, de seus ânions e de ânions de p-n-proprilfenol e p-t-amilfenol. Os espectros de NMR de próton indicam que estes fenóis ligam-se adjacentes aos grupos catiônicos do surfatante, penetrando parcialmente nas micelas ⁽¹²⁸⁾.

O brometo de tetrametilamônio $[(CH_3)_4N^+Br^-]$, é um eletrólito que possui um efeito pronunciado sobre a estrutura da água, provavelmente devido ao tamanho relativamente grande do cátion. Este aditivo é usado comunmente para estudar efeitos salinos em catálise micelar e em geral, diminue a velocidade da reação ^(129,130). Aparentemente, as espécies carregadas e altamente hidratadas alteram a natureza da dupla camada de Stern das micelas.

2.6. Corantes e Pigmentos como Sondas do Processo de Agregação

As investigações estruturais em agregados de substâncias anfifílicas fazem uso, freqüentemente, de aditivos externos como sondas solubilizadas que monitoram polaridade, microviscosidade e muitas outras características microambientais similares (131).

Observe-se que é importante estabelecer o local ocupado pela sonda adicionada ao agregado que lhe serve de hospedeiro, uma vez que a sonda localizada principalmente junto ao núcleo do agregado deve reportar as propriedades correspondentes ao centro; enquanto que uma sonda posicionada junto a região das cabeças dos surfatantes deve monitorar as propriedades desta região, o que poderia levar a interpretações conflitantes sobre a estrutura dos agregados (132).

A solubilização de compostos insolúveis em meios aquosos pode ser explicada por três mecanismos diferentes, dependendo da natureza das substâncias a serem solubilizadas. Os compostos anfifílicos são incorporados nas micelas, orientando-se com a parte hidrofílica na superfície da micela e a parte hidrofóbica no interior da micela. As substâncias lipofílicas agregam-se ao interior da micela, entre as caudas dos surfatantes e os compostos altamente polares e insolúveis tanto na água como nas cadeias dos hidrocarbonetos, são solubilizadas por processos de adsorção na superfície carregada das micelas (133).

A maioria das sondas extrínsecas que tem sido utilizadas no estudo da estrutura das micelas possuem grupos polares ou sistemas de elétrons- π conjugados (131-135). Em alguns casos estas sondas são corantes, que podem possuir eles mesmos características tenso-ativas, formando micelas mistas com o surfatante em estudo. Este é o caso de corantes derivados da "cianina" em soluções de CTAB, investigados por técnicas de espectroscopia de absorção e de medidas de condutância, que

formam micelas mistas (132).

As ftalocianinas são caracterizadas como pigmentos orgânicos. Sua coloração vai desde o azul escuro até o verde. Em solventes orgânicos usuais sua solubilidade varia muito. As ftalocianinas são relativamente estáveis ao calor, a luz e a reagentes químicos, apresentando um acentuado caráter hidrofóbico. As propriedades das ftalocianinas referentes a cor, solubilidade e comportamento químico, podem ser projetadas em função do metal central e de modificações laterais do ligante, bem como em função de suas interações com o meio.

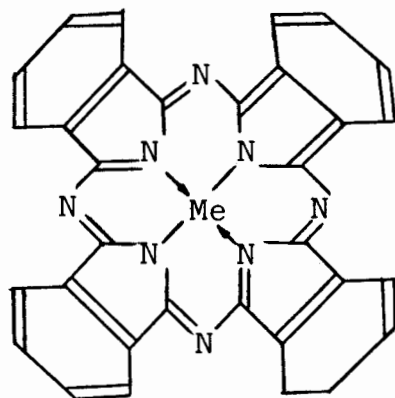
Corantes como as ftalocianinas, comumente encontradas nas folhas das plantas, atuando como captadores de energia, usadas como modelos para as porfirinas, produzem complexos metálicos de cores intensas e foram usadas como sondas extrínsecas em sistemas contendo CTAB (133). As ftalocianinas apresentam duas bandas de absorção α e β . A banda α é melhor definida e ocorre a 674 nm, enquanto a banda β ocorre a um comprimento de onda de aproximadamente 610 nm.

As ftalocianinas, de forma geral, podem ser consideradas como compostos lipofílicos, pouco polares. Levando em conta seu caráter e os resultados obtidos nos seus espectros em soluções aquosas na presença de sais, pode-se sugerir que a solubilização das ftalocianinas ocorre através da incorporação deste pigmento biológico no interior das micelas (133). A magnésio ftalocianina é solúvel em soluções aquosas na presença de vários tenso-ativos, como o CTAB, o cloreto de cetilpiridínio (CPCl), o Birj-35, o Triton X-100 e outros.

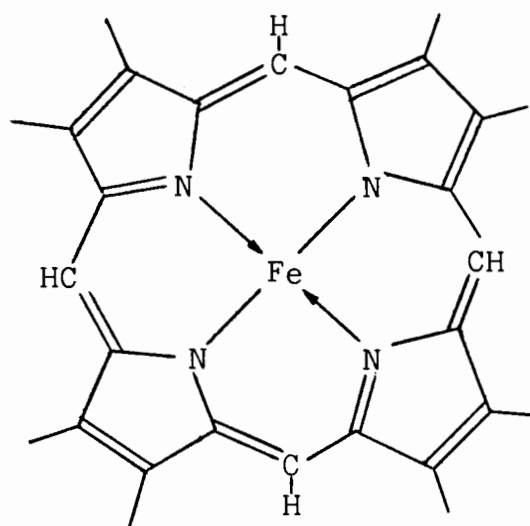
Resultados experimentais demonstram que o Oil Blue A ou [1,4-di(isopropilamina)-antraquinona-9,10], não é solúvel em água, apresentando solubilidade em muitos solventes orgânicos tais como o DMSO, DMA, DMF, benzeno, piridina, monoclorobenzeno, tolueno, etanol, 1-propanol, propanol-2, butanol-1, octanol-1, assim como em soluções aquosas de vários surfactantes, como o NaLS, CTACl, CTAB, brometo de cetildimetilamônio,

Triton X-100, CPBr. Este corante apresenta relação linear entre a absorvância e a concentração, obedecendo a lei de Beer, para os solventes e surfatantes estudados. Este corante é uma sonda pouco sensível a acidez e basicidade, uma vez que sua solubilidade não varia significativamente em função do solvente. Devido a sua interação preferencial com surfatante aniônico, o corante é classificado como catiônico. Um fato peculiar foi constatado em relação aos surfatantes catiônicos CTAB e CPBR, não ocorrendo interação entre as micelas e o pigmento, como se o Br^- atuasse como inibidor, seja por impedimento espacial, seja pelo Br^- reduzir a polaridade na extremidade hidrofílica da micela. O Oil Blue A é utilizado também na determinação de coeficientes de difusão em cristais líquidos (136,137).

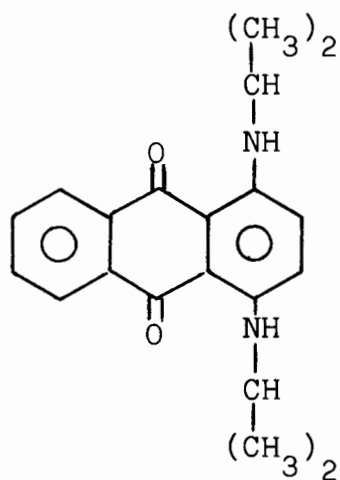
L. G. Ionescu e colaboradores (138) estudaram a interação de pigmentos respiratórios e do grupo heme (Ferriprotoporfirina-IX), com micelas de CTAB, através de espectroscopia uv-visível. No caso da ferriprotoporfirina quando da adição de CTAB acima da CMC às soluções citadas, observou-se o desdobramento das bandas α e β , para 4 bandas distintas, com intensidades proporcionais à concentração de surfatante e porfirina (138-141). Estudos com solventes orgânicos produziram o mesmo efeito, o desdobramento das bandas α e β em quatro bandas distintas, sugerindo que somente substâncias que contém elétrons- π planares, substâncias aromáticas ou superfícies carregadas de micelas, interagem com os elétrons- π das porfirinas. A Figura 12 mostra a estrutura química da porfirina, metalo-ftalocianina e do Oil Blue A.



Metaloftalocianina



Ferriprotoporfirina - IX



Oil Blue A

FIGURA 12 . ESTRUTURA QUÍMICA DAS FTALOCIANINAS, PORFIRINAS E OIL BLUE A (136,137).

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Materiais

O brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), fornecido pela Aldrich Chemical Company, Milwaukee, Wisconsin, USA, foi purificado por recristalização em etanol três vezes, secado a vácuo em presença de hidróxido de cálcio.

O hidróxido de cetiltrimetilamônio (CTAOH), foi preparado a partir de CTAB, usando um excesso de Ag_2SO_4 em metanol, seguido por tratamento com $\text{Ba}(\text{OH})_2$. A prata coloidal foi removida por sedimentação^(142,143). O CTAOH foi armazenado a aproximadamente 5°C para reduzir a possibilidade de degradação.

O solvente formamida, reagente para análise, foi fornecido pela E. Merck, Darmstadt, Alemanha e utilizado sem purificação posterior.

A N-metilformamida, grau analítico, foi fornecida pela Inlab, Rio de Janeiro, Brasil, tendo sido utilizada como recebida.

O tris(hidróximetil)aminometano, também denominado 2-amino-2-hidróximetil-1,3-propanodiol, de grau analítico, foi adquirido da Inlab, Rio de Janeiro, Brasil.

O brometo de tetrametilamônio foi fornecido pela Aldrich Chemical Company, Milwaukee, Wisconsin, USA.

As ftalocianinas de magnésio e manganês foram adquiridas da Eastman Kodak Company, Rochester, New York, USA.

Todos os experimentos foram realizados com água deionizada e destilada.

3.2. Preparação de Soluções

As soluções de água-solvente-CTAB foram preparadas em

balões volumétricos de 10 ml. O CTAB foi transferido volumetricamente de uma solução estoque, de concentração $1,0 \times 10^{-1}$, ou $1,0 \times 10^{-2}$ M, preparada com uma mistura água-solvente na proporção a ser testada. A seguir o volume foi completado com a solução água-solvente em estudo. Utilizou-se o mesmo procedimento para soluções de água-solvente-CTAOH. Como precaução para reduzir a possibilidade de degradação do CTAOH, as soluções de CTAOH foram preparadas no momento de sua utilização.

Para as soluções água-sal-CTAB utilizou-se uma solução estoque de CTAB, com $1,0 \times 10^{-1}$, ou $1,0 \times 10^{-2}$ M, preparada com água pura. Para o sal preparou-se também uma solução de estoque na concentração desejada. O CTAB e o sal foram transferidos volumetricamente para os balões de 10 ml e o volume foi completado com água pura.

3.3. Medidas de Tensão Superficial

As medidas de tensão superficial foram realizadas com um tensiômetro Fisher Modelo 21, semi-automático.

Para cada conjunto de soluções foram realizadas medidas a 25 e 40°C e, as vezes, a 32°C. As soluções foram mantidas em banho termostaticado, com controle automático de temperatura de $\pm 0,1^\circ\text{C}$ de precisão, por trinta minutos na temperatura desejada antes do início das leituras. A seguir as soluções foram transferidas para uma placa de Petri, com aproximadamente 5 cm de diâmetro, colocada em recipiente termostaticado. As leituras foram executadas com um anel de platina-irídio, com 5,980 cm de circunferência média. Em cada conjunto de soluções e para cada temperatura, realizou-se a calibração do aparelho com água pura bi-destilada. A primeira solução a ser lida correspondia a água-solvente ou água-sal sem surfatante.

A seguir eram realizadas as medidas de tensão superficial das soluções contendo o surfatante em ordem crescente de concentração. As leituras foram feitas no mínimo três ve-

zes. Os valores tabelados representam a média de três leituras consideradas para cada solução em uma dada temperatura.

3.4. Determinação da Viscosidade

A viscosidade das soluções de CTAB-água-sal foi determinada a 25 e 40°C, nesta última temperatura quando as soluções apresentaram uma viscosidade muito elevada, sempre utilizando um viscosímetro de Ostwald.

As soluções foram preparadas e termostatizadas com a mesma técnica usada na preparação das soluções empregadas para as medidas de tensão superficial.

O tempo necessário para o escoamento das soluções no viscosímetro foi medido com um cronômetro, e os valores usados no cálculo da viscosidade são a média de três medidas para cada amostra.

A determinação da constante K do viscosímetro⁽¹⁴⁴⁾ foi feita com água pura a 25°C, ou 40°C quando necessário, utilizando-se os dados:

$$\begin{array}{ll} \text{para } 25^{\circ}\text{C:} & \rho = 0,9970 \text{ g/cm}^3, \\ & \eta = 0,0089 \text{ poise}, \\ \\ \text{para } 40^{\circ}\text{C} & \rho = 0,9922 \text{ g/cm}^3, \\ & \eta = 0,0065 \text{ poise}. \end{array}$$

A viscosidade de cada solução foi obtida empregando-se a expressão:

$$\eta_s = K \cdot \rho_s \cdot t \quad (\text{IX})$$

3.5. Determinação da CMC e dos Parâmetros Termodinâmicos de Micelização

A CMC do surfatante em água pura, nos sistemas com

água-sal-surfatante ou água-solvente-surfatante a 25, 32 e a 40°C, foi obtida a partir dos gráficos de tensão superficial versus concentração de surfatante, para uma dada concentração de sal ou de solvente.

O ponto de inflexão da curva no gráfico de tensão superficial versus concentração foi considerado correspondente à concentração micelar crítica. Quando este ponto de inflexão não estava bem definido, utilizou-se um gráfico de tensão superficial versus logaritmo decimal da concentração de surfatante para obter a CMC.

A variação de energia livre de micelização ($\Delta G_T^{\circ m}$) na temperatura desejada, 25, 32 ou 40°C, foi calculada a partir dos dados experimentais, utilizando-se a equação:

$$\Delta G_T^{\circ m} = R \cdot T \cdot \ln CMC_T \quad (X).$$

A entalpia de micelização ($\Delta H^{\circ m}$) foi obtida através da relação:

$$\Delta H^{\circ m} = - R \cdot T^2 \cdot \frac{d}{dT} \ln CMC \quad (XI).$$

Os valores de CMC a 25 e 40°C, em alguns casos também a 32°C para obter um terceiro ponto nas retas, foram colocados em um gráfico versus o inverso da temperatura. A inclinação angular das retas obtidas corresponde numericamente ao termo $d(\ln CMC)/dT$, permitindo resolver a equação acima para $\Delta H^{\circ m}$.

A variação da entropia de micelização a 25 e 40°C, foi obtida a partir da equação:

$$\Delta G_T^{\circ m} = \Delta H^{\circ m} - T \Delta S_T^{\circ m} \quad (XII)$$

para a temperatura desejada.

3.6. Determinação dos Espectros

As soluções de água-sal-CTAB foram preparadas com a mesma técnica empregada na fase das medidas de tensão superficial. A seguir para cada solução foi realizada a pesagem da quantidade desejada de corante (ftalocianina de manganês, ftalocianina de magnésio ou oil blue A), diretamente para o balão volumétrico de 10 ml onde a solução foi preparada. A fim de dissolver o corante as soluções foram aquecidas, sob agitação com agitador magnético, por aproximadamente 15 minutos a cerca de 50°C. As soluções foram filtradas, em papel filtro comum, para a retirada de qualquer resíduo de corante não-dissolvido. A seguir foram colocadas em banho termostatizado a 40°C.

As leituras foram realizadas em um espectrofotômetro ultra-violeta e visível, Modelo Varian DMS-80, fabricado pela Intralab S. A., de feixe duplo, com varredura automática dos comprimentos de onda, utilizando-se um banho termostático para manter os compartimentos das cubetas a 40°C. As condições de trabalho utilizadas foram 0,2 nm para a fenda, velocidade de varredura de 20 nm/min, velocidade de 2 cm/min no registrador modelo R B 101 (1 canal) da ECB - Equipamentos Científicos do Brasil, o que corresponde a um intervalo de 10 nm/cm no papel do gráfico. A escala do registrador foi ajustada para 0 a 2 de absorbância. O branco utilizado como referência foi uma solução de água-CTAB na concentração correspondente a empregada na solução água-sal-CTAB em estudo.

3.7. Erro Experimental

Os valores experimentais de CMC contém um erro médio de $\pm 1,0 \times 10^{-5}$ M e os valores de ΔG_m° contém um erro de $\pm 0,02$ kcal/mol. Conseqüentemente o erro nos valores experimentais de ΔS_m° é de aproximadamente $\pm 0,30$ u.e. . Estes erros devem ser considerados na análise dos resultados.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Tensão Superficial de Soluções Aquosas de N-Metilformamida

Os dados experimentais obtidos para a tensão superficial de soluções aquosas de N-metilformamida a 25°C podem ser vistos na Tabela VIII. O gráfico de tensão superficial versus fração molar de cossolvente corresponde à Figura 13.

A Figura 13 representa um comportamento típico de sistemas binários não-ideais como função da composição. A adição do cossolvente tem o efeito de reduzir a tensão superficial do sistema desde a tensão superficial da água pura (72,0 dinas/cm) para valores em torno de 50 dinas/cm, no caso das soluções mais concentradas.

Uma das possibilidades de se considerar as interações água-cossolvente é a partir dos parâmetros de excesso. Neste caso particular, para um sistema de dois componentes, a tensão superficial de excesso, ou energia livre superficial, (γ^E) é dada pela equação XIII (145).

$$\gamma^E = \gamma^{\text{real}} - \gamma^{\text{ideal}} \quad (\text{XIII})$$

Onde:

$$\begin{aligned} \gamma^{\text{real}} &= \text{tensão superficial medida,} \\ \gamma^{\text{ideal}} &= x_1 \gamma_1 + x_2 \gamma_2 \quad (\text{XIV}) \\ x_1, x_2 &= \text{fração molar dos componentes 1 e 2,} \\ \gamma_1, \gamma_2 &= \text{tensão superficial de 1 e 2.} \end{aligned}$$

A Figura 14 traz um gráfico comparativo, com as tensões superficiais versus fração molar de cossolvente para os sistemas H₂O-F, H₂O-NMF e H₂O-DMF. A Figura 15 ilustra a variação da

tensão superficial de excesso em função da fração molar do cosolvente para os mesmos sistemas (59,81).

Observe-se que a formamida apresenta o menor desvio em relação ao comportamento ideal, a sua tensão superficial de excesso máxima ocorre a $x_F = 0,189$ e é da ordem de -4 dinas/cm. No caso da N,N-dimetilformamida o desvio é bastante pronunciado, a tensão superficial de excesso máxima ocorre para $x_{DMF} = 0,311$ sendo da ordem de -12,5 dinas/cm. Já a N-metilformamida apresenta um comportamento intermediário, com a tensão superficial de excesso máxima ocorrendo para $x_{NMF} = 0,234$ e sendo da ordem de -9 dinas/cm.

Os resultados acima estão de acordo com as observações já descritas na literatura e abordadas no Capítulo II. A menor hidrofobicidade é apresentada pela formamida, que também é capaz de formar pontes de hidrogênio entre si e com a água. A N,N-dimetilformamida apresenta a maior hidrofobicidade, por possuir dois grupos CH_3 , não formando pontes de hidrogênio entre si. A ocorrência de uma forte interação com a água, $x_{DMF} = 0,33$ demonstrando a formação do hidrato $DMF-2H_2O$ foi indicada por várias técnicas. A N-metilformamida apresenta-se como um composto de características intermediárias, com um grupo hidrofóbico CH_3 , e com a sua capacidade de formar pontes de hidrogênio entre si.

TABELA VIII . TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE
N-METILFORMAMIDA A 25°C.

Porcentagem de N-Metilformamida (em volume)	Fração Molar de N-Metilformamida	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	0,000	71,9
10,0	0,033	66,2
20,0	0,071	63,4
30,0	0,116	60,8
40,0	0,169	58,5
50,0	0,234	56,6
60,0	0,314	54,3
70,0	0,416	51,9
80,0	0,550	49,8
90,0	0,733	47,2
100,0	1,000	44,8

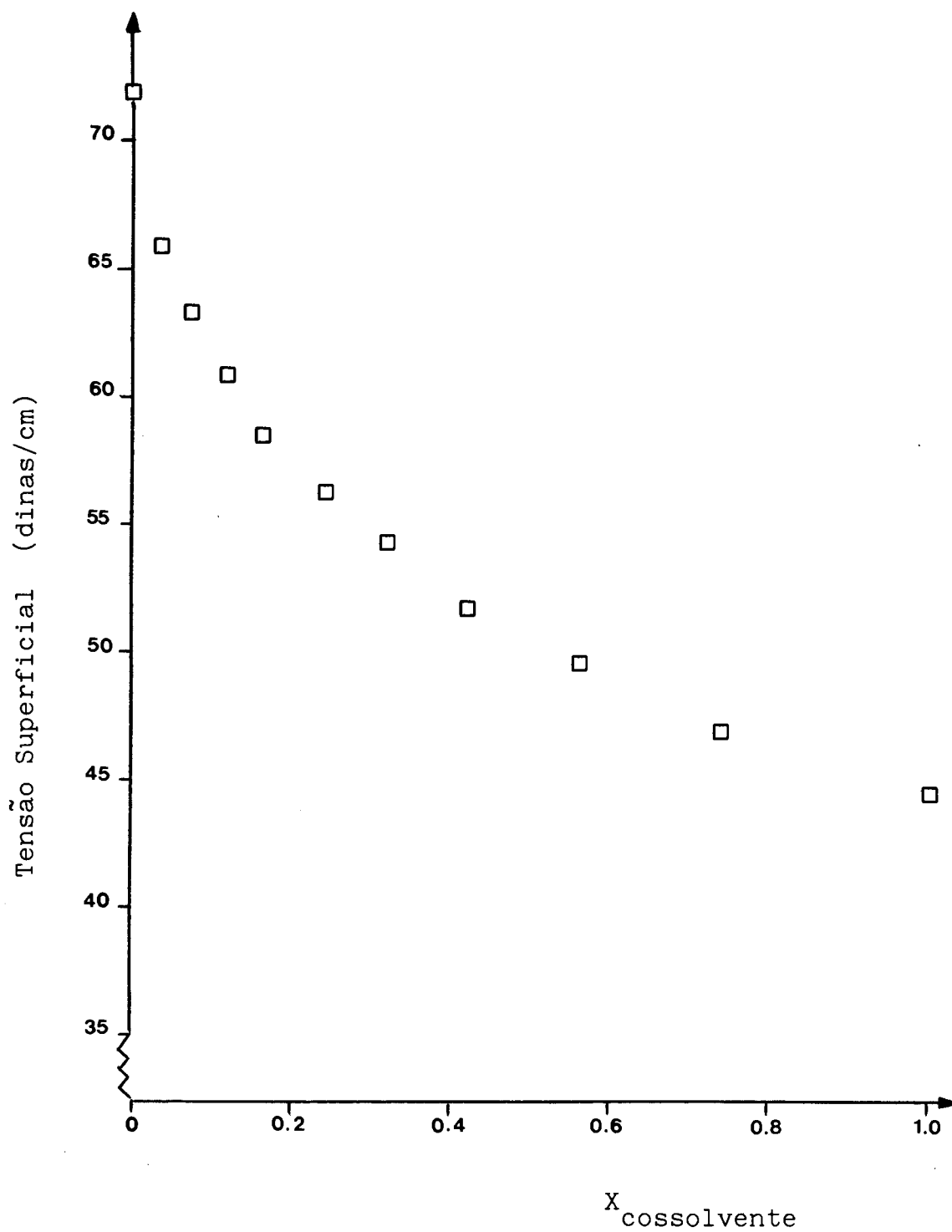


FIGURA 13 . GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS FRAÇÃO MOLAR DE COSSOLVENTE PARA H₂O-NMF A 25°C.

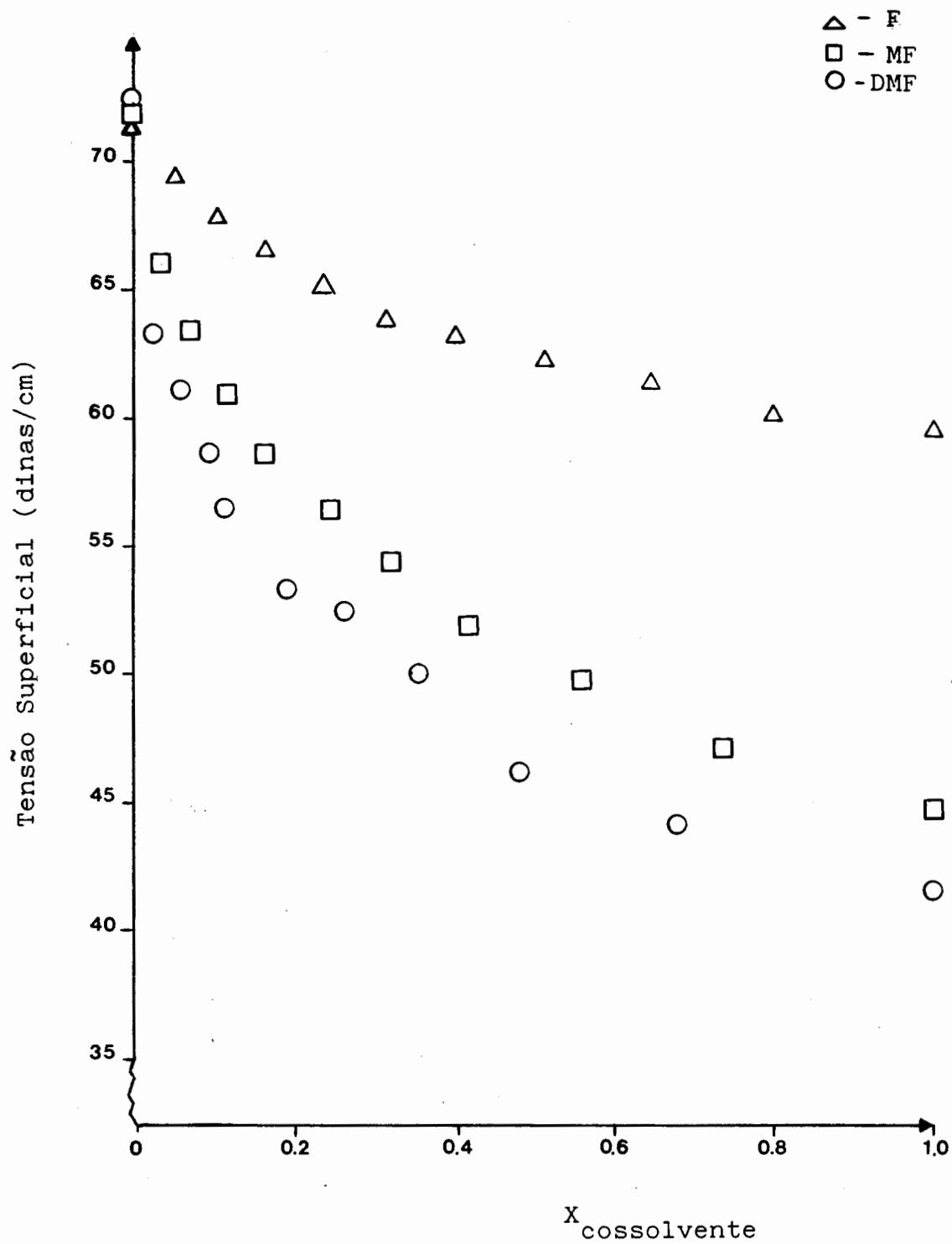


FIGURA 14. GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS A FRAÇÃO MOLAR DE COSSOLVENTE

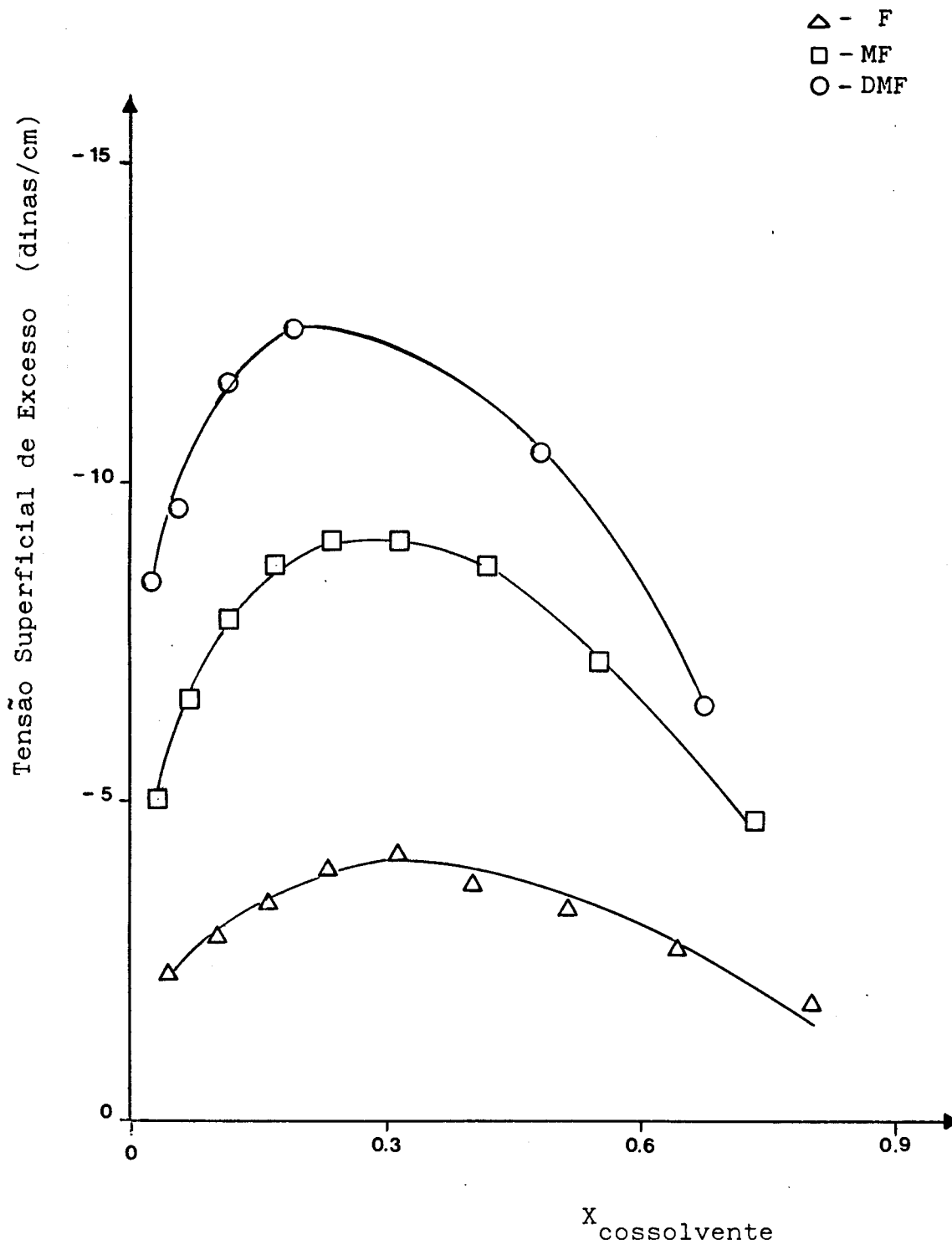


FIGURA 15. GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL DE EXCESSO (γ^E) VERSUS A FRAÇÃO MOLAR DE COSSOLVENTE EM SOLUÇÕES DE $\text{H}_2\text{O}-\text{F}$; $\text{H}_2\text{O}-\text{MF}$ E $\text{H}_2\text{O}-\text{DMF}$ A 25°C .

4.2. Sistema CTAOH-Formamida-Água

Os resultados obtidos para a tensão superficial de soluções de hidróxido de cetiltrimetilamônio em água pura a 25 e 40°C encontram-se nas Tabelas IX e X. O gráfico da tensão superficial versus concentração de CTAOH pode ser visto na Figura 16. A concentração micelar crítica (CMC) do surfatante foi considerada como o ponto de inflexão das curvas. Nas Tabelas XI até XXX encontram-se os resultados obtidos para o sistema ternário CTAOH-Formamida-H₂O a 25 e 40°C. Os gráficos de tensão superficial versus concentração de CTAOH, para este sistema, correspondem as Figuras 17 até 26.

A Tabela XXXI resume os valores encontrados para a CMC do CTAOH, a 25 e 40°C, para as diferentes frações molares de formamida. A Figura 27 apresenta estes resultados de forma gráfica.

Os parâmetros termodinâmicos de micelização ΔG_m° , ΔH_m° e ΔS_m° calculados de acordo com as equações X, XI, XII encontram-se na Tabela XXXII. A variação da energia livre de micelização (ΔG_m°) a 25°C com a fração molar de formamida encontra-se na figura 28. A variação dos parâmetros termodinâmicos de micelização em função da fração molar de cossolvente encontra-se na Figura 29.

Para fins de comparação a Figura 30 contém os valores de CMC a 25°C versus fração molar de cossolvente, para os sistemas CTAOH-Formamida-H₂O e CTAB-Formamida-H₂O⁽⁸¹⁾. Na Figura 31 encontram-se os valores da variação da energia livre de micelização versus fração molar de cossolvente para os mesmos sistemas.

O trabalho com sistemas que contém o hidróxido de cetiltrimetilamônio (CTAOH) apresenta algumas dificuldades. Na preparação do tensoativo a partir do brometo de cetiltrimetilamônio utiliza-se o Ag₂SO₄ para substituir o brometo e o reagente Ba(OH)₂ para substituir o sulfato. Durante este processo é

liberada a prata coloidal, posteriormente removida por sedimentação. Qualquer resíduo de prata coloidal pode ocasionar problemas nas medidas de tensão superficial dos sistemas com o CTAOH.

Um outro fator a considerar é a presença do grupo OH^- como ânion do surfatante. Assim uma parte do próprio surfatante é responsável por uma maior estruturação da água, alterando as condições existentes no solvente responsáveis pelo processo de agregação. As interações entre os grupos OH^- do surfatante e a água, por pontes de hidrogênio, por si só podem produzir uma redução no efeito hidrofóbico.

Bunton e colaboradores (142,143) ao trabalhar com o CTAOH observaram que a sua CMC não parece ser muito bem definida, indicando como valor aproximado 10^{-3} M. Por outro lado E. Stadler obteve, realizando medidas de condutividade, um valor de $1,08 \times 10^{-3}$ M para a CMC do CTAOH em água pura a 25°C (146).

Nossos resultados apresentam valores da mesma ordem de grandeza, encontramos o valor de $0,94 \times 10^{-3}$ M a 25°C e de $1,00 \times 10^{-3}$ M a 40°C para a CMC do CTAOH em água pura.

Para o sistema CTAOH-F-H₂O detectamos a formação de micelas para toda a faixa de concentrações de formamida-água em teste, assim como para a formamida pura.

A adição do solvente aumenta a CMC, ou seja, a adição de cossolvente tem um efeito acentuado de inibição sobre a formação das micelas. Por exemplo, para a água pura obtivemos o valor de $0,94 \times 10^{-3}$ M para a CMC do CTAOH, ao trabalharmos com uma fração molar de 0,803 (90% em volume) de formamida, a CMC encontrada foi de 820×10^{-3} M, cerca de 900 vezes maior. A redução no efeito hidrofóbico, responsável pelo fenômeno da micelização, pode ser atribuída a formação de pontes de hidrogênio entre a formamida e a água. O maior desvio nos valores de CMC ocorre entre as frações molares de 0,3 e 0,4 de formamida, na região de máxima interação entre cossolvente e água (ver seção 4.1).

A variação da energia livre de micelização é aproxi-

madamente igual a 25 e 40°C, indicando pouco efeito da temperatura sobre o processo. A medida que aumentamos a fração molar do cossolvente a variação da energia livre torna-se menos negativa, indicando que o processo é menos espontâneo.

A variação da entalpia de micelização é exotérmica, e sendo relacionada com o próprio processo de micelização e com as interações intermoleculares no sistema ternário.

A variação de entropia de micelização apresenta um valor de +11,30 u.e. para a água pura e de -3,45 u.e. para o sistema com fração molar de formamida 0,803, indicando um grau de estruturação mais alto para o sistema ternário em concentrações mais elevadas de cossolvente.

Ao compararmos o sistema CTAOH-F-H₂O com o sistema CTAB-F-H₂O⁽⁵⁹⁾ observamos que a inibição da micelização causada pela introdução do solvente é bastante mais pronunciada no primeiro caso. A CMC do CTAOH para o sistema com 0,803 de fração molar de formamida é de 820×10^{-3} M, nas mesmas condições o CTAB apresenta um valor de 64×10^{-3} M para a CMC. Além disto a variação de energia livre de micelização é menos negativa para o sistema com CTAOH, indicando que a formação de micela é menos espontânea para este em comparação com o CTAB nas mesmas condições. Estas observações indicam que a presença do OH⁻ introduz modificações estruturais no sistema, influenciando no efeito hidrofóbico e, conseqüentemente, na micelização.

TABELA IX. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE HIDRÓXIDO DE CE
TILTRIMETILAMÔNIO (CTAOH) EM ÁGUA A 25 °C.

Concentração de CTAOH (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAOH (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,00	72,0	0,98	55,5
0,20	67,5	1,00	55,5
0,40	64,2	1,05	55,2
0,60	60,8	1,10	55,1
0,80	58,2	1,15	54,8
0,85	57,0	1,20	54,9
0,90	56,4	1,25	54,9
0,94	55,9	1,30	54,6
0,96	55,9		

TABELA X. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE HIDRÓXIDO DE CE
TILTRIMETILAMÔNIO (CTAOH) EM ÁGUA A 40°C.

Concentração de CTAOH (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAOH (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,00	69,7	0,98	53,2
0,20	65,5	1,00	53,5
0,40	61,9	1,05	53,1
0,60	59,2	1,10	53,1
0,80	56,2	1,15	52,9
0,85	54,9	1,20	52,8
0,90	54,6	1,25	52,7
0,94	53,8	1,30	52,3
0,96	53,7		

TABELA XI. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE HIDRÓXIDO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAOH) EM ÁGUA - FORMAMIDA A 25°C. FORMAMIDA : %VOL.=10 ; X=0,048

Concentração de CTAOH (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAOH (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	69,3	15,0	58,0
2,0	65,0	17,5	57,3
4,0	63,3	20,0	56,5
6,0	61,8	22,5	56,1
8,0	60,6	25,0	55,3
10,0	59,7	30,0	54,3
12,5	59,0		

TABELA XII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE HIDRÓXIDO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAOH) EM ÁGUA - FORMAMIDA A 40°C. FORMAMIDA : %VOL.=10 ; X=0,048

Concentração de CTAOH (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAOH (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	67,7	15,0	56,0
2,0	63,8	17,5	55,5
4,0	61,7	20,0	54,4
6,0	60,7	22,5	53,9
8,0	59,3	25,0	53,8
10,0	58,6	30,0	53,3
12,5	57,7		

TABELA XIII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE HIDRÓXIDO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAOH) EM ÁGUA - FORMAMIDA A 25°C. FORMAMIDA : %VOL.=20 ; X=0,101

Concentração de CTAOH (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAOH (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	68,1	27,5	58,2
5,0	63,1	30,0	57,2
10,0	61,0	35,0	57,3
15,0	60,2	40,0	56,7
20,0	59,7	45,0	55,9
25,0	58,4	50,0	55,4

TABELA XIV. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE HIDRÓXIDO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAOH) EM ÁGUA - FORMAMIDA A 40°C. FORMAMIDA : %VOL.=20 ; X=0,101

Concentração de CTAOH (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAOH (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	66,5	27,5	55,6
5,0	62,3	30,0	55,5
10,0	59,6	35,0	55,0
15,0	58,9	40,0	54,3
20,0	57,3	45,0	53,5
25,0	56,5	50,0	53,0

TABELA XV. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE HIDRÓXIDO DE CE
TILTRIMETILAMÔNIO (CTAOH) EM ÁGUA - FORMAMIDA A
25°C. FORMAMIDA : %VOL.=30 ; X=0,162

Concentração de CTAOH (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAOH (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	67,0	60,0	55,0
10,0	61,4	70,0	54,3
20,0	58,3	80,0	53,3
30,0	57,5	90,0	53,0
40,0	56,4	100,0	52,2
50,0	55,1		

TABELA XVI. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE HIDRÓXIDO DE CE
TILTRIMETILAMÔNIO (CTAOH) EM ÁGUA - FORMAMIDA A
40°C. FORMAMIDA : %VOL.=30 ; X=0,162

Concentração de CTAOH (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAOH (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	66,6	60,0	54,4
10,0	61,5	70,0	54,8
20,0	59,8	80,0	54,6
30,0	59,1	90,0	54,2
40,0	57,5	100,0	53,7
50,0	56,9		

TABELA XVII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE HIDRÓXIDO DE CE
TILTRIMETILAMÔNIO (CTAOH) EM ÁGUA - FORMAMIDA A
25°C. FORMAMIDA : %VOL.=40 ; X=0,231

Concentração de CTAOH (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAOH (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	66,0	70,0	55,9
15,0	61,0	75,0	55,8
30,0	59,4	80,0	55,1
45,0	58,0	85,0	55,1
50,0	57,2	90,0	54,6
55,0	56,8	95,0	54,8
60,0	56,6	100,0	54,5
65,0	56,4		

TABELA XVIII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE HIDRÓXIDO DE CE
TILTRIMETILAMÔNIO (CTAOH) EM ÁGUA - FORMAMIDA A
40°C. FORMAMIDA : %VOL.=40 ; X=0,231

Concentração de CTAOH (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAOH (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	64,2	70,0	54,2
15,0	60,2	75,0	53,9
30,0	57,7	80,0	53,7
45,0	56,5	85,0	53,3
50,0	55,7	90,0	53,9
55,0	55,3	95,0	54,0
60,0	55,0	100,0	54,1
65,0	54,4		

TABELA XIX. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE HIDRÓXIDO DE CE
TILTRIMETILAMÔNIO (CTAOH) EM ÁGUA - FORMAMIDA A
25°C. FORMAMIDA : %VOL.=50 ; X=0,311

Concentração de CTAOH (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAOH (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	64,9	100,0	57,1
15,0	61,8	110,0	56,6
30,0	60,1	120,0	56,2
45,0	59,0	130,0	55,8
60,0	58,3	140,0	55,4
75,0	57,4	150,0	54,9
90,0	56,7	160,0	54,5

TABELA XX. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE HIDRÓXIDO DE CE
TILTRIMETILAMÔNIO (CTAOH) EM ÁGUA - FORMAMIDA A
40°C. FORMAMIDA : %VOL.=50 ; X=0,311

Concentração de CTAOH (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAOH (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	63,5	100,0	55,2
15,0	60,4	110,0	55,0
30,0	59,0	120,0	54,5
45,0	58,1	130,0	54,3
60,0	56,8	140,0	53,5
75,0	56,0	150,0	53,4
90,0	54,7		

TABELA XXI. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE HIDRÓXIDO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAOH) EM ÁGUA - FORMAMIDA A 25°C. FORMAMIDA : %VOL.=60 ; X=0,403

Concentração de CTAOH (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAOH (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	63,6	130,0	54,5
25,0	60,7	145,0	53,1
50,0	59,0	160,0	53,2
75,0	57,3	175,0	53,1
100,0	56,2	190,0	53,1
115,0	55,1		

TABELA XXII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE HIDRÓXIDO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAOH) EM ÁGUA - FORMAMIDA A 40°C. FORMAMIDA : %VOL.=60 ; X=0,403

Concentração de CTAOH (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAOH (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	61,6	130,0	52,6
25,0	58,9	145,0	51,7
50,0	56,8	160,0	50,3
75,0	55,2	175,0	51,7
100,0	53,8	190,0	52,3
115,0	53,1		

TABELA XXIII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE HIDRÓXIDO DE CE
TILTRIMETILAMÔNIO (CTAOH) EM ÁGUA - FORMAMIDA A
25°C. FORMAMIDA : %VOL.=70 ; X=0,515

Concentração de CTAOH (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAOH (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	62,7	300,0	47,7
50,0	57,0	350,0	46,7
100,0	56,1	400,0	46,4
150,0	54,8	450,0	45,5
200,0	52,2	500,0	45,1
250,0	51,3		

TABELA XXIV. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE HIDRÓXIDO DE CE
TILTRIMETILAMÔNIO (CTAOH) EM ÁGUA - FORMAMIDA A
40°C. FORMAMIDA : %VOL.=70 ; X=0,515

Concentração de CTAOH (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAOH (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	61,5	300,0	48,3
50,0	57,1	350,0	45,5
100,0	55,3	400,0	44,7
150,0	54,2	450,0	42,8
200,0	51,1	500,0	42,8
250,0	50,1		

TABELA XXV. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE HIDRÓXIDO DE CE
TILTRIMETILAMÔNIO (CTAOH) EM ÁGUA - FORMAMIDA A
25°C. FORMAMIDA : %VOL.=80 ; X=0,643

Concentração de CTAOH (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAOH (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	62,2	560,0	44,5
80,0	53,5	640,0	45,0
160,0	51,9	720,0	45,4
320,0	49,0	800,0	45,6
480,0	46,8		

TABELA XXVI. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE HIDRÓXIDO DE CE
TILTRIMETILAMÔNIO (CTAOH) EM ÁGUA - FORMAMIDA A
40°C. FORMAMIDA : %VOL.=80 ; X=0,643

Concentração de CTAOH (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAOH (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	60,6	560,0	42,7
80,0	52,8	640,0	41,6
160,0	51,1	720,0	41,0
320,0	47,6	800,0	42,1
480,0	45,8		

TABELA XXVII . TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE HIDRÓXIDO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAOH) EM ÁGUA-FORMAMIDA A 25°C. FORMAMIDA : %VOL.=90 ; X=0,803

Concentração de CTAOH (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAOH (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0	61,0	630	46,3
90	58,1	720	45,1
180	56,0	810	41,9
360	52,9	900	41,4
540	48,4	1000	41,2

TABELA XXVIII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE HIDRÓXIDO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAOH) EM ÁGUA-FORMAMIDA A 40°C. FORMAMIDA : %VOL.=90 ; X=0,803

Concentração de CTAOH (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAOH (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0	59,9	630	45,0
90	56,7	720	42,8
180	55,8	810	41,1
360	51,9	900	40,3
540	47,9	1000	39,9

TABELA XXIX . TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE HIDRÓXIDO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAOH) EM FORMAMIDA PURA A 25°C.

Concentração de CTAOH (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAOH (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0	62,0	700	50,9
100	61,4	800	47,8
200	60,5	900	46,7
400	56,8	1000	45,0
600	52,8	1200	45,0

TABELA XXX . TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE HIDRÓXIDO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAOH) EM FORMAMIDA PURA A 40°C.

Concentração de CTAOH (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAOH (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0	59,4	700	48,8
100	58,4	800	47,0
200	57,8	900	44,6
400	54,6	1000	42,4
600	50,6	1200	40,8

TABELA XXXI . CMC DO HIDRÓXIDO DE CETILTRIMETILAMÔNIO VERSUS FRAÇÃO MOLAR DE FORMAMIDA A 25 E 40°C.

% Formamida (volume)	Fração Molar (x_F)	CMC a 25°C (M x 10 ³)	CMC a 40°C (M x 10 ³)
0	0	0,94	1,00
10	0,048	15	17
20	0,101	25	28
30	0,162	50	56
40	0,231	73	80
50	0,311	90	100
60	0,403	150	165
70	0,515	320	365
80	0,643	560	620
90	0,803	820	900
100	1,000	1000*	-

* valor aproximado

TABELA XXXII . PARÂMETROS TERMODINÂMICOS PARA A FORMAÇÃO DE MICELAS DE HIDRÓXIDO DE CETILTRIMETILAMÔNIO VERSUS FRAÇÃO MOLAR DE FORMAMIDA A 25°C.

% Formamida (volume)	Fração Molar (x_F)	ΔG_m° (kcal/mol)	ΔH_m° (kcal/mol)	ΔS_m° (u. e.)
0	0	-4,13	-0,76	+11,3
10	0,048	-2,54	-1,55	+ 3,2
20	0,101	-2,19	-1,40	+ 2,7
30	0,162	-1,78	-1,40	+ 1,3
40	0,231	-1,56	-1,30	+ 0,9
50	0,311	-1,43	-1,30	+ 0,4
60	0,403	-1,12	-1,18	+ 0,2
70	0,515	-0,68	-1,63	- 3,2
80	0,643	-0,34	-1,26	- 3,1
90	0,803	-0,12	-1,15	- 3,5
100	1,000	0	-	-

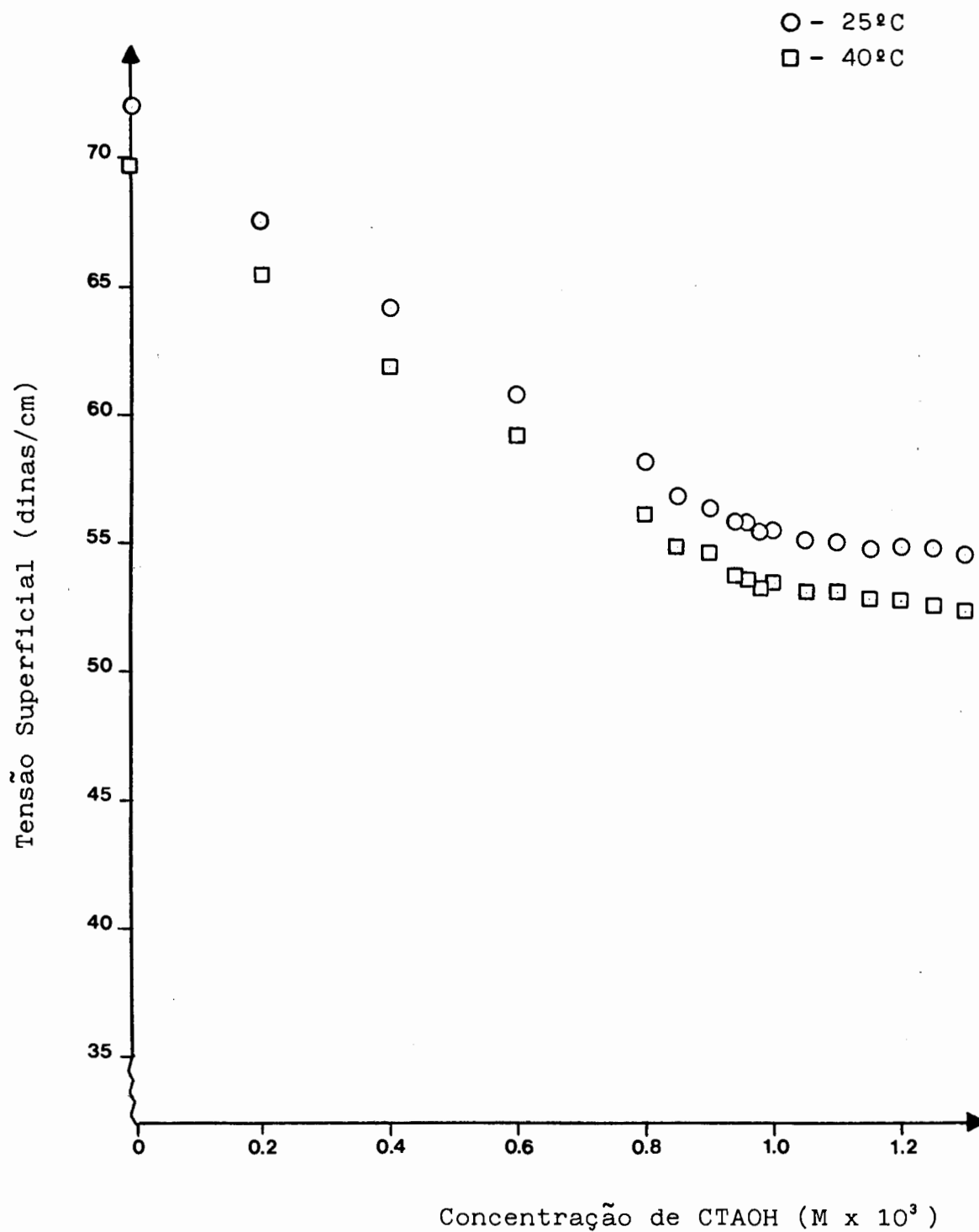


FIGURA 16. GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS CONCENTRAÇÃO DE HIDRÓXIDO DE CETILTRIMETILAMÔNIO(CTAOH) EM SOLUÇÃO AQUOSA A 25 E 40°C.

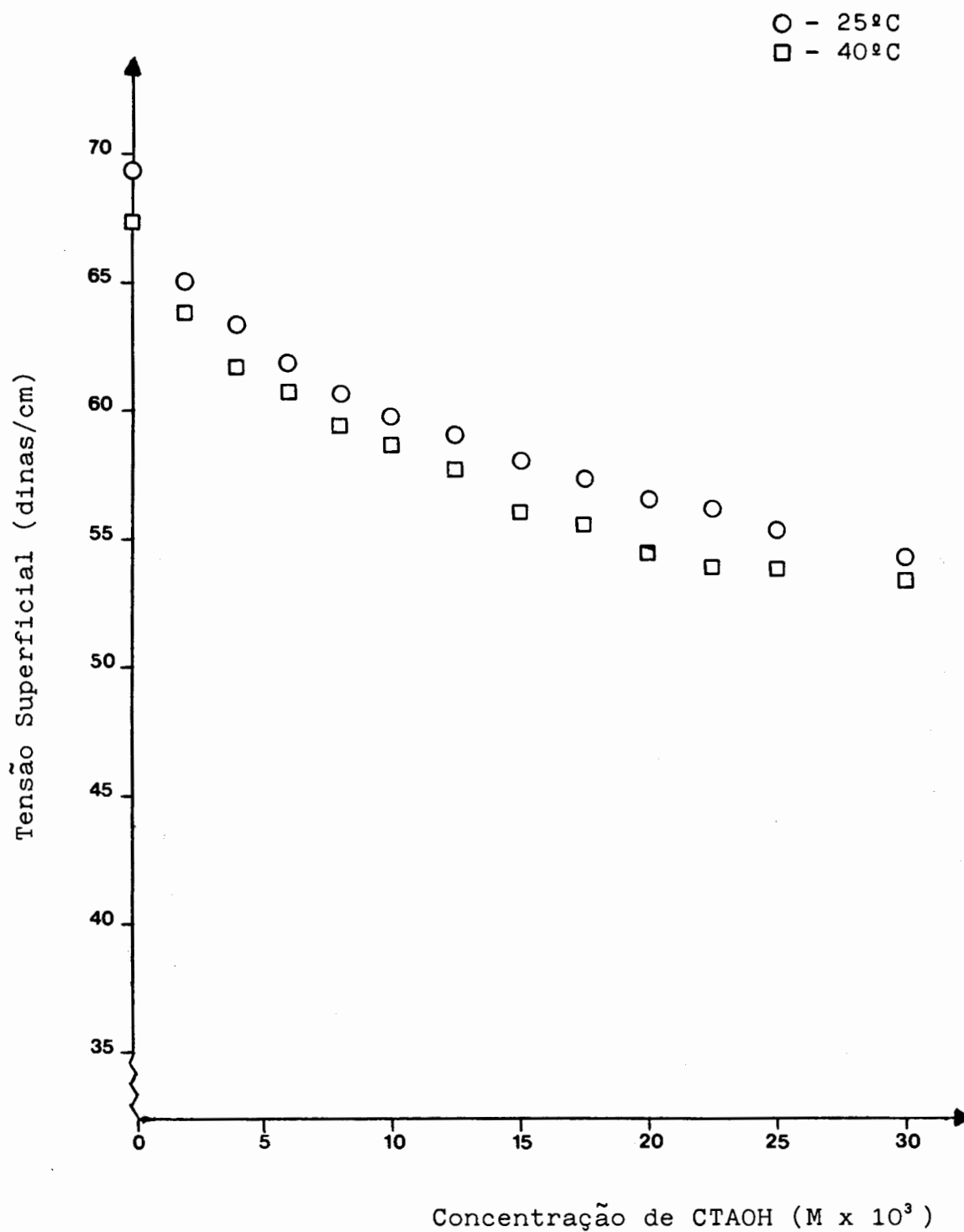


FIGURA 17. GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS CONCENTRAÇÃO DE HIDRÓXIDO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAOH) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 10% EM VOLUME DE FORMAMIDA A 25 E 40°C.

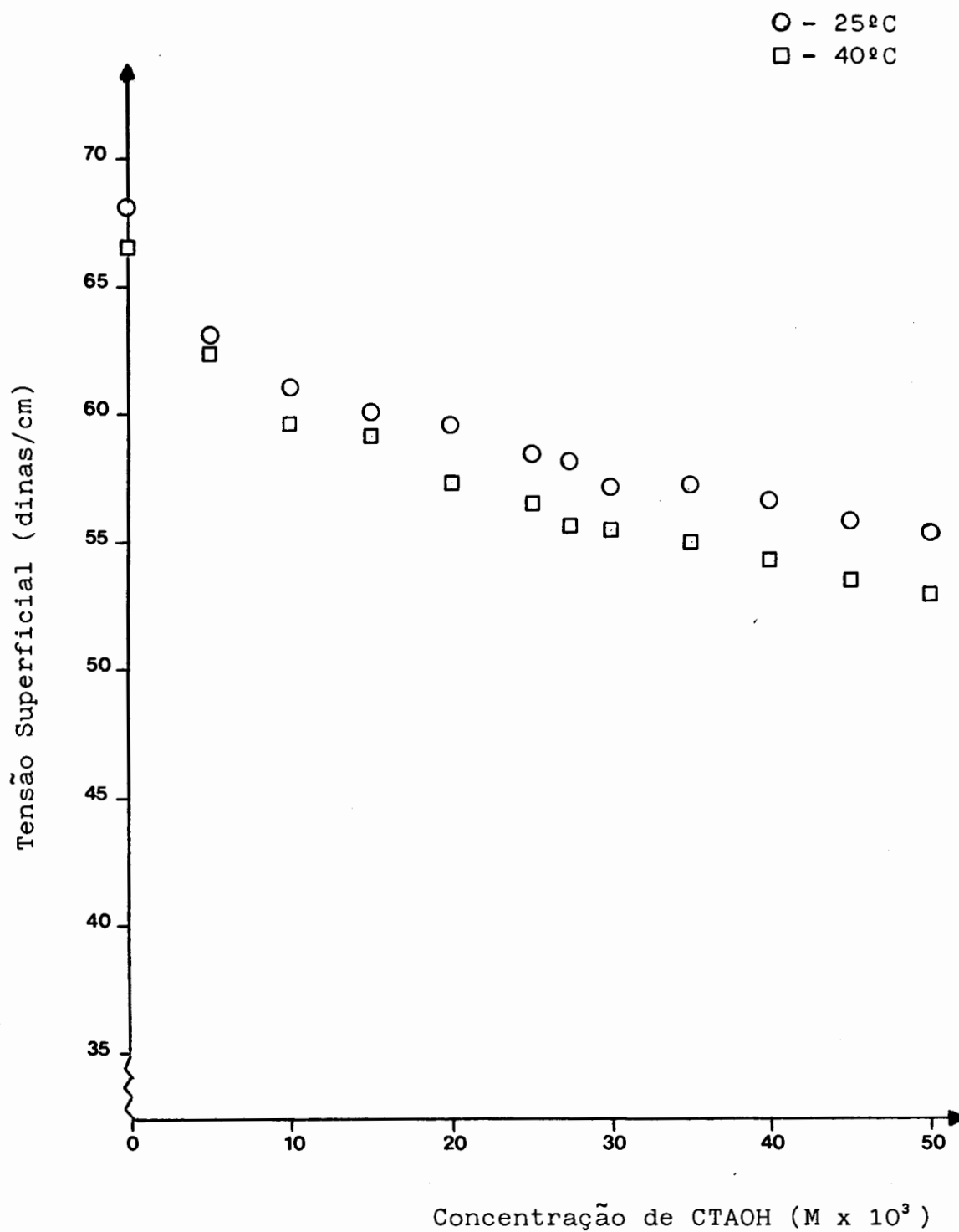


FIGURA 18. GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS CONCENTRAÇÃO DE HIDRÓXIDO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAOH) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 20% EM VOLUME DE FORMAMIDA A 25 E 40°C.

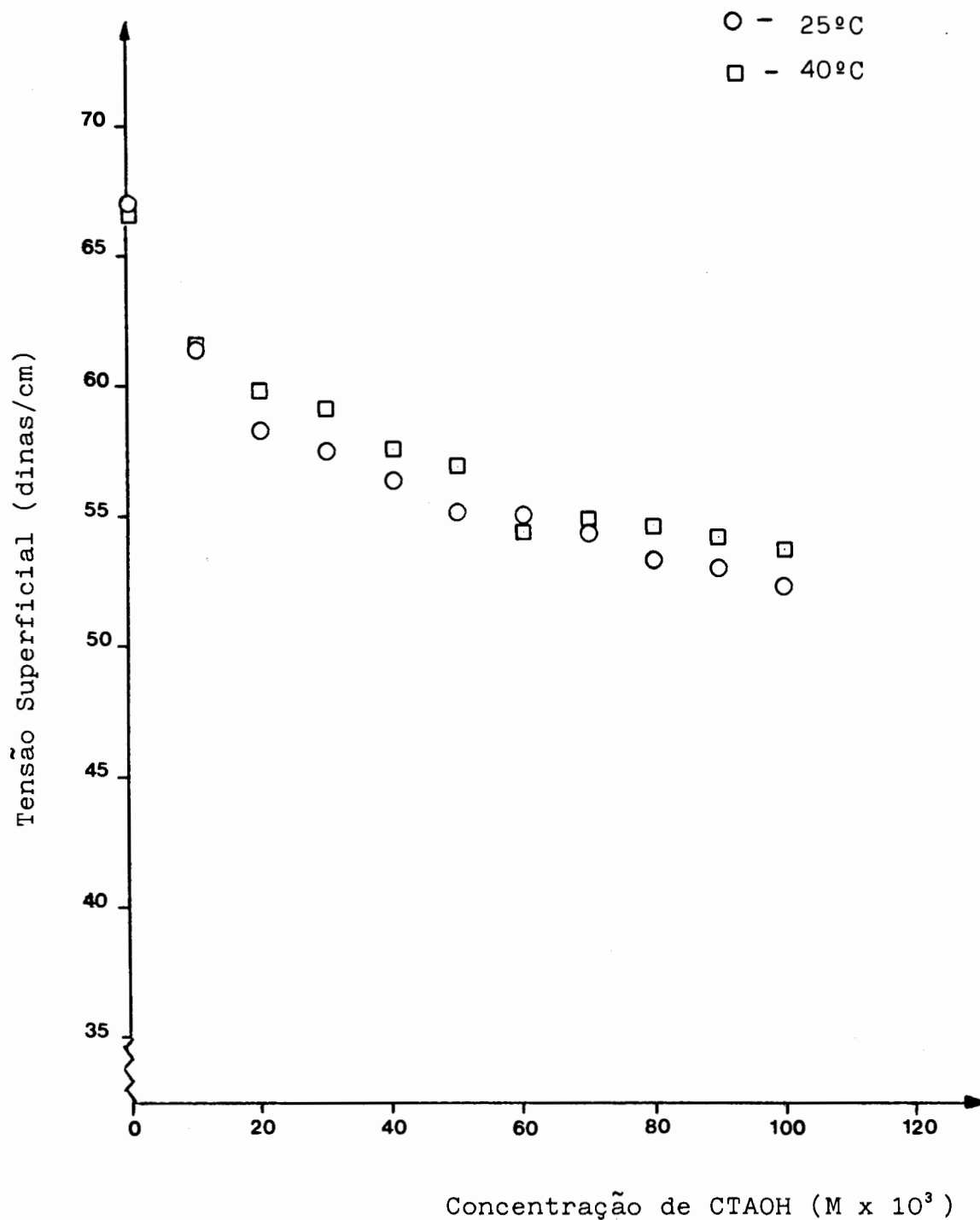


FIGURA 19. GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS CONCENTRAÇÃO DE HIDRÓXIDO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAOH) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 30% EM VOLUME DE FORMAMIDA A 25 E 40°C.

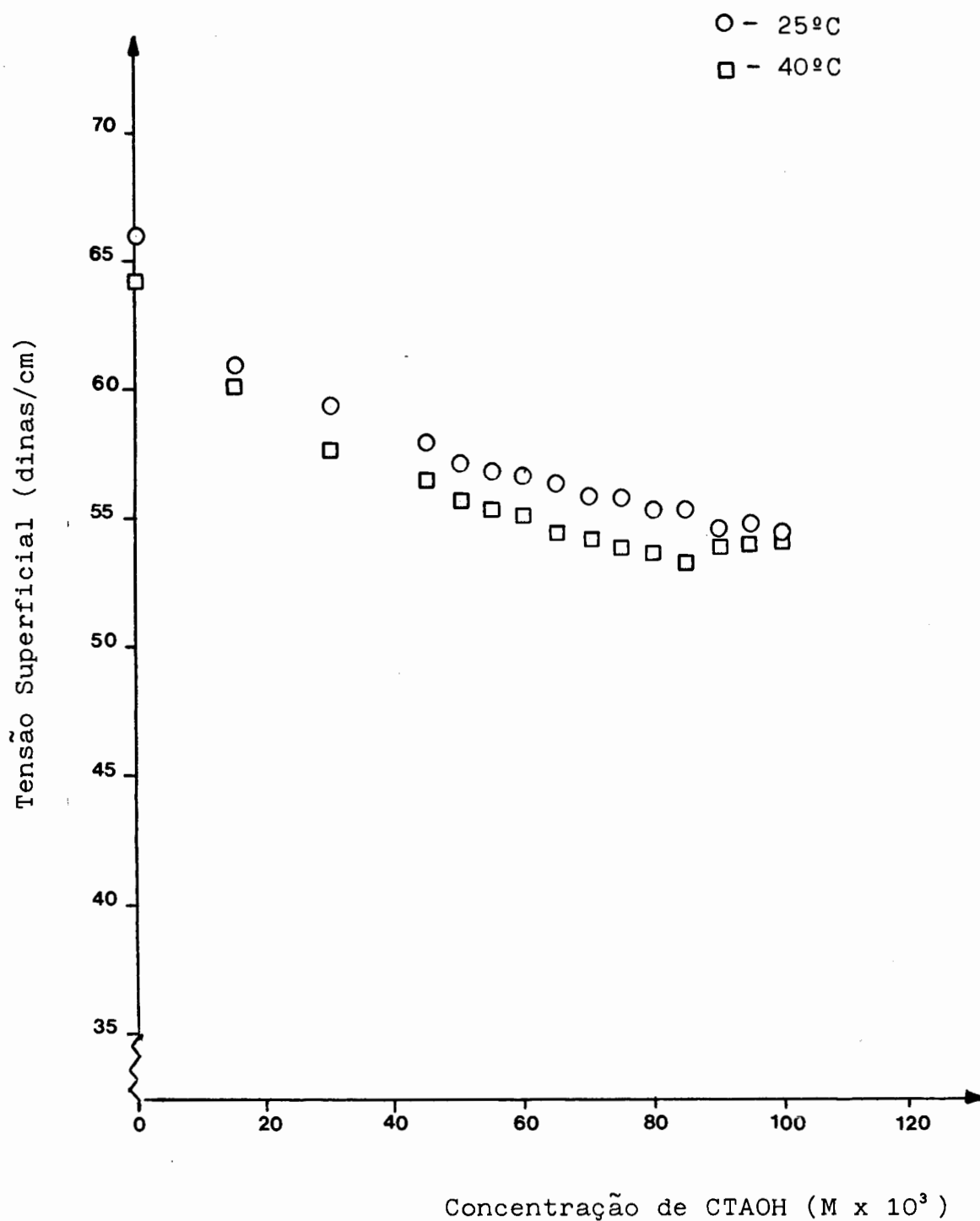


FIGURA 20. GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS CONCENTRAÇÃO DE HIDRÓXIDO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAOH) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 40% EM VOLUME DE FORMAMIDA A 25 E 40°C.

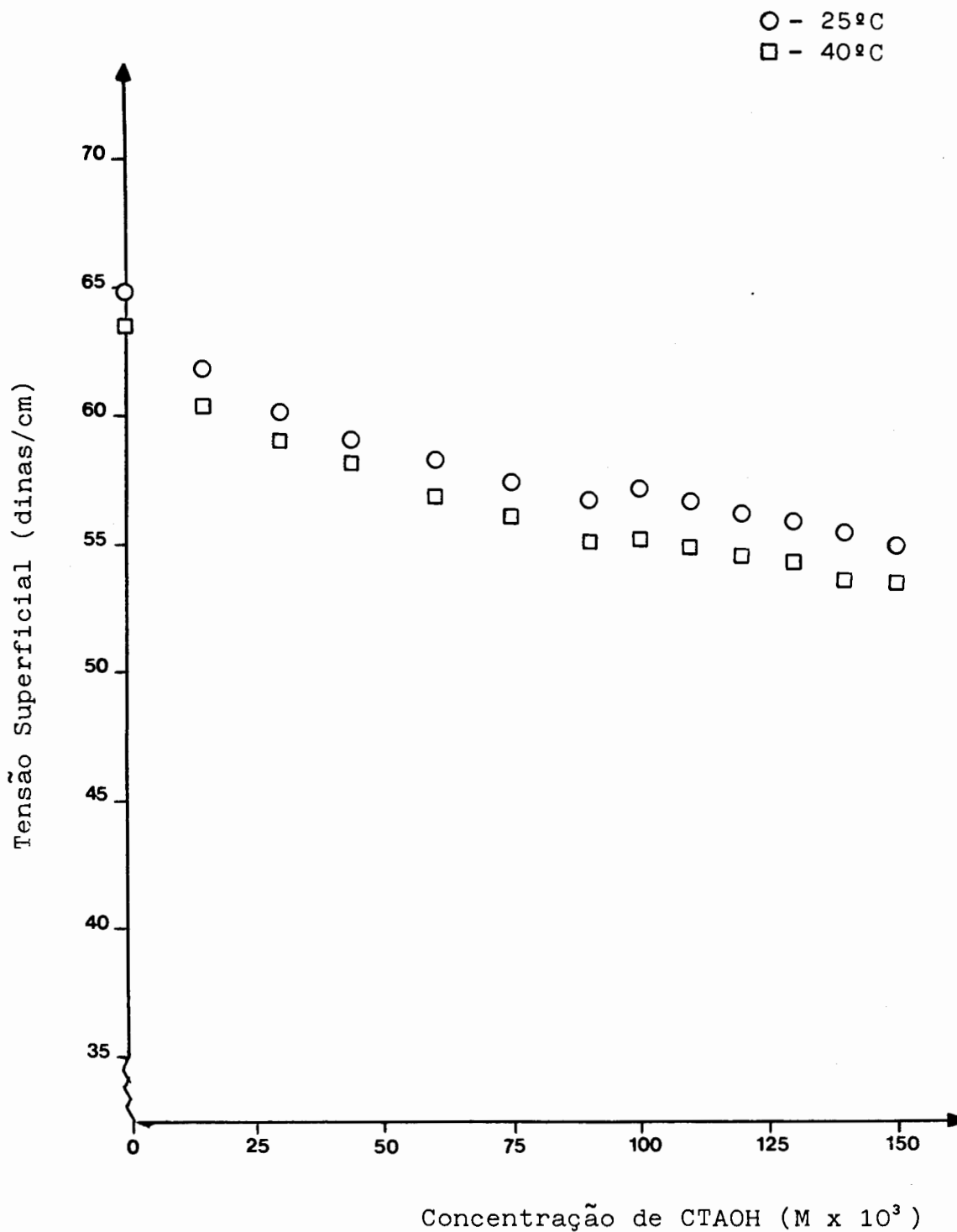


FIGURA 21. GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS CONCENTRAÇÃO DE HIDRÓXIDO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAOH) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 50% EM VOLUME DE FORMAMIDA A 25 E 40°C.

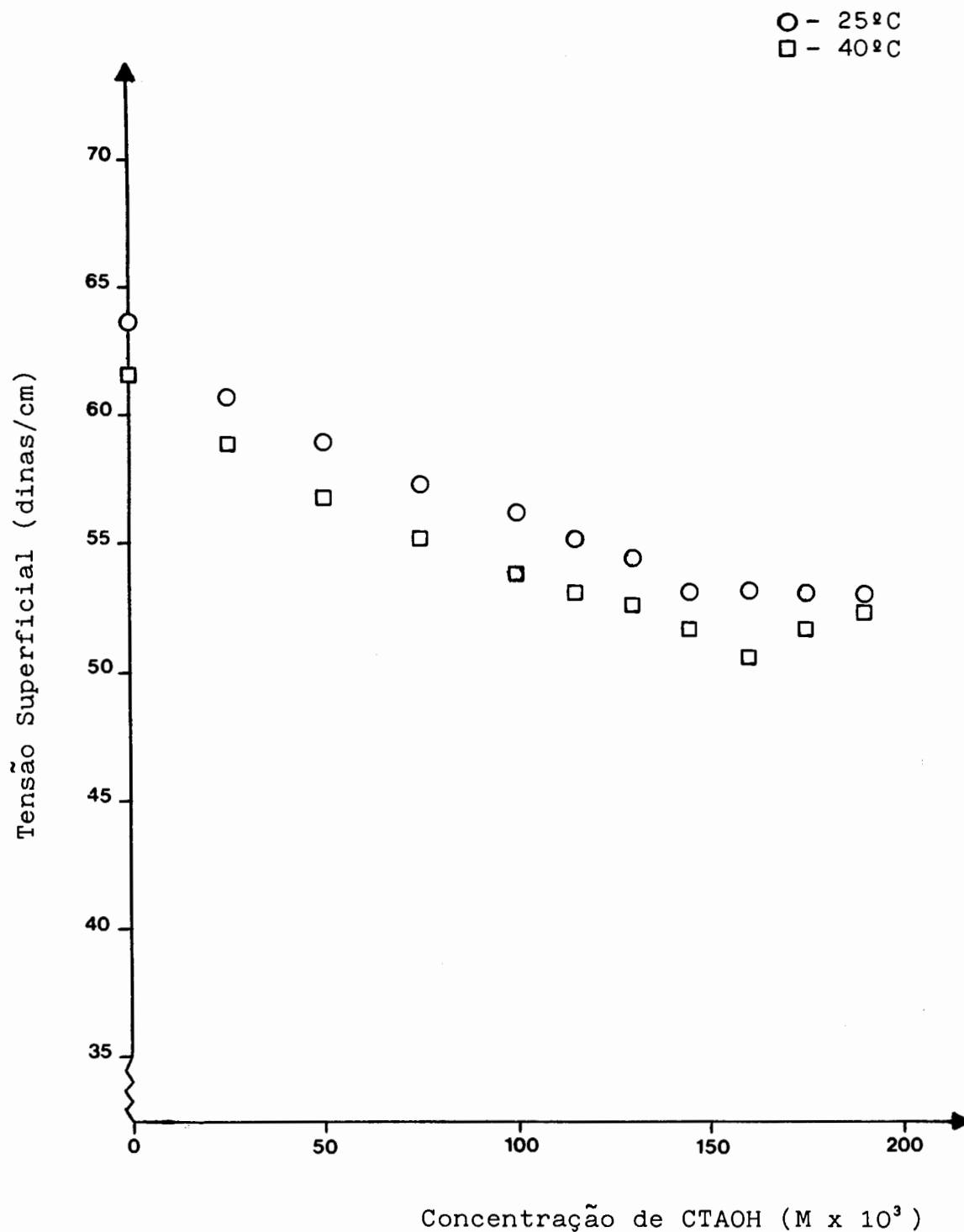


FIGURA 22. GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS CONCENTRAÇÃO DE HIDRÓXIDO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAOH) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 60% EM VOLUME DE FORMAMIDA A 25 E 40°C.

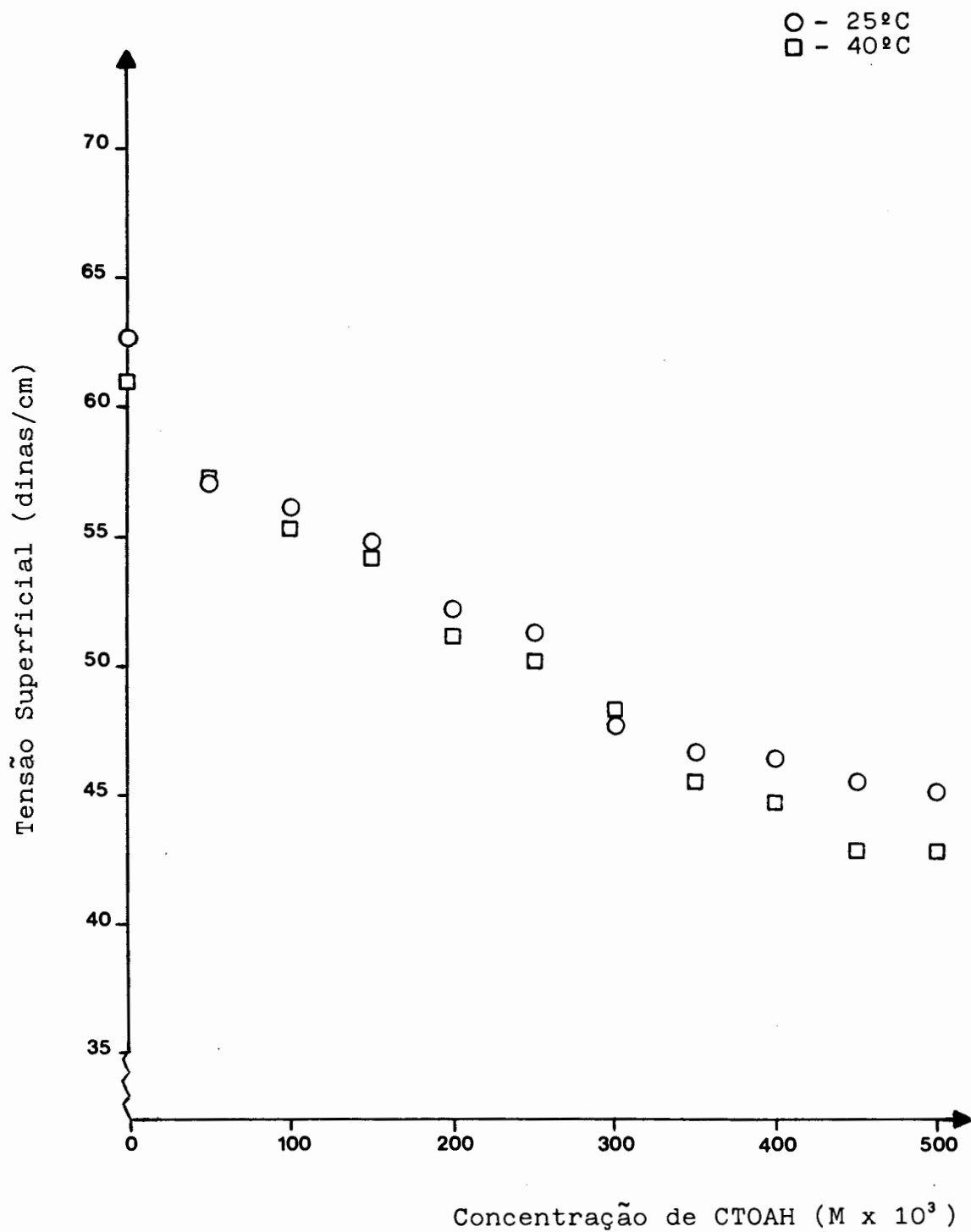


FIGURA 23. GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS CONCENTRAÇÃO DE HIDRÓXIDO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAOH) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 70% EM VOLUME DE FORMAMIDA A 25 E 40°C.

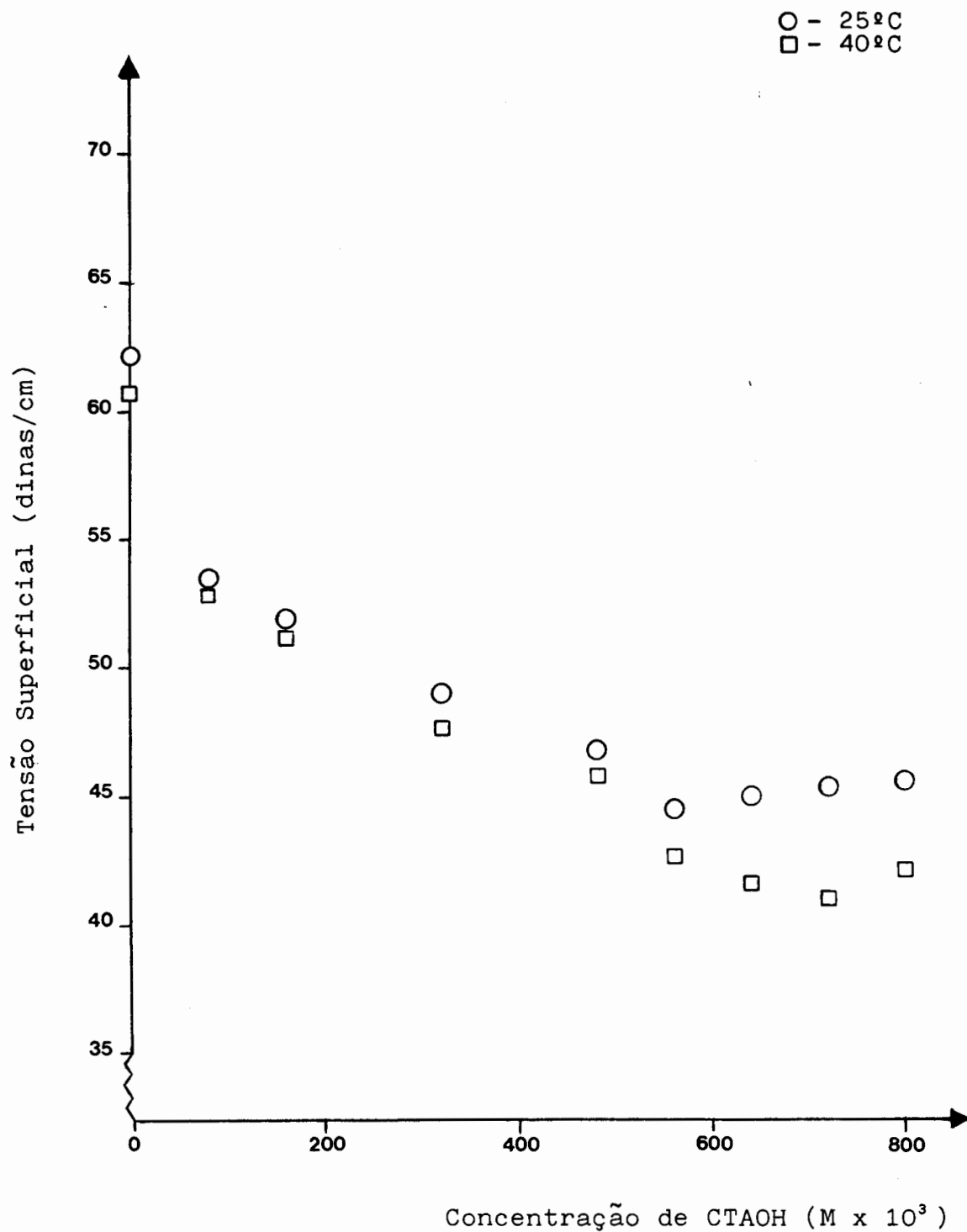


FIGURA 24. GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS CONCENTRAÇÃO DE HIDRÓXIDO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAOH) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 80% EM VOLUME DE FORMAMIDA A 25 E 40°C.

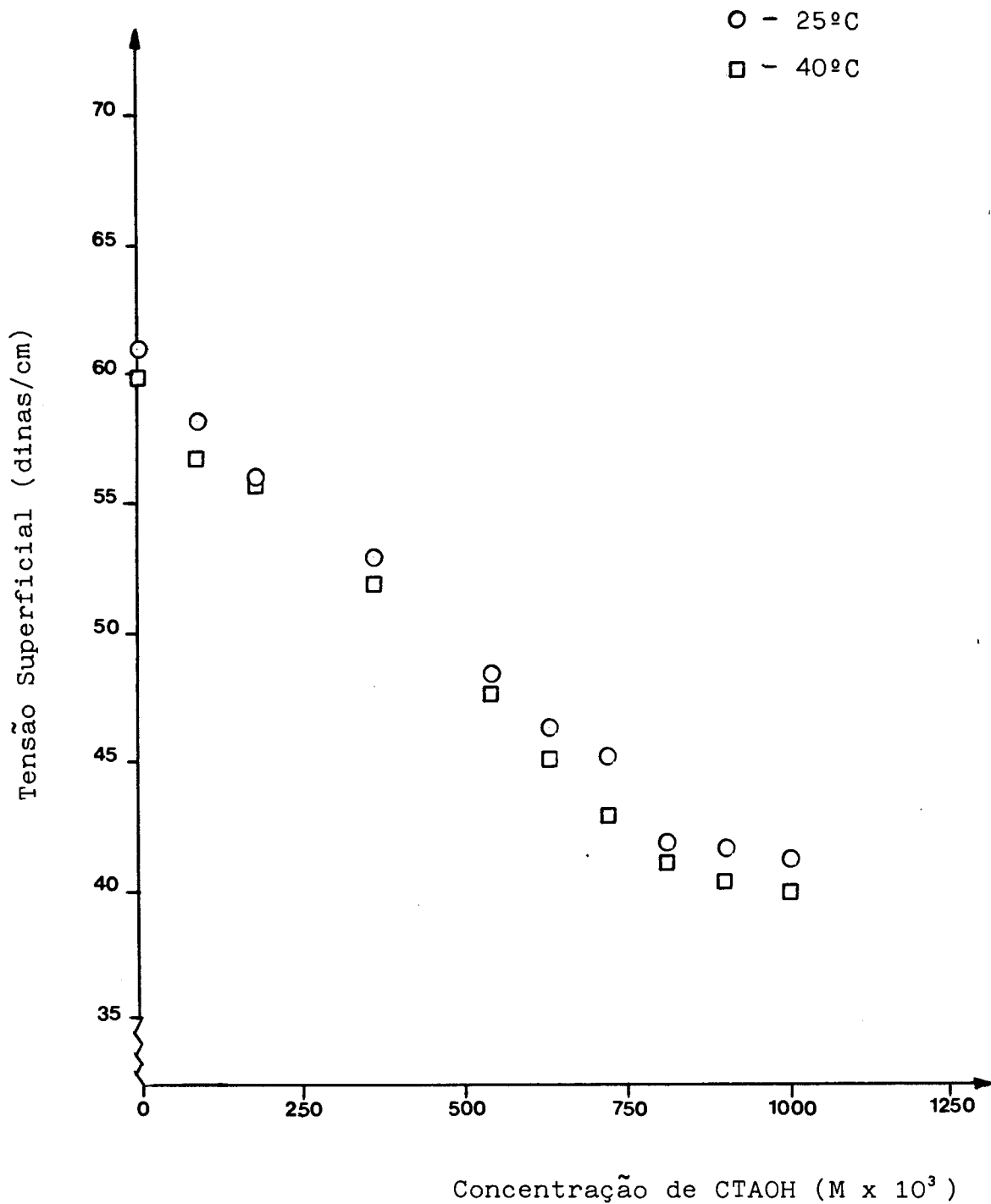


FIGURA 25. GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS CONCENTRAÇÃO DE HIDRÓXIDO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAOH) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 90% EM VOLUME DE FORMAMIDA A 25 E 40°C.

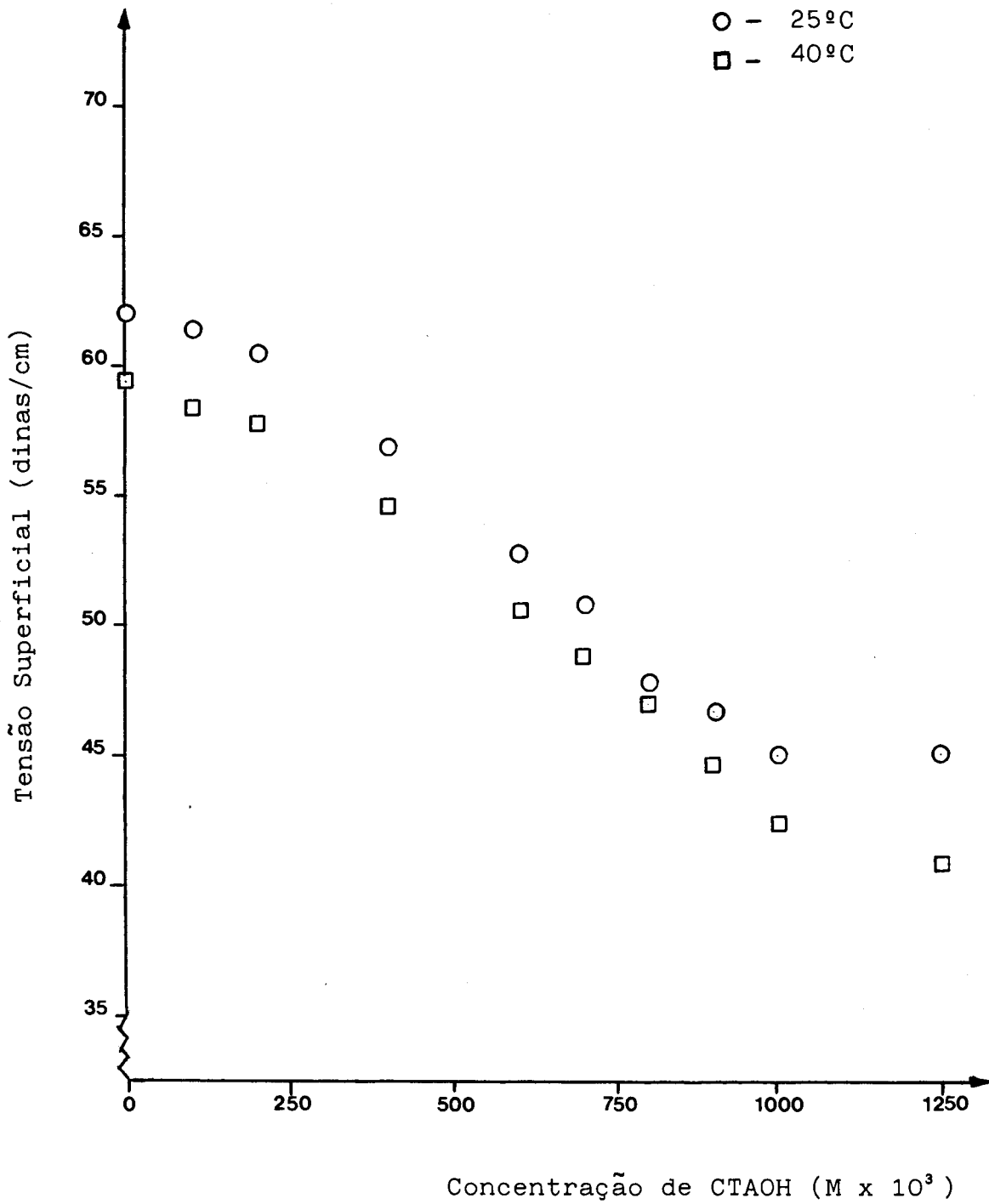


FIGURA 26. GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS CONCENTRAÇÃO DE HIDRÓXIDO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAOH) EM SOLUÇÃO EM FORMAMIDA PURA A 25 E 40°C.

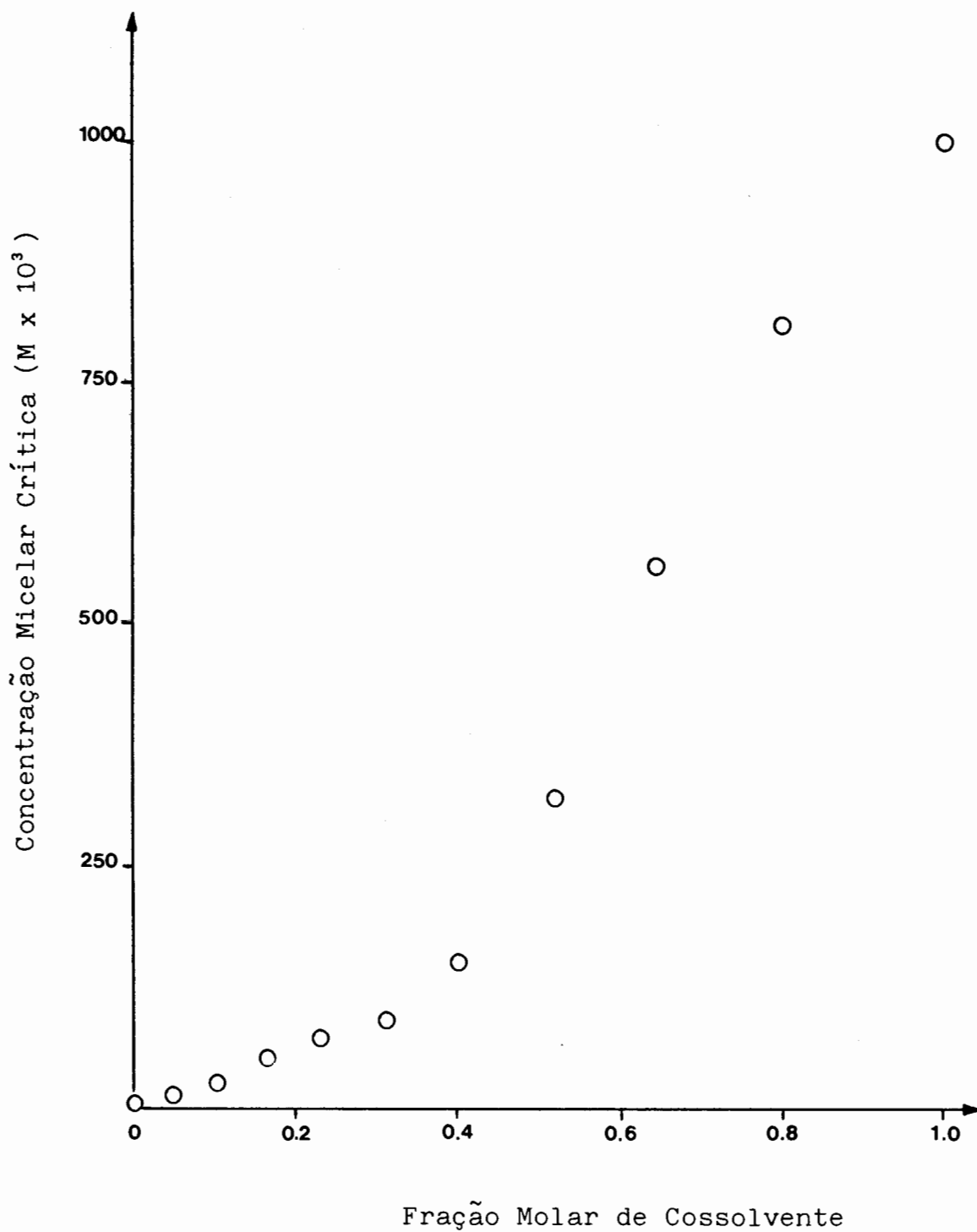


FIGURA 27 . GRÁFICO DE CMC DO HIDRÓXIDO DE CETILTRIMETILAMÔNIO VERSUS FRAÇÃO MOLAR DE FORMAMIDA A 25°C.

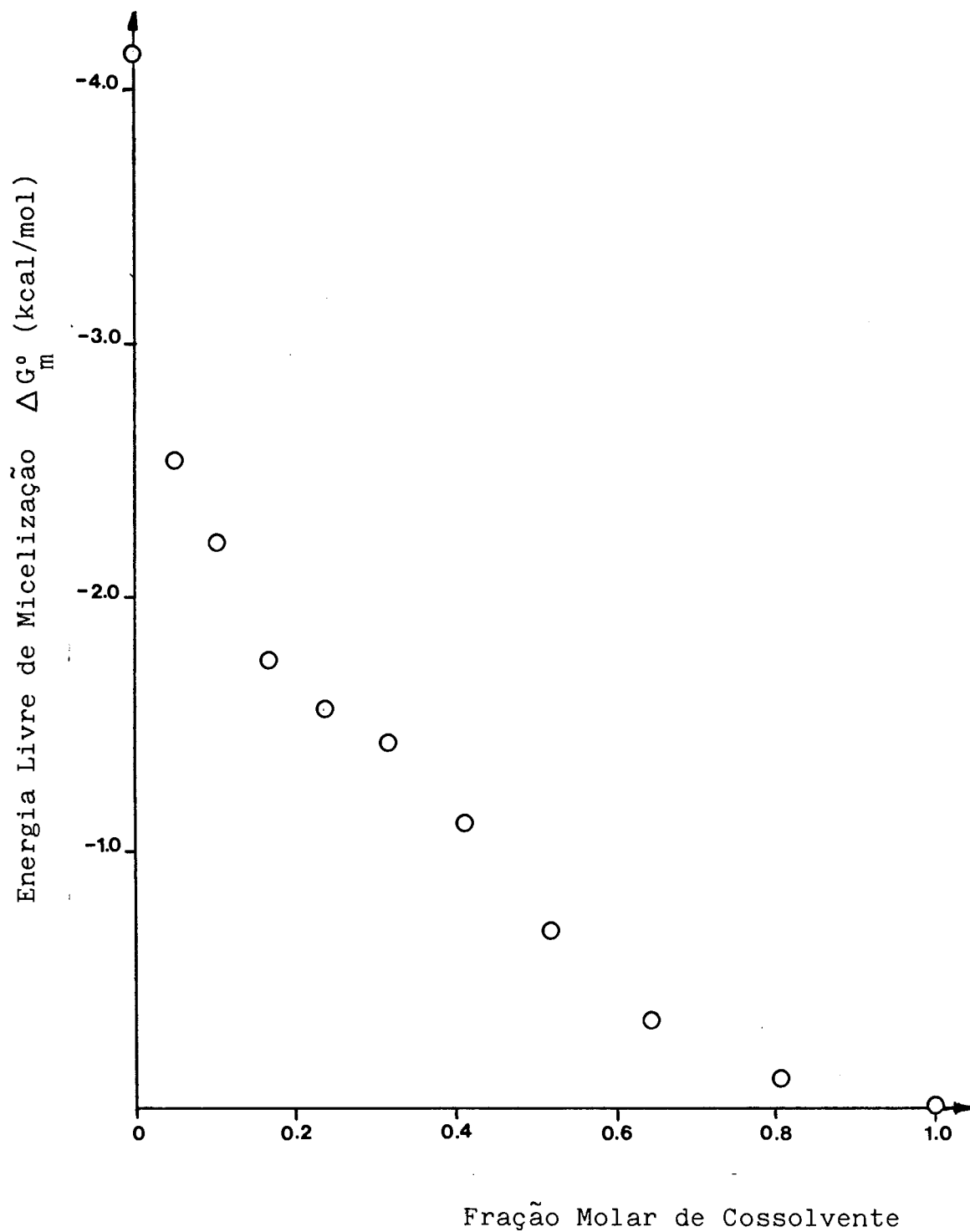
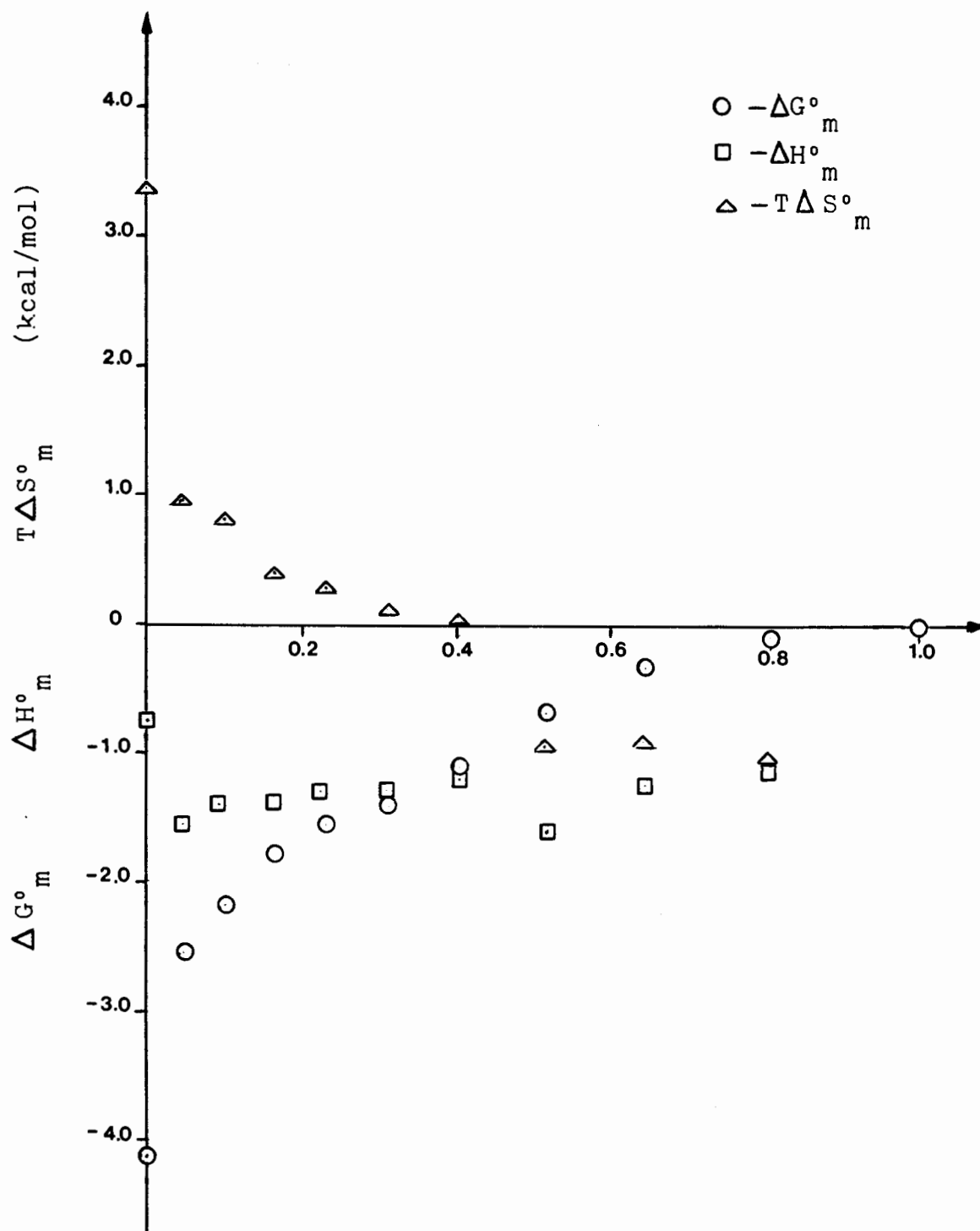


FIGURA 28 . ENERGIA LIVRE DE MICELIZAÇÃO DO HIDRÓXIDO DE CETILTRIMETILAMÔNIO VERSUS FRAÇÃO MOLAR DE FORMAMIDA A 25°C.



Fração Molar de Cossolvente

FIGURA 29. GRÁFICO DOS PARÂMETROS TERMODINÂMICOS PARA A MICELI ZACÃO DO HIDRÓXIDO DE CETILTRIMETILAMÔNIO VERSUS FRA ÇÃO MOLAR DE FORMAMIDA A 25°C.

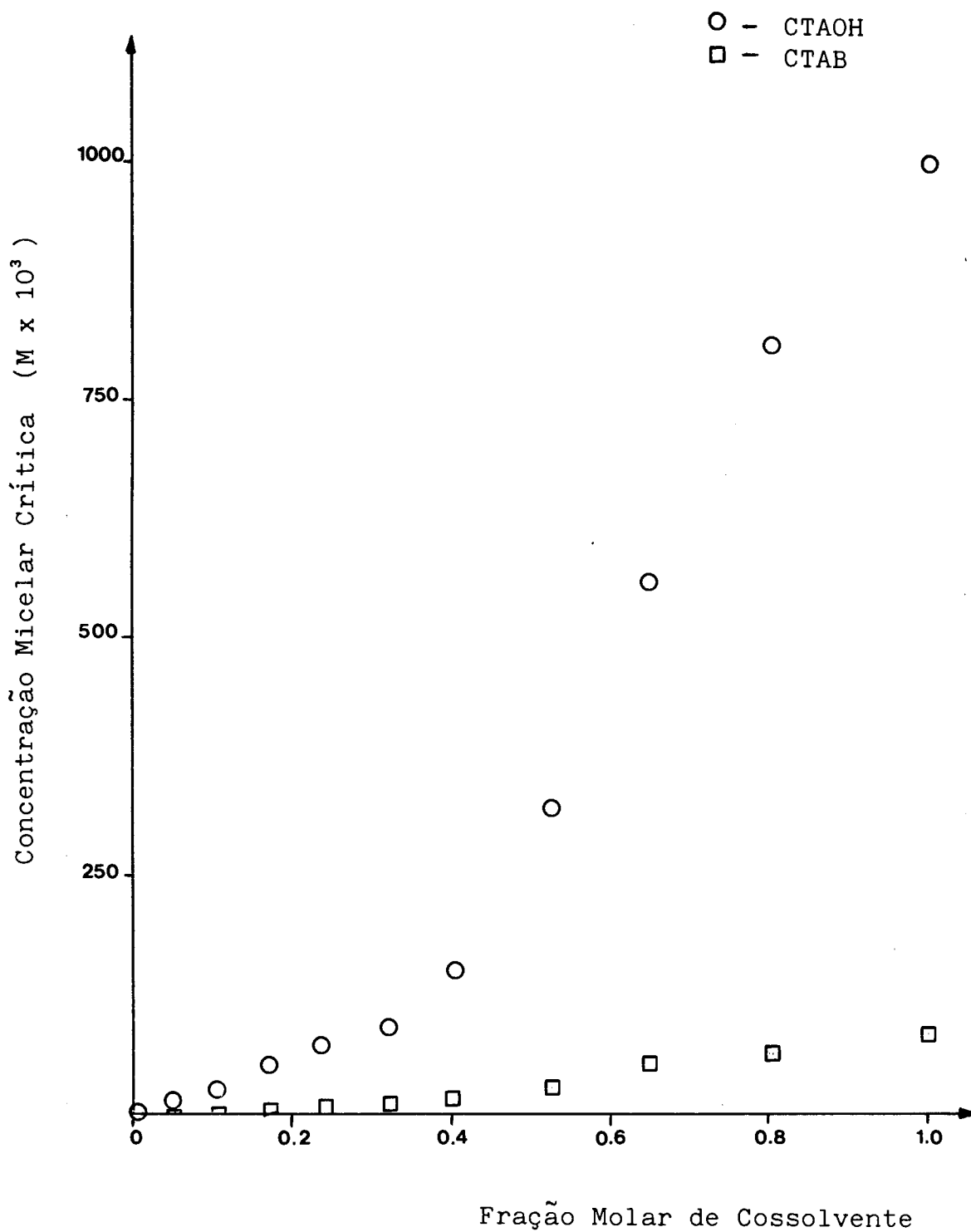


FIGURA 30 . GRÁFICO DE CMC DO HIDRÓXIDO E DO BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO VERSUS FRAÇÃO MOLAR DE FORMIDA A 25°C.

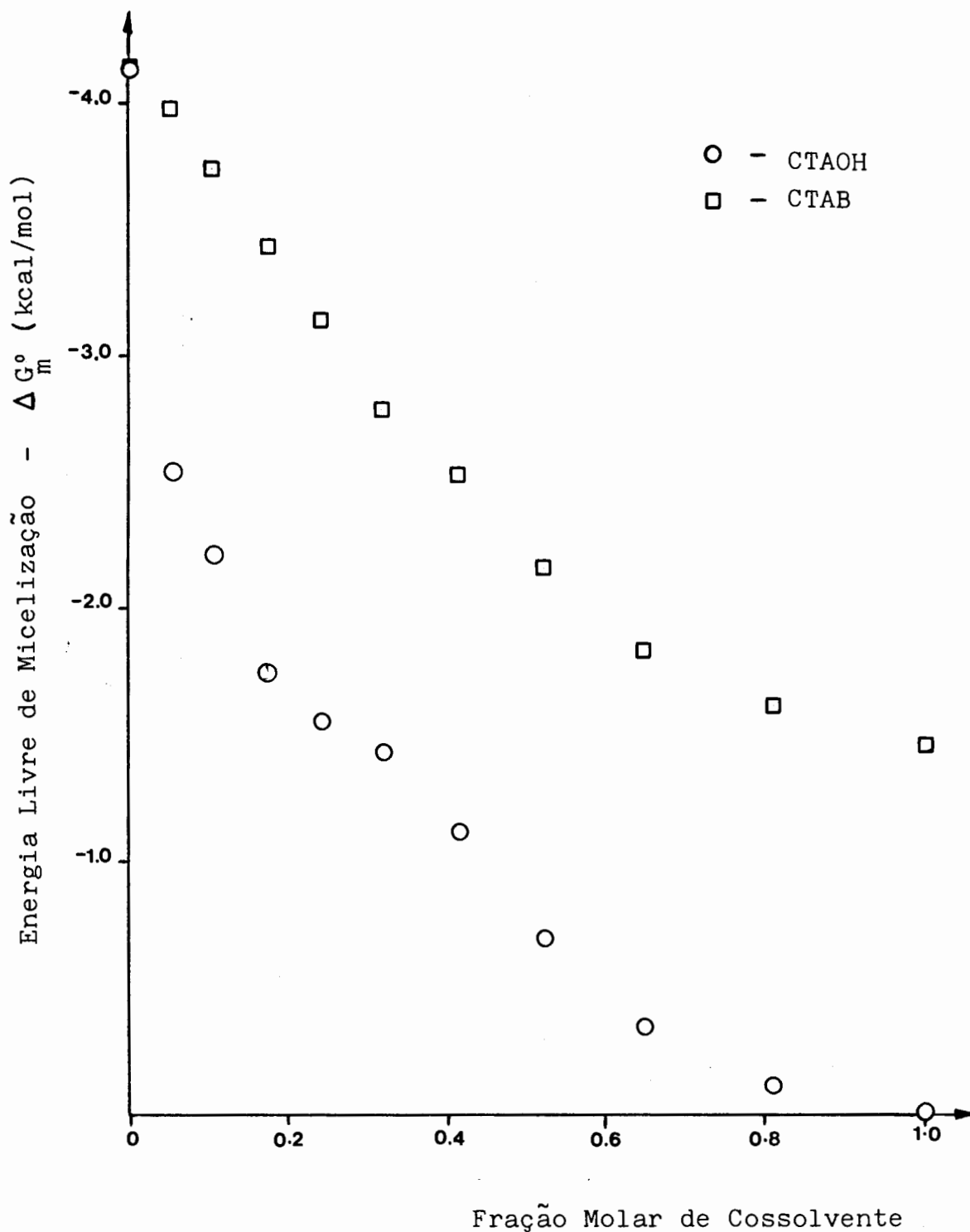


FIGURA 31 . GRÁFICO DE ENERGIA LIVRE DE MICELIZAÇÃO (ΔG_m^o) DO HIDRÓXIDO E DO BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO VERSUS FRAÇÃO MOLAR DE FORMAMIDA A 25°C.

4.3. Sistema CTAB-N-Metilformamida-Água

Os valores obtidos para a tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio em água pura a 25 e 40°C encontram-se nas Tabelas XXXIII e XXXIV. O gráfico da tensão superficial versus concentração de CTAB pode ser visto na Figura 32. A concentração micelar crítica (CMC) do surfatante foi considerada como o ponto de inflexão das curvas.

Nas Tabelas XXXV até XXXXVIII encontram-se os resultados obtidos para o sistema ternário CTAB-NMF-H₂O a 25 e 40°C. Os gráficos de tensão superficial versus concentração de CTAB correspondem as Figuras 33 até 39. As Tabelas XLIX e L contém os resultados obtidos na temperatura de 32°C, para o sistema com 5 e 40% em volume de solvente, correspondendo aos gráficos das Figuras 40 e 41, respectivamente. A Tabela LI resume os valores encontrados para a CMC do CTAB, a 25 e 40°C, para diferentes frações molares de N-metilformamida. A Figura 42 apresenta estes resultados de forma gráfica.

Os parâmetros termodinâmicos de micelização, ΔG_m° , ΔH_m° e ΔS_m° , calculados da mesma forma que para o sistema anterior, encontram-se na Tabela LII. A variação da energia livre de micelização a 25°C, com a fração molar de N-metilformamida, concentra-se na Figura 43. A variação dos parâmetros termodinâmicos de micelização em função da fração molar de cosolvente encontra-se na Figura 44.

Para fins de comparação reunimos na Figura 45 a variação da concentração micelar crítica a 25°C com a fração molar de cosolvente, para os sistemas CTAB-N-Metilformamida-H₂O, CTAB-Formamida-H₂O⁽⁵⁹⁾ e CTAB-N,N-dimetilaformamida-H₂O⁽⁸¹⁾. Na Figura 46 encontra-se a variação da energia livre de micelização versus fração molar de cosolvente para os mesmos sistemas.

O efeito da NMF sobre a formação de micelas de CTAB, no sistema ternário CTAB-NMF-H₂O, é relativamente pequeno para

para baixas concentrações de NMF, aumentando consideravelmente acima da fração molar de 0,115 de NMF (30% em volume). Para a fração molar de 0,314 do cossolvente é bastante difícil a identificação da CMC, indicando a inibição do processo. Esta faixa de frações molares coincide com a faixa de interação máxima entre a NMF e a água (ver seção 4.1). Este aumento na CMC do surfatante indica que a adição de NMF dificulta a formação de micelas no sistema. Por exemplo, temos a CMC de $0,92 \times 10^{-3}$ M em água pura e $60,0 \times 10^{-3}$ M no sistema com 0,314 de fração molar de NMF para o CTAB.

A variação da energia livre de micelização é sempre menos negativa de que a variação em água pura, confirmando o fato do processo ser menos espontâneo no sistema ternário.

Para frações molares de cossolvente entre 0,016 e 0,116 a variação de entalpia de micelização é aproximadamente constante, e a variação de entropia de micelização diminui de +10,44 até +6,11 u.e. . Isto indica que a variação de entropia fornece a maior contribuição para a variação da energia livre de micelização em baixas frações molares de NMF. Nesta faixa de concentrações de cossolvente o processo de micelização seria dirigido pela elevação de entropia originada na quebra da estrutura ordenada da água, pela destruição dos micro-cristais de Frank-Evans, mesmo que o processo de agregação propriamente dito cause uma redução de entropia.

Para frações molares de NMF acima de 0,169 ocorre uma modificação nas contribuições relativas de entalpia e entropia. Esta alteração implica em que a força dirigente da micelização deve ser atribuída ao termo entálpico para concentrações mais altas de NMF. O fato da variação da entropia diminuir com o aumento da fração molar de NMF é coerente com o aumento da ordem do sistema CTAB-NMF-H₂O quando se aumenta a quantidade de cossolvente, pelas fortes interações existentes entre este e a água.

O efeito inibitório da NMF sobre a formação de micelas de CTAB em misturas NMF-H₂O pode ser explicado também em termos das interações entre o cossolvente e a água, que ocasionam um decréscimo nas forças hidrofóbicas responsáveis pelo processo de agregação.

Podemos comparar o sistema CTAB-NMF-H₂O com os sistemas CTAB-F-H₂O e CTAB-DMF-H₂O (58,81). Verificamos que o comportamento do sistema que contém a NMF se assemelha mais ao sistema CTAB-DMF-H₂O. Os valores de CMC e da variação da energia livre de micelização são semelhantes, diferindo do sistema com formamida.

Assim, ainda que a hidrofobicidade dos solventes aumente na seqüência $F < NMF < DMF$, os efeitos da NMF e da DMF são aproximados. A presença dos grupos CH₃ e a formação das pontes de hidrogênio entre estes dois solventes e a água, causam uma estruturação desta e reduzem as interações hidrofóbicas entre a água e o surfatante, inibindo o processo de agregação.

TABELA XXXIII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) A 25°C.

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,00	72,0	0,92	42,6
0,50	50,8	0,95	42,6
0,70	45,8	1,00	42,5
0,80	43,7	1,20	42,5
0,90	42,9	1,50	42,5
0,91	42,6		

TABELA XXXIV. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) A 40°C.

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,00	71,0	0,95	42,0
0,50	51,0	1,00	41,9
0,70	45,0	1,20	41,6
0,80	42,4	1,50	42,0
0,93	42,3		

TABELA XXXV, TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETIL
TRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA-METILFORMAMIDA (MF)
A 25°C. METILFORMAMIDA: %VOL.=5 ; X=0,016

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,00	67,6	1,40	44,2
0,50	55,6	1,45	44,1
0,70	52,3	1,50	44,1
0,90	48,7	1,55	44,1
1,10	45,8	1,60	44,0
1,15	45,3	1,70	43,9
1,20	44,4	1,80	43,8
1,25	44,4	1,90	43,8
1,30	44,3	2,00	43,8
1,35	44,2		

TABELA XXXVI. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETIL
TRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA-METILFORMAMIDA (MF)
A 40°C. METILFORMAMIDA: %VOL.=5 ; X=0,016

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,00	66,5	1,40	42,8
0,50	55,5	1,45	42,7
0,70	51,5	1,50	42,8
0,90	48,5	1,55	42,5
1,10	46,0	1,60	42,6
1,15	45,6	1,70	42,5
1,20	44,5	1,80	42,4
1,25	43,9	1,90	42,3
1,30	43,4	2,00	42,4
1,35	42,0		

TABELA XXXVII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETIL
TRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA-METILFORMAMIDA (MF)
A 25°C. METILFORMAMIDA: %VOL.=10 ; X=0,033

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,00	65,5	1,50	43,4
0,50	55,3	1,60	43,1
0,70	52,2	1,65	43,1
0,90	49,5	1,70	43,1
1,10	46,7	1,75	43,1
1,30	45,9	1,80	43,0
1,40	44,1	1,90	42,9
1,45	43,5	2,00	43,0

TABELA XXXVIII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETIL
TRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA-METILFORMAMIDA (MF)
A 40°C. METILFORMAMIDA: %VOL.=10 ; X=0,033

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,00	65,0	1,50	45,7
0,50	57,0	1,55	46,1
0,70	53,7	1,60	43,9
0,90	51,5	1,65	43,8
1,10	49,0	1,70	43,8
1,30	48,6	1,75	43,7
1,45	47,7	1,80	43,6
1,47	46,8	1,90	43,5

TABELA XXXIX. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETIL
TRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA-METILFORMAMIDA (MF)
A 25°C. METILFORMAMIDA: %VOL.=20 ; X=0,071

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,00	62,1	2,10	49,1
0,50	58,8	2,30	46,9
0,70	57,8	2,50	46,2
0,90	56,4	2,60	45,3
1,10	55,7	2,70	45,5
1,30	54,1	2,90	45,5
1,50	52,4	3,10	45,5
1,70	51,2	3,30	45,3
1,90	49,9	3,50	45,2

TENSÃO XL . TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETIL
TRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA-METILFORMAMIDA (MF)
A 40°C. METILFORMAMIDA: %VOL.=20 ; X=0,071

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,00	59,2	2,30	46,7
0,50	57,4	2,50	45,3
0,70	56,1	2,70	44,5
0,90	54,9	2,75	42,9
1,10	53,9	2,80	43,2
1,30	52,8	2,90	43,1
1,50	51,1	3,10	43,4
1,70	49,7	3,30	42,9
1,90	49,2	3,50	42,9
2,10	47,5		

TABELA XLI. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETIL
TRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA-METILFORMAMIDA (MF)
A 25°C. METILFORMAMIDA: %VOL.=30 ; X=0,116

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,00	60,4	4,25	49,8
0,50	58,5	4,50	49,5
1,00	57,7	4,70	49,0
1,50	56,5	4,80	48,2
2,00	55,4	5,00	48,2
2,50	53,5	5,25	48,0
3,00	53,0	5,50	48,3
3,25	52,5	5,75	48,2
3,50	51,5	6,00	47,7
4,00	51,0	6,50	48,0

TABELA XLII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETIL
TRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA-METILFORMAMIDA (MF)
A 40°C. METILFORMAMIDA : %VOL.=30 ; X=0,116

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,00	59,1	4,80	50,3
0,50	57,8	5,00	49,9
1,00	56,9	5,10	49,7
1,50	55,5	5,20	49,2
2,00	55,4	5,30	49,1
2,50	53,9	5,40	48,4
3,00	53,5	5,50	48,4
3,50	52,3	6,00	48,4
4,00	51,8	6,50	48,0
4,50	50,6		

TABELA XLIII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETIL
TRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA-METILFORMAMIDA (MF)
A 25°C. METILFORMAMIDA: %VOL.=40 ; X=0,169

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	58,4	11,0	47,6
2,0	56,2	12,0	47,1
4,0	53,5	14,0	46,4
6,0	51,8	16,0	46,2
8,0	50,1	18,0	45,8
9,0	49,2	20,0	45,5
9,9	48,5	25,0	45,1
10,1	48,0		

TABELA XLIV. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETIL
TRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA-METILFORMAMIDA (MF)
A 40°C. METILFORMAMIDA: %VOL.=40 ; X=0,169

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	56,0	11,0	47,7
2,0	54,1	12,0	46,7
4,0	52,3	14,0	45,9
6,0	50,6	16,0	45,2
8,0	49,2	18,0	44,7
9,0	48,3	20,0	44,4
9,9	48,1		

TABELA XLV. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETIL-
TRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA-METILFORMAMIDA (MF)
A 25°C. METILFORMAMIDA: %VOL.=50 ; X=0,234

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	56,1	25,0	48,1
2,5	54,3	27,5	47,8
5,0	53,8	30,0	48,0
7,5	52,9	32,5	47,8
10,0	52,2	35,0	47,7
12,5	51,4	37,5	47,9
15,0	50,6	40,0	47,4
17,5	49,8	45,0	47,6
20,0	49,2	50,0	47,5
22,5	48,4		

TABELA XLVI. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETIL-
TRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA-METILFORMAMIDA (MF)
A 40°C. METILFORMAMIDA: %VOL.=50 ; X=0,234

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	54,0	25,0	46,4
2,5	52,5	27,5	45,9
5,0	51,8	30,0	45,7
7,5	51,2	32,5	45,1
10,0	50,7	35,0	45,1
12,5	49,9	37,5	45,0
15,0	49,2	40,0	44,6
17,5	48,7	45,0	44,8
20,0	47,2	50,0	44,6
22,5	47,0		

TABELA XLVII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETIL
 TRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA-METILFORMAMIDA (MF)
 A 25°C. METILFORMAMIDA: %VOL.=60 ; X=0,314

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	52,8	50,0	47,3
5,0	51,9	55,0	46,7
10,0	51,5	60,0	45,9
15,0	51,0	65,0	45,8
20,0	50,3	70,0	45,8
25,0	49,7	75,0	45,6
30,0	49,2	80,0	45,4
35,0	48,7	85,0	45,3
40,0	48,0	90,0	45,2
45,0	47,5		

TABELA XLVIII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETIL
 TRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA-METILFORMAMIDA (MF)
 A 40°C. METILFORMAMIDA: %VOL.=60 ; X=0,314

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	51,4	50,0	46,0
5,0	50,3	55,0	45,5
10,0	49,7	60,0	45,1
15,0	49,3	65,0	44,8
20,0	48,7	70,0	44,5
25,0	48,4	75,0	44,4
30,0	47,8	80,0	44,2
35,0	47,4	85,0	44,0
40,0	46,8	90,0	43,9
45,0	46,4		

TABELA XLIX. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA-METILFORMAMIDA A 32°C. METILFORMAMIDA: %VOL.=5 ; X=0,016

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,00	67,6	1,40	44,2
0,50	56,1	1,45	43,8
0,70	52,7	1,50	44,1
0,90	49,3	1,55	43,8
1,10	46,2	1,60	43,9
1,15	45,5	1,70	43,9
1,20	45,0	1,80	43,8
1,25	44,8	1,90	43,6
1,30	44,2	2,00	43,7
1,35	43,9	2,50	43,5

TABELA L . TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM ÁGUA-METILFORMAMIDA A 32°C. METILFORMAMIDA:%VOL=40 ; X=0,169

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	57,4	10,1	48,4
2,0	55,2	11,0	47,9
4,0	53,0	12,0	47,1
6,0	51,4	14,0	46,2
8,0	49,7	16,0	45,5
9,0	49,3	18,0	45,2
9,6	48,8	20,0	45,0
9,9	48,8	25,0	44,9

TABELA LI . CMC DO BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO VERSUS
FRAÇÃO MOLAR DE N-METILFORMAMIDA A 25 E 40°C.

% Metilformamida (volume)	Fração Molar (x_{NMF})	CMC a 25°C (M x 10 ³)	CMC a 40°C (M x 10 ³)
0	0	0,92	1,00
5	0,016	1,20	1,35
10	0,033	1,43	1,60
20	0,071	2,43	2,73
30	0,116	4,80	5,35
40	0,169	11,60	14,80
50	0,234	22,50	30,00
60	0,314	60,00	70,50

TABELA LII . PARÂMETROS TERMODINÂMICOS PARA A FORMAÇÃO DE MI-
CELAS DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO VERSUS
FRAÇÃO MOLAR DE N-METILFORMAMIDA A 25°C.

% NMF (volume)	Fração Molar (x_{NMF})	ΔG_m° (kcal/mol)	ΔH_m° (kcal/mol)	ΔS_m° (u. e.)
0	0	-4,14	-1,03	+10,4
5	0,016	-3,99	-1,46	+ 8,5
10	0,033	-3,88	-1,39	+ 8,4
20	0,071	-3,56	-1,36	+ 7,4
30	0,116	-3,16	-1,34	+ 6,1
40	0,169	-3,05	-3,02	- 1,3
50	0,234	-2,25	-3,56	- 4,4
60	0,314	-1,67	-	-

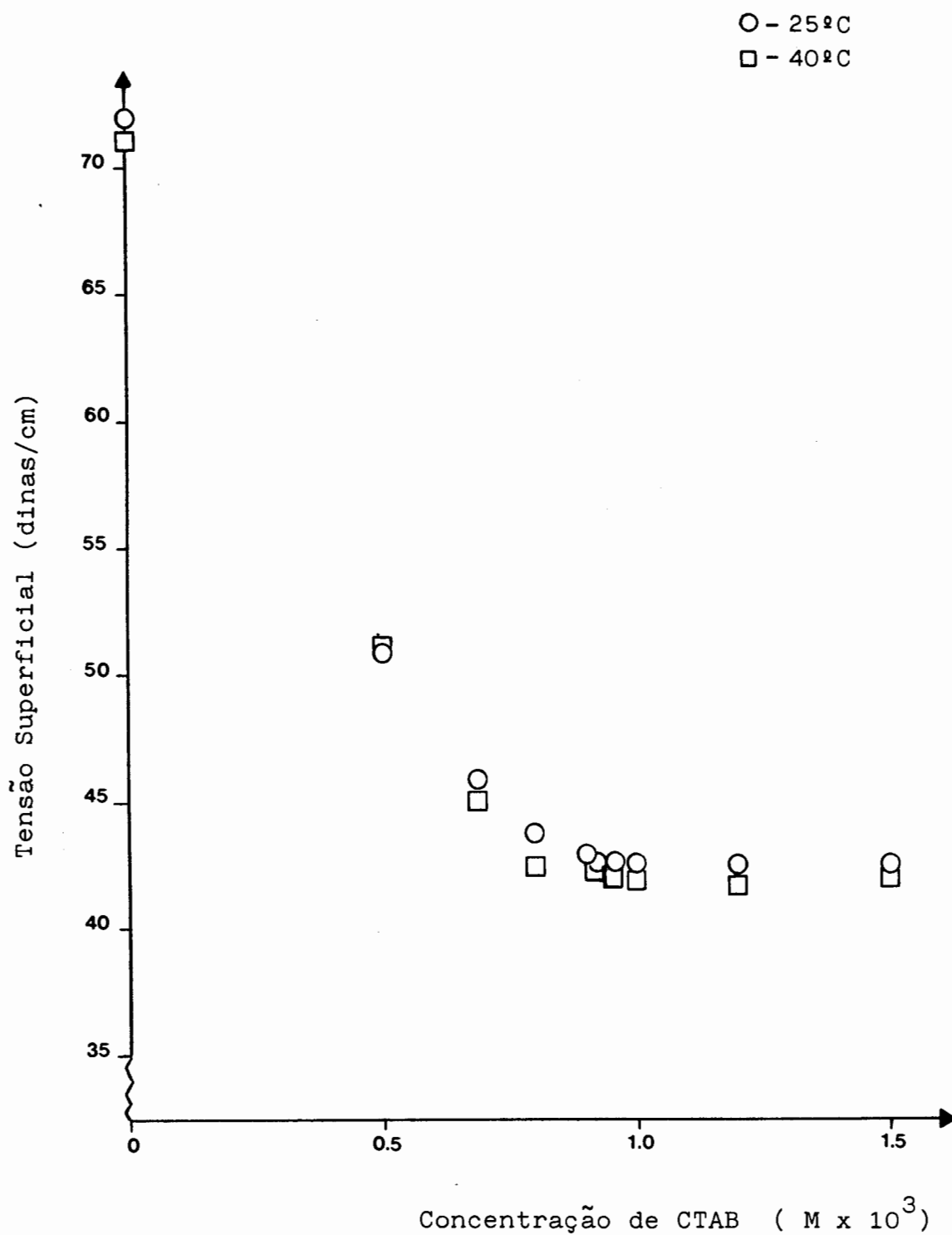


FIGURA 32. GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA A 25 e 40°C.

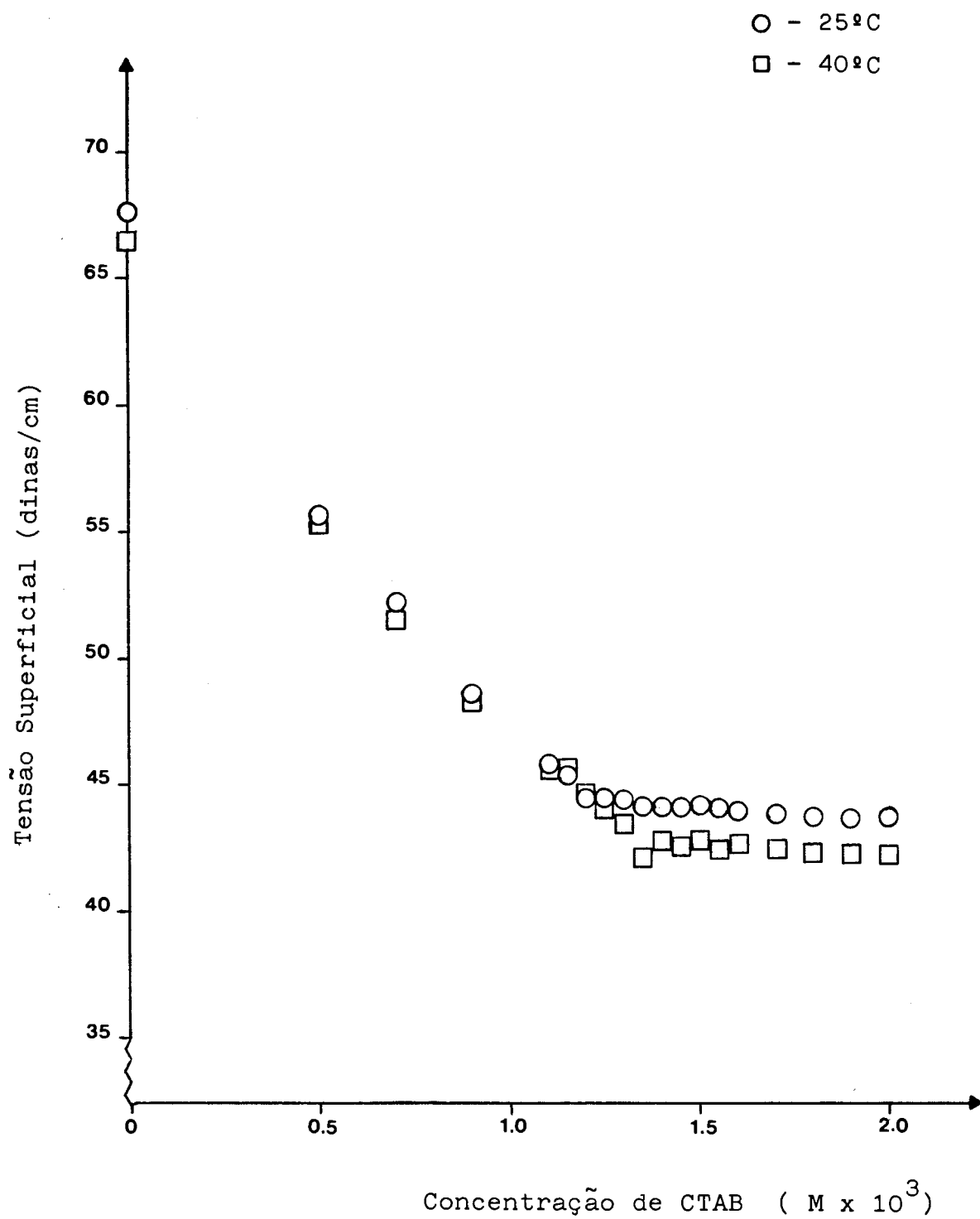


FIGURA 33. GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 5% EM VOLUME DE METILFORMAMIDA A 25 e 40°C.

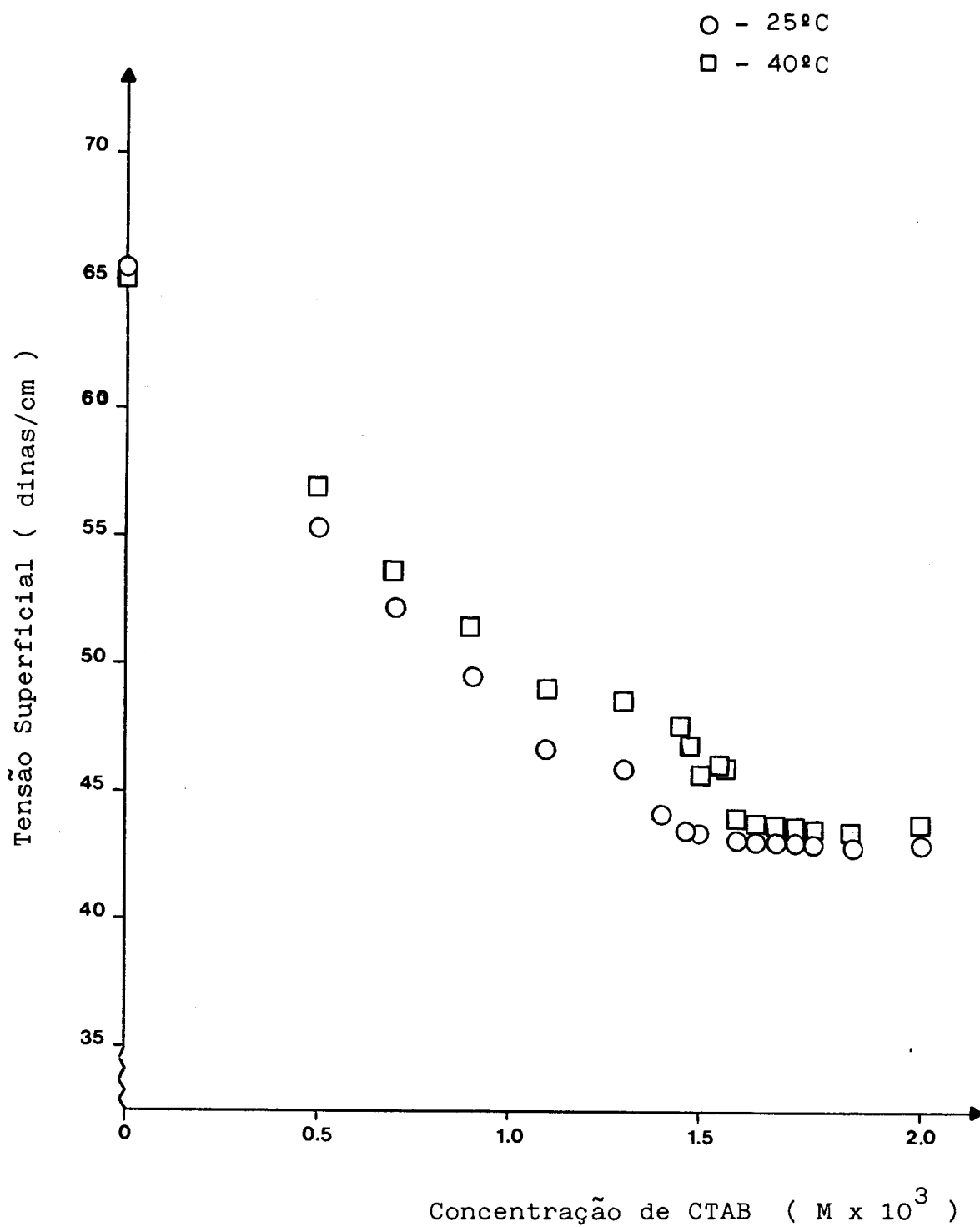


FIGURA 34. GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 10% EM VOLUME DE METILFORMAMIDA A 25 e 40°C.

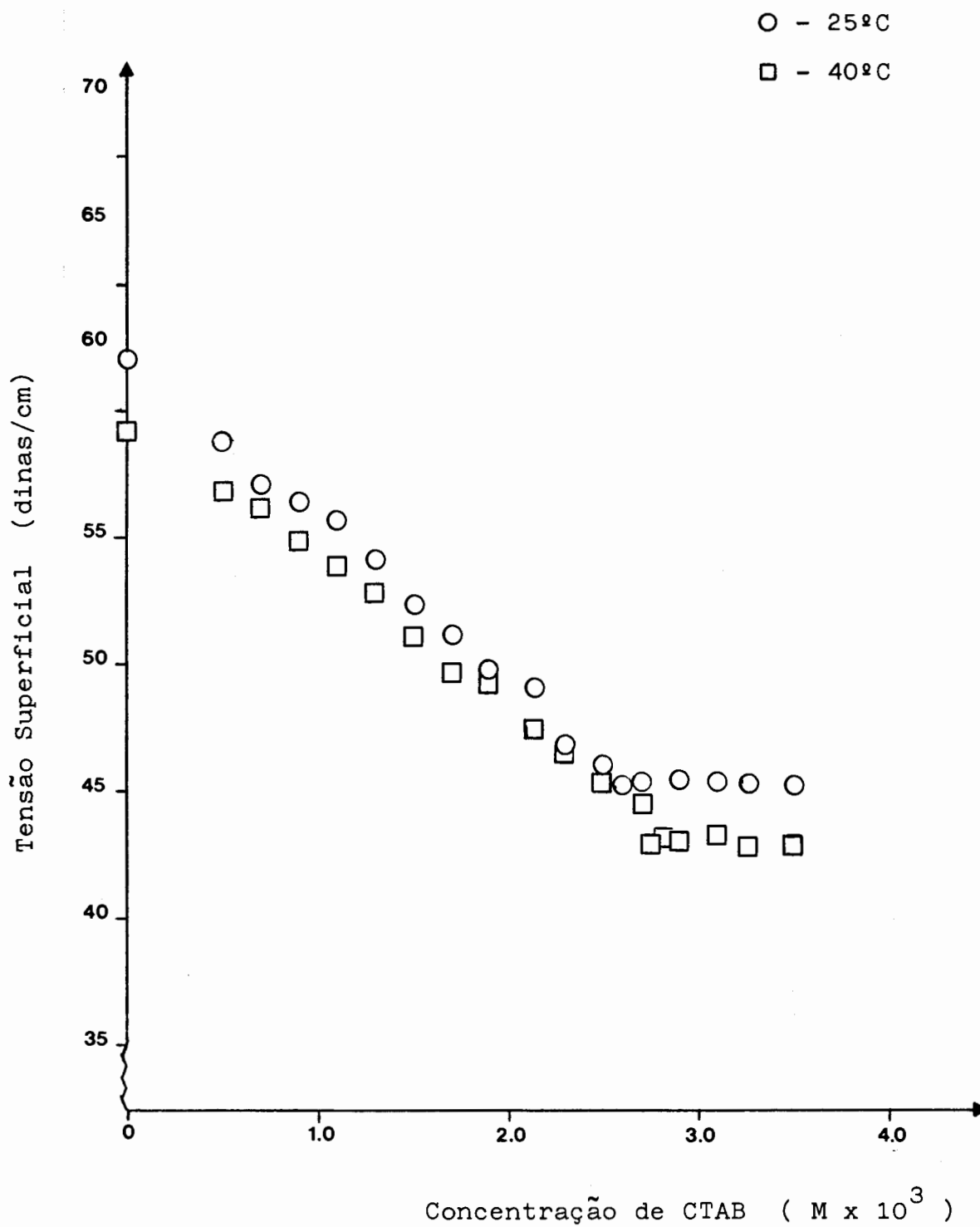


FIGURA 35. GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 20% EM VOLUME DE METILFORMIDA A 25 E 40°C.

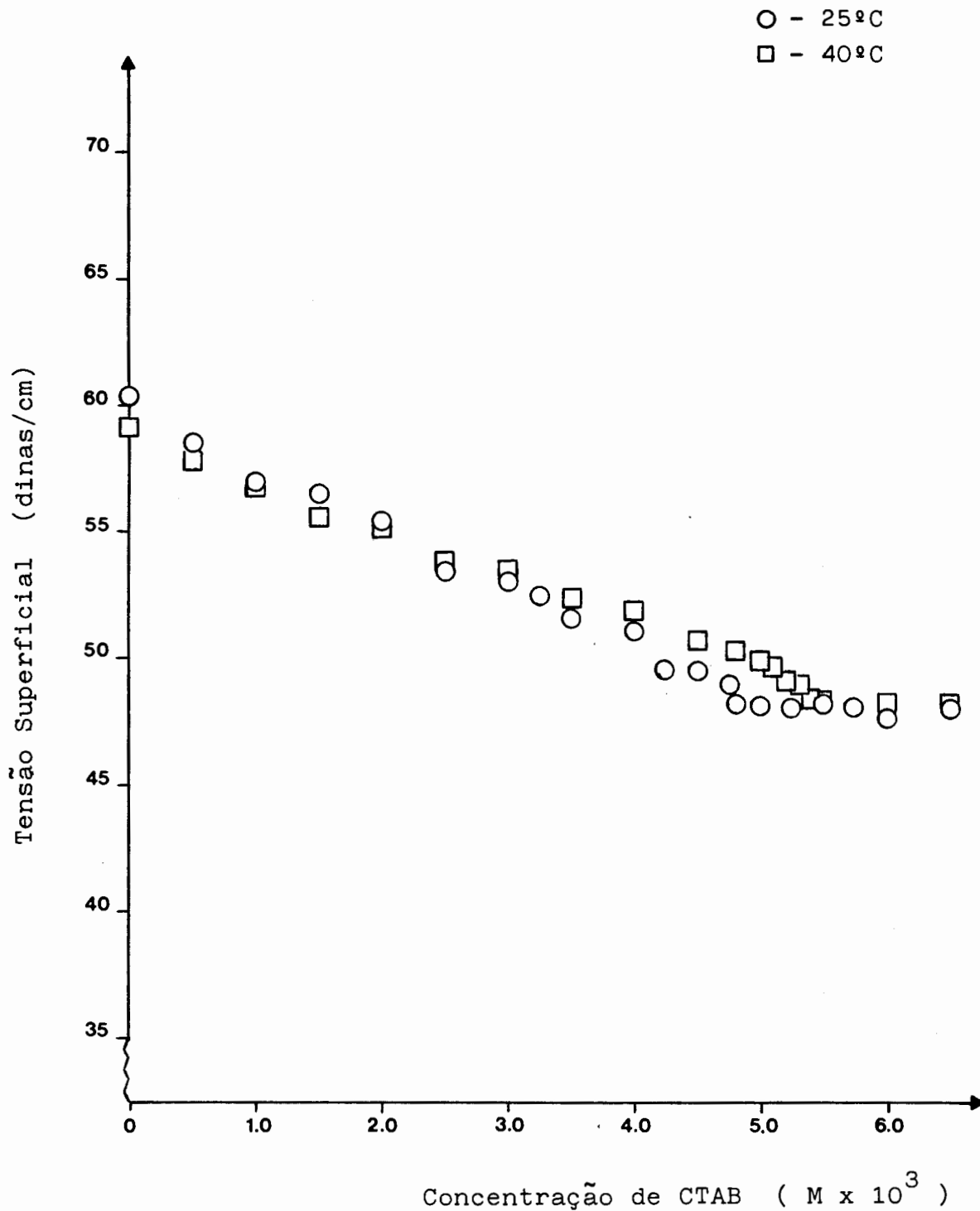


FIGURA 36. GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 30% EM VOLUME DE METILFORMAMIDA A 25 E 40°C.

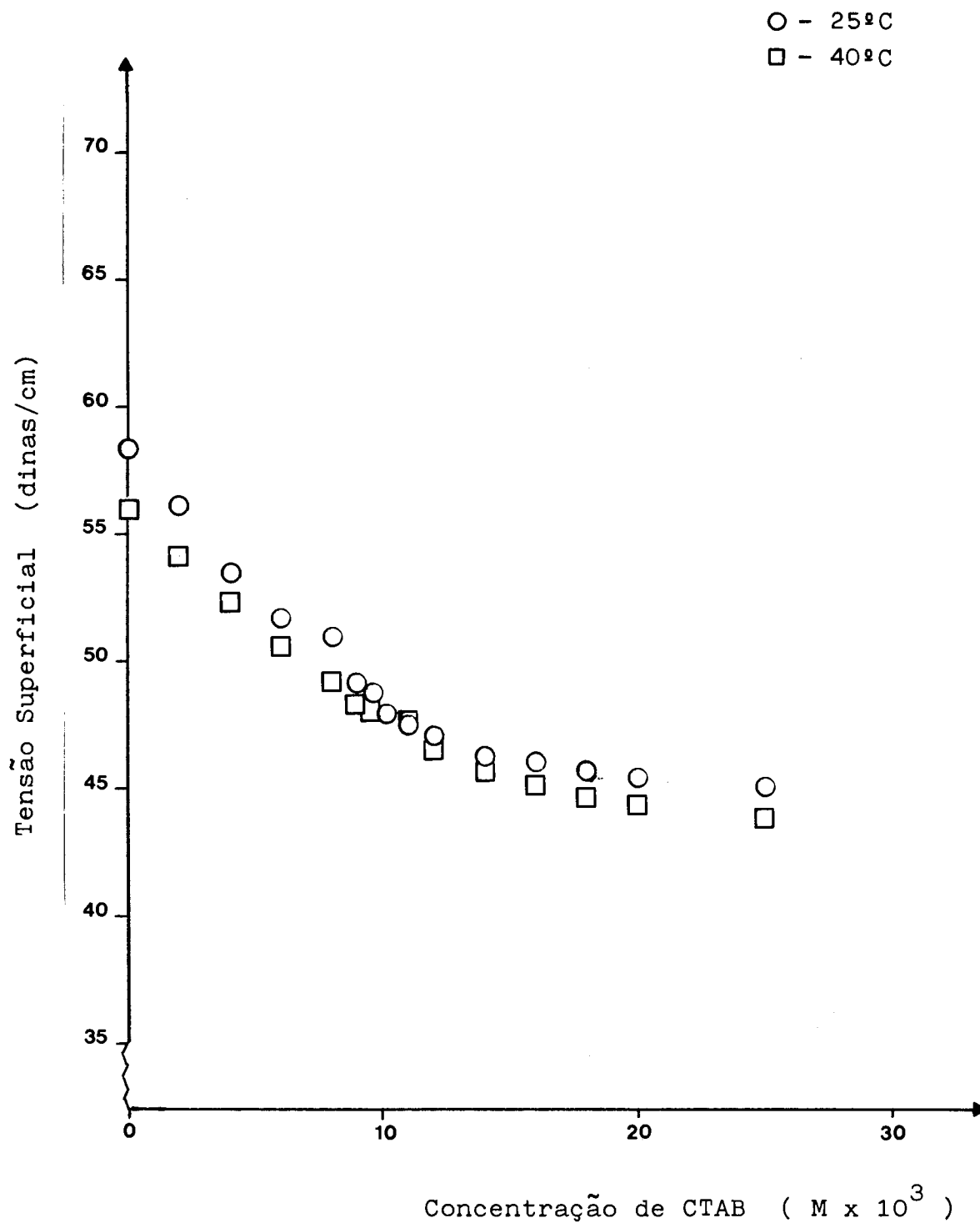


FIGURA 37. GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 40% EM VOLUME DE METILFORMAMIDA A 25 E 40°C.

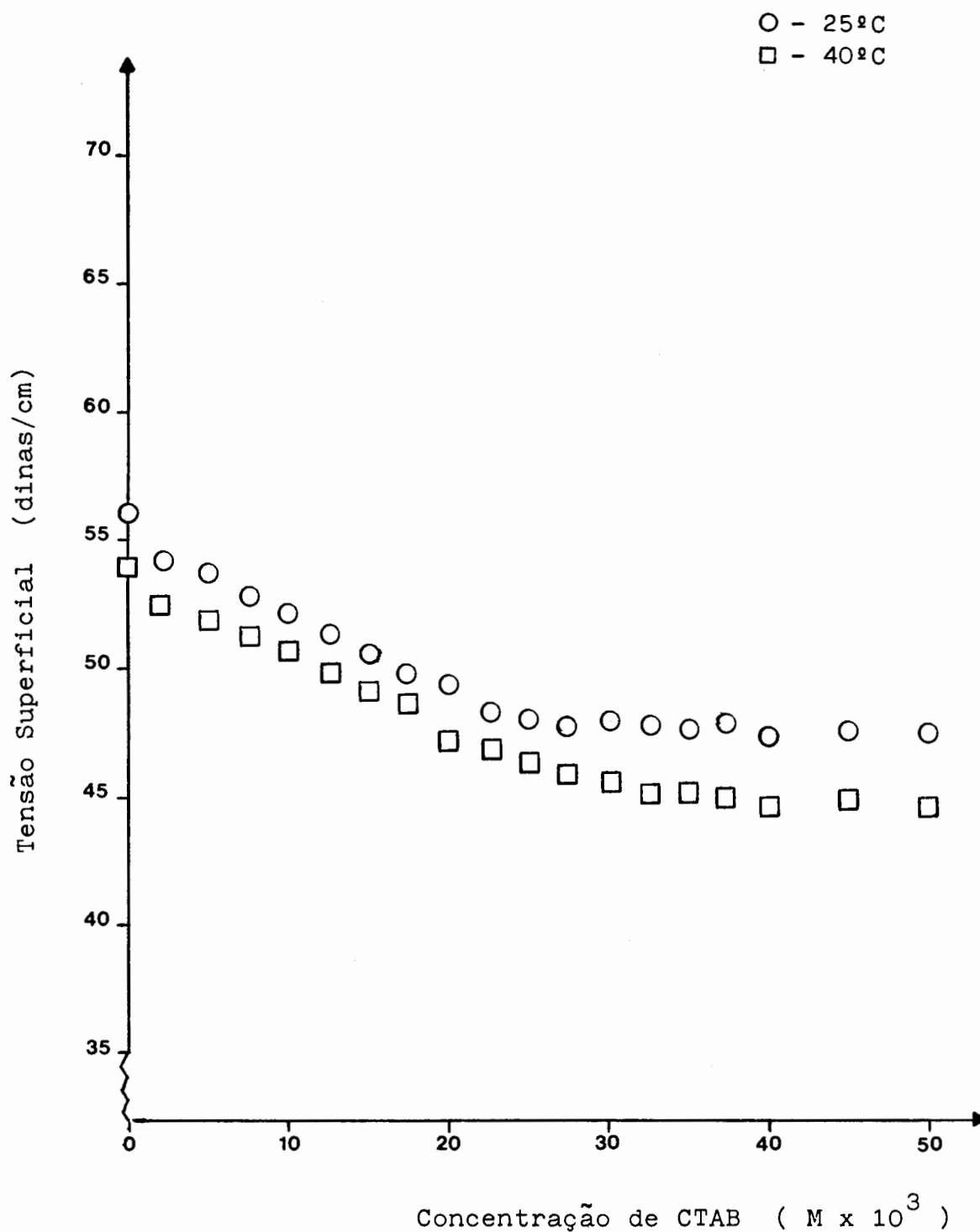


FIGURA 38. GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 50% EM VOLUME DE METILFORMIDA A 25 E 40°C.

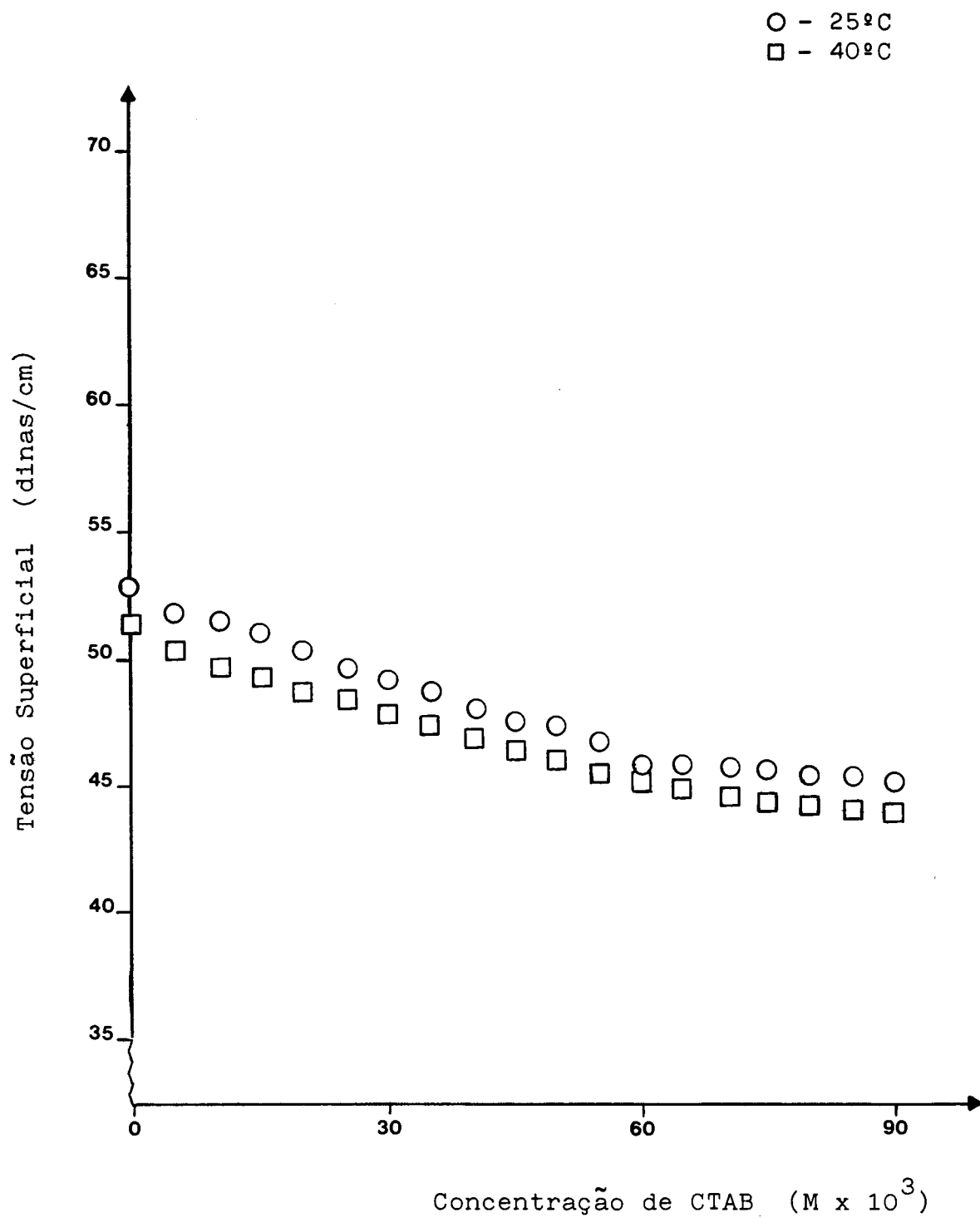


FIGURA 39. GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 60% EM VOLUME DE METILFORMIDA A 25 E 40°C.

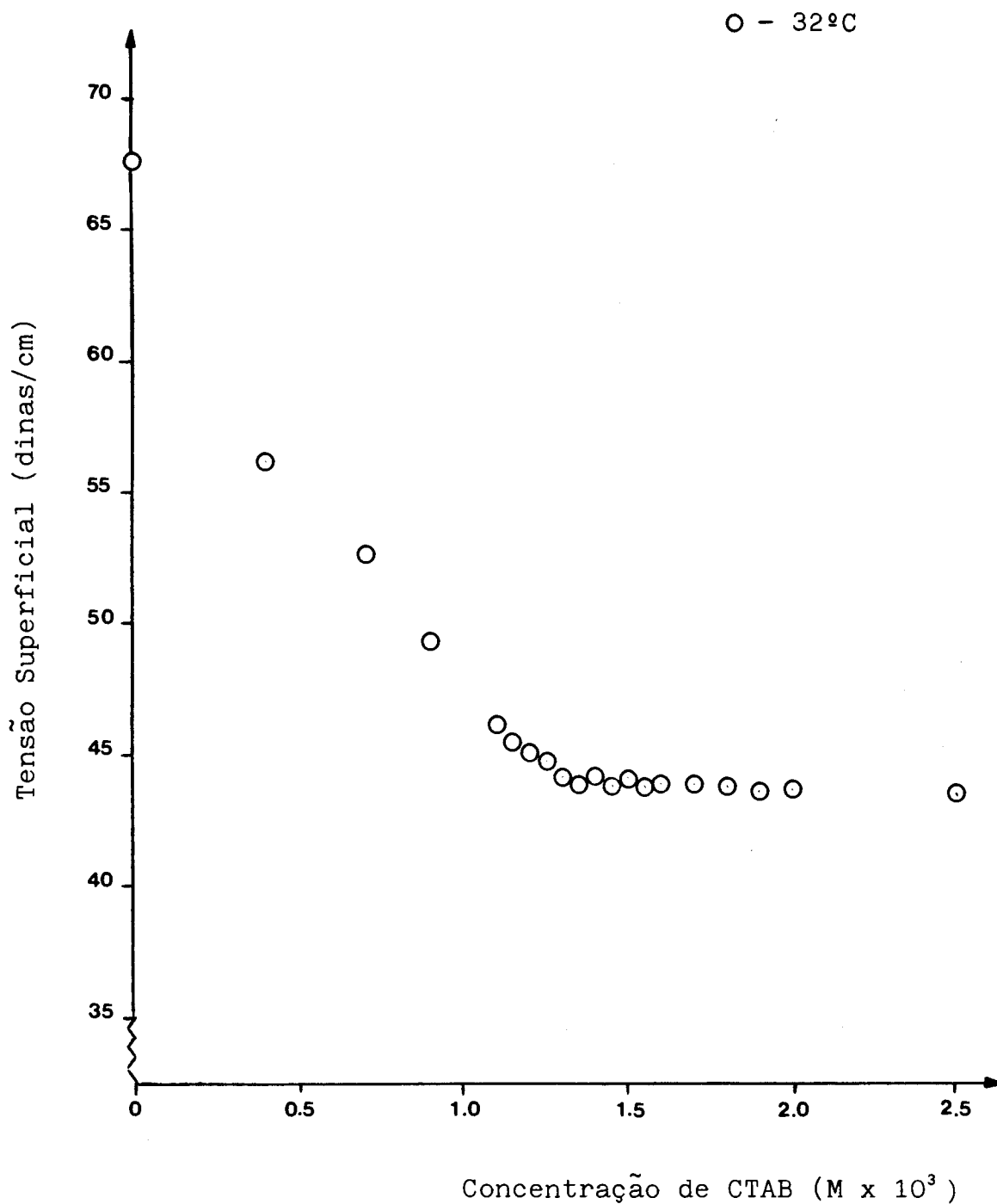


FIGURA 40 . GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSAS COM 5% EM VOLUME DE METILFORMAMIDA A 32°C.

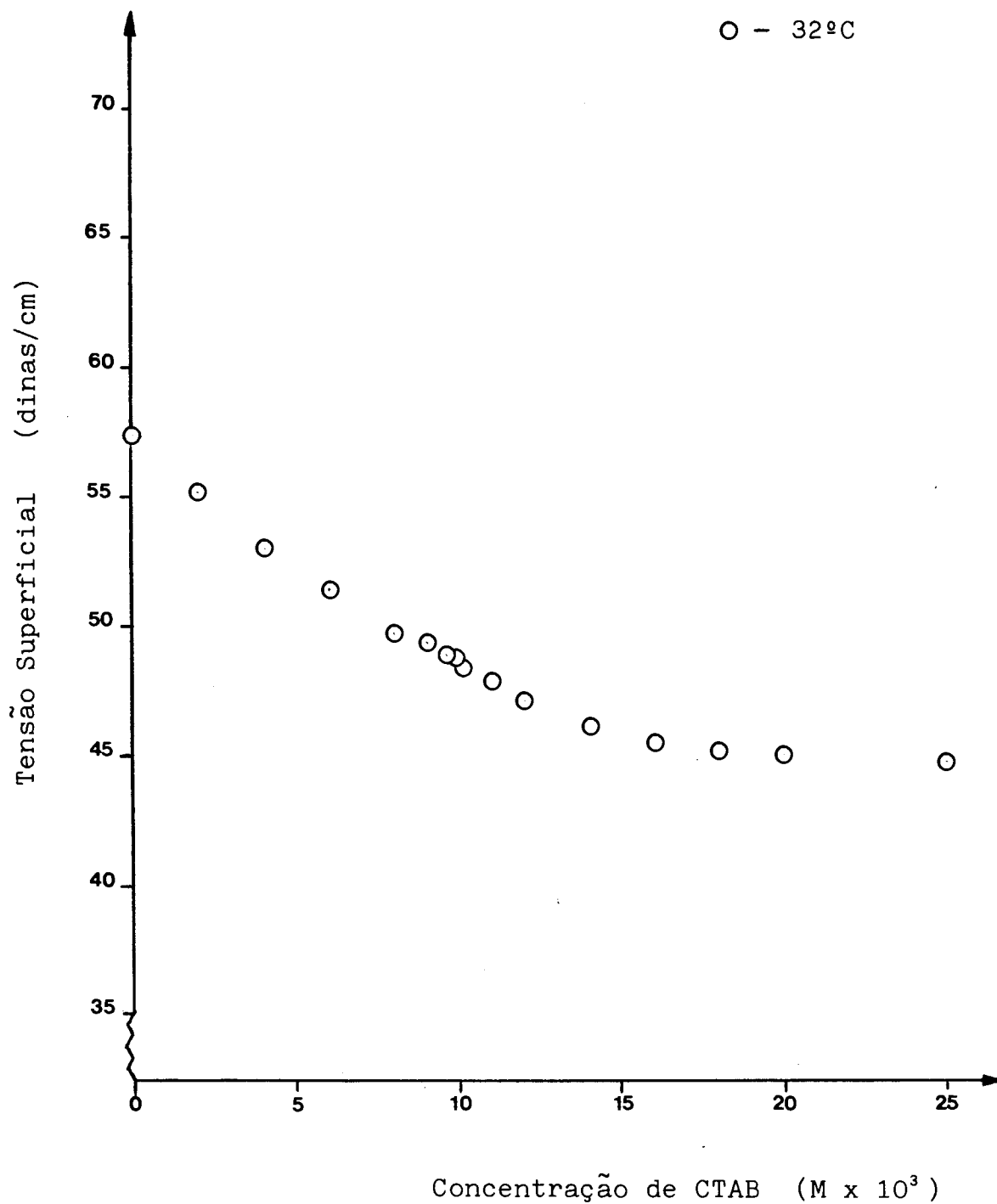


FIGURA 41 . GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 40% EM VOLUME DE METILFORMAMIDA A 32°C.

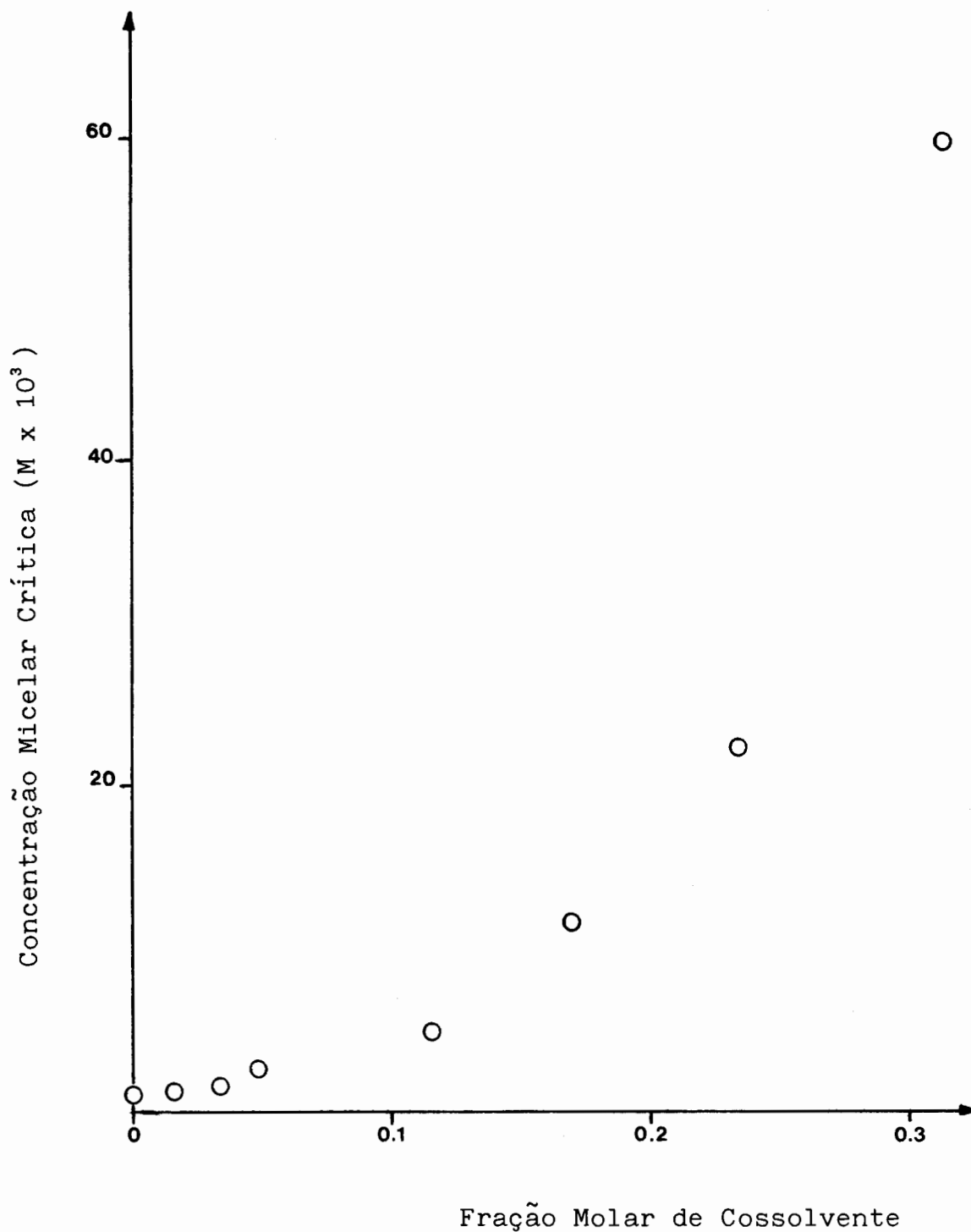


FIGURA 42 . GRÁFICO DE CMC DO BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO VERSUS FRAÇÃO MOLAR DE N-METILFORMAMIDA A 25°C.

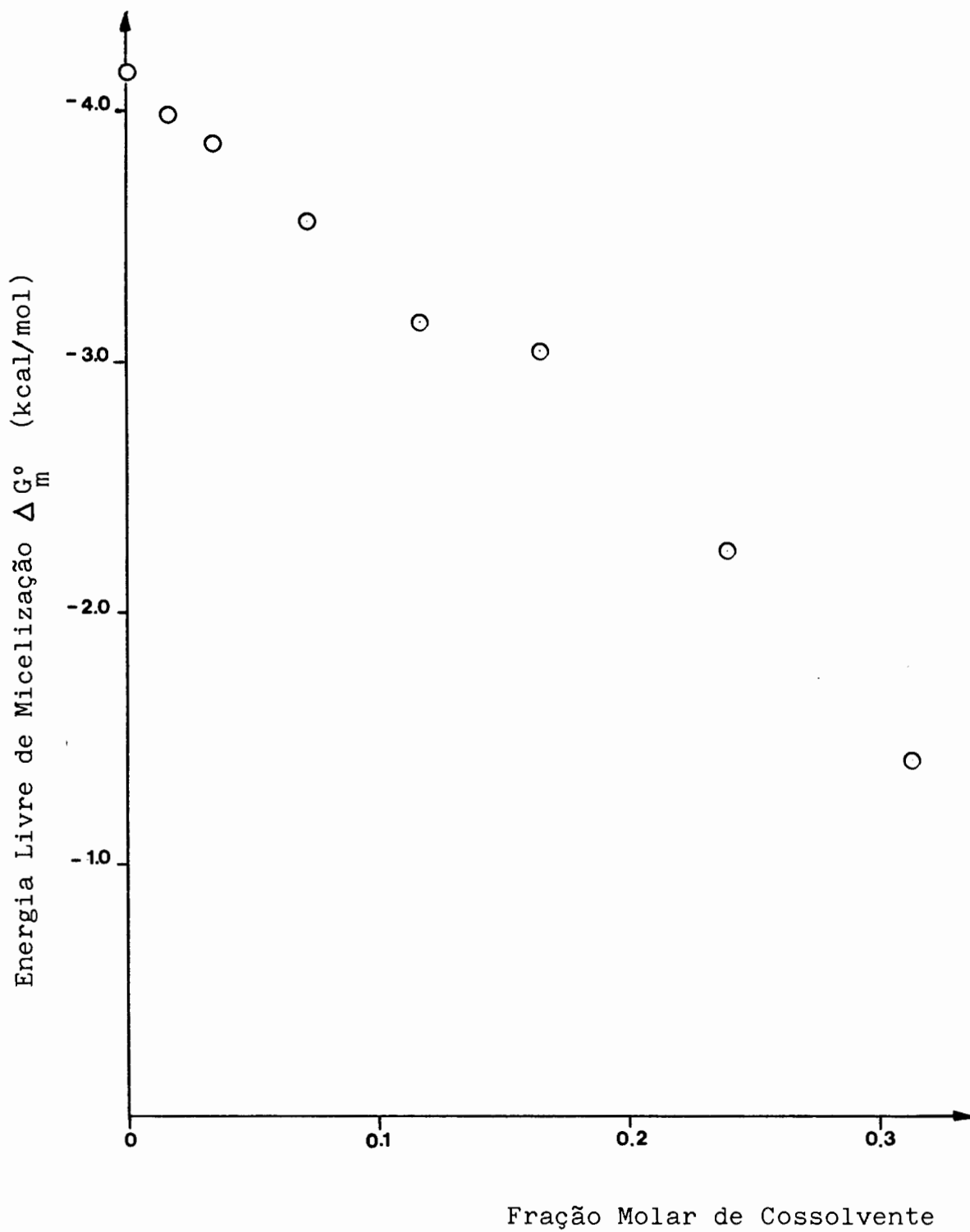


FIGURA 43 . ENERGIA LIVRE DE MICELIZAÇÃO DO BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO VERSUS FRAÇÃO MOLAR DE N-METILFORMAMIDA A 25°C.

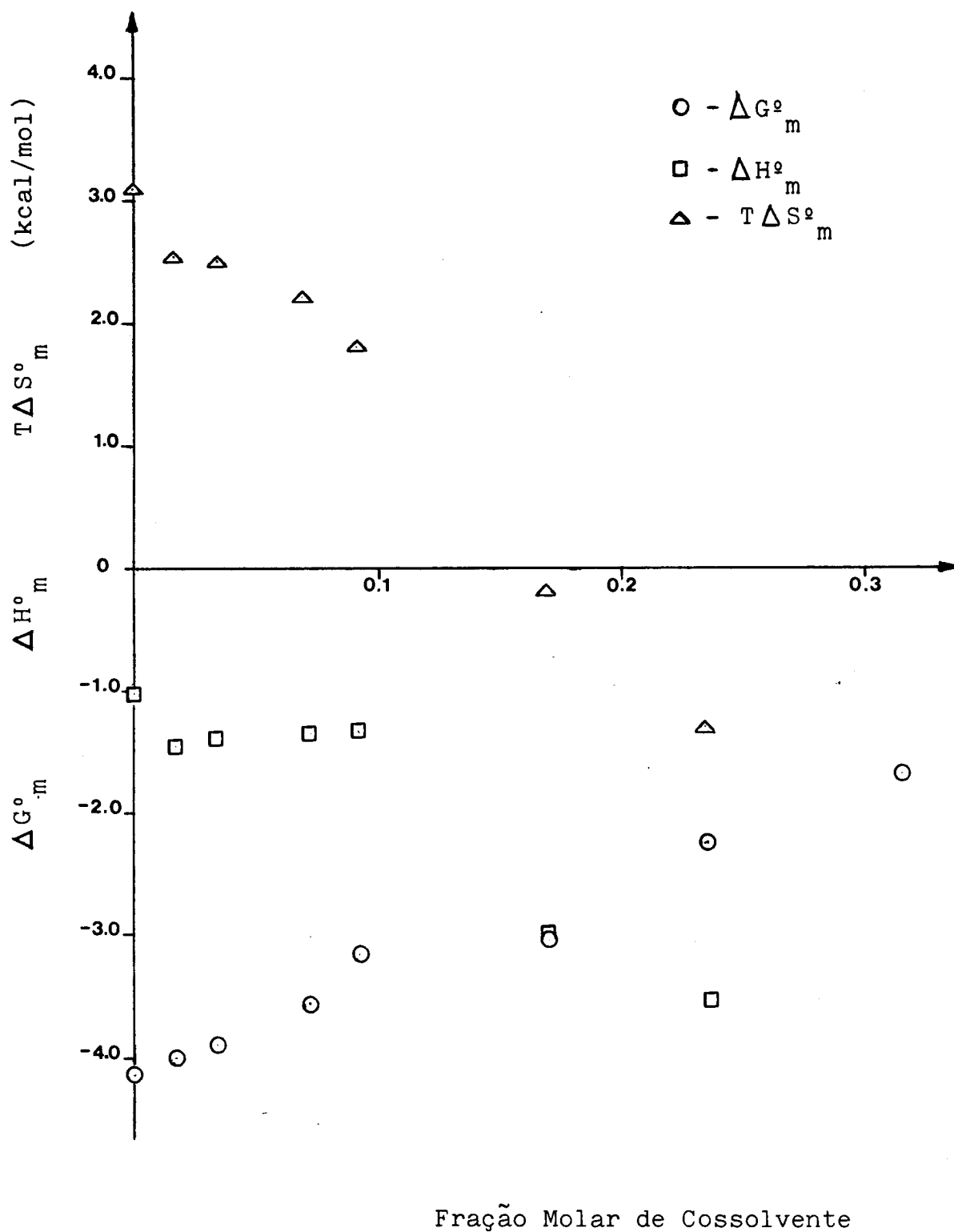


FIGURA 44. GRÁFICO DOS PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DE MICELIZAÇÃO DO BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO VERSUS FRAÇÃO MOLAR DE N-METILFORMAMIDA A 25°C.

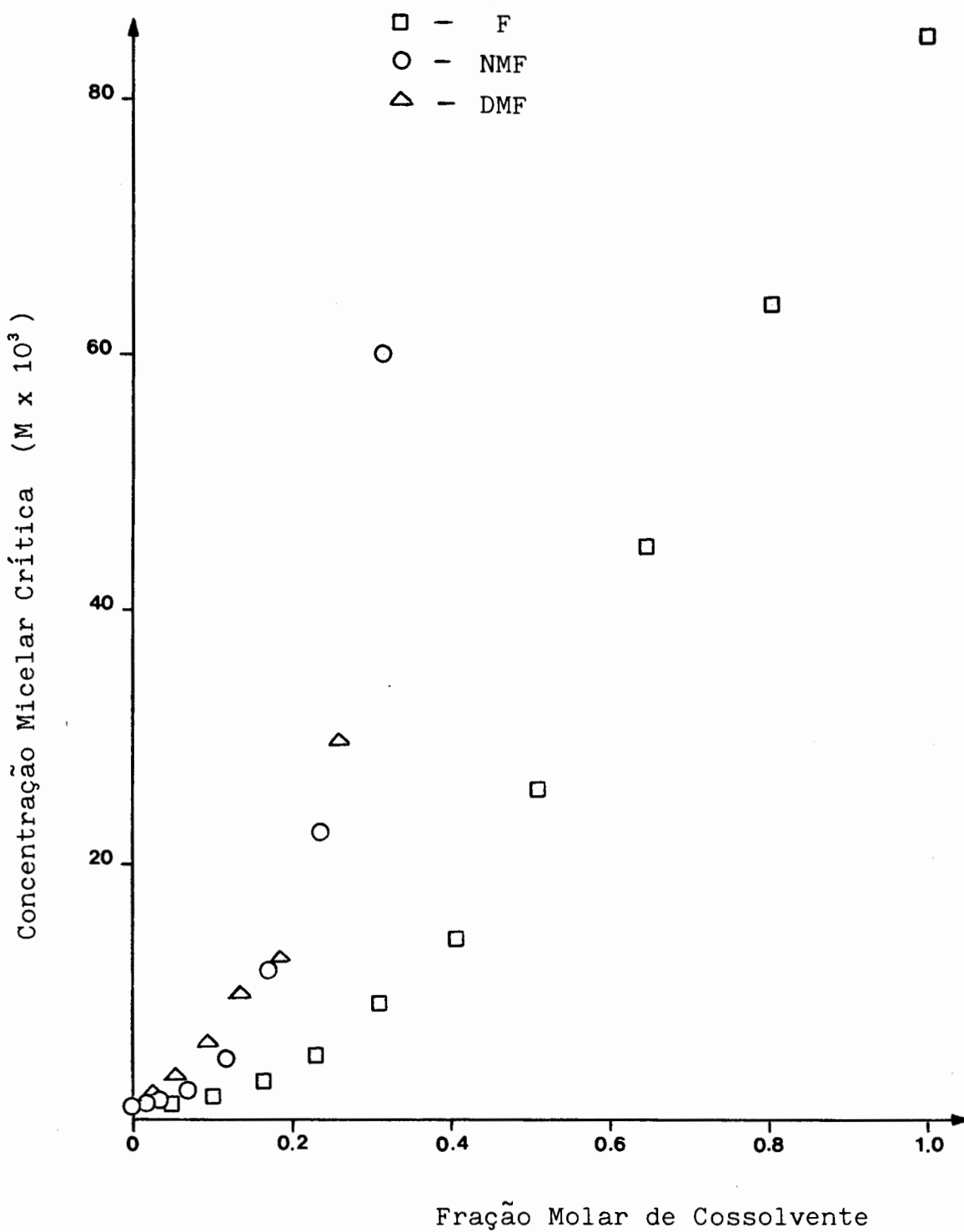


FIGURA 45 . GRÁFICO DE CMC DO BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO VERSUS FRAÇÃO MOLAR DE FORMAMIDA, N-METILFORMAMIDA E N,N-METILFORMAMIDA A 25°C.

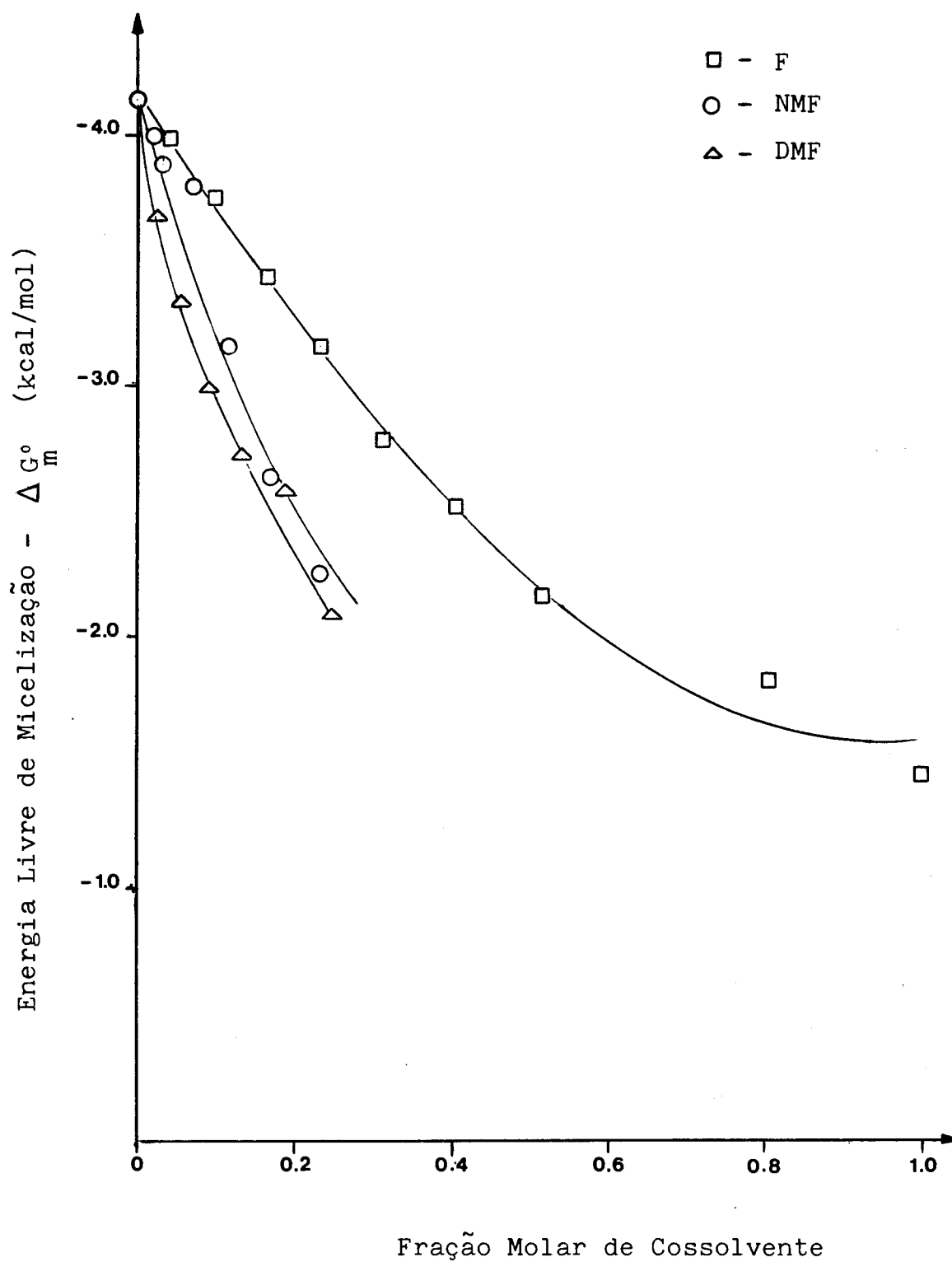


FIGURA 46 . GRÁFICO DA ENERGIA LIVRE DE MICELIZAÇÃO (ΔG_m°) DO BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO VERSUS FRAÇÃO MOLAR DE FORMAMIDA, N-METILFORMAMIDA E N,N-DIMETILFORMAMIDA A 25°C.

4.4. Sistema CTAB-Brometo de Tetrametilamônio-Água

Nas Tabelas LIII e LIV encontram-se os valores da ten são superficial para soluções de brometo de tetrametilamônio em água a 25 e 40°C. Com estes resultados foi elaborado o gráfico da Figura 47. O aumento da tensão superficial é semelhante ao observado para eletrólitos como o NaCl, CuSO₄ e outros (47).

Nas Tabelas LV até LXXXII encontram-se os resultados obtidos para o sistema ternário CTAB-TMAB-H₂O. Os gráficos de tensão superficial versus concentração de CTAB correspondem às Figuras 48 até 62. A Tabela LXXXIII resume os valores encontrados para a CMC do CTAB, a 25 e 40°C, para diferentes concentrações de brometo de tetrametilamônio, originando a Figura 63.

Os parâmetros termodinâmicos de micelização, ΔG°_m , ΔH°_m e ΔS°_m , calculados pelas equações X, XI e XII, encontram-se na Tabela LXXXIV. A variação da energia livre de micelização, para a temperatura de 25°C, nas diferentes concentrações de sal encontra-se na Figura 64. O conjunto dos parâmetros termodinâmicos versus concentração de sal pode ser visto na Figura 65.

Na Tabela LXXXV encontram-se os valores de viscosidade versus concentração de brometo de tetrametilamônio, para uma solução com 0,035 M de CTAB a 40°C. Estes valores originam o gráfico da Figura 66.

Na Figura 67 encontram-se os espectros, na região do visível, para soluções com 0,05 e 2,00 M de TMAB, mantida a concentração do CTAB em 0,035 M, na presença de 1,0 g/l de Ftalocianina de Magnésio. Na Figura 68 estão os espectros para as mesmas concentrações de sal e surfatante, porém na presença de 1,0 g/l do corante Oil Blue A.

A adição do brometo de tetrametilamônio auxilia o processo de micelização, causando uma redução considerável na CMC do CTAB. A redução é levemente mais pronunciada a 25°C. A CMC diminui com a concentração de sal atingindo um patamar em torno

0,30 M de TMAB. Este patamar corresponde a uma CMC cerca de 25 vezes inferior a CMC do CTAB em água pura. Os valores da variação de energia livre de micelização a 25°C diminuem com a concentração de sal, confirmando o favorecimento do processo de agregação.

A variação da entalpia de micelização manteve-se aproximadamente inalterada com relação a adição de sal. A variação de entropia de micelização tem valores positivos em toda a faixa de concentrações estudada e tende a aumentar com a concentração do brometo de tetrametilamônio, indicando a ocorrência de um aumento de desordem do sistema em relação a água pura.

Para concentrações de brometo de tetrametilamônio da ordem de 0,30 M, atingido o patamar da CMC, o sistema apresenta o desenvolvimento de mesofases gelatinosas, que possuem aparentemente o caráter líquido-cristalino.

Para confirmação da formação de cristais líquidos no sistema foram realizadas medidas de viscosidade versus concentração de sal, observando-se um considerável aumento de viscosidade na zona da CMC constante.

Além disto foram utilizados corantes como sondas e medidos os espectros de absorção das Figuras 67 e 68, trabalhando em concentrações de 0,035 M de CTAB, que garante a presença de micelas no sistema. Foram preparadas as soluções com 0,05 e 2,0 M de TMAB, na primeira concentração mantemos a condição da presença de micelas, na segunda estamos no patamar da CMC, o que corresponderia ao desenvolvimento da fase líquido-cristalina. Observa-se a diferença de solubilidade dos corantes testados na presença de micelas e nos cristais líquidos, sendo a solubilidade bastante aumentada no último caso.

Este comportamento, detectado no TMAB, é similar ao comportamento de outros eletrólitos descritos na literatura citada no capítulo II (47, 108, 111-113).

Indicações de formação de cristais líquidos em siste-

mas CTAB-sal-água foram obtidos, por exemplo, para o NaBr em concentrações de aproximadamente 0,2 M do sal, para o NaCl entre 1,0 e 1,5 M e para a NaOH em torno de 2,0 M. Estes últimos sistemas foram estudados por tensiometria, viscosimetria e espectrofotometria, com resultados semelhantes aos por nós obtidos. A formação de mesofases líquido-cristalinas foi confirmada por dados de espalhamento quase-elástico de luz.

TABELA LIII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE TETRA
METILAMÔNIO (TMAB) A 25°C.

Concentração de TMAB (M)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de TMAB	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,25	72,0	2,25	73,0
0,50	72,2	2,50	73,3
0,75	72,4	2,75	73,4
1,00	72,6	3,00	73,6
1,25	72,6	3,25	73,8
1,50	72,7	3,50	73,9
1,75	72,8	3,75	74,0
2,00	72,8	4,00	74,4

TABELA LIV. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE TETRA
METILAMÔNIO (TMAB) A 40°C.

Concentração de TMAB (M)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de TMAB	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,25	69,8	2,25	71,2
0,50	70,1	2,50	71,4
0,75	70,2	2,75	71,6
1,00	70,4	3,00	71,8
1,25	70,4	3,25	72,2
1,50	70,6	3,50	72,3
1,75	71,0	3,75	72,4
2,00	70,9	4,00	72,6

TABELA LV. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETIL TRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 0,001M DE BROMETO DE TETRAMETILAMÔNIO (TMAB) A 25°C.

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,00	71,7	0,65	44,8
0,05	63,1	0,70	44,7
0,10	59,9	0,75	44,6
0,15	56,5	0,80	44,6
0,20	55,3	0,90	44,5
0,30	51,3	1,00	44,4
0,40	48,9	1,25	44,4
0,50	46,9	1,50	44,4
0,55	46,0	2,00	44,2
0,60	45,1		

TABELA LVI. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETIL TRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 0,001M DE BROMETO DE TETRAMETILAMÔNIO (TMAB) A 40°C.

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,00	69,7	0,65	44,6
0,05	62,5	0,70	44,1
0,10	59,9	0,75	43,9
0,15	56,5	0,80	43,9
0,20	55,2	0,90	43,7
0,30	51,8	1,00	43,8
0,40	49,0	1,25	43,8
0,50	47,4	1,50	43,7
0,55	46,4	2,00	43,6
0,60	45,4		

TABELA LVII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETIL TRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 0,01 M DE BROMETO DE TETRAMETILAMÔNIO (TMAB) A 25°C.

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,000	71,8	0,600	42,7
0,050	50,6	0,700	42,7
0,100	46,6	0,800	42,7
0,125	44,6	0,900	42,6
0,150	43,5	1,000	42,6
0,175	43,4	1,200	42,3
0,200	43,3	1,400	42,3
0,300	43,0	1,600	42,3
0,400	42,8	1,800	42,3
0,500	42,8	2,000	42,5

TABELA LVIII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETIL TRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 0,01 M DE BROMETO DE TETRAMETILAMÔNIO (TMAB) A 40°C.

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,000	69,9	0,600	41,6
0,050	51,2	0,700	41,7
0,100	46,8	0,800	41,5
0,125	44,6	0,900	41,6
0,150	42,9	1,000	41,7
0,175	42,4	1,200	41,3
0,200	41,9	1,400	41,2
0,300	41,5	1,600	41,2
0,400	41,7	1,800	41,2
0,500	41,7	2,000	41,3

TABELA LIX. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETIL TRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 0,02 M DE BROMETO DE TETRAMETILAMÔNIO (TMAB) A 25°C.

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,00	71,7	0,15	42,7
0,02	56,2	0,175	42,4
0,04	51,1	0,20	42,4
0,05	48,6	0,25	42,3
0,06	47,3	0,30	42,2
0,07	45,6	0,40	42,1
0,08	44,4	0,50	42,0
0,09	44,1	0,75	41,9
0,10	43,6	1,00	41,9
0,11	43,3	1,25	41,9
0,125	42,8	1,50	41,8

TABELA LX. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETIL TRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 0,02 M DE BROMETO DE TETRAMETILAMÔNIO (TMAB) A 40°C.

Concnetração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,00	69,1	0,15	41,5
0,02	56,3	0,175	41,3
0,04	50,9	0,20	41,2
0,05	48,9	0,25	41,2
0,06	47,9	0,30	41,1
0,07	46,3	0,40	41,2
0,08	44,5	0,50	41,1
0,09	44,4	0,75	41,1
0,10	43,5	1,00	41,0
0,11	42,5	1,25	40,8
0,125	42,0	1,50	40,9

TABELA LXI. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETIL TRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 0,04 M DE BROMETO DE TETRAMETILAMÔNIO (TMAB) A 25°C.

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,00	71,8	0,15	42,2
0,02	53,8	0,175	42,0
0,04	47,7	0,20	41,9
0,05	46,8	0,25	41,6
0,06	44,8	0,30	41,6
0,07	43,1	0,40	41,5
0,08	42,8	0,50	41,4
0,09	42,8	0,75	41,3
0,10	42,5	1,00	41,2
0,11	42,4	1,25	41,0
0,125	42,4	1,50	40,8

TABELA LXII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETIL TRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 0,04 M DE BROMETO DE TETRAMETILAMÔNIO (TMAB) A 40°C.

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,00	69,9	0,15	40,7
0,02	51,9	0,175	40,6
0,04	47,1	0,20	40,5
0,05	45,8	0,25	40,6
0,06	43,9	0,30	40,6
0,07	42,2	0,40	40,5
0,08	41,5	0,50	40,5
0,09	41,2	0,75	40,4
0,10	40,8	1,00	40,4
0,11	40,8	1,25	40,3
0,125	41,0	1,50	40,4

TABELA LXIII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETIL TRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 0,06 M DE BROMETO DE TETRAMETILAMÔNIO (TMAB) A 25°C.

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,00	71,7	0,125	41,6
0,01	56,7	0,15	41,5
0,02	51,2	0,175	41,5
0,03	48,5	0,20	41,4
0,04	45,1	0,25	41,5
0,05	43,6	0,30	41,4
0,06	43,0	0,40	41,4
0,07	42,3	0,50	41,2
0,08	42,0	0,75	41,1
0,09	42,0	1,00	41,0
0,10	41,9		

TABELA LXIV. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETIL TRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 0,06 M DE BROMETO DE TETRAMETILAMÔNIO (TMAB) A 40°C.

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,00	68,9	0,125	39,3
0,01	53,0	0,15	39,4
0,02	48,3	0,175	39,2
0,03	46,3	0,20	39,2
0,04	43,9	0,25	39,2
0,05	41,5	0,30	39,1
0,06	40,5	0,40	39,1
0,07	39,9	0,50	39,0
0,08	39,5	0,75	38,9
0,09	39,6	1,00	38,7
0,10	39,4		

TABELA LXV. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETIL TRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 0,08 M DE BROMETO DE TETRAMETILAMÔNIO (TMAB) A 25°C.

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,000	71,7	0,125	41,5
0,010	66,4	0,150	41,2
0,020	49,9	0,175	41,2
0,030	46,2	0,200	41,4
0,040	44,5	0,250	41,1
0,050	43,0	0,300	40,9
0,060	42,6	0,400	40,7
0,070	42,6	0,500	40,8
0,080	41,9	0,750	40,7
0,090	41,8	1,000	40,6
0,100	41,6		

TABELA LXVI. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETIL TRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 0,08 M DE BROMETO DE TETRAMETILAMÔNIO (TMAB) A 40°C.

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,000	70,2	0,125	40,1
0,010	56,7	0,150	40,2
0,020	49,4	0,175	40,0
0,030	46,4	0,200	40,3
0,040	44,4	0,250	40,0
0,050	42,6	0,300	39,8
0,060	41,3	0,400	39,7
0,070	41,1	0,500	39,7
0,080	40,6	0,750	39,6
0,090	40,4	1,000	39,8
0,100	40,3		

TABELA LXVII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETIL TRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 0,10 M DE BROMETO DE TETRAMETILAMÔNIO (TMAB) A 25°C.

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,000	71,8	0,100	41,3
0,010	57,2	0,125	41,1
0,020	49,4	0,150	40,9
0,030	45,2	0,175	40,9
0,040	43,5	0,200	40,9
0,050	42,6	0,250	40,8
0,060	41,9	0,300	40,8
0,070	41,9	0,400	40,6
0,080	41,7	0,500	40,7
0,090	41,5	0,750	40,6

TABELA LXVIII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETIL TRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 0,10 M DE BROMETO DE TETRAMETILAMÔNIO (TMAB) A 40°C.

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,000	69,7	0,100	39,6
0,010	53,4	0,125	39,5
0,020	48,4	0,150	39,4
0,030	44,3	0,175	39,3
0,040	42,2	0,200	39,4
0,050	41,0	0,250	39,3
0,060	40,3	0,300	39,3
0,070	40,3	0,400	39,1
0,080	39,9	0,500	39,1
0,090	39,7	0,750	39,1

TABELA LXIX. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETIL TRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 0,20 M DE BROMETO DE TETRAMETILAMÔNIO (TMAB) A 25°C.

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,000	72,0	0,060	41,2
0,010	52,0	0,065	40,9
0,015	48,9	0,070	40,9
0,020	45,1	0,075	40,8
0,025	43,8	0,080	40,8
0,030	43,3	0,090	40,7
0,035	43,0	0,100	40,5
0,040	42,2	0,150	40,4
0,045	41,8	0,200	40,3
0,050	41,5	0,300	40,1

TABELA LXX. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETIL TRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 0,20 M DE BROMETO DE TETRAMETILAMÔNIO (TMAB) A 40°C.

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,000	69,9	0,060	40,2
0,010	50,4	0,065	39,9
0,015	48,8	0,070	40,1
0,020	46,2	0,075	39,6
0,025	44,2	0,080	39,8
0,030	42,6	0,090	39,7
0,035	42,1	0,100	39,7
0,040	41,1	0,150	39,5
0,045	40,6	0,200	39,4
0,050	40,2	0,300	39,0

TABELA LXXI. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETIL TRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 0,30 M DE BROMETO DE TETRAMETILAMÔNIO (TMAB) A 25°C.

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,000	71,9	0,055	41,3
0,010	50,4	0,060	41,0
0,015	48,0	0,065	40,8
0,020	45,0	0,070	40,8
0,025	43,6	0,075	40,7
0,030	42,7	0,080	40,6
0,035	42,2	0,090	40,5
0,040	42,1	0,100	40,4
0,045	41,6	0,200	40,1
0,050	41,3	0,300	40,0

TABELA LXXII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETIL TRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 0,30 M DE BROMETO DE TETRAMETILAMÔNIO (TMAB) A 40°C.

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,000	69,6	0,060	39,3
0,010	49,9	0,065	39,2
0,015	45,5	0,070	39,1
0,020	44,2	0,075	38,9
0,025	42,6	0,080	38,8
0,030	41,6	0,090	38,8
0,035	40,6	0,100	38,7
0,040	39,7	0,200	38,6
0,045	39,5	0,300	38,5
0,050	39,4		

TABELA LXXIII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 0,40 M DE BROMETO DE TETRAMETILAMÔNIO A 25°C.

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,000	72,0	0,055	40,8
0,010	53,2	0,060	40,9
0,015	49,1	0,065	40,7
0,020	44,2	0,070	40,5
0,025	43,4	0,075	40,4
0,030	42,3	0,080	40,3
0,035	42,0	0,090	40,4
0,040	41,6	0,100	40,3
0,045	41,3	0,200	39,7
0,050	41,0	0,300	39,7

TABELA LXXIV. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 0,40 M DE BROMETO DE TETRAMETILAMÔNIO A 40°C.

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,000	69,9	0,055	39,1
0,010	49,9	0,060	39,2
0,015	47,1	0,065	39,2
0,020	43,2	0,070	38,9
0,025	42,3	0,075	39,0
0,030	41,7	0,080	38,7
0,035	40,7	0,090	38,7
0,040	39,8	0,100	38,7
0,045	39,7	0,200	38,3
0,050	39,4	0,300	38,3

TABELA LXXV. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 0,50 M DE BROMETO DE TETRAMETILAMÔNIO A 25°C.

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,000	71,9	0,055	40,7
0,005	59,9	0,060	40,3
0,010	50,6	0,065	40,2
0,015	48,5	0,070	39,9
0,020	44,8	0,075	40,0
0,025	44,4	0,080	39,8
0,030	43,0	0,090	39,6
0,035	42,0	0,100	39,7
0,040	41,2	0,150	39,5
0,045	41,3	0,200	39,0
0,050	40,6		

TABELA LXXVI. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 0,50 M DE BROMETO DE TETRAMETILAMÔNIO A 40°C.

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,000	70,0	0,055	39,3
0,005	55,9	0,060	39,1
0,010	47,4	0,065	39,1
0,015	46,0	0,070	39,1
0,020	43,3	0,075	38,9
0,025	42,1	0,080	38,7
0,030	40,7	0,090	38,7
0,035	40,1	0,100	38,7
0,040	39,3	0,150	38,7
0,045	39,4	0,200	38,4
0,050	39,3		

TABELA LXXVII . TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 1,00 M DE BROMETO DE TETRAMETILAMÔNIO A 25°C.

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,000	72,7	0,045	41,9
0,005	56,9	0,050	41,8
0,010	50,3	0,055	40,9
0,015	47,1	0,060	40,8
0,020	44,6	0,070	40,5
0,025	43,5	0,080	40,5
0,030	42,4	0,090	40,3
0,035	42,2	0,100	40,2
0,040	42,0		

TABELA LXXVIII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 1,00 M DE BROMETO DE TETRAMETILAMÔNIO A 40°C.

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,000	70,6	0,045	39,6
0,005	55,2	0,050	39,4
0,010	48,8	0,055	38,9
0,015	46,8	0,060	39,0
0,020	44,0	0,070	38,9
0,025	42,1	0,080	38,8
0,030	41,0	0,090	38,7
0,035	39,8	0,100	38,7
0,040	39,8		

TABELA LXXIX . TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 2,00 M DE BROMETO DE TETRAMETILAMÔNIO A 25°C.

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,000	72,0	0,030	42,5
0,002	72,1	0,035	42,5
0,005	58,3	0,040	41,7
0,007	54,8	0,045	41,3
0,010	49,8	0,050	40,6
0,015	47,2	0,060	39,6
0,020	44,9	0,075	39,9
0,025	43,3	0,100	39,7

TABELA LXXX . TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 2,00 M DE BROMETO DE TETRAMETILAMÔNIO A 40°C.

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,000	70,1	0,035	39,5
0,005	52,4	0,040	38,5
0,010	49,7	0,045	39,1
0,015	45,7	0,050	38,8
0,020	44,3	0,060	37,6
0,025	41,5	0,075	37,4
0,030	39,8	0,100	37,4

TABELA LXXXI. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 3,00 M DE BROMETO DE TETRAMETILAMÔNIO A 25°C.

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,000	73,3	0,040	42,8
0,005	61,1	0,045	42,2
0,010	51,0	0,050	42,1
0,015	48,0	0,060	41,1
0,020	46,9	0,070	40,7
0,025	45,2	0,080	41,0
0,030	44,3	0,090	40,3
0,035	43,7	0,100	39,8

TABELA LXXXII . TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 3,00 M DE BROMETO DE TETRAMETILAMÔNIO A 40°C.

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,000	71,5	0,040	40,4
0,005	56,2	0,045	40,2
0,010	51,3	0,050	39,8
0,015	47,1	0,060	38,8
0,020	43,8	0,070	38,5
0,025	43,2	0,080	38,7
0,030	42,1	0,090	38,5
0,035	41,0	0,100	38,0

TABELA LXXXIII. CMC DO BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) VERSUS CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE TETRAMETILAMÔNIO A 25° E 40°C.

Concentração de (CH ₃) ₄ NBr (M)	CMC a 25°C (M x 10 ³)	CMC a 40°C (M x 10 ³)
0,001	0,645	0,707
0,01	0,150	0,173
0,02	0,132	0,145
0,04	0,079	0,087
0,06	0,076	0,083
0,08	0,066	0,076
0,10	0,060	0,066
0,20	0,050	0,056
0,30	0,035	0,040
0,40	0,035	0,040
0,50	0,036	0,040
1,00	0,035	0,040
2,00	0,035	0,040
3,00	0,035	0,040

TABELA LXXXIV . PARÂMETROS TERMODINÂMICOS PARA MICELIZAÇÃO DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO VERSUS CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE TETRAMETILAMÔNIO A 25°C.

Concentração de (CH ₃) ₄ NBr (M)	ΔG_m° (kcal/mol)	ΔH_m° (kcal/mol)	ΔS_m° (u. e.)
0,001	-4,35	-1,14	+10,8
0,01	-5,22	-1,76	+11,6
0,02	-5,29	-1,16	+13,9
0,04	-5,60	-1,19	+14,8
0,06	-5,62	-1,12	+15,1
0,08	-5,70	-1,75	+13,3
0,10	-5,76	-1,18	+15,4
0,20	-5,87	-1,40	+15,0
0,30	-6,03	-1,65	+14,7
0,40	-6,08	-1,65	+14,9
0,50	-6,06	-1,30	+16,0
1,00	-6,08	-1,65	+14,9
2,00	-6,08	-1,65	+14,9
3,00	-6,08	-1,65	+14,9

TABELA LXXXV. VISCOSIDADE DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETIL
TRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA
VERSUS CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE TETRAME
TILAMÔNIO (TMAB) A 40°C.

Concentração de TMAB (M)	Viscosidade (centipoise)
0,00	0,86
0,20	1,30
0,50	4,65
1,00	14,8
1,50	29,9
2,00	51,3

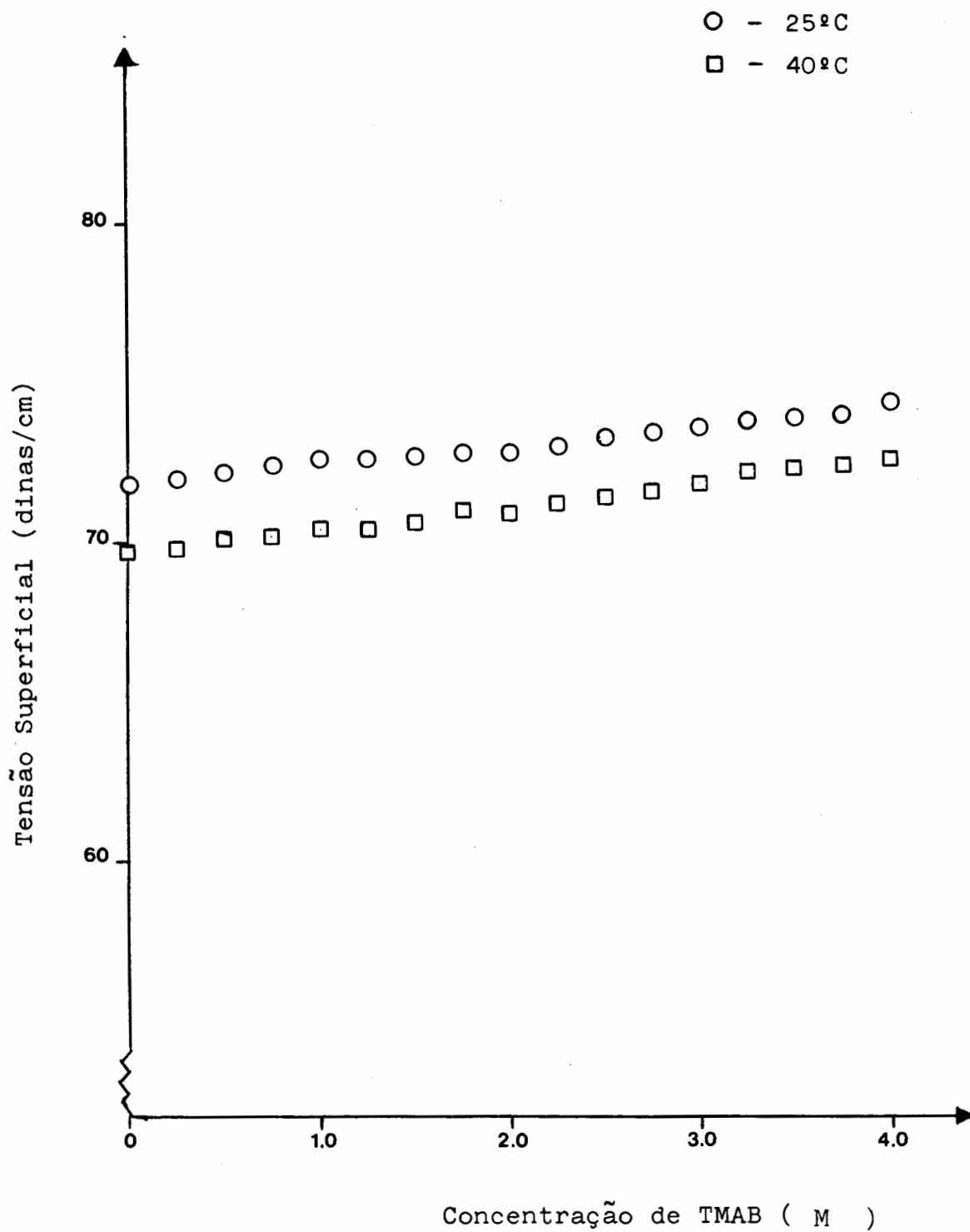


FIGURA 47. GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE TETRAMETILAMÔNIO (TMAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA A 25 E 40°C.

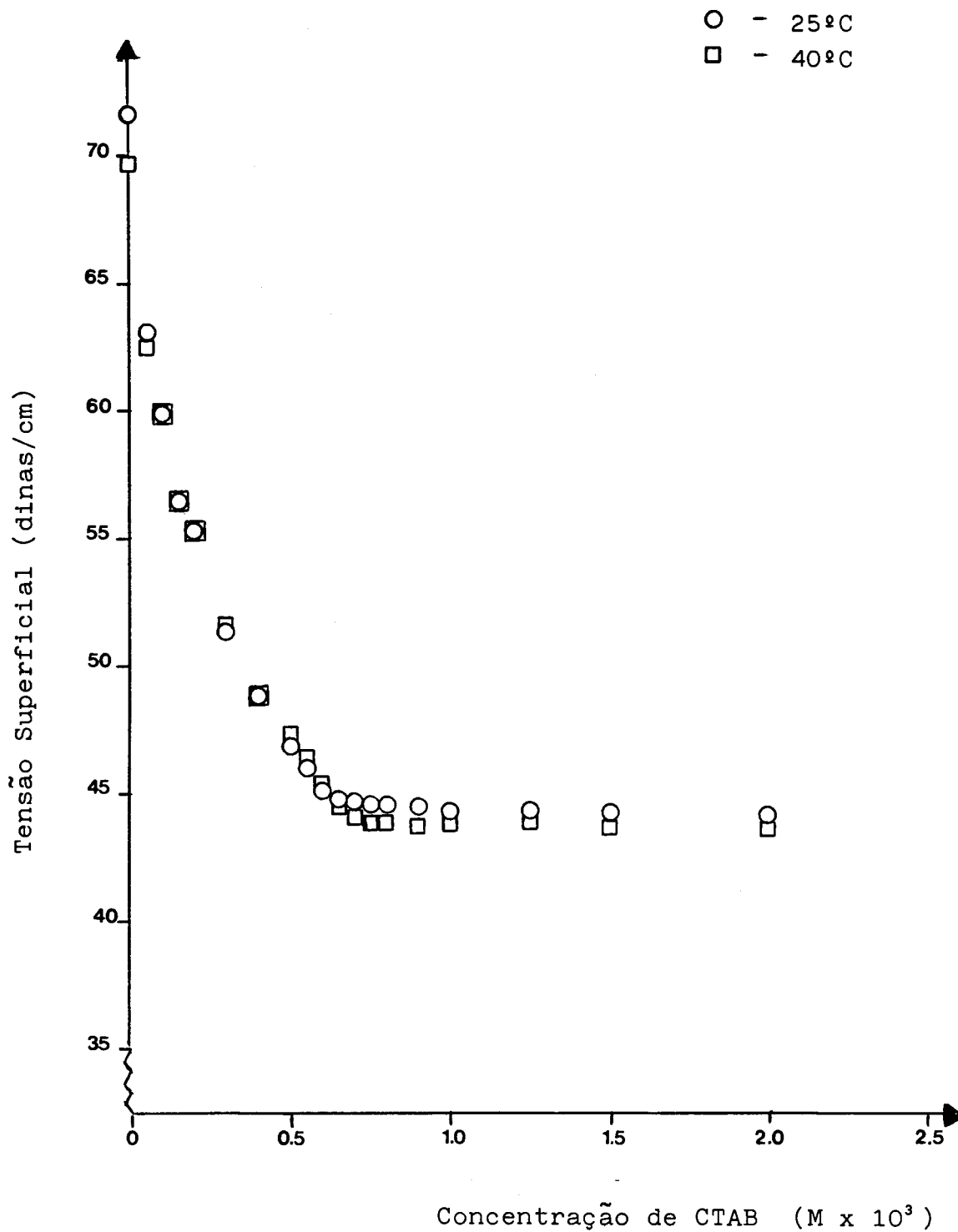


FIGURA 48. GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 0,001 M DE BROMETO DE TETRAMETILAMÔNIO A 25 E 40°C.

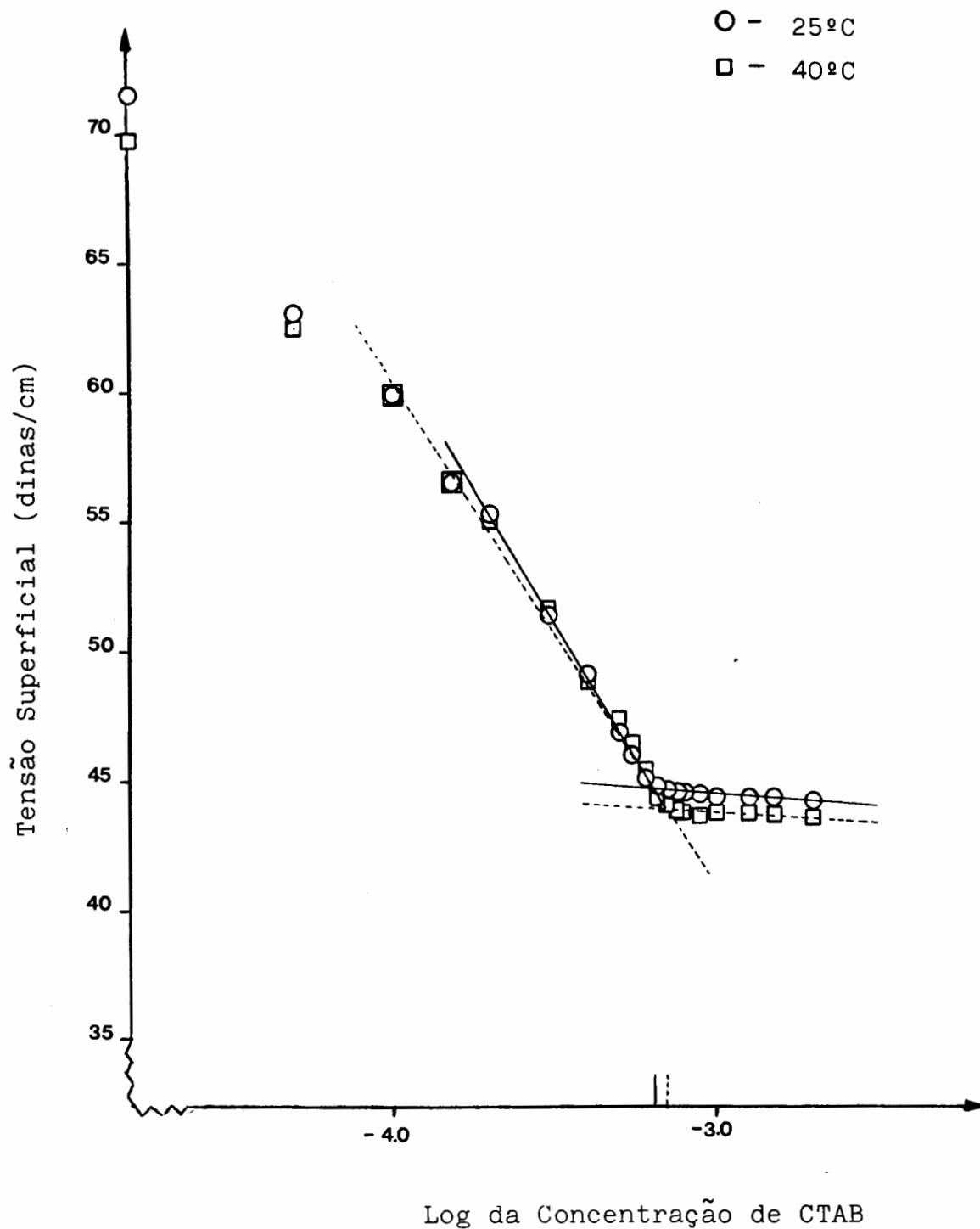


FIGURA 49 . GRÁFICO DA TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS LOGARÍ_TMO DECIMAL DA CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 0,001 M DE BROMETO DE TETRAMETILAMÔNIO A 25 E 40°C.

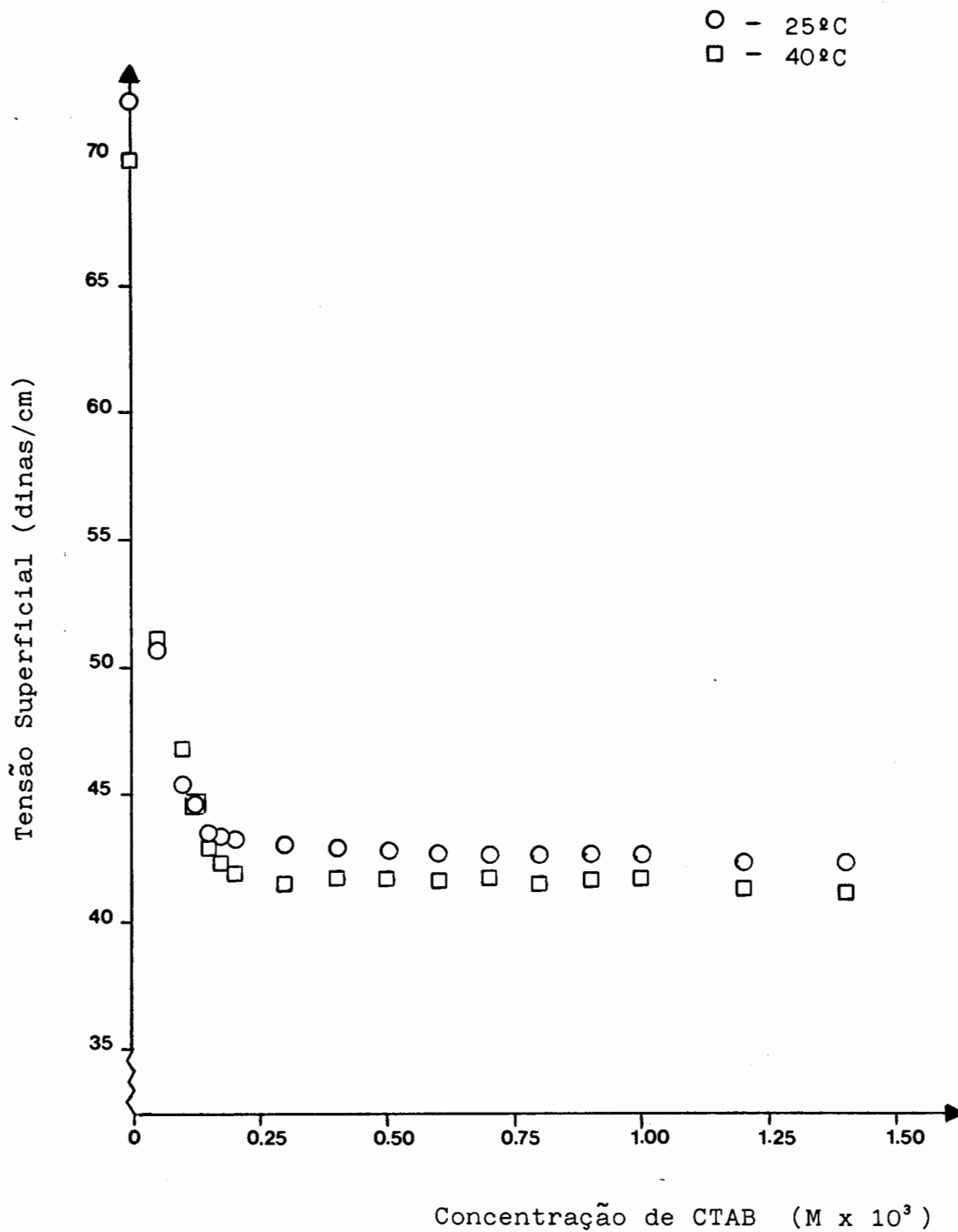


FIGURA 50. GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 0,01 M DE BROMETO DE TETRAMETILAMÔNIO A 25 E 40°C.

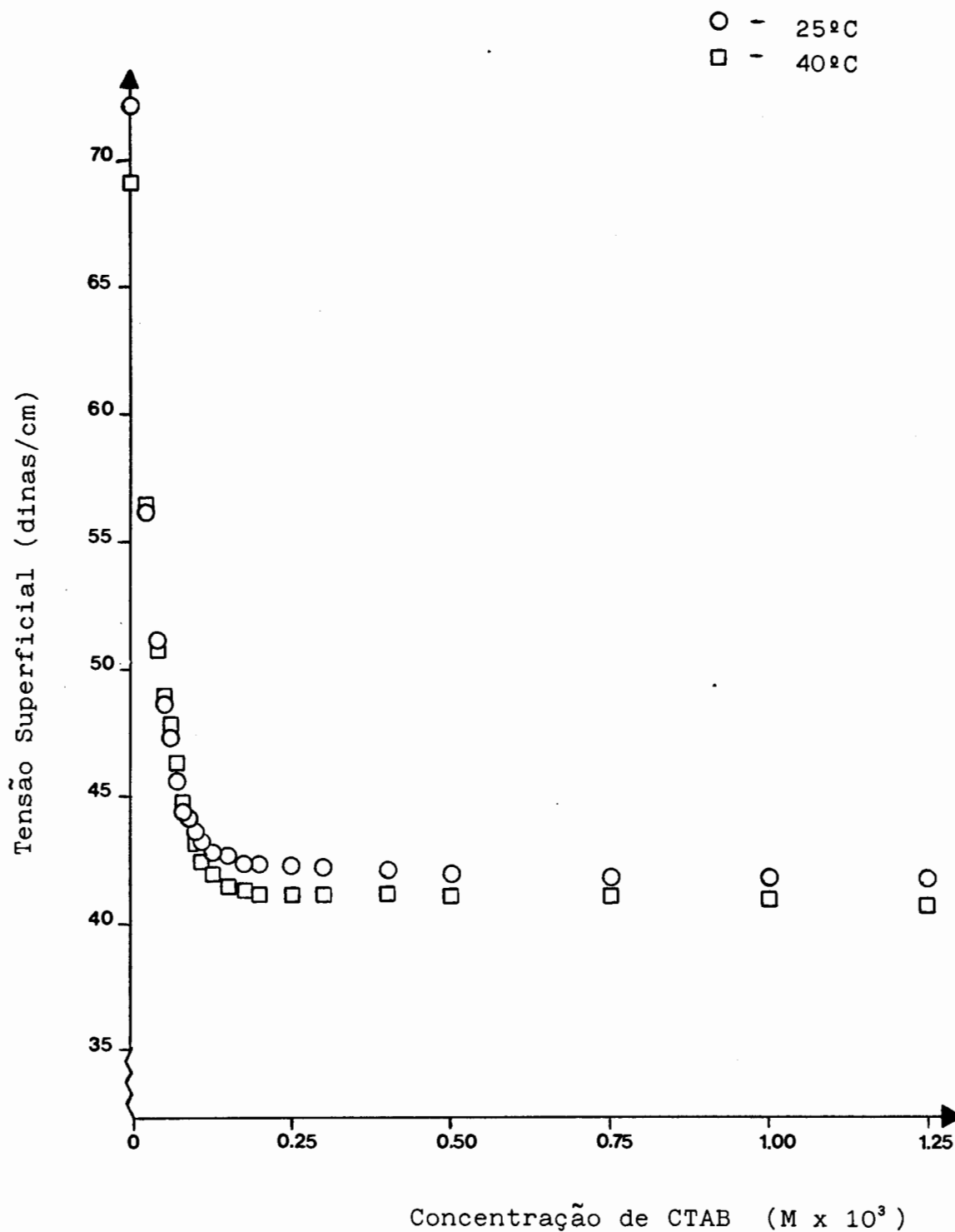


FIGURA 51. GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 0,02 M DE BROMETO DE TETRAMETILAMÔNIO A 25 E 40°C.

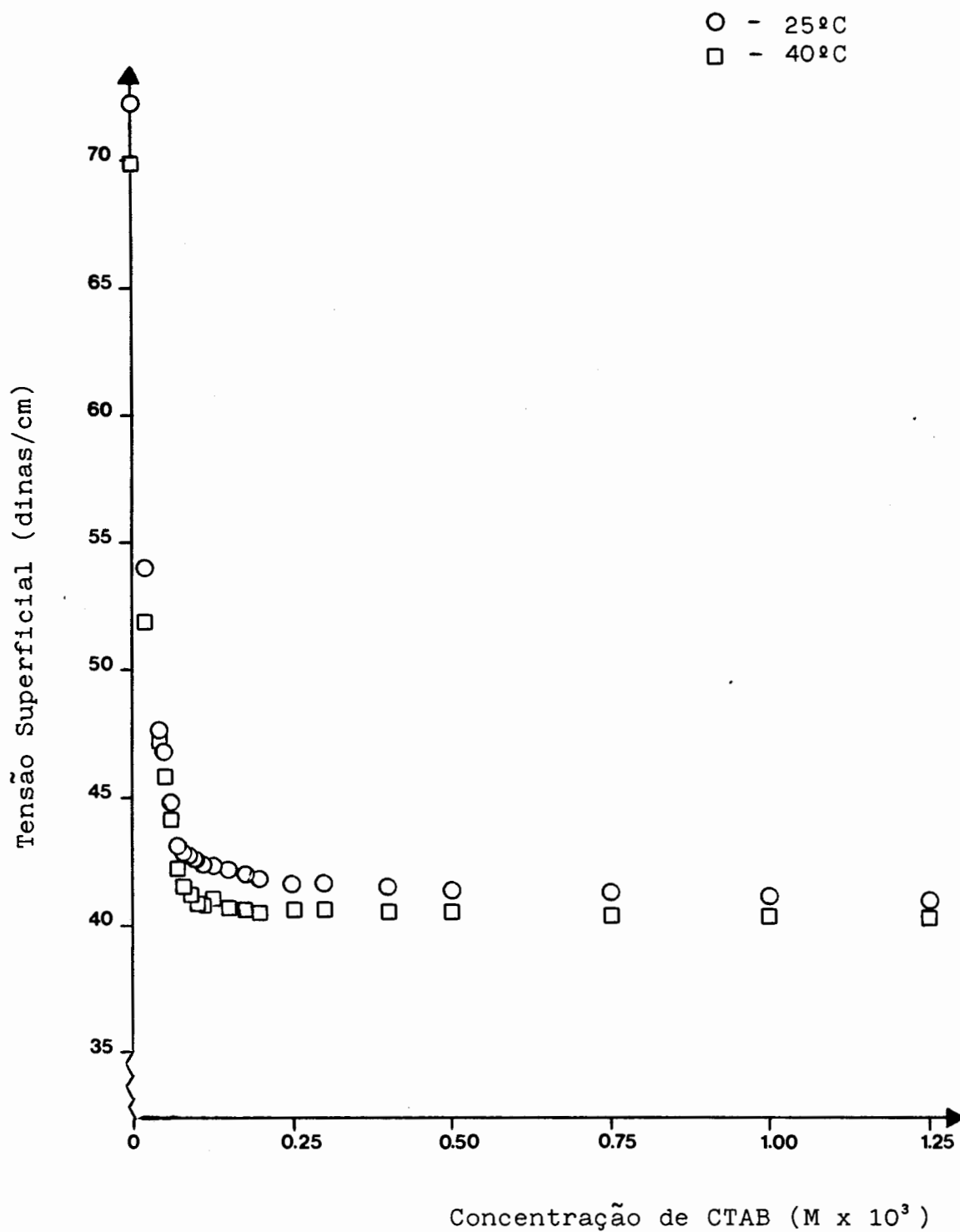


FIGURA 52. GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 0,04 M DE BROMETO DE TETRAMETILAMÔNIO A 25 E 40°C.

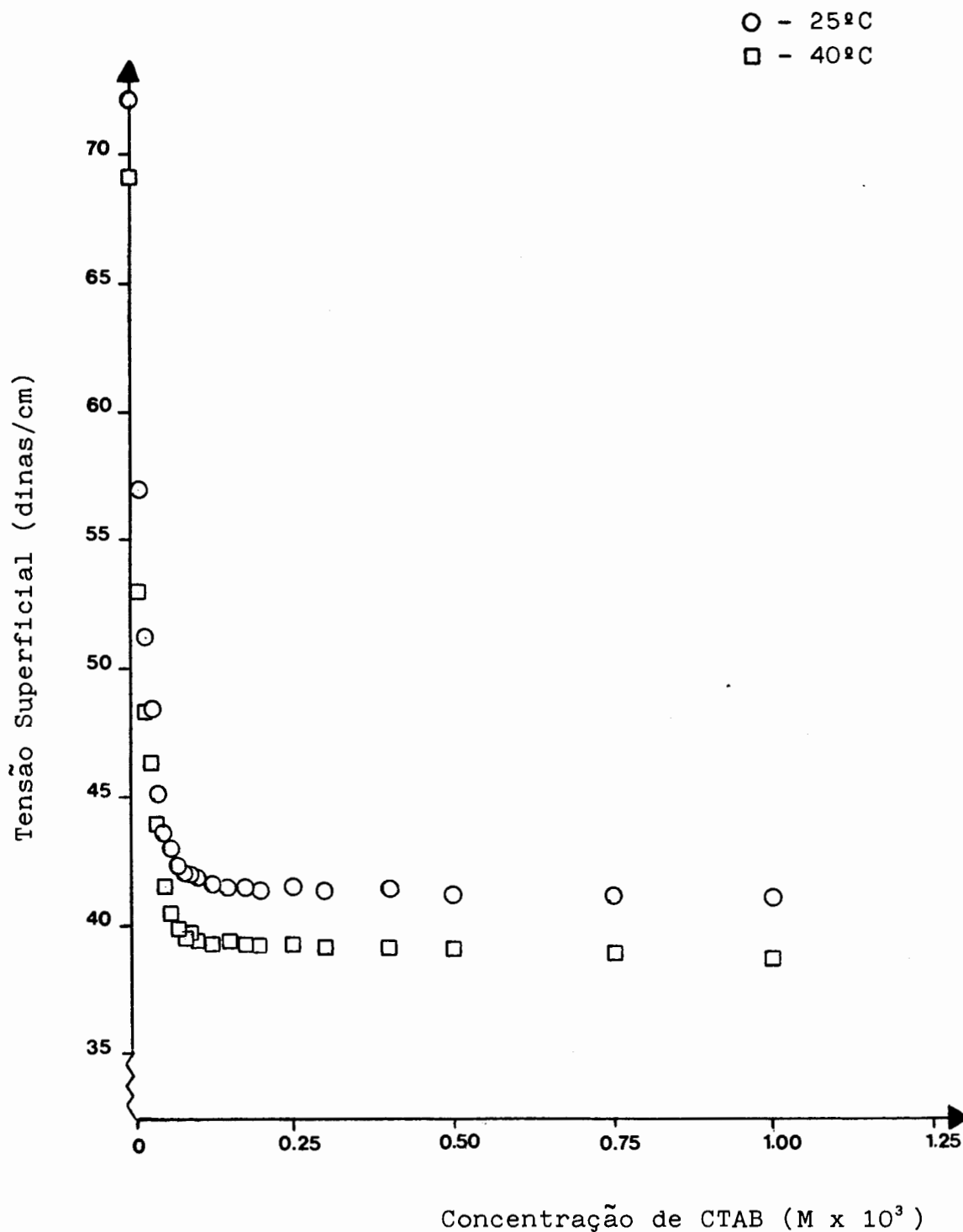


FIGURA 53. GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 0,06 M DE BROMETO DE TETRAMETILAMÔNIO A 25 E 40°C.

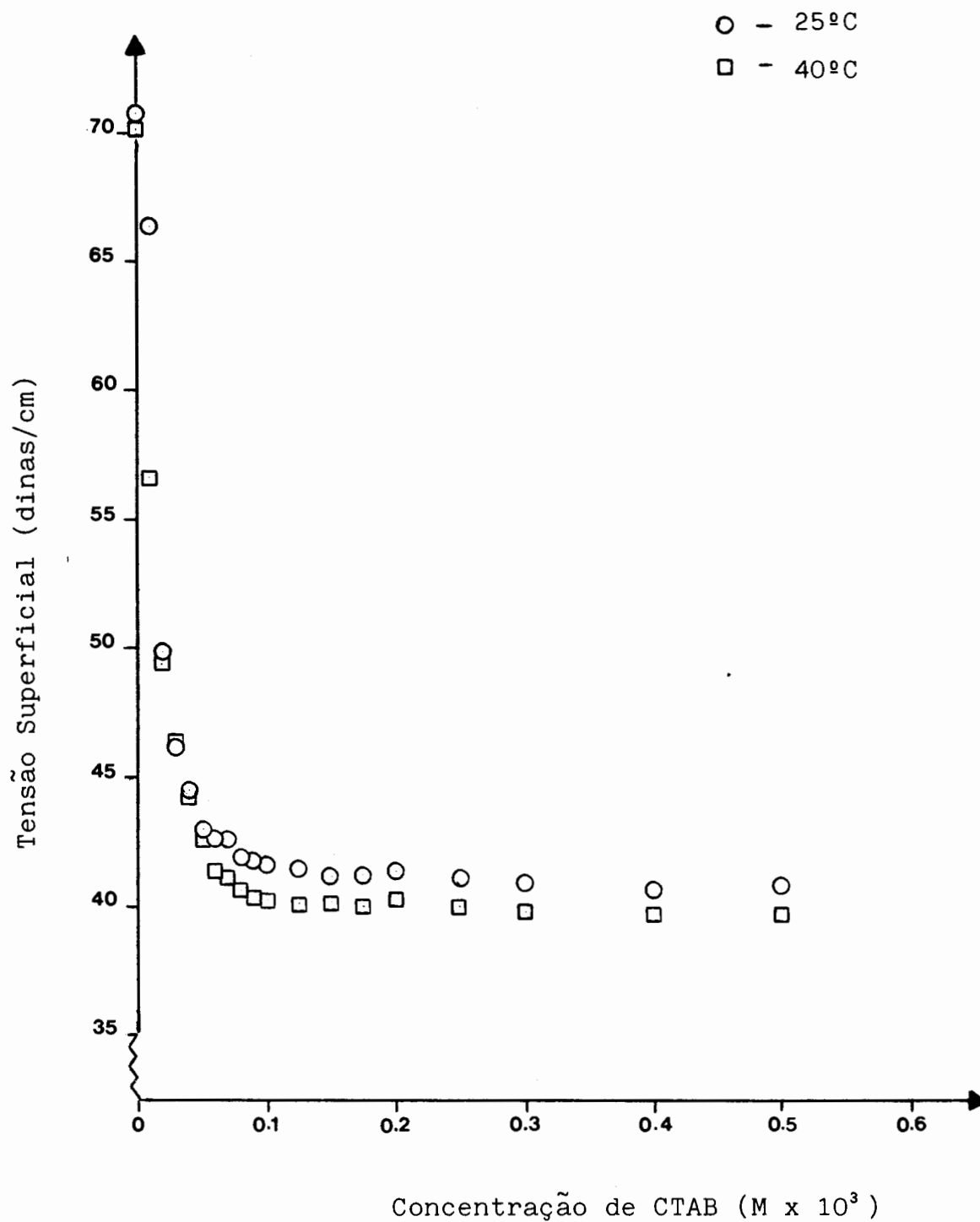


FIGURA 54. GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 0,08 M DE BROMETO DE TETRAMETILAMÔNIO A 25 E 40°C.

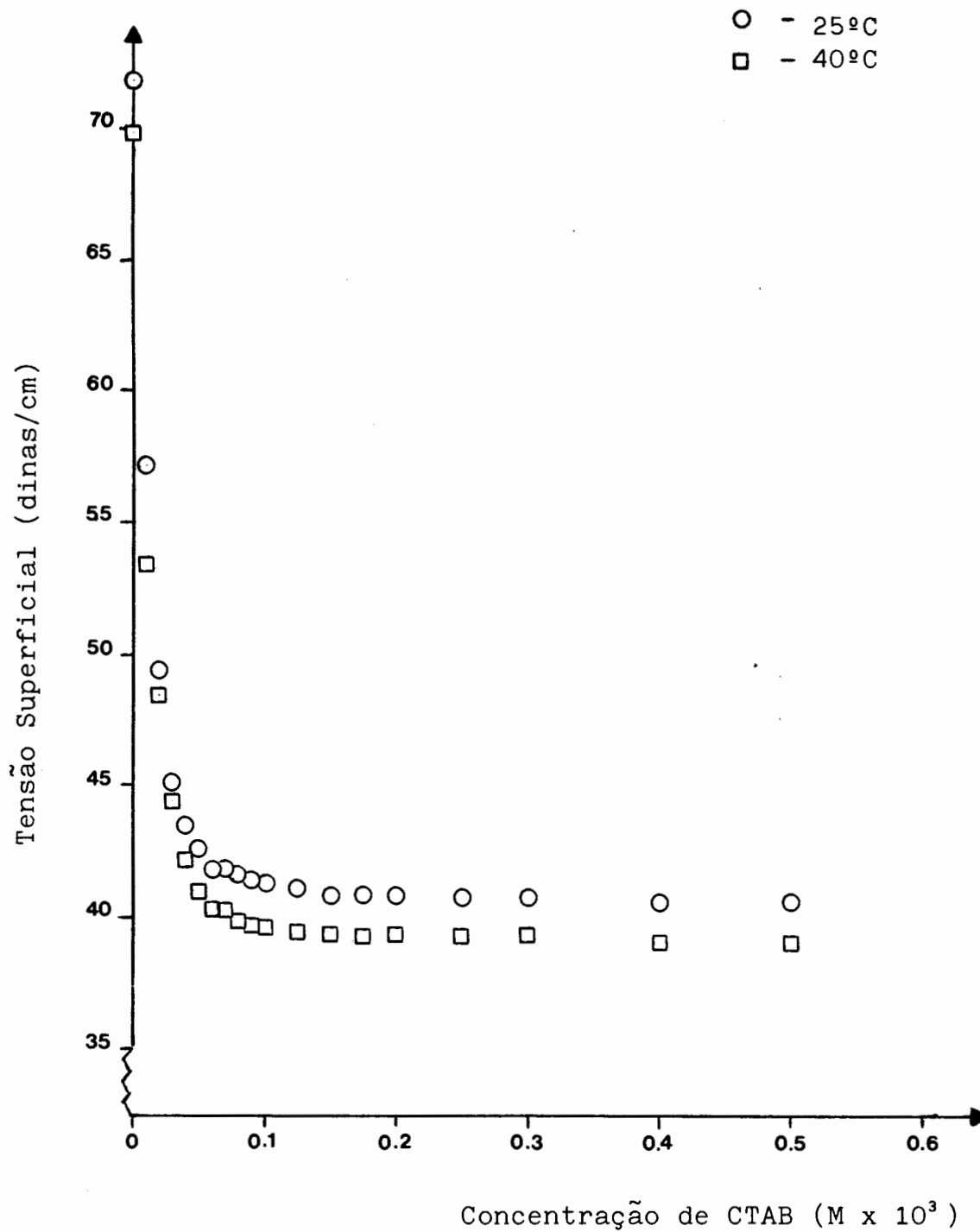


FIGURA 55. GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 0,10 M DE BROMETO DE TETRAMETILAMÔNIO A 25 E 40°C.

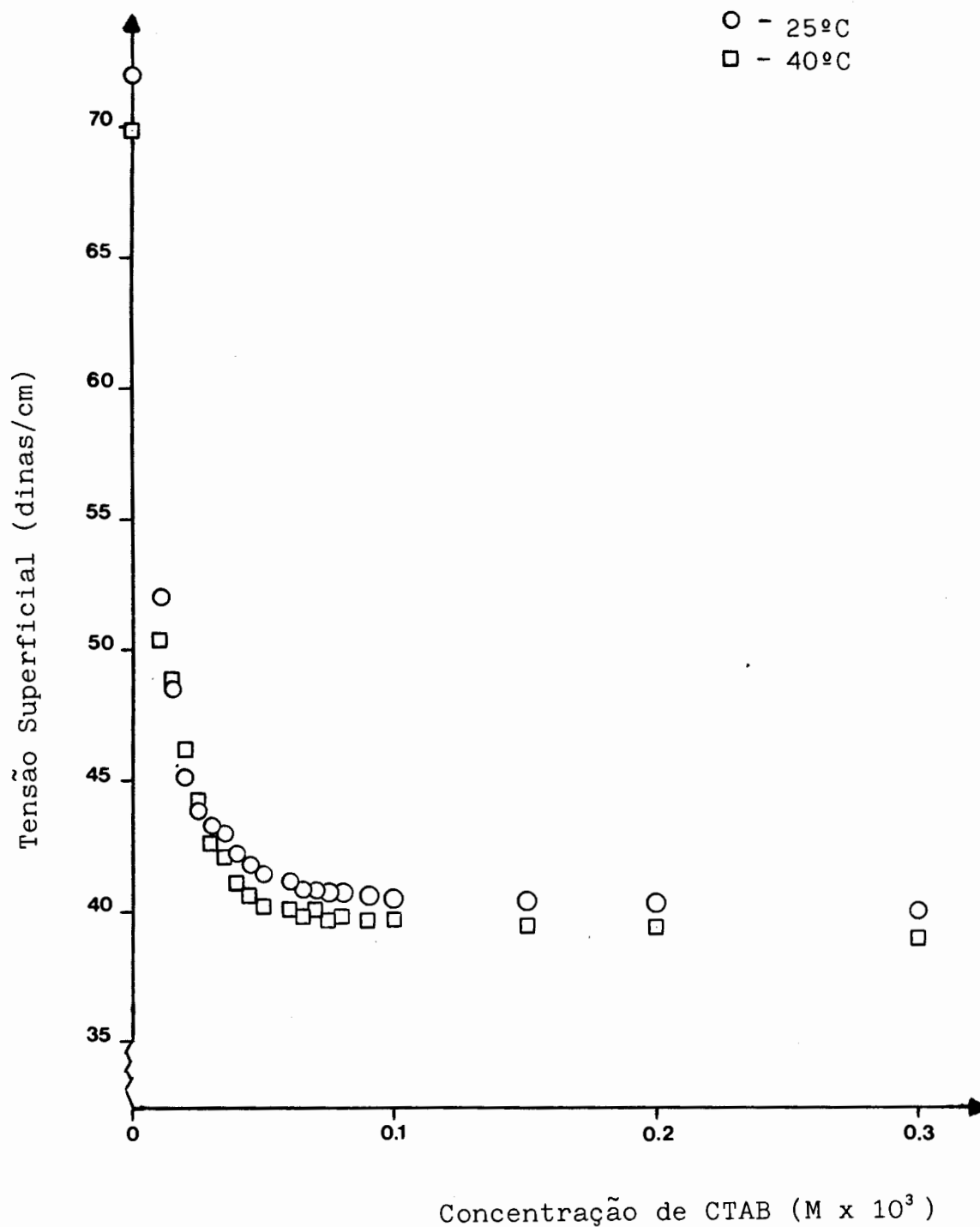


FIGURA 56. GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 0,20 M DE BROMETO DE TETRAMETILAMÔNIO A 25 e 40°C.

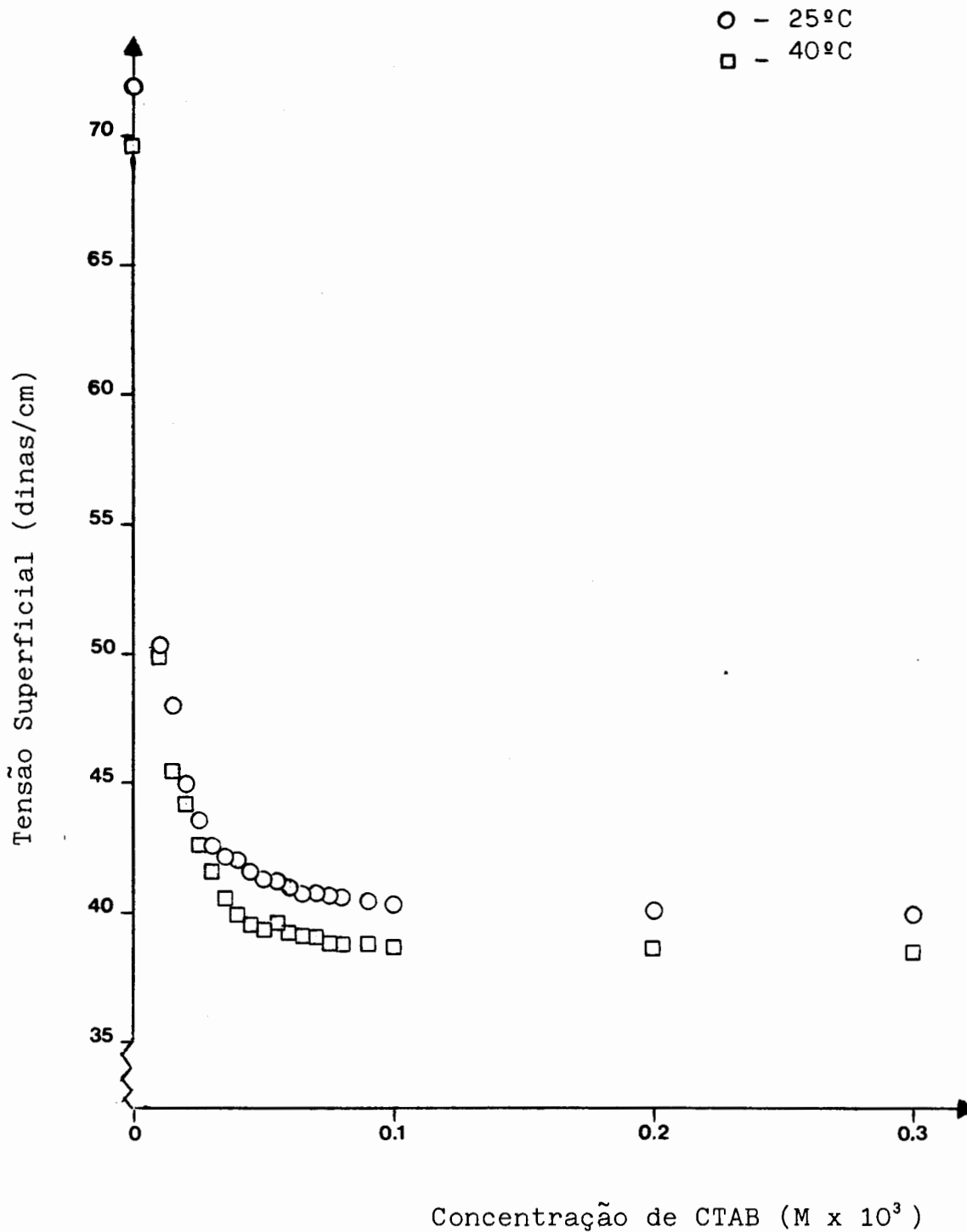


FIGURA 57. GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 0,30 M DE BROMETO DE TETRAMETILAMÔNIO A 25 E 40°C.

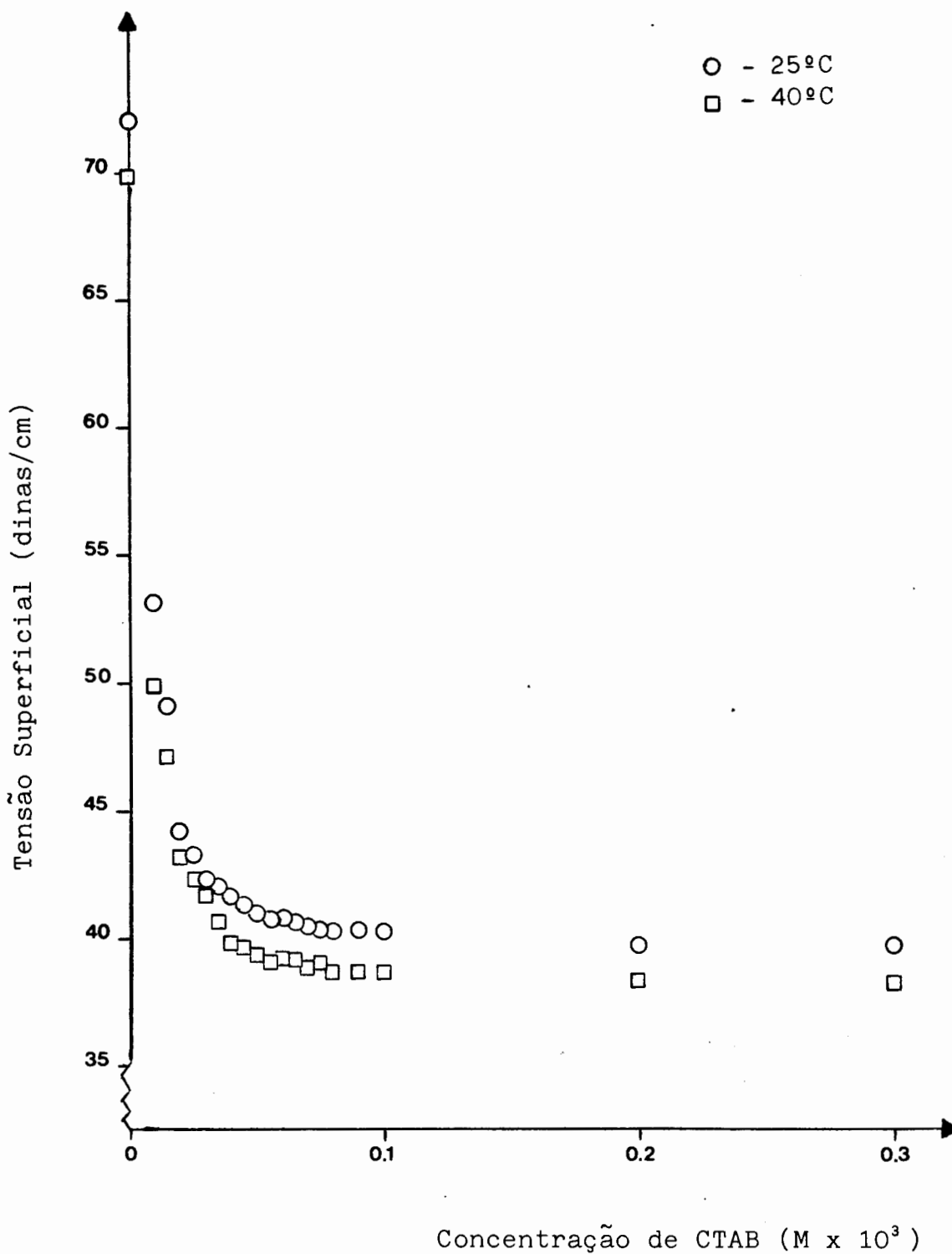


FIGURA 58. GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 0,40 M DE BROMETO DE TETRAMETILAMÔNIO A 25 E 40°C.

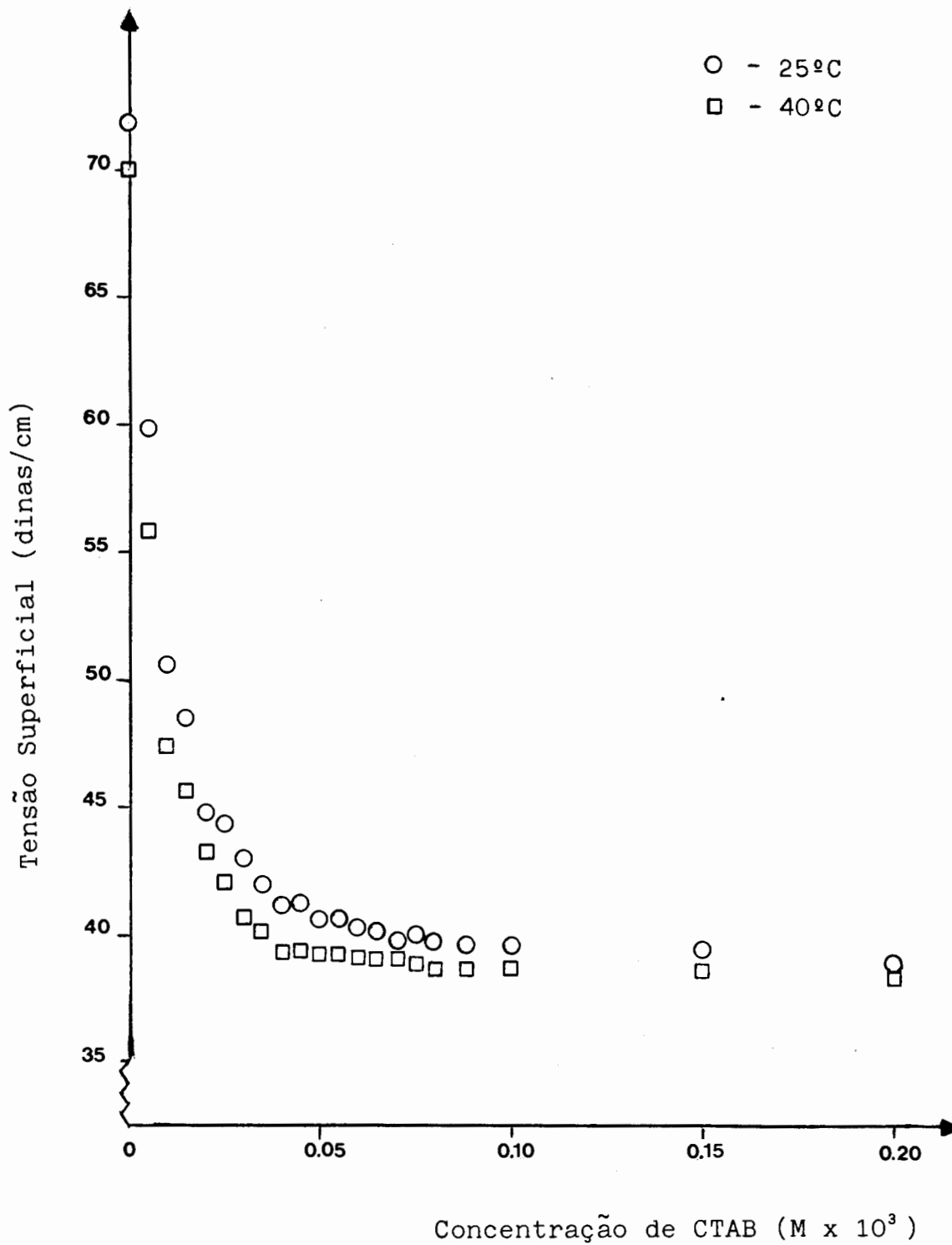


FIGURA 59. GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 0,50 M DE BROMETO DE TETRAMETILAMÔNIO A 25 E 40°C.

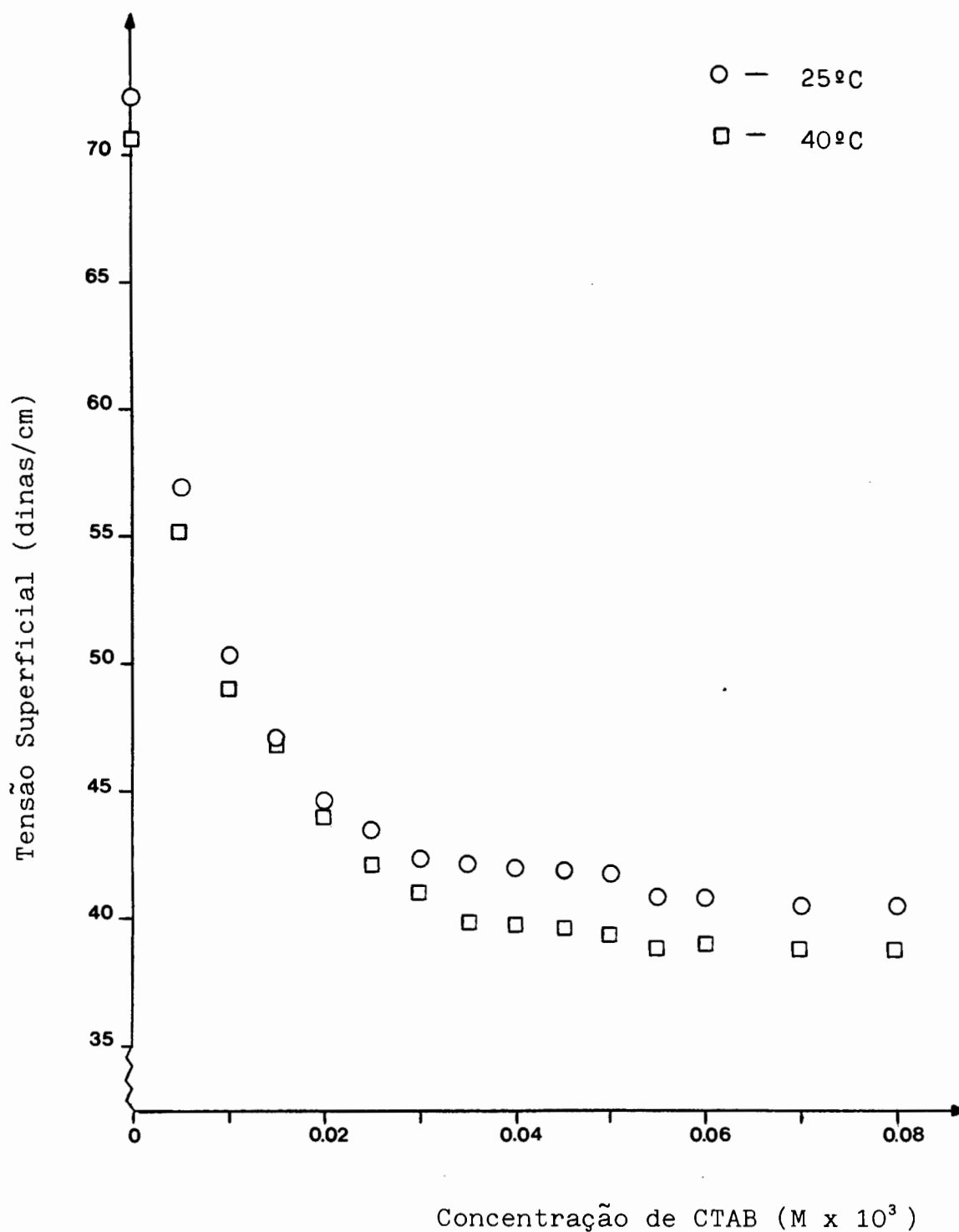


FIGURA 60. GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 1,00 M DE BROMETO DE TETRAMETILAMÔNIO A 25 E 40°C.

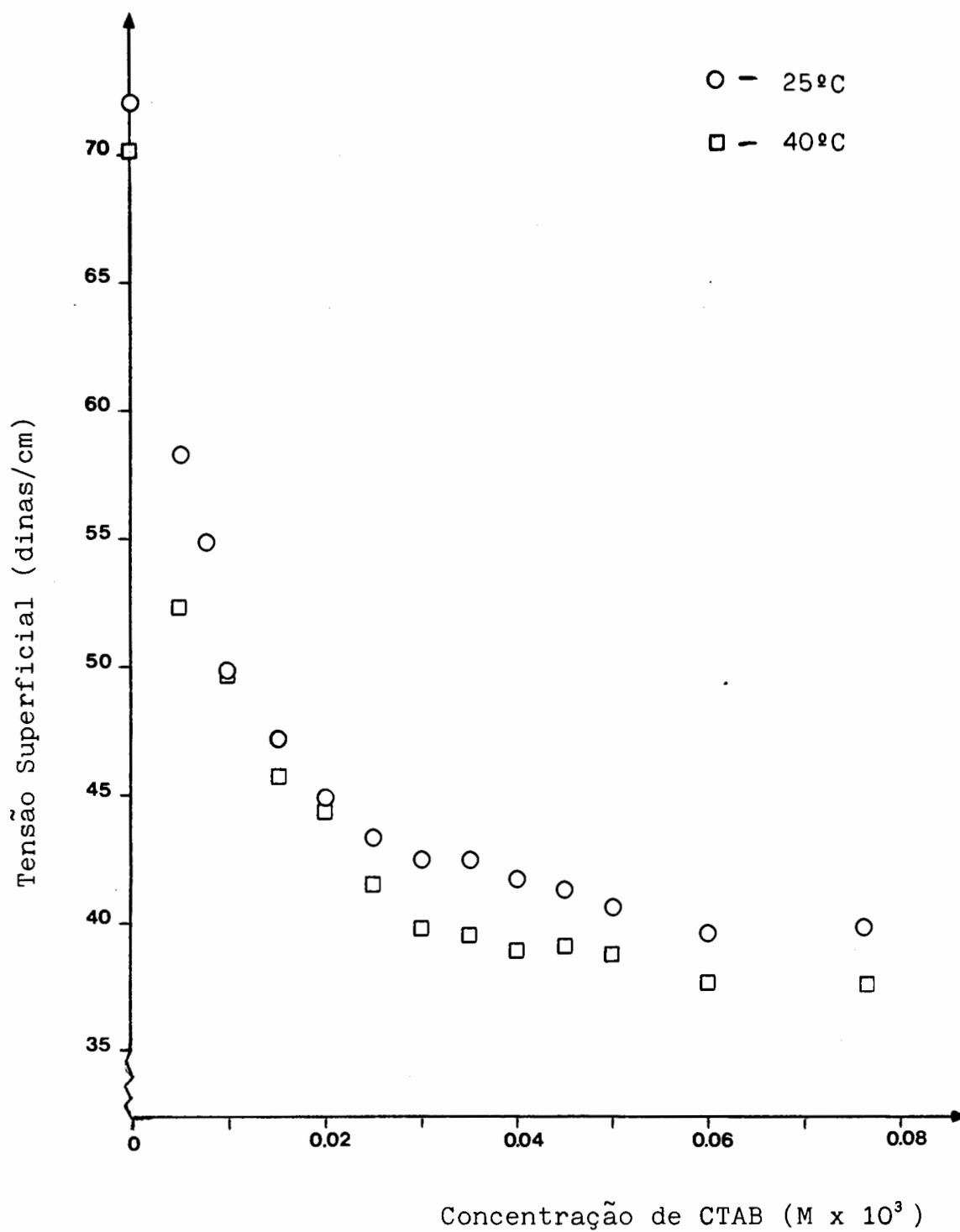


FIGURA 61. GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 2,00 M DE BROMETO DE TETRAMETILAMÔNIO A 25 e 40°C.

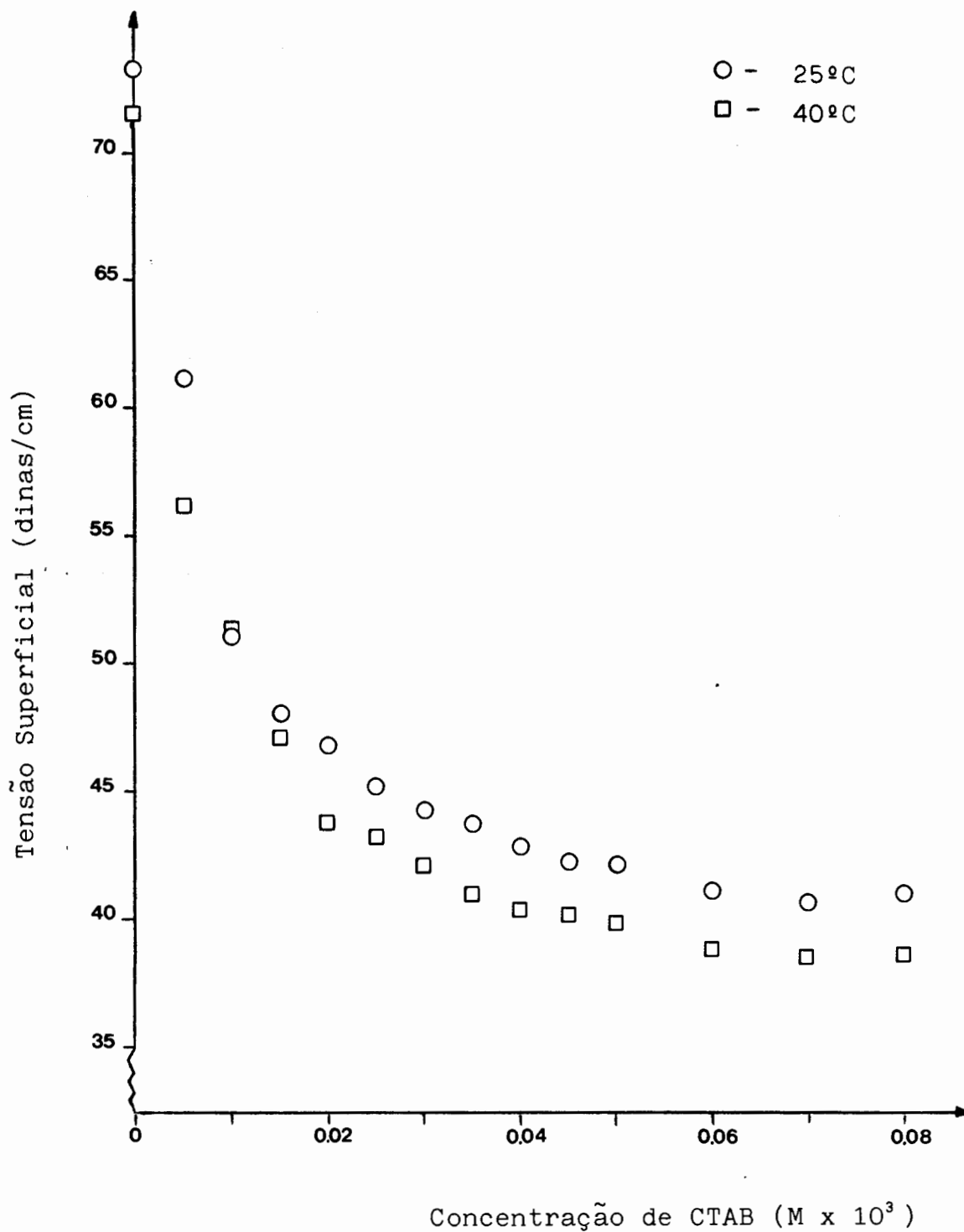


FIGURA 62. GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 3,00 M DE BROMETO DE TETRAMETILAMÔNIO A 25 E 40°C.

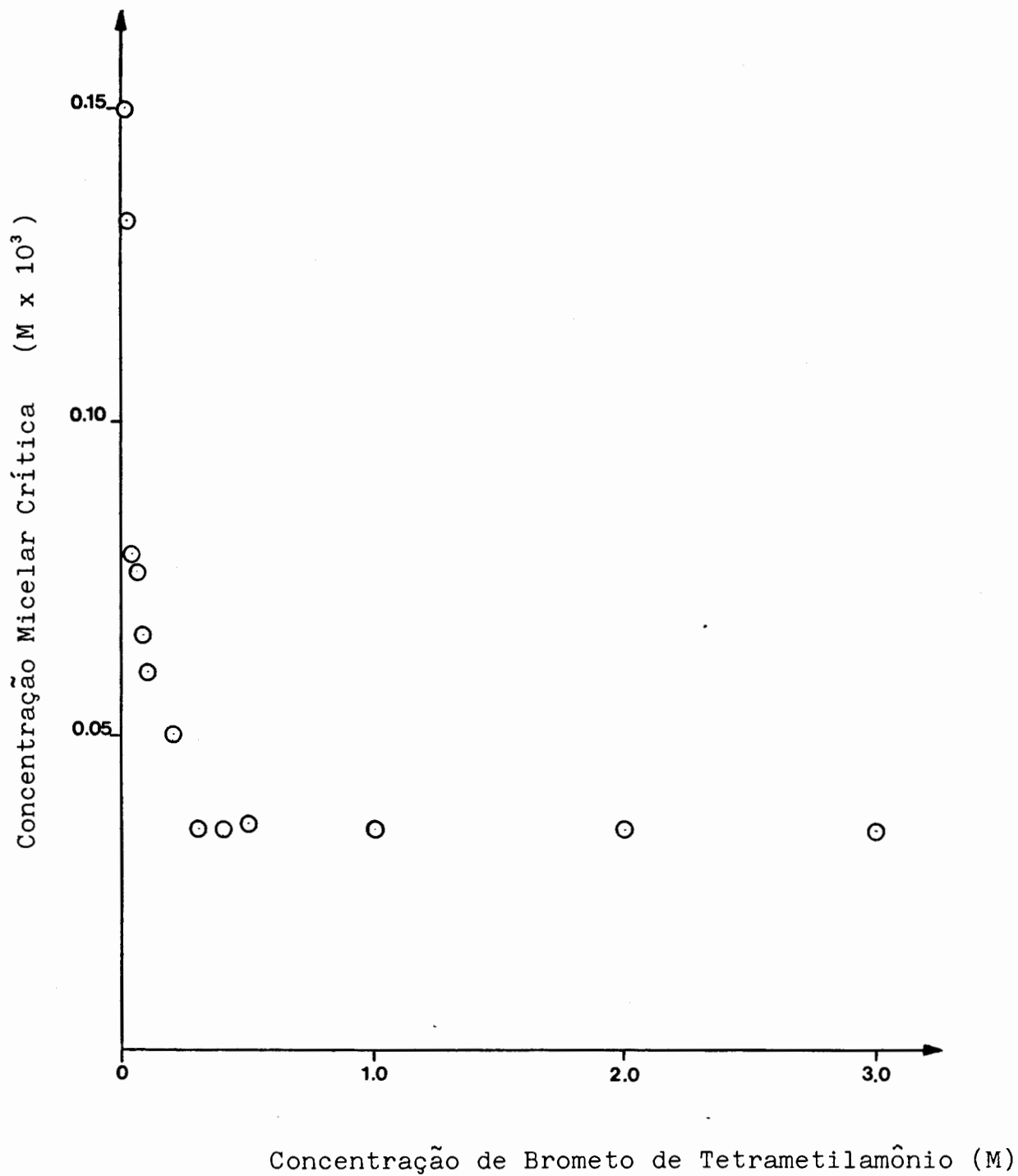


FIGURA 63 . GRÁFICO DE CMC DO BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO VERSUS CONCENTRAÇÃO DE "TMAB" A 25°C.

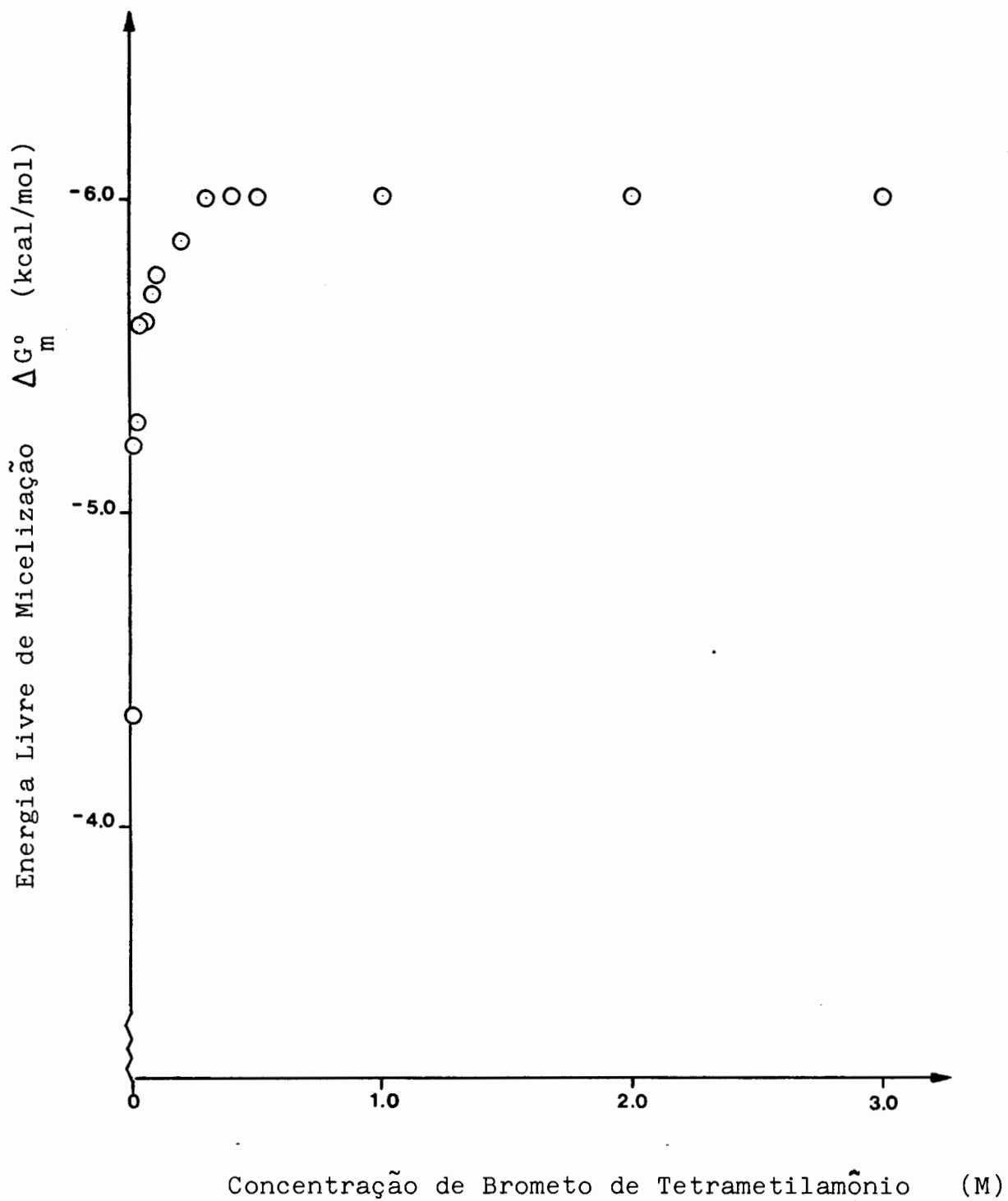
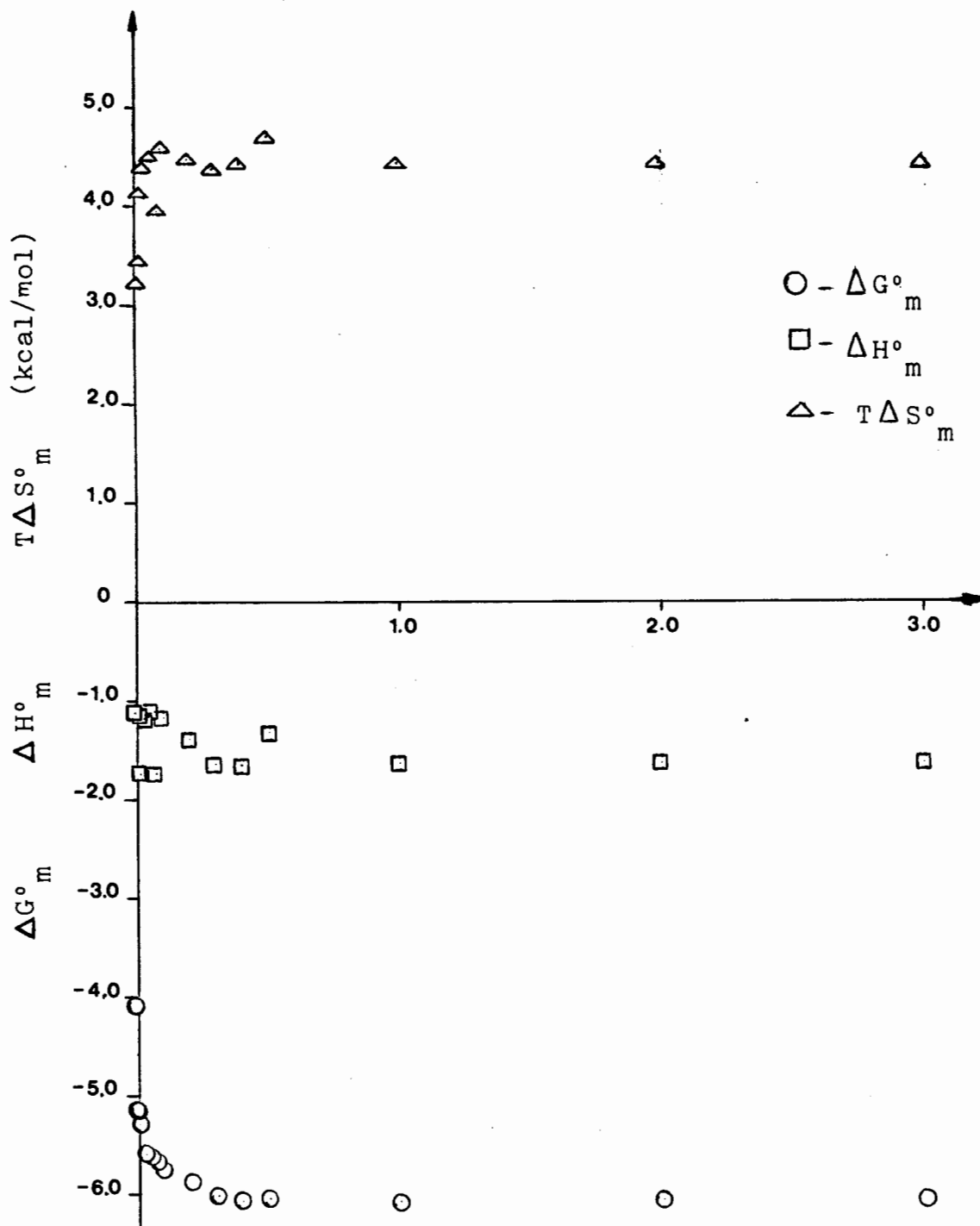


FIGURA 64. ENERGIA LIVRE DE MICELIZAÇÃO DO BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO VERSUS CONCENTRAÇÃO DE "TMAB" A 25°C.



Concentração de Brometo de Tetrametilamônio (M)

FIGURA 65. GRÁFICO DOS PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DE MICELIZAÇÃO DO BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO VERSUS CONCENTRAÇÃO DE "TMAB" A 25°C.

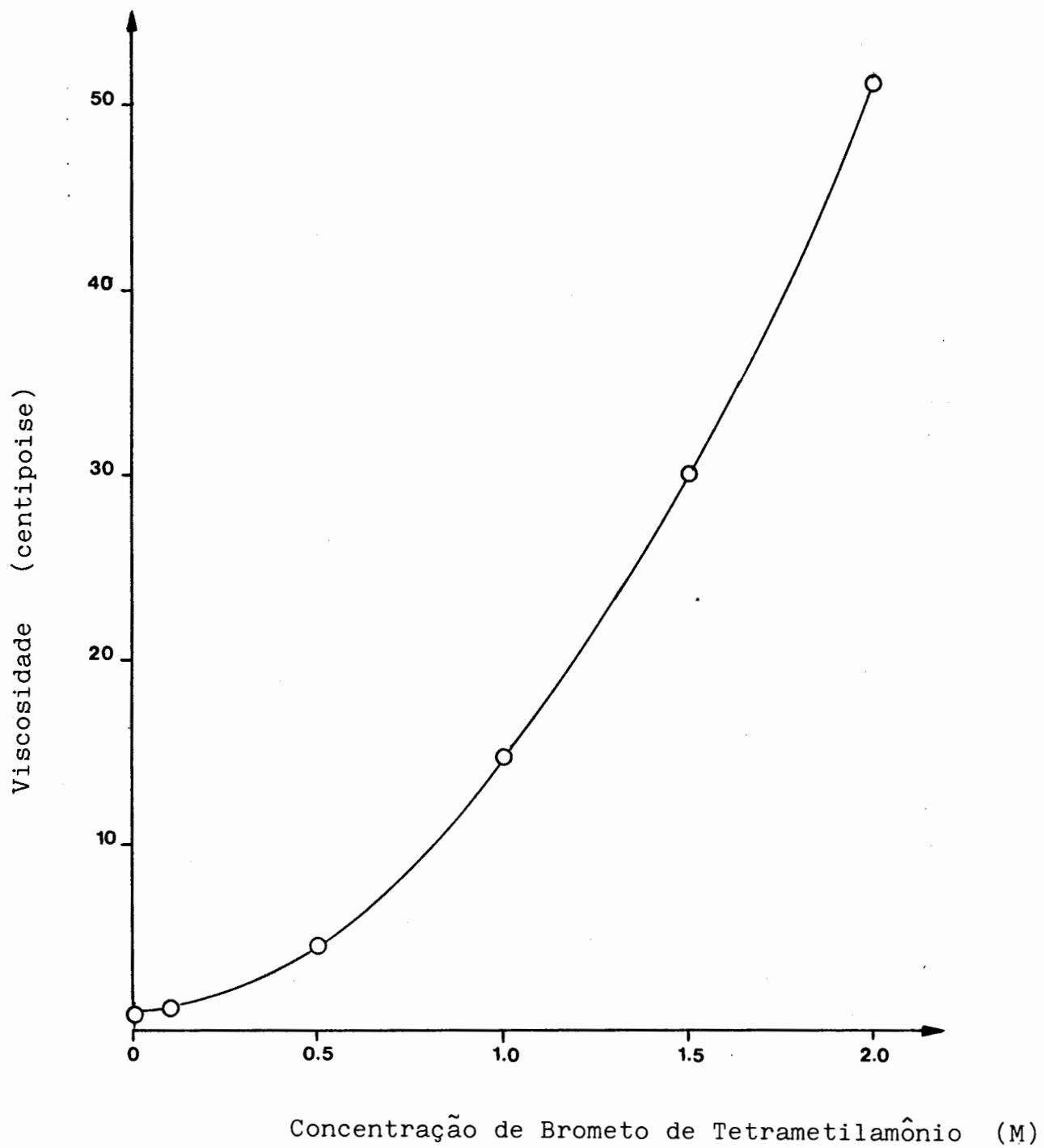


FIGURA 66 . VISCOSIDADE DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO 0,035 M EM SOLUÇÃO AQUOSA VERSUS CONCENTRAÇÃO DE "TMAB" A 40°C.

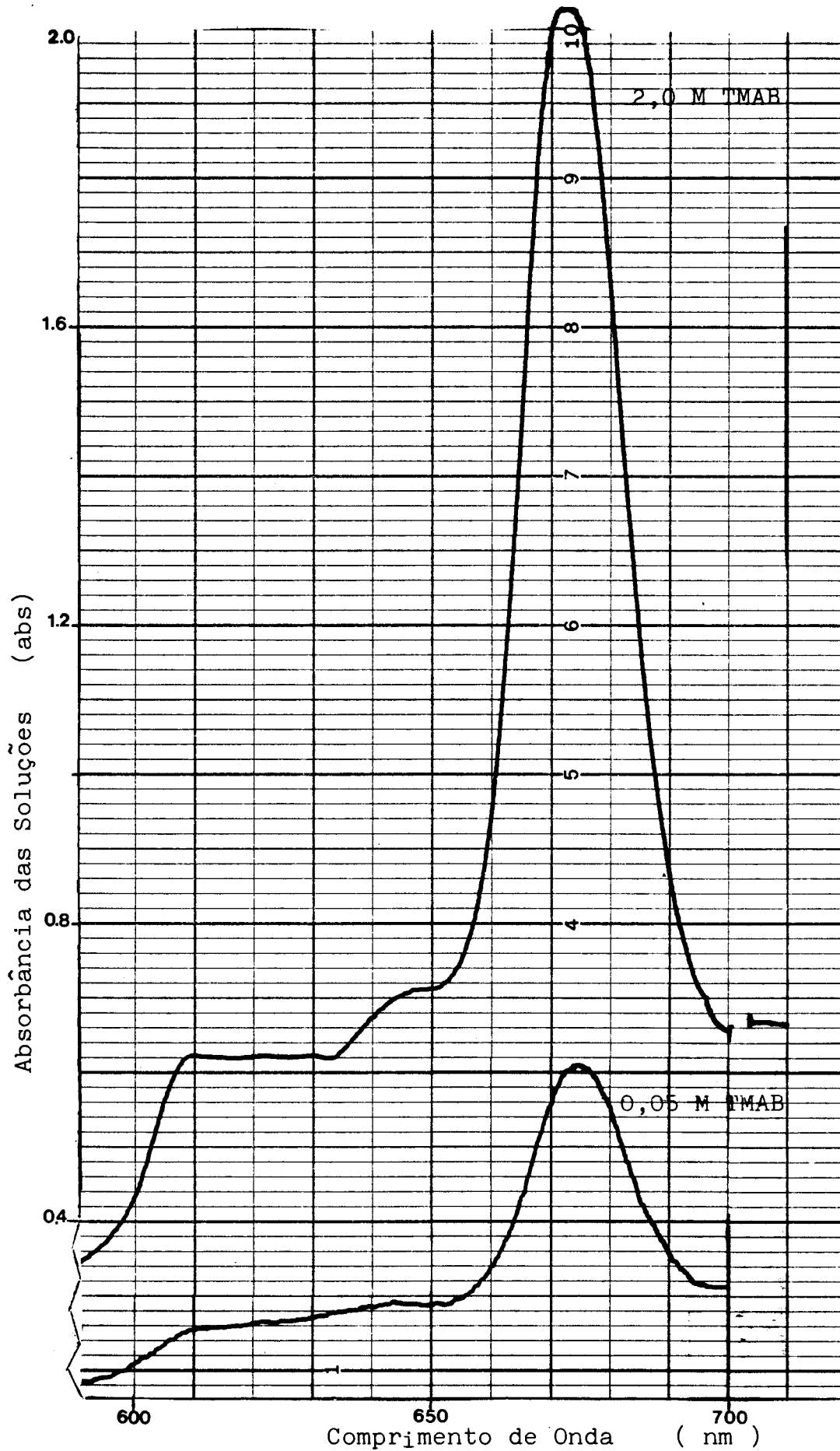


FIGURA 67 . ESPECTROS DE ABSORÇÃO DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO 0,035M NA PRESENÇA DE 0,05 OU 2,0 M DE "TMAB" E DE 1,0 G/L DE FTALOCIANINA DE MAGNÉSIO A 40°C.

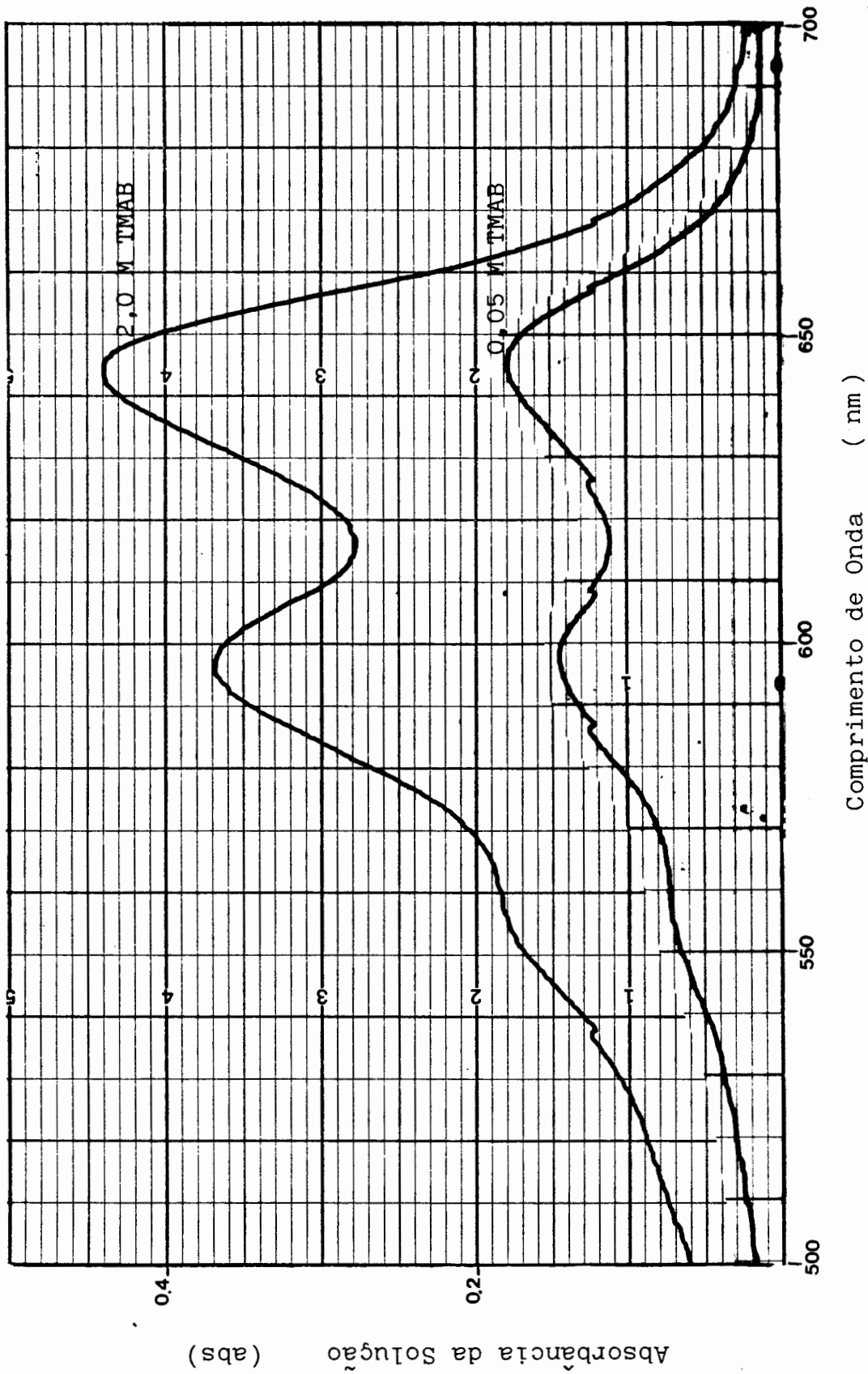


FIGURA 68 . ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO 0,035M NA PRESENÇA DE 0,05 E 2,0 M DE "TMAB" E DE 1,0 g/l DE OIL BLUE "A" A 40°C.

4.5.- Sistema CTAB-Tris(hidróximetil)aminómetano-Água

Nas Tabelas LXXXVI e LXXXVII encontram-se os valores da tensão superficial para soluções de tris(hidróximetil)amino metano em água a 25 e 40°C. Com estes resultados foi elaborado o gráfico da Figura 69. O TRIS não apresenta uma elevação pro nunciada, como vários outros eletrólitos, para a tensão superfi cial da água com a concentração do produto.

Nas Tabelas LXXXVIII até CV encontram-se os resulta dos obtidos para o sistema ternário CTAB-TRIS-H₂O. Os gráficos de tensão superficial versus concentração de CTAB, para diver sas concentrações de TRIS, correspondem as Figuras 70 até 78. A Tabela CVI resume os valores encontrados para a CMC do CTAB, a 25 e 40°C, para diferentes concentrações de TRIS.

Os parâmetros termodinâmicos de micelização, ΔG_m° , ΔH_m° e ΔS_m° calculados da mesma forma que para o sis tema anterior, encontram-se na Tabela CVII: A variação da CMC a 25°C, com a concentração de TRIS, encontra-se na Figura 79 e a variação da energia livre de micelização também versus con centração de TRIS, a 25°C, encontra-se na Figura 80. A varia ção dos parâmetros termodinâmicos, para todas as concentrações de TRIS ensaiadas, está na Figura 81.

Na Tabela CIII encontram-se os valores obtidos para as medidas de viscosidade versus concentração de TRIS, na con centração de 0,035 M de CTAB. Os dados originaram o gráfico da Figura 82. Na Figura 83 estão os espectros, na região visível, para as concentrações de 0,05 e 2,0 M de TRIS, na presença de 0,035 M de CTAB e de 1,0 g/l de ftalocianina de magnésio.

A adição do TRIS causa uma redução na CMC do surfa tante no sistema CTAB-TRIS-H₂O. Esta diminuição na CMC indica que o processo de agregação é facilitado. Para concentrações de TRIS em torno de 0,5 M acontece um patamar na CMC. A adição do TRIS causa uma redução de cerca de 40% na CMC em comparação com

a água pura.

Os valores de variação de energia livre de micelização diminuem com o aumento da concentração de TRIS, até atingirem um patamar como a CMC, indicando que a espontaneidade do processo aumenta. A variação da entalpia de micelização é aproximadamente constante, sendo levemente inferior para concentrações mais elevadas de aditivo. Ao contrário, para a variação da entropia de micelização, que é sempre positiva, ocorre um leve aumento com a concentração de TRIS, indicando um aumento na desordem global do sistema.

O TRIS possui três hidroxilas em sua molécula, lembrando os açúcares, deveria promover como eles uma estruturação da água ⁽⁹⁶⁾. O sistema que o contém apresenta a formação de mesofases líquido-cristalinas similares as formadas na presença de eletrólitos. Uma diferença marcante é a faixa de concentração de surfatante em que isto ocorre. Para o NaBr aproximadamente 0,2 M a CMC do CTAB é de $0,025 \times 10^{-3}$ M, para o TMAB 0,3 M a CMC é de $0,035 \times 10^{-3}$ M, mas para o TRIS 0,5 M a CMC é de $0,58 \times 10^{-3}$ M. Isto indica que apesar da formação de fase líquido-cristalina, o processo de agregação é menos facilitado com o TRIS do que com os eletrólitos inorgânicos.

A confirmação da ocorrência de cristais líquidos no sistema foi realizada por viscosimetria e espectrofotometria de absorção, sendo os resultados obtidos similares aos do sistema CTAB-TMAB-H₂O.

TABELA LXXXVI . TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE TRIS(HIDRÓXI
METIL)AMINOMETANO (TRIS) A 25°C.

Concentração de TRIS (M)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,10	72,2
0,50	72,1
1,00	71,8
1,50	71,8
2,00	71,8
2,50	71,6
3,00	71,6
3,50	71,4
4,00	71,5

TABELA LXXXVII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE TRIS(HIDRÓXI
METIL)AMINOMETANO (TRIS) A 40°C.

Concentração de TRIS (M)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,10	70,2
0,50	70,2
1,00	69,6
1,50	69,4
2,00	69,4
2,50	69,3
3,00	69,2
3,50	68,9
4,00	68,6

TABELA LXXXVIII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 0,01 M DE TRIS(HIDRÓXIMETIL)AMINOMETANO A 25°C.

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,00	71,3	0,50	47,0
0,10	60,5	0,60	45,9
0,12	59,7	0,70	43,4
0,14	59,0	0,80	41,6
0,16	58,0	0,90	41,3
0,18	56,7	1,00	41,0
0,20	55,7	1,50	40,5
0,30	52,5	2,00	40,1
0,40	49,7		

TABELA LXXXIX. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 0,01 M DE TRIS(HIDRÓXIMETIL)AMINOMETANO A 40°C.

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,00	69,5	0,50	46,9
0,10	59,4	0,60	46,2
0,12	59,3	0,70	43,0
0,14	59,0	0,80	42,1
0,16	58,0	0,90	41,0
0,18	56,6	1,00	40,5
0,20	55,7	1,50	40,2
0,30	52,2	2,00	40,0
0,40	48,4		

TABELA XC . TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CE
TILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM
0,05 M DE TRIS(HIDRÓXIMETIL)AMINOMETANO A 25°C.

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,00	72,4	0,70	48,4
0,10	59,1	0,75	48,1
0,20	57,1	0,80	47,8
0,30	54,8	0,85	47,8
0,40	52,7	0,90	47,6
0,50	51,3	1,00	47,5
0,55	50,3	1,25	46,9
0,60	49,1	1,50	46,7
0,65	48,7		

TABELA XCI . TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CE
TILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM
0,05 M DE TRIS(HIDRÓXIMETIL)AMINOMETANO A 40°C.

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,00	70,1	0,70	46,6
0,10	56,8	0,75	46,4
0,20	54,3	0,80	46,2
0,30	52,8	0,85	45,6
0,40	51,7	0,90	45,8
0,50	49,3	1,00	45,6
0,55	48,5	1,25	45,0
0,60	48,0	1,50	45,1
0,65	47,4		

TABELA XCII . TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 0,10 M DE TRIS(HIDRÓXIMETIL)AMINOMETANO A 25°C.

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,00	72,2	0,80	48,5
0,05	61,7	0,90	48,1
0,10	59,7	1,00	47,6
0,15	58,2	1,20	47,3
0,20	56,4	1,40	47,1
0,30	54,1	1,60	46,9
0,40	51,9	1,80	46,7
0,50	50,2	2,00	46,6
0,60	49,2	2,50	46,3
0,70	48,5		

TABELA XCIII . TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 0,10 M DE TRIS(HIDRÓXIMETIL)AMINOMETANO A 40°C.

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,00	70,1	0,80	46,7
0,05	59,3	0,90	46,5
0,10	58,4	1,00	46,3
0,15	56,7	1,20	45,9
0,20	54,9	1,40	45,7
0,30	52,6	1,60	45,6
0,40	50,5	1,80	45,3
0,50	49,0	2,00	45,2
0,60	47,8	2,50	45,0
0,70	47,0		

TABELA XCIV . TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 0,50 M DE TRIS(HIDRÓXIMETIL)AMINOMETANO A 25°C.

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,00	72,6	0,60	45,4
0,10	54,5	0,65	45,3
0,20	52,3	0,70	44,9
0,25	51,2	0,75	44,8
0,30	49,9	0,80	44,8
0,40	47,7	0,90	44,6
0,45	47,0	1,00	44,5
0,50	46,3	1,25	44,0
0,55	45,8	1,50	43,6

TABELA XCV . TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 0,50 M DE TRIS(HIDRÓXIMETIL)AMINOMETANO A 40°C.

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,00	70,3	0,60	47,1
0,10	54,0	0,65	47,1
0,20	53,4	0,70	47,1
0,25	52,9	0,75	47,0
0,30	51,4	0,80	46,6
0,40	49,5	0,90	46,5
0,45	48,8	1,00	46,6
0,50	47,8	1,25	46,4
0,55	47,6	1,50	45,9

TABELA XCVI. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 0,65 M DE TRIS(HIDRÓXIMETIL)AMINOMETANO A 25°C.

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,00	72,2	0,70	47,7
0,05	57,7	0,80	47,5
0,10	57,4	0,90	47,1
0,15	57,0	1,00	47,1
0,20	53,7	1,25	47,0
0,30	51,2	1,50	46,9
0,40	49,6	1,75	46,7
0,50	48,7	2,00	46,4
0,60	48,0	2,50	46,0

TABELA XCVII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 0,65 M DE TRIS(HIDRÓXIMETIL)AMINOMETANO A 40°C.

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,00	70,0	0,80	46,4
0,05	57,0	0,90	46,3
0,10	55,7	1,00	46,3
0,15	54,9	1,25	46,1
0,20	52,8	1,50	45,8
0,30	50,3	1,75	45,3
0,40	48,3	2,00	45,5
0,50	47,5	2,50	45,1
0,60	47,0		

TABELA XCVIII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CE TILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 1,00 M DE TRIS(HIDRÓXIMETIL)AMINOMETANO A 25°C.

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,00	71,5	0,50	48,7
0,10	55,2	0,55	47,8
0,15	54,8	0,60	47,8
0,20	53,8	0,70	47,6
0,25	52,9	0,80	47,3
0,30	51,9	0,90	47,0
0,35	50,3	1,00	46,6
0,40	50,1	1,25	46,3
0,45	49,4	1,50	45,8

TABELA XCIX . TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CE TILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 1,00 M DE TRIS(HIDRÓXIMETIL)AMINOMETANO A 40°C.

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,00	69,4	0,50	47,3
0,10	52,9	0,55	46,9
0,15	52,3	0,60	46,7
0,20	51,6	0,70	46,3
0,25	50,3	0,80	46,3
0,30	49,5	0,90	45,8
0,35	48,5	1,00	46,0
0,40	48,2	1,25	45,8
0,45	47,9	1,50	45,6

TABELA C . TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 2,00 M DE TRIS(HIDRÓXIMETIL)AMINOMETANO A 25°C.

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,00	72,0	0,50	48,9
0,10	55,0	0,55	48,3
0,15	53,3	0,60	47,6
0,20	52,1	0,70	47,5
0,25	51,5	0,80	47,6
0,30	50,5	0,90	47,3
0,35	50,5	1,00	47,2
0,40	50,4	1,25	46,7
0,45	48,8	1,50	45,9

TABELA CI . TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 2,00 M DE TRIS(HIDRÓXIMETIL)AMINOMETANO A 40°C.

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,00	69,7	0,50	48,6
0,10	45,5	0,55	47,7
0,15	48,9	0,60	46,5
0,20	49,4	0,70	46,7
0,25	49,1	0,80	46,5
0,30	49,1	0,90	46,5
0,35	49,2	1,00	46,5
0,40	48,7	1,25	46,3
0,45	49,0	1,50	46,1

TABELA CII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CE TILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 3,00 M DE TRIS(HIDRÓXIMETIL)AMINOMETANO A 25°C.

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,00	71,5	0,50	50,8
0,10	58,3	0,60	49,6
0,15	56,2	0,65	49,1
0,20	54,8	0,70	48,6
0,25	53,3	0,75	47,7
0,30	53,1	0,80	47,7
0,35	52,7	0,90	47,5
0,40	52,0	1,00	47,6
0,45	51,5		

TABELA CIII. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CE TILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 3,00 M DE TRIS(HIDRÓXIMETIL)AMINOMETANO A 40°C.

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,00	69,2	0,50	48,9
0,10	50,7	0,55	49,0
0,15	51,1	0,60	48,2
0,20	50,6	0,65	48,1
0,25	49,9	0,70	47,2
0,30	50,5	0,75	47,5
0,35	50,8	0,80	47,0
0,40	50,0	0,90	46,6
0,45	49,9	1,00	46,4

TABELA CIV . TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 4,00 M DE TRIS(HIDRÓXIMETIL)AMINOMETANO A 25°C.

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,00	68,3	0,60	50,0
0,10	56,8	0,70	48,9
0,20	53,2	0,80	49,0
0,30	53,3	0,90	48,0
0,40	51,1	1,00	47,9
0,50	50,5		

TABELA CV . TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 4,00 M DE TRIS(HIDRÓXIMETIL)AMINOMETANO A 40°C.

Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de CTAB (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,00	72,4	0,60	51,0
0,10	59,7	0,70	50,2
0,20	57,4	0,80	49,4
0,30	54,9	0,90	49,2
0,40	53,6	1,00	49,0
0,50	52,2		

TABELA CVI . CMC DO BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB)
VERSUS CONCENTRAÇÃO DE TRIS(HIDRÓXIMETIL)AMINO
METANO (TRIS) A 25 E 40°C.

Concentração de TRIS (M)	CMC a 25°C (M x 10 ³)	CMC a 40°C (M x 10 ³)
0,01	0,89	0,94
0,05	0,75	0,82
0,10	0,68	0,75
0,50	0,58	0,63
0,65	0,59	0,64
1,00	0,58	0,64
2,00	0,58	0,62
3,00	0,59	0,63
4,00	0,59	0,63

TABELA CVII . PARÂMETROS TERMODINÂMICOS PARA MICELIZAÇÃO DE
BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) VERSUS
CONCENTRAÇÃO DE TRIS(HIDRÓXIMETIL)AMINOMETANO
(TRIS) A 25°C.

Concentração de TRIS (M)	ΔG_m° (kcal/mol)	ΔH_m° (kcal/mol)	ΔS_m° (u. e.)
0,01	-4,16	-0,68	+11,7
0,05	-4,26	-1,13	+10,5
0,10	-4,32	-1,21	+10,4
0,50	-4,41	-1,02	+11,4
0,65	-4,41	-1,01	+11,4
1,00	-4,41	-1,22	+10,7
2,00	-4,41	-0,83	+12,0
3,00	-4,41	-0,82	+12,0
4,00	-4,41	-0,81	+12,1

TABELA CVIII . VISCOSIDADES DE SOLUÇÃO DE BROMETO DE CETIL
TRIMETILAMÔNIO (CTAB) 0,035M EM SOLUÇÃO AQUO
SA VERSUS CONCENTRAÇÃO DE TRIS(HIDRÓXIMETIL)
AMINOMETANO (TRIS) A 40°C.

Concentração de TRIS (M)	Viscosidade (centipoise)
0,0	0,70
0,01	0,70
0,05	0,77
0,10	0,77
0,20	0,83
0,50	1,01
1,00	5,61
2,00	31,17

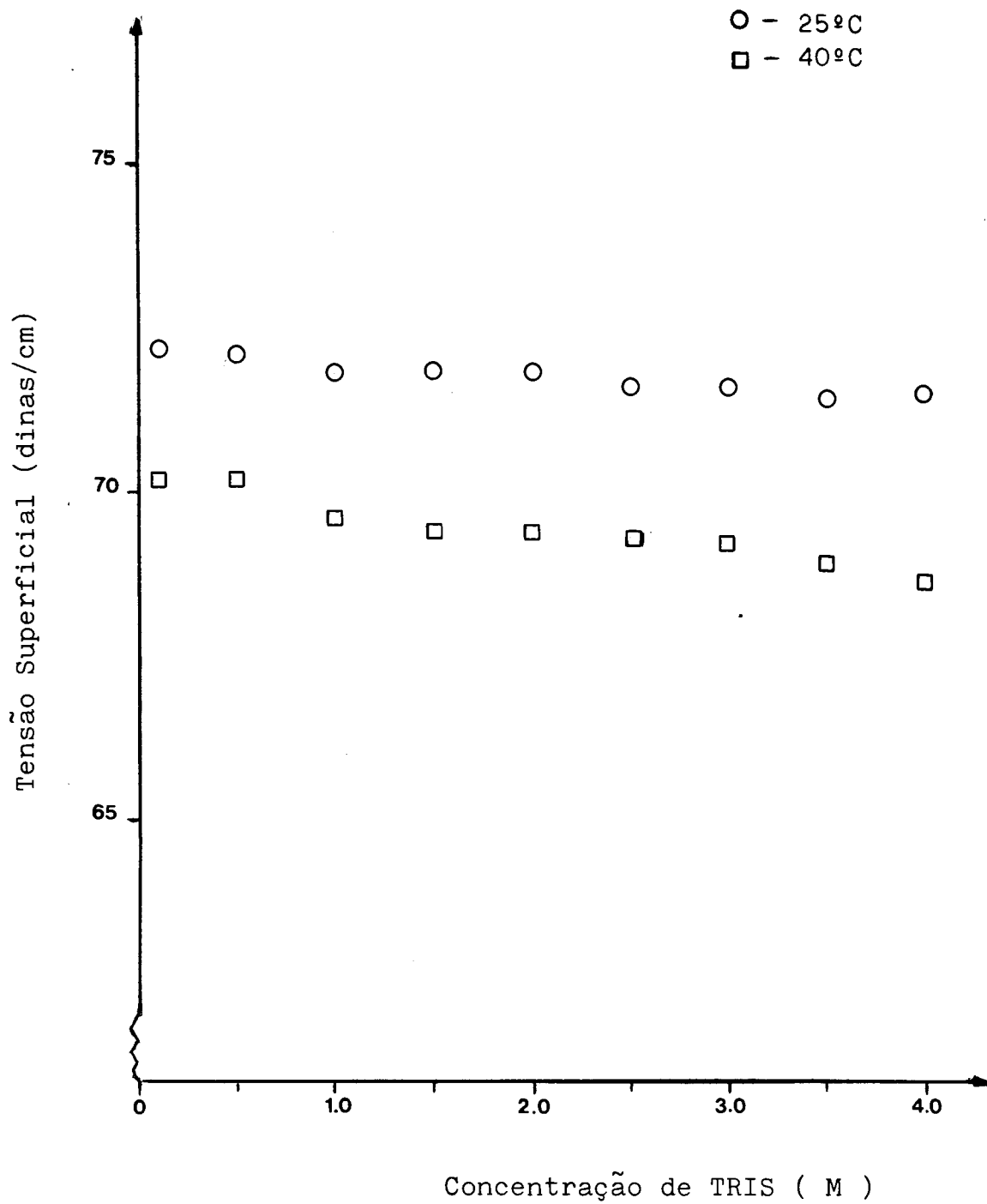


FIGURA 69. GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS CONCENTRAÇÃO DE TRIS(HIDRÓXIMETIL)AMINOMETANO (TRIS) EM SOLUÇÃO AQUOSA A 25 E 40°C.

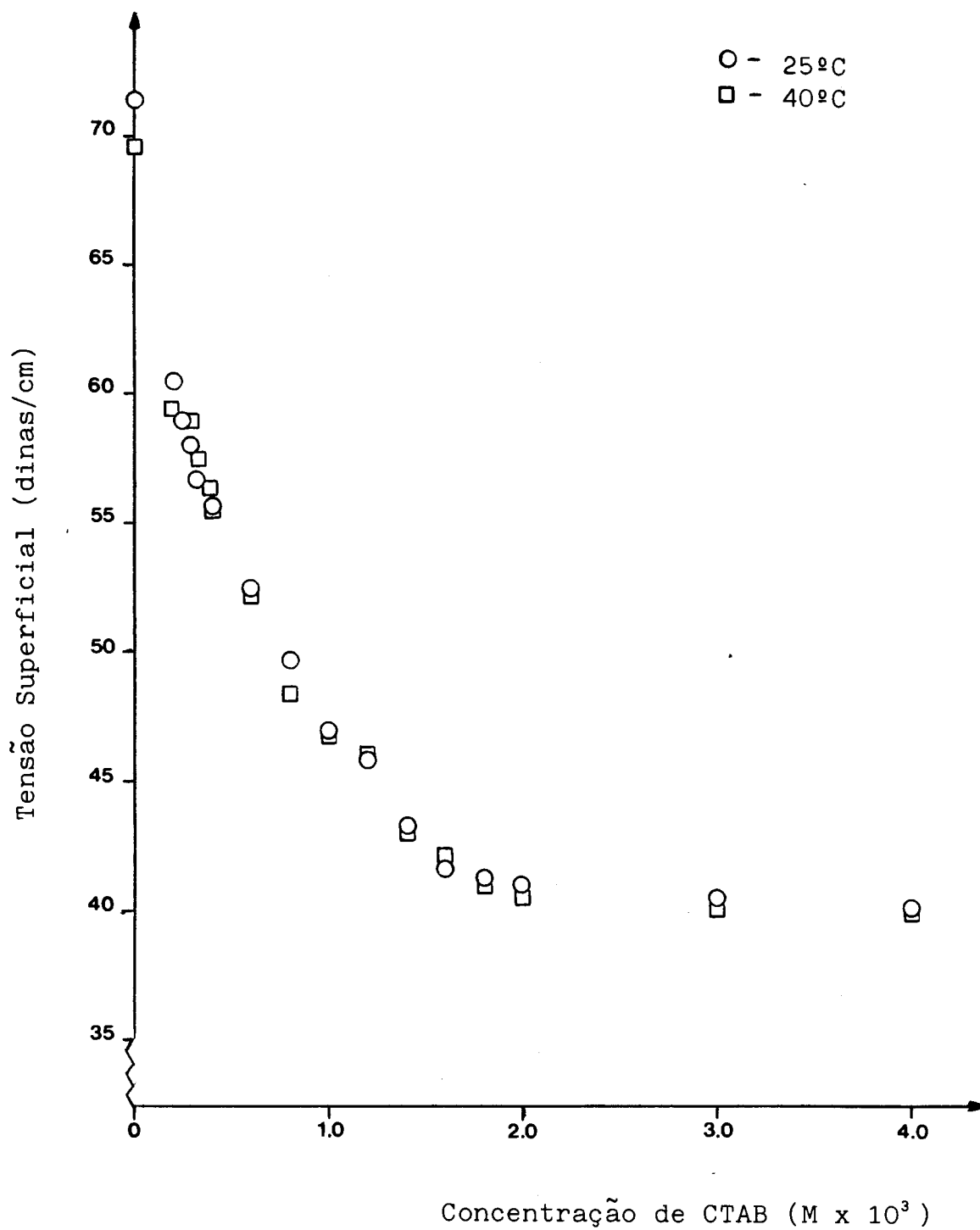


FIGURA 70. GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 0,01M DE TRIS(HIDRÓXIMETIL)-AMINOMETANO A 25 E 40°C.

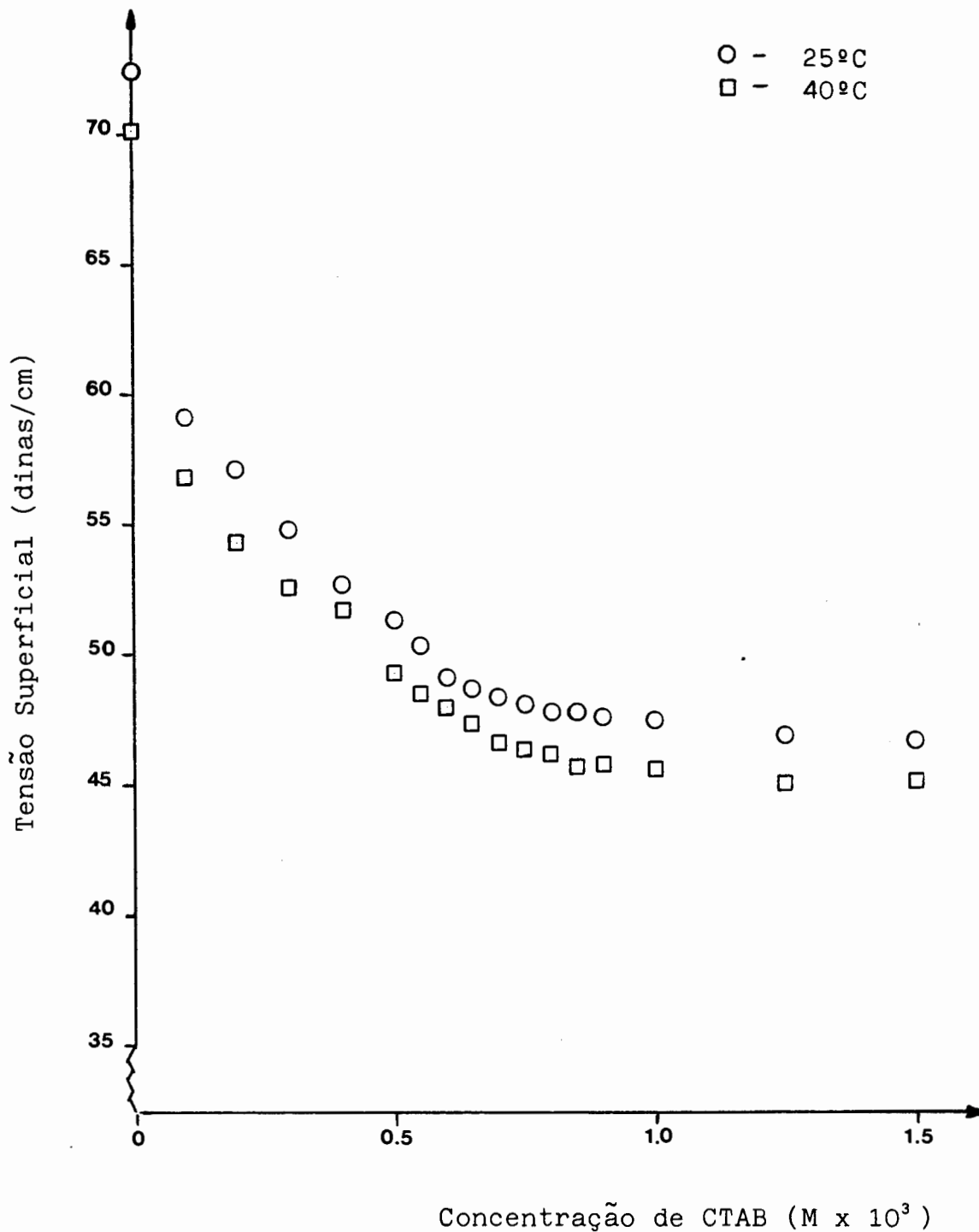


FIGURA 71. GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 0,05M DE TRIS(HIDRÓXIMETIL)-AMINOMETANO A 25 E 40°C.

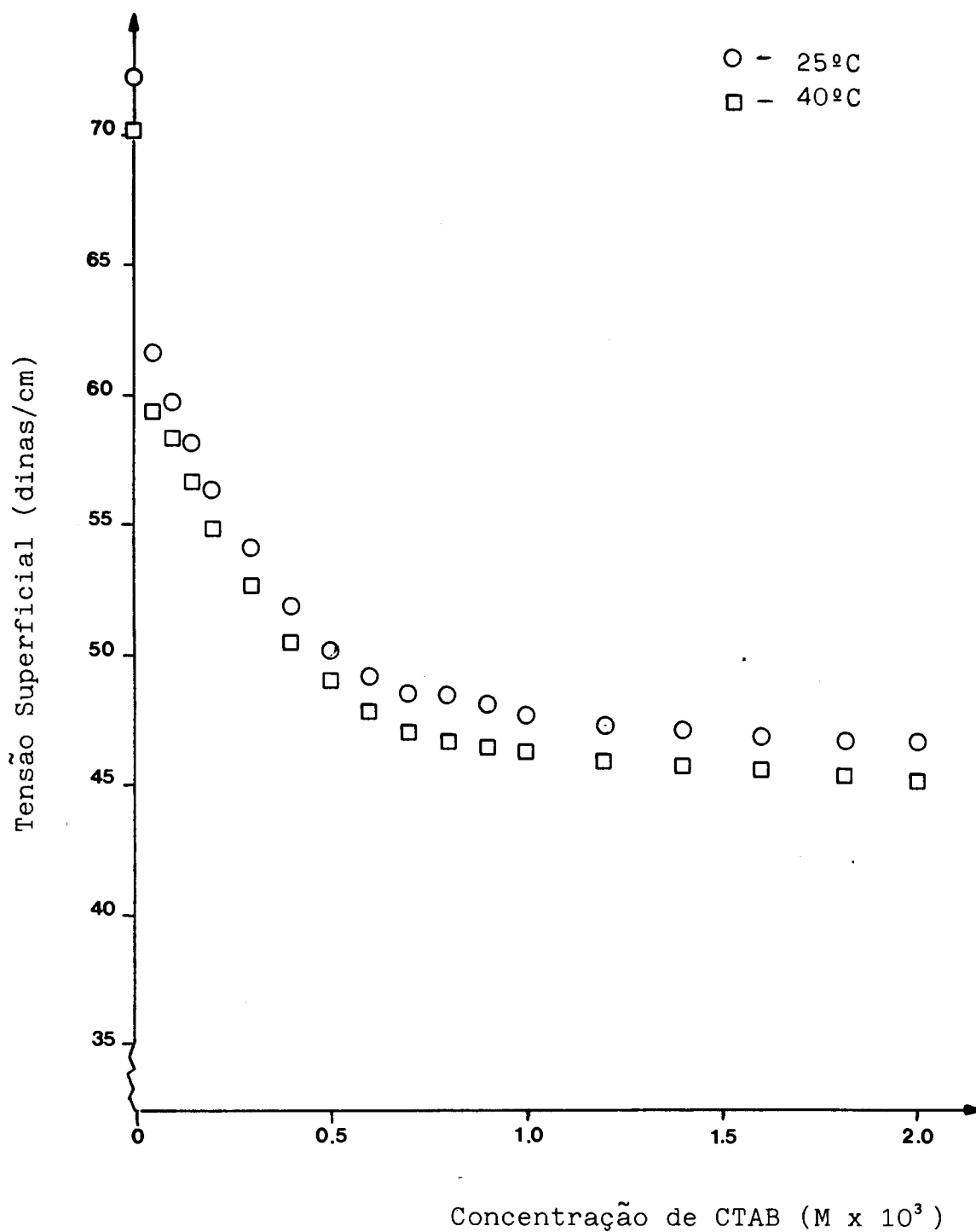


FIGURA 72. GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA DE TRIS(HIDRÓXIMETIL)AMINOMETANO 0,10M A 25 E 40°C.

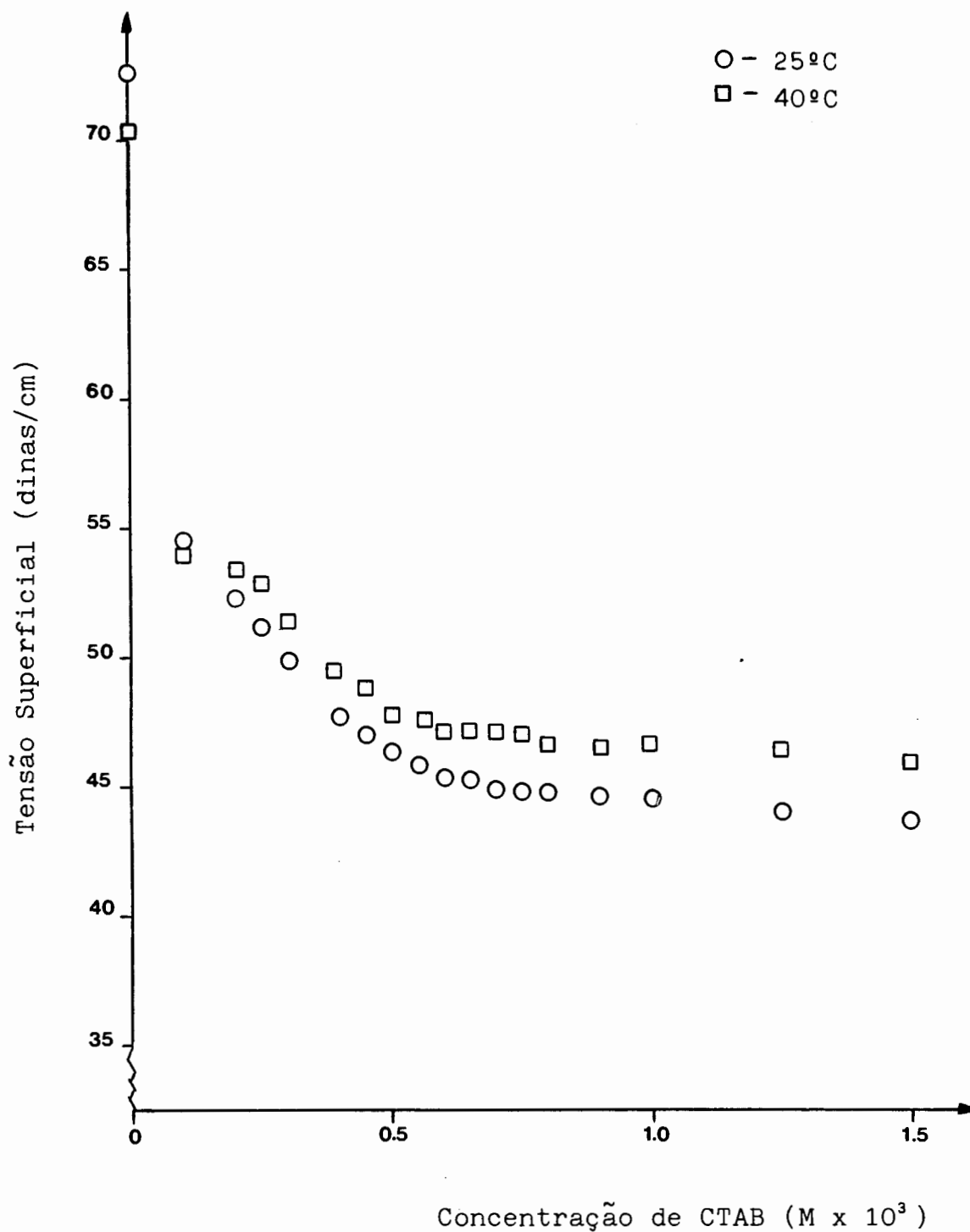


FIGURA 73. GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 0,50M DE TRIS(HIDRÓXIMETIL)-AMINOMETANO A 25 e 40°C.

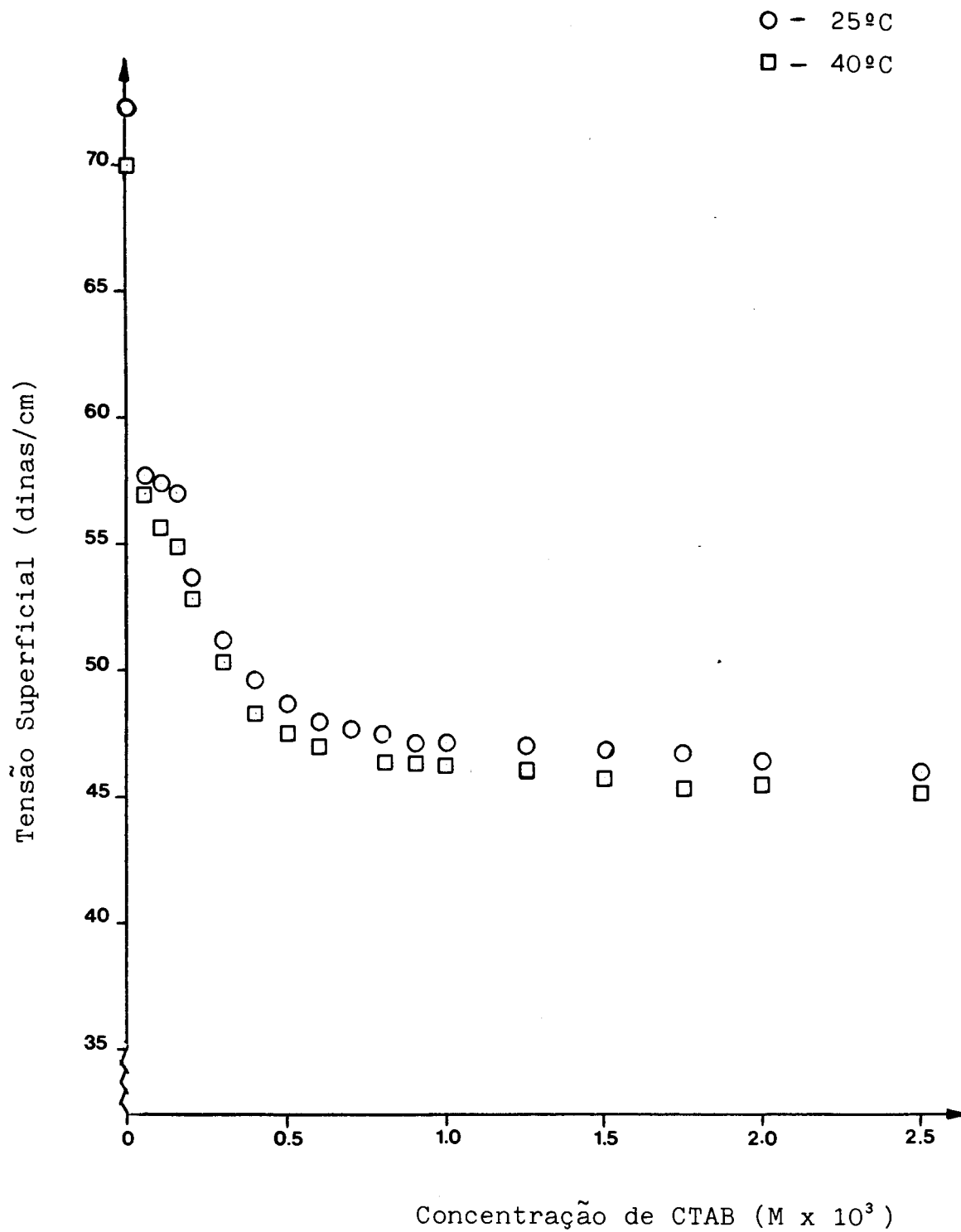


FIGURA 74 . GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 0,65M DE TRIS(HIDRÓXIMETIL)-AMINOMETANO A 25 E 40°C.

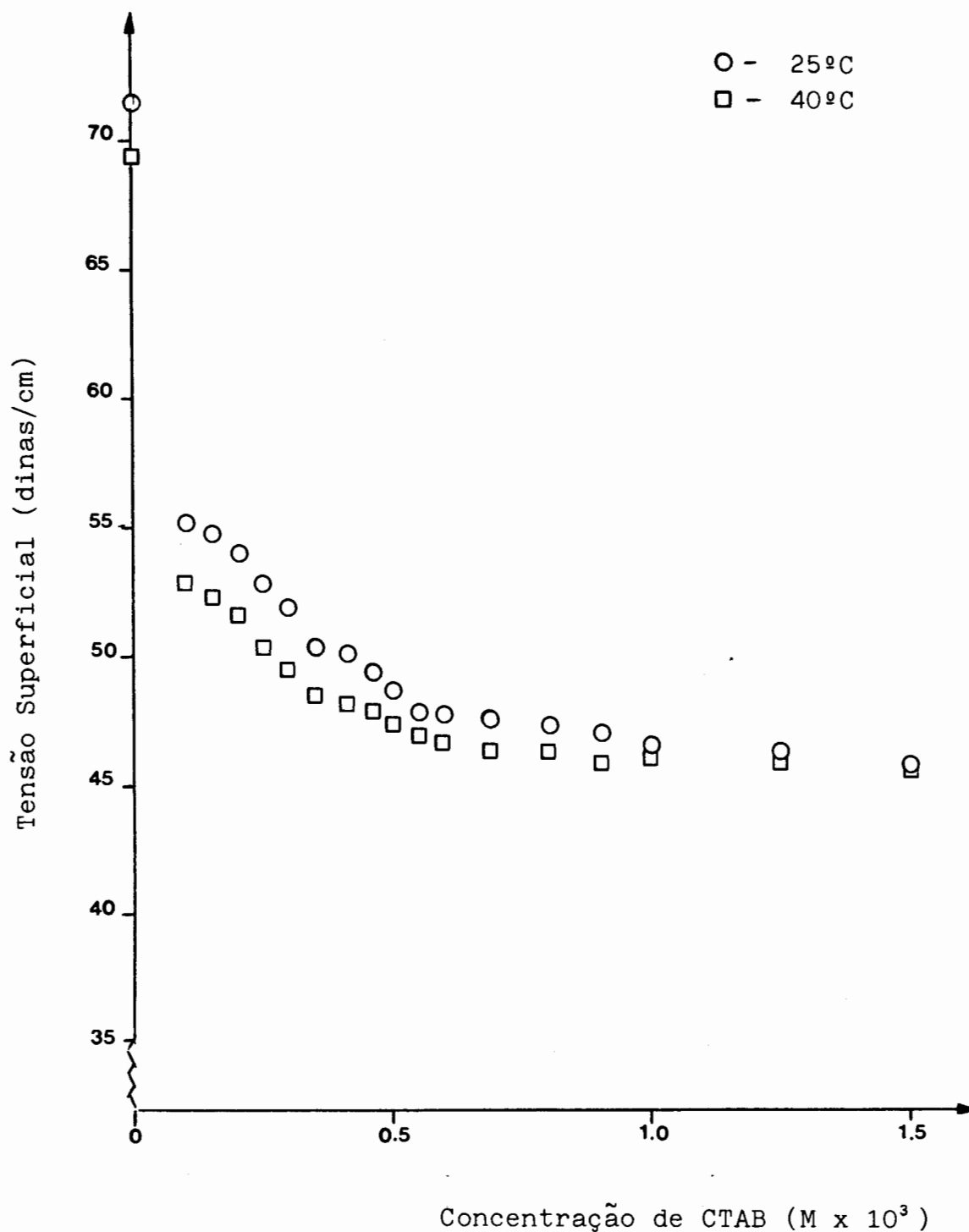


FIGURA 75. GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 1,00M DE TRIS(HIDRÓXIMETIL)-AMINOMETANO A 25 E 40°C.

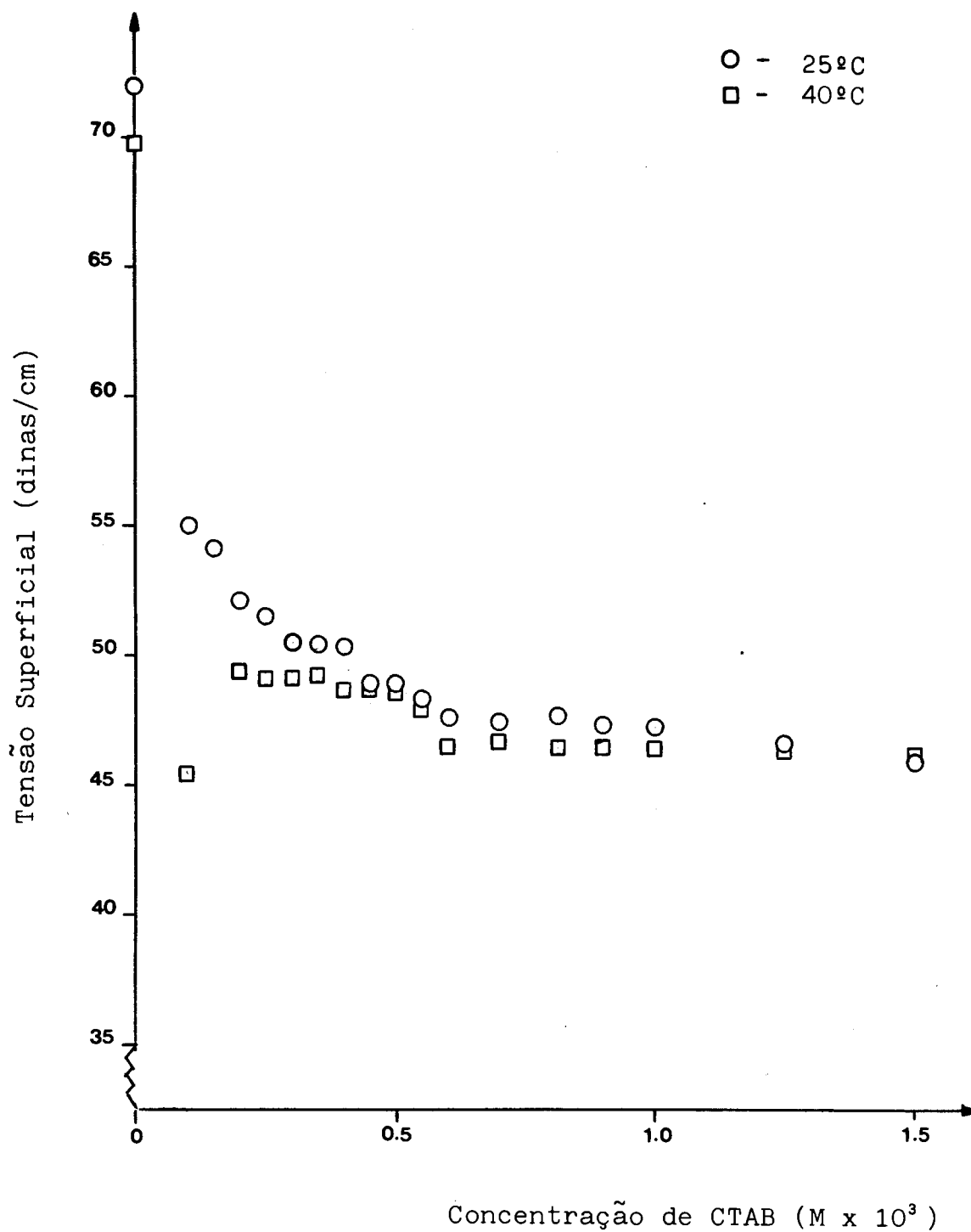


FIGURA 76. GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 2,00M DE TRIS(HIDRÓXIMETIL)-AMINOMETANO A 25 E 40°C.

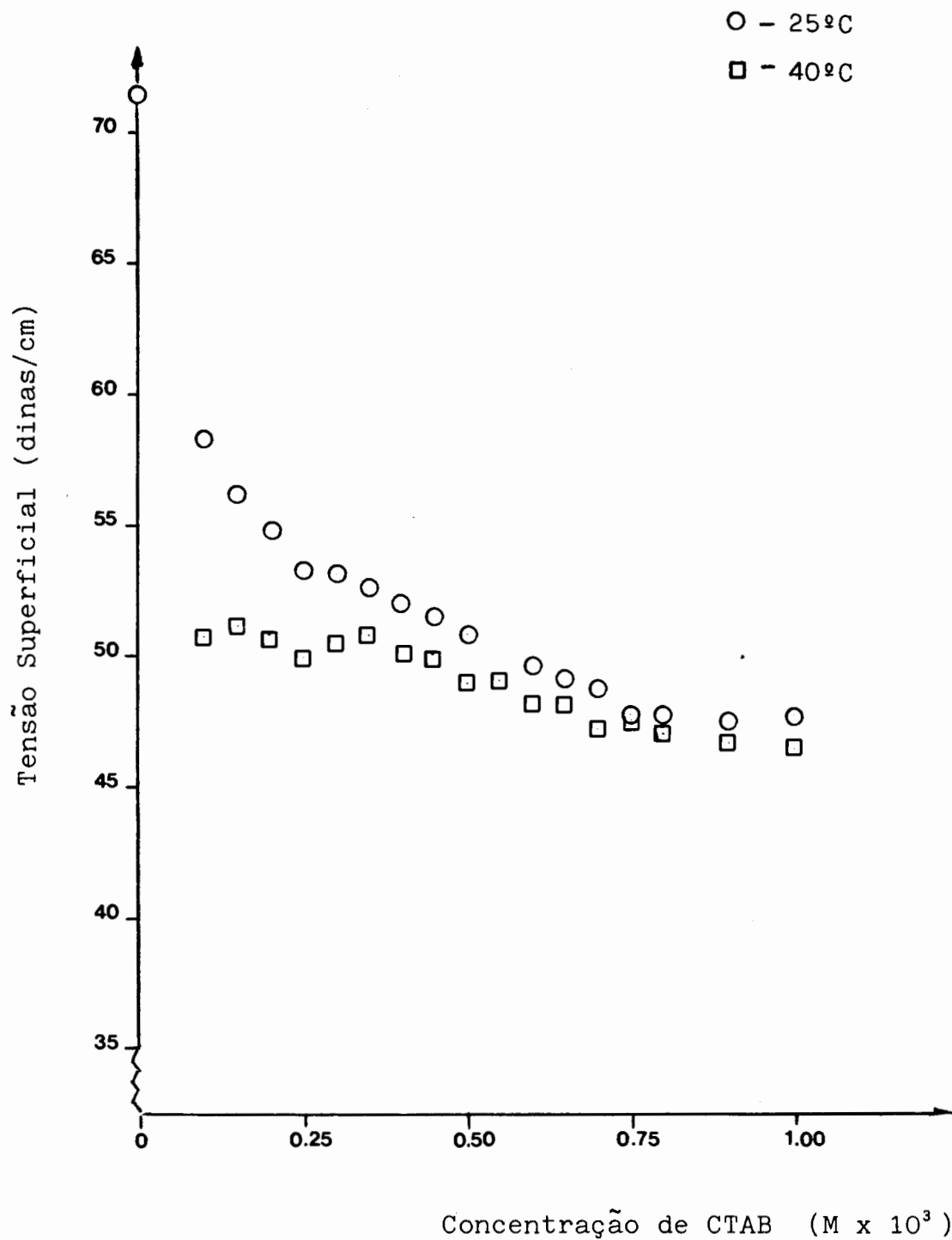


FIGURA 77 . GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 3,00M DE TRIS(HIDRÓXIMETIL)AMINOMETANO A 25 E 40°C.

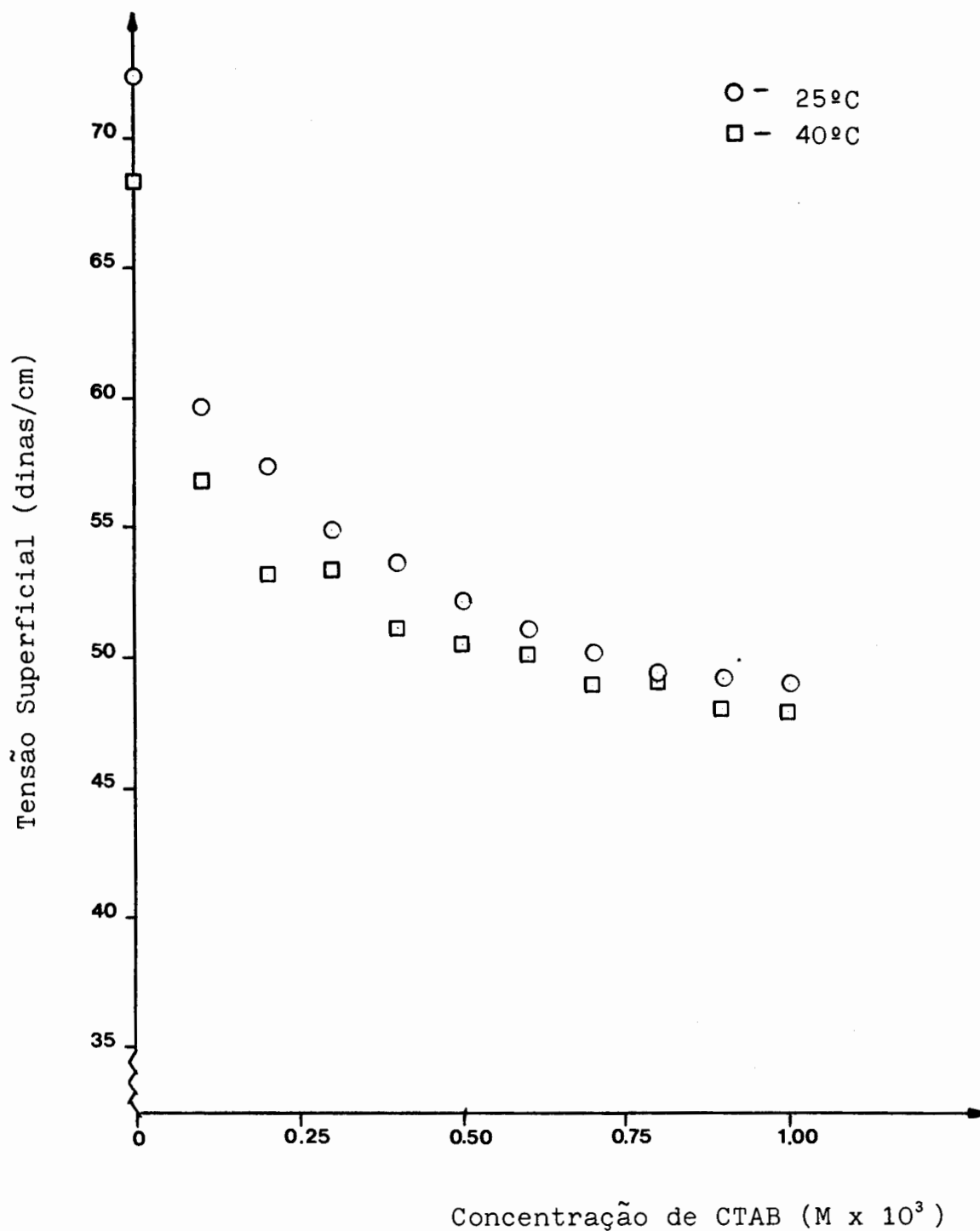


FIGURA 78. GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 4,00M DE TRIS(HIDRÓXIMETIL)-AMINOMETANO A 25 E 40°C.

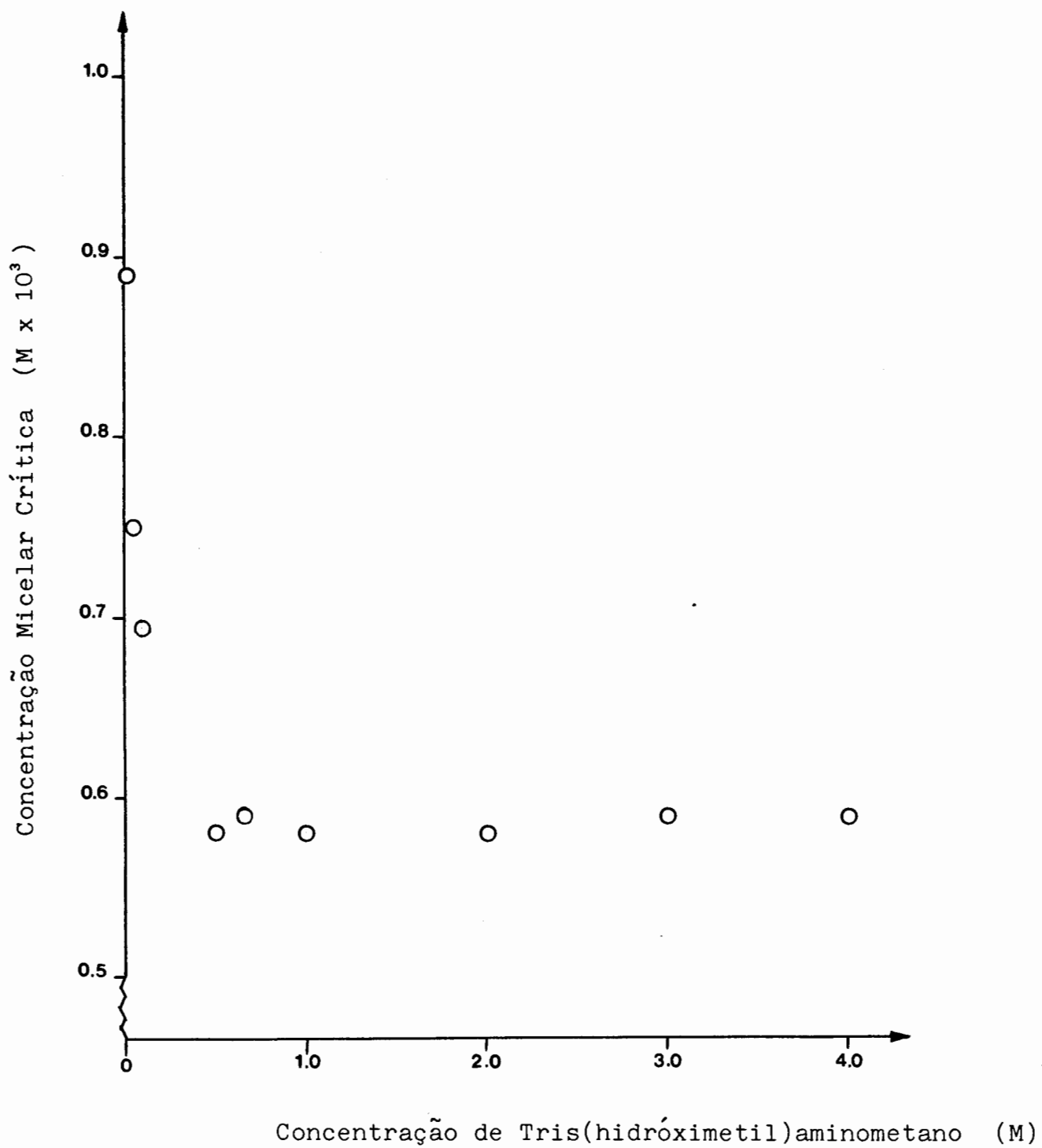


FIGURA 79 . GRÁFICO DE CMC DO BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO VERSUS CONCENTRAÇÃO DE "TRIS" A 25°C.

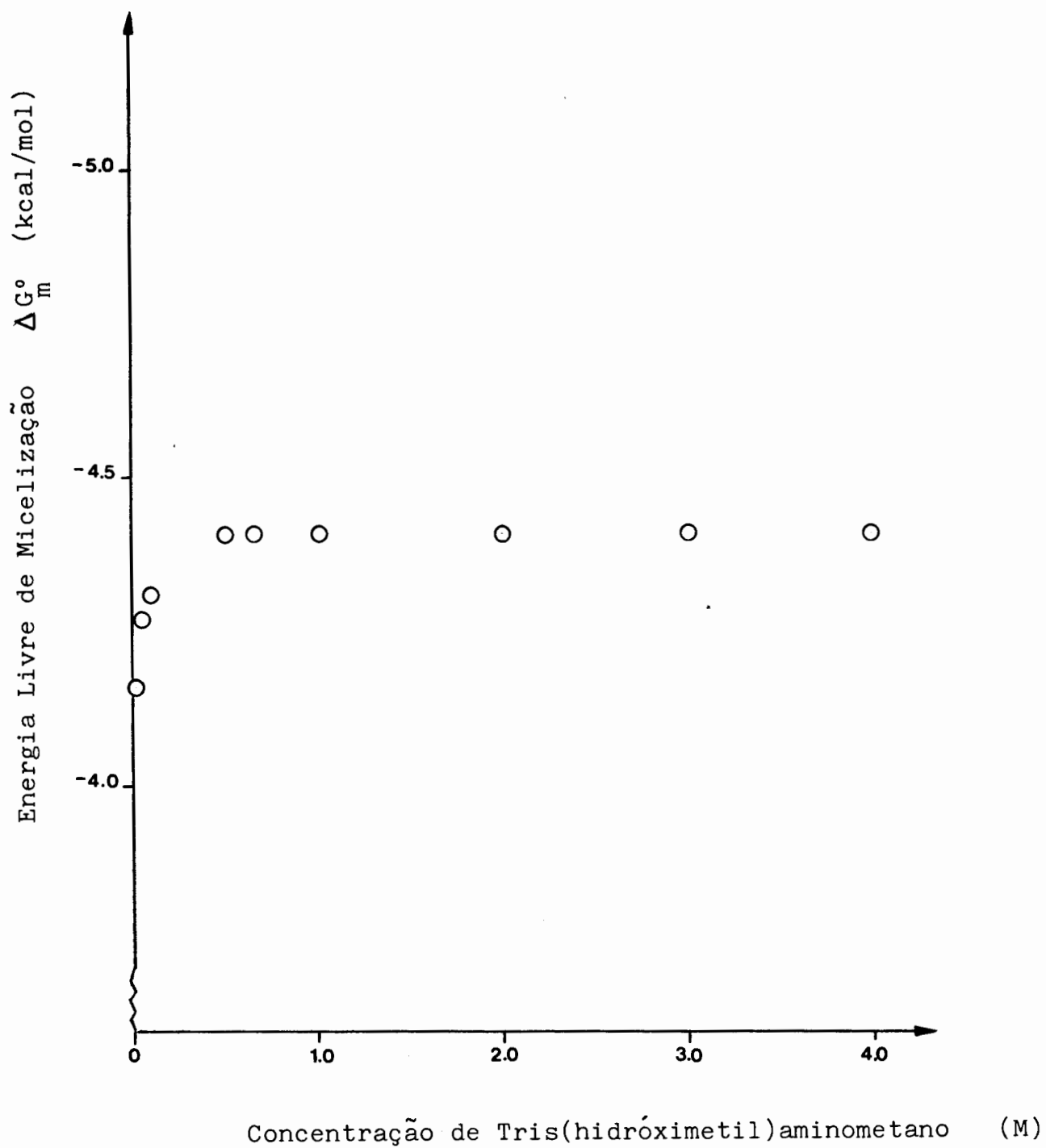
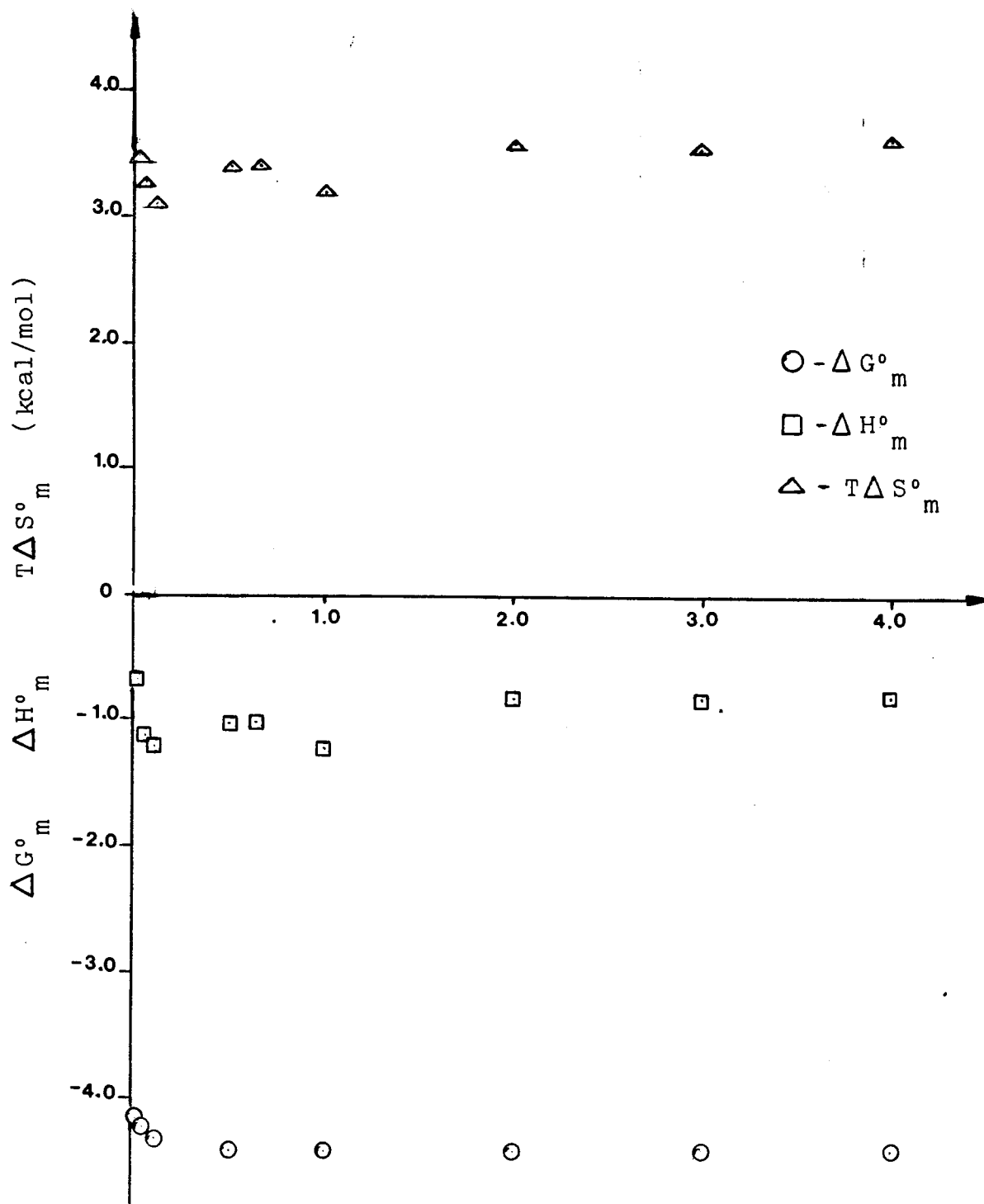


FIGURA 80 . ENERGIA LIVRE DE MICELIZAÇÃO DO BROMETO DE CETIL TRIMETILAMÔNIO VERSUS CONCENTRAÇÃO DE "TRIS" A 25°C.



Concentração de Tris(hidróximetil)aminometano (M)

FIGURA 81. GRÁFICO DOS PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DE MICELIZAÇÃO DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO VERSUS CONCENTRAÇÃO DE "TRIS" A 25°C.

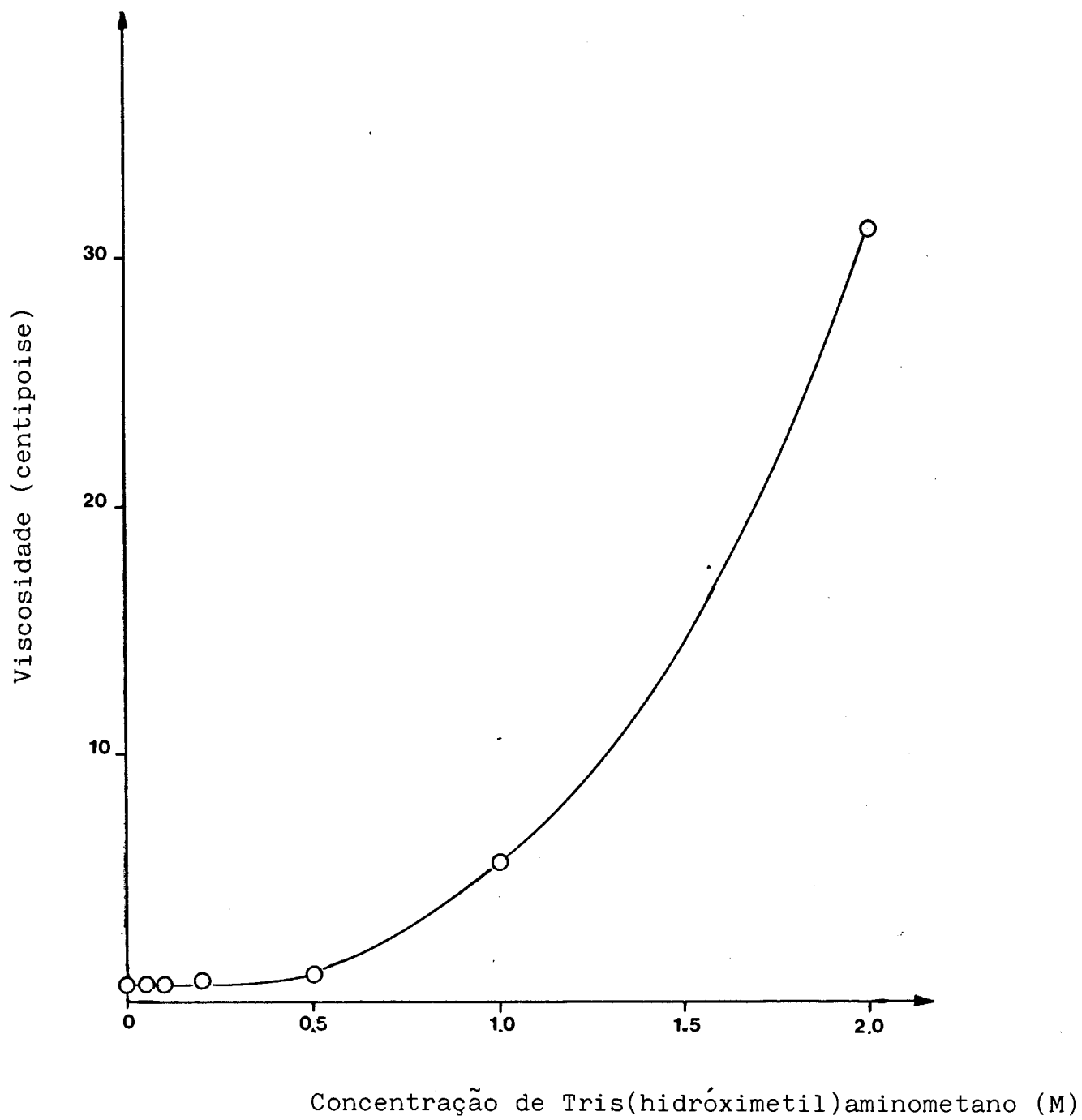


FIGURA 82 . VISCOSIDADE DE SOLUÇÕES DE BROMETO DE CETIL TRIMETILAMÔNIO 0,035 M EM SOLUÇÃO AQUOSA VERSUS CONCENTRAÇÃO DE "TRIS" A 40°C.

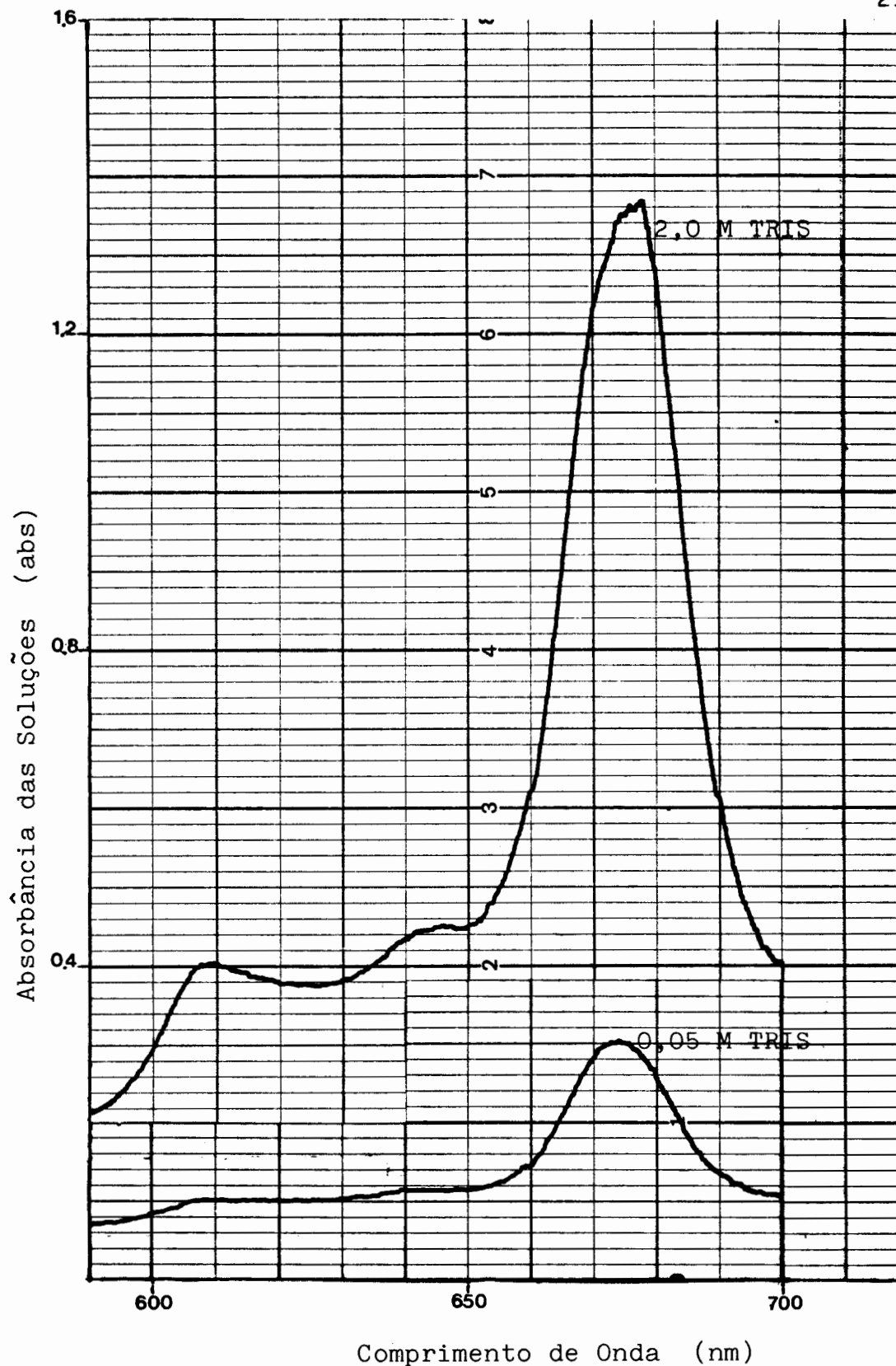


FIGURA 83 . ESPECTROS DE ABSORÇÃO DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO 0,035M NA PRESENÇA DE 0,05 OU 2,0 M DE "TRIS" E DE 1,0 G/L DE FTALOCIANINA DE MAGNÉSIO A 40°C.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

Os resultados experimentais mostraram que tanto a formamida como a N-metilformamida dificultam o processo de micelização do hidróxido e do brometo de cetiltrimetilamônio, respectivamente.

No sistema com formamida-CTAOH observa-se uma grande elevação na CMC, indicando a inibição do processo de agregação. Este fato é confirmado pela variação da energia livre de micelização, sempre menos negativa, mostrando que o processo é menos espontâneo. A variação da entalpia de micelização é negativa, estando relacionada com a micelização e com as interações intermoleculares no sistema ternário. A variação de entropia indica um grau de estruturação mais alto para o sistema em concentrações mais elevadas de solvente.

No sistema N-metilformamida-CTAB observa-se um aumento na CMC, embora menos pronunciado que no sistema anterior, apontando a inibição do processo de micelização. O efeito é mais pronunciado para a zona de interação máxima entre a água e o cossolvente. Os valores de variação de energia livre de micelização estão de acordo com a menor espontaneidade do processo.

O efeito inibitório sobre o processo de agregação pode ser explicado em termos das interações entre a água e o cossolvente, que ocasionam um decréscimo nas forças hidrofóbicas responsáveis pelo processo.

Os resultados experimentais indicam que o brometo de tetrametilamônio aumenta a tensão superficial de soluções aquosas. O efeito é bem menos pronunciado em soluções de tris(hidroximetil)aminometano. Os dois aditivos favorecem o processo de micelização, com a concentração micelar crítica diminuindo em fun-

ção da concentração dos aditivos.

A variação de energia livre de micelização, ΔG_m° , torna-se mais negativa com o aumento da concentração de eletrólito, indicando a maior espontaneidade do processo de agregação.

Os valores experimentais da variação da entalpia e de entropia de micelização indicam que a desestruturação do meio que ocorre é dependente da concentração dos aditivos.

Os resultados de tensiometria, viscosimetria e os espectros com sondas indicam que estes aditivos reduzem a CMC e alteram a forma e o tamanho das micelas. Sugere-se a presença de micelas esféricas ou cilíndricas para baixas concentrações de aditivos e o desenvolvimento de mesofases líquido-cristalinas para concentrações mais elevadas dos mesmos.

Os solventes estudados apresentam boas propriedades como solventes para um grande número de compostos, permanecem líquidos em largas faixas de temperatura. A formamida, N-metilformamida e N,N-dimetilformamida permitem simular o interior de proteínas globulares, em um conjunto cuja hidrofobicidade aumenta. A N-metilformamida tem sido muito estudada como agente anti-cancer e encontra aplicação industrial em fracionamento do petróleo e em banhos para eletrodeposição de níquel.

As fases líquido-cristalinas são empregadas em mostradores (p&b e coloridos), em termômetros e mapeamento térmico, no diagnóstico de infecções, tumores e problemas circulatórios, são utilizadas como modelos de membranas e estruturas celulares, como solventes e fases estacionárias para cromatografia, espectroscopia UV e visível, medidas Mössbauer, R.M.N., ressonância de spin de elétron, como solventes de reações químicas favorecendo a estereoespecificidade.

O brometo de tetrametilamônio é um sal de cátion bastante volumoso e o tris(hidróximetil)aminometano é um desnaturante de proteínas com uma estrutura que lembra os açúcares.

CAPÍTULO VI

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Entre as possibilidades de seqüência para o trabalho ora realizado, podemos destacar as seguintes:

- a) realizar o estudo destes sistemas por meio de outras técnicas, como espalhamento quasi-elástico de luz, microcalorimetria, ultrasson, microscopia de luz polarizada, microscopia eletrônica,
- b) verificar se os sistemas CTAOH-F-H₂O e CTAB-NMF-H₂O apresentam a formação de fases líquido-cristalinas para alguma faixa de composições,
- c) estabelecer os diagramas de fase para os sistemas líquido-cristalinos, indicando as áreas de formação de cristais líquidos e, ainda, identificar as diferentes meso-fases que ocorrem, de acordo com as concentrações de aditivos e surfatantes,
- d) utilizar sondas fluorescentes na espectroscopia das fases líquido-cristalinas e,
- e) testar as propriedades óticas dos cristais líquidos identificados.

CAPÍTULO VII

BIBLIOGRAFIA

- (1) FRANKS, F. Water a Comprehensive Treatise. Plenum Press, Vol. 1/2, New York, 1972.
- (2) IONESCU, L. G. Purification of Water with Clathrates or Gas Hydrates. New Mexico J. Sci., 18(2):22-24, 1978.
- (3) MASCARENHAS, S. Biofísica da Água. Spectrum J. Bras. Ci., 1(1):1-6, 1981.
- (4) SCHERAGA, H. A. Interactions in Aqueous Solution. Acc. Chem. Res., 12:7-14, 1979.
- (5) NÉMETHY, G. & SCHERAGA, H. A. Structure of Water and Hydrophobic Bonding in Proteins; I - A Model for the Thermodynamic Properties of Liquid Water; II - Model for the Thermodynamic Properties of Aqueous Solutions of Hydrocarbons. J. Chem. Phys., 36(12):3382-3417, 1962.
- (6) TANFORD, C. The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes, John Wiley, New York, 1973.
- (7) LUCK, W. A. P. & KLEEBERG, H. Structure of Water and Aqueous Systems, in Photosynthetic Oxygen Evolution. H. Metzner, Ed. Academic Press, London, p.1-29, 1978.
- (8) IONESCU, L. G. Algumas Considerações sobre a Entropia e Outras Propriedades Termodinâmicas de Clatratos ou Hidratos Simples de Gases. Supl. Ciência e Cultura, 40(7), 1988.
- (9) IONESCU, L. G. Entropy of Some Simple Gas-Water Clathrates. Revue Roumaine de Chimie, 23(1):45-53, 1978.
- (10) EWING, G. J. & IONESCU, L. G. Dissociation Pressure and Other Thermodynamic Properties of Xenon-Water Clathrate. J. Chem. Eng. Data, 19(4):367-369, 1974.
- (11) MOORE, W. J. Physical Chemistry. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 4.ed., 1972.

- (12) PRINI, R. F. Termodinamica de Soluciones Acuosas : Desde Temperatura Ambiente Hasta La region Critica. In: XVIII JORNADAS CHILENAS DE QUIMICA, Santiago, 27 nov. - 1 dez. 1989, v. I, p.14-19.
- (13) LOVE, L. J. C.; DORSEY, J. G.; HABARTA, J. G. The Micelle - Analytical Chemistry Interface. Anal. Chem., 56(11): 1132A-1148A, 1984.
- (14) LINDMAN, B. & WERNNERSTROM, H. Micelles - Amphiphile Aggregation in Aqueous Solution. In: Topics in Current Chemistry Springer-Verlag, Berlin, v.87, 1980.
- (15) TURQUETI, A. A. Estudo Físico-Químico do Sistema Ternário Hidróxido de Cetiltrimetilamônio - Água - Hidróxido de Sódio. Relatório de Atividades, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 1988.
- (16) IONESCU, L. G. Surfactants and Micelles. Monograph, University of Detroit, Detroit, Michigan, 1976.
- (17) IONESCU, L. G. & FUNG, D. S. Formation of Micelles of Acylcarnitine Chlorides in Ethylene Glycol. J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 77:2907-2912, 1981.
- (18) MUKERJEE, P. Formation and Some Properties of Micelles. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 82:931-937, 1978.
- (19) TANFORD, C. Hydrophobic Free Energy, Micelle Formation and the Association of Proteins with Amphiphiles. J. Mol. Biol. 67:59-74, 1972.
- (20) SWENSON, C. A. & HENSON, D. B. Calorimetric Studies of Hydrophobic Interactions in Aqueous Solution. In: Environmental Effects on Molecular Structure and Properties. B. Pullman Ed., D.Reidel Publishing, Dordrecht, p.205-213, 1976.
- (21) SWARBRICK, J. & DARUWALA, J. Thermodynamics of Micellization of Some Zwitterionic N-Alkyl Betaines. J. Phys. Chem., 73(8), 1969.
- (22) IONESCU, L. G. & NOME, F. On the Validity of the Pseudo-Phase Model for Micellar Catalysis. In: Surfactants in Solu-

- tion, K.L. Mittal & B. Lindman, Eds., Plenum Press, v.2, p. 1107-1120, 1984.
- (23) STIGTER, D. Micelle Formations by Ionic Surfactants; I - Two Phase Model, Gouy-Chapman Model, Hydrophobic Interactions. J. Colloid Interface Sci., 47(2):473-482, 1974.
- (24) RADU, M. & BOJAN, V. Micellization in Aqueous Solutions of Nonionic Syrfactants. In: COMPRES-RENDUS DU 7 ÈME CONGRÈS INTERNATIONAL DES DERIVÉS TENSIO-ACTIFS, Moscou, 1976, v.1, p.845-853.
- (25) STIGTER, D. Hydration, Shape, and Charge of Micelles of Sodium Dodecyl Sulfate and Dodecyl Ammonium Chloride. In: OVERBEEK, J. Th., ed. Chemistry, Physics and Application of Surface Active Substances. London, Gordon & Breach, 1967. v. II, p.507-518.
- (26) FENDLER, J. H. Membrane Mimetic Chemistry. Chem. Eng. News, 62:25-38, Jan 2, 1984.
- (27) FROMHERZ, P. Micelle Structure: A Surfactant-Block Model. Chem. Phys. Lett., 77(3):460-465, Fev. 1981.
- (28) ANIANSSON, G. E. A. Dynamics and Structure of Micelles and the Other Amphiphile Structures. J. Phys. Chem., 82:2805, 1978.
- (29) ANIANSSON, G. E. A. Theory of Micelle Formation Kinetics. Ber. Bunsenges Phys. Chem. , 82:988, 1978.
- (30) MENGER, F. M. On the Structure of Micelles. Acc. Chem. Res. 12(4):111-117, Abr. 1979.
- (31) BROWN, G. H. Liquid Crystals and Their Roles in Inanimate and Animate Systems. Am. Scientist, 60:64-73, 1972.
- (32) BROWN, G. H. & CROOKER, P. P. Liquid Crystals - A Colorful State of Mater. Chem. Eng. News, 61:24-37, Jan 31, 1983.
- (33) FIGUEIREDO NETO, A. M. Física na Próxima Década - Cristais Líquidos. São Paulo, USP, Instituto de Física, 1989, 22 fl. Monografia.
- (34) IONESCU, L. G. Estudos de Sistemas Micelares por Espalhamen-

- to Quase-Elastico de Luz. Porto Alegre, UFRGS, 1985. 45 fl. Monografia.
- (35) GRAY, G. W. Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals. London, Academic Press, 1962.
- (36) MEIER, G.; SACKMANN, E.; GRABMAIER, J. G. Applications of Liquid Crystals. Berlin, Springer Verlag, 1975.
- (37) C.E.N. STAFF. Liquid Crystals Draw Intense Interest. Chem. Eng. News, 49(45):20-23, Nov 1, 1971.
- (38) PRIESTLEY, E. B.; WOJTOWICZ, P. J.; SHENG, P. ed. Introduction to Liquid Crystals. New York, Plenum Press, 1975.
- (39) GALERNE, Y.; FIGUEIREDO NETO, A. M. ; LIÉBERT, L. Microscopial Structure of the Uniaxial and Biaxial Lyotropic Nematics. J. Chem. Phys., 87(3):1851-1856, Aug. 1987.
- (40) VANIN, J. A. Cristais Líquidos Liotrópicos Colestéricos. In: 1º COLÓQUIO BRASILEIRO DE FLUIDOS ANISOTRÓPICOS, São Paulo, 21-23 set. 1987. São Paulo, USP, v. 1.
- (41) EL-NOKALY, M. A.; FORD, L. D.; FRIBERG, S. E.; LARSEN, D. W. The Structure of Lamellar Lyotropic Liquid Crystals from Lecithin and Alkanediols. J. Colloid Interface Sci., 84(1):228-234, Nov. 1981.
- (42) EL-NOKALY, M. A.; FRIBERG, S. E.; LARSEN, D. W. Nonaqueous Lyotropic Liquid Crystals of Lecithin and Oligomers of Polyethylene Glycols. Submitted for publication.
- (43) MOUCHARAFIEH, N. & FRIBERG, S. E. A First Comparison Between Aqueous and Nonaqueous Lyotropic Liquid Crystalline Systems. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 49(letters):231-238, 1979.
- (44) BELLARE, J. R.; DAVIS, H. T.; MILLER, W. G.; SCRIVEN, L. E. Polarized Optical Microscopy of Surfactant and Polymer Microstructures: Imaging Theory and Image Simulation. In: 7TH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON SURFACTANTS IN SOLUTION, Ottawa, Oct. 2-7, 1988.
- (45) SHEU, E. Y.; SIROTA, E. B.; SAFINYA, C. R.; ROUX, D.; LIANG, K. S. X-Ray Scattering of a Ternary System in the Lyotro-

- pic Tubular Phases. In: 7TH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON SURFACTANTS IN SOLUTION, Ottawa, Oct. 2-7, 1988.
- (46) IONESCU, L. G. Quasi-Elastic Light Scattering of Cetyltrimethylammonium Bromide in Aqueous Salt Solutions. Química Nova, 8(3):191-192, Jul. 1985.
- (47) TEIXEIRA, E. Formação de Micelas de Haletos de Cetiltrimetilamônio em Água na Presença de Brometo e Cloreto de Sódio. Florianópolis, UFSC, Curso de Pós-Graduação em Físico-Química, 1983. Diss. maestr. ciências.
- (48) POPOVYCH, O. & TOMKINS, R. P. T. Nonaqueous Solution Chemistry, New York, John Wiley, 1981.
- (49) PARKER, A. J. Protic-Dipolar Aprotic Solvent Effects on Rates of Bimolecular Reactions. Chem. Rev., 69(1), 1969.
- (50) DACK, M. R. J. The Influence of Solvent on Chemical Reactivity Solution Solubilities; II-Technique of Organic-Chemistry. A. Weissberger, Interscience Publishers, v.III, 1976.
- (51) AGAMI, C. Le Diméthylsulfoxyde en Chimie Organique. Bull. Soc. Chim. France, 1021, 1965.
- (52) ARNETT, E. M. Solvation Energies of Organic Ions. J. Chem. Educ., 62(5):385-391, 1985.
- (53) TCHOUBAR, B. Quelques Aspects du Rôle des Solvants en Chimie Organique. Bull. Soc. Chim. France, 2069, 1964.
- (54) IONESCU, L. G.; ROMANESCO, L. S.; NOME, F. The Effect of Cosolvents on the Formation of Micelles of Cetyltrimethylammonium Bromide in Aqueous Solutions. In: MITTAL, K.L. & LINDMAN, B. ed. Surfactants in Solution, Plenum Publishing, v. 2, p.789-804, 1984.
- (55) TOKUHIRO, T.; IONESCU, L. G.; FUNG, D. S. Effect of Intermolecular Interactions on the Formation of Micelles. Proton Spin-Lattice Relaxation Study in Water-Dimethylsulfoxide Solutions of Hexadecyltrimethylammonium Bromide. J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 75:975-984, 1979.
- (56) IONESCU, L. G. & KID, B. J. Study of the Effect of Additi-

- ves on the Formations of Micellar Aggregates. In: 1º COLÓQUIO BRASILEIRO DE FLUIDOS ANISOTRÓPICOS, São Paulo, Set. 21-23, 1987.
- (57) IONESCU, L. G. The Effect of Additives on the Formation of Micelles in Aqueous Solutions. Contrib. Cient. Tecnol. Santiago (Chile), NS, 35-39, 1985.
- (58) IONESCU, L. G.; TOKUHIRO, T.; CZERNIAWSKI, J.; SMITH, E. S. Formation of Micelles of Cetyltrimethylammonium Bromide in Water-Dimethylsulfoxide Solutions. In: MITTAL, K. L. ed., Solution Chemistry of Surfactants, New York, Plenum Publishing, v.1, 1979.
- (59) SOUZA, V. E. Formação de Micelas de Cloreto de Cetilpiridínio em Soluções Aquosas de Dimetilsulfóxido, Dimetilformamida e Dimetilacetamida. Curso de Pós-Graduação em Físico-Química, Florianópolis, UFSC, 1981. 112 fl. Diss. maestr. em ciências.
- (60) WEISSBERGER, A. ed. Technique of Organic Chemistry. New York, Interscience Publishers, v. VII, 2 ed, 1955.
- (61) BARTOLOTTI, L. J. & GAWLEY, R. E. On the Relative Energies of ab Initio Structures of N-Methylformamide Anions and their Lithium Derivates. An Estimate of Magnitude of Chelate Stabilization. J. Org. Chem., 54:2980-2982, 1989.
- (62) VISSER, C. DE ; SOMSEN, G.; PERRON, G.; DESNOYERS, J. E.; HEUVELSLAND, W. J. M. Volumes and Heat Capacities of Mixtures of N,N-Dimethylformamide and Water at 298.15K. J. Chem. Eng. Data, 22(1):74-77, 1977.
- (63) MAYER, U.; GERGER, W.; GUTMANN, V. NMR-Spectroscopic Studies on Solvent Electrophilic Properties; II-Binary Aqueous - Non Aqueous Solvent Systems. Monatshefte für Chemie, 108:489-498, 1977.
- (64) VISSER, C. DE, & SOMSEN, G. Enthalpies of Solution of Tetra-n-Butylammonium Bromide in Binary Mixtures of Water, Formamide, N-Methylformamide and N,N-Dimethylformamide. J. Chem. Sol., 3(11):847-855, 1974.

- (65) GOPAL, R. & SINGH, J. R. Studies on the Propertier of Large Ions in Solvents of High Dielectric Constants; II - Electrical Conductance of Some Salts Containing an Ion with a Long Alkyl Chain in NMA, DMF and DMA. J. Indian Chem. Soc., 49(7):667-670, 1972.
- (66) VISSER, C. DE; HEUVELSLAND, W. J. M.; DUNN, L. A.; SOMSEN, G. Some Properties of Binary Aqueous Liquid Mixtures. J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 74:1159-1169, 1978.
- (67) BENEDETTI, A. V.; CILENSE, M.; VOLLET, D. R.; MARQUES, M. Propriedades Termodinâmicas de Misturas de Líquidos Dimetilformamida-Água a Diferentes Temperaturas. Ecl. Quím., 10: 29-27, 1985.
- (68) BOUGARD, J. & JADOT, R. Solvation in Aqueous N,N-Dimethylformamide. J. Chem. Thermodynamics, 7:1185-1188, 1975.
- (69) TANIEWSKA-OSINSKA, S.; PIEKARSKA, A.; KACPERSKA, A. Viscosities of NaI in Water-Formamide and Water-N,N-Dimethylformamide Mixtures from 5 to 45 °C. J. Solution Chem., 12(10): 717-727, 1983.
- (70) DAVIES, K. G.; GALLARDO-JIMENEZ, M. A.; LILLEY, T. H. Enthalpies os Interaction of Sodium Chloride and Potassium Chloride with some Amides in Water at 25°C. J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 85(9):2901-2907, 1989.
- (71) RADNAI, T.; ITOH, S.; OHTAKI, H. Liquid Structure of N,N-Dimethylformamide, Acetonitrile and Their 1:1 Molar Mixture. Bull. Chem. Soc. Jpn., 61:3845-3852, 1988.
- (72) FEAKINS, D.; O'DUINN, C.C.; WAGHORNE, W. E. J. Solution Chem. 16(11):907-915, 1987.
- (73) BLOEMENDAL, M. & SOMSEN, G. A Study of Solute-Solute Interactions of Amides Dissolves in N-Methylformamide by Enthalpic Interaction Coefficients. J. Solution Chem., 17(11):1067-1079, 1988.
- (74) SOONG, L. L.; LEROI, G. E.; POPOV, A. I. NMR Studies of Interionic Interactions in N-Methylformamide. J. Solution Chem.

- 18(6):561-573, 1989.
- (75) FINTER, C. K. & HERTZ, H. H. Nuclear Magnetic Resonance Relaxation Study of I^- and Na^+ Solvation Structure in N-Methylformamide (NMF) and Preferential Solvation of these Ions in the Mixture NMF- H_2O . J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 84(8):2735-2754, 1988.
- (76) BILL, C. A. Studies of the Mechanism of Antitumor Activity of N-Methylformamide. Diss. Abstr. Int. B, 49(9):3731, 1989.
- (77) CHATTERJEE, D.; MENDELSON, A.; SHANK, P. R.; SAVARESE, T. M. Reversible Suppression of c-myc Expression in a Human Colon Carcinoma line by the Anticancer Agent N-Methylformamide. Cancer Res., 49(18):5236, 1989.
- (78) RAHMANN, M. M. & TIKOO, P. K. Role of N-Methylformamide in Producing Bright and Hard Nickel Deposits. Mater. Trans. JIM, 30(7):530-6, 1989.
- (79) SPEIGHT, J. G. Fractionation of Refinery Feed-stocks by a Solvent Method. Shiyou Xuebao, Shiyou Jiagong, 4(4):85-90, 1988.
- (80) IONESCU, L. G.; TOKUHIRO, T.; CZERNIAWSKI, B. J. Formation of Micelles of Hexadecyltrimethylammonium Bromide in Water N,N-Dimethylformamide Solutions. Bull. Chem. Soc. Jpn., 52(3):922-924, 1979.
- (81) PROBST, S. M. H. Formação de Micelas de Brometo de Cetiltrimetilamônio em Soluções Aquosas de Etileno Glicol, Glicerol, e Formamida. Florianópolis, UFSC, Curso de Pós-Graduação em Físico-Química, 1982. Diss. maestr. em ciências.
- (82) AUVRAY, X.; PETIPAS, C.; ANTHORE, R.; RICO, I.; LATTES, A.; SAMLI, A. A.-Z.; SAVIGNAC, A. Structural Analysis by X-Ray Scattering of CTAB Aggregates in Formamide and in the Microemulsion System (Formamide, CTAB, Isooctane, 1-Butanol) Colloid Polym. Sci., 265:925-932, 1987.
- (83) LATTES, A. & RICO, I. Aggregation in Formamide Solution: Reactivity and Structure of Non-Aqueous Microemulsions.

- Colloids and Surfaces, 35:221-235, 1989.
- (84) RICO, I.; BELMAJDOUB, A.; EL BAYED, K.; BRONDEAU, J.; CANET, D. Comparative Investigation of Cetyltrimethylammonium Bromide Micelles in Water and Formamide by Nuclear Magnetic Relaxation. J. Phys. Chem., 92:3569-3573, 1988.
- (85) WARNHEIN, T. & JONSSON, A. Phase Diagrams of Alkyltrimethylammonium Surfactants in Some Polar Solvents. J. Colloid Interface Sci., 125(2):627-633, 1988.
- (86) BINANA-LIMBELE, W. & ZANA, R. Electrical Conductivity Study of the Self-association of Ionic Surfactants in Solution in Ethyleneglycol, Formic Acid and Formamide. Colloid Polym. Sci., 267:440-444, 1989.
- (87) BELMAJDOUB, A.; BOUBEL, J. C.; CANET, D. Combined use of NMR Relaxation Times and Self-Diffusion Coefficients for Characterizing Solvent Bound to Cetyltrimethylammonium Bromide Micelles in Water and Formamide. J. Phys. Chem., 93:4844-4847, 1989.
- (88) EVANS, J. B. & EVANS, D.F. A Comparison of Surfactant Counterion Effects in Water and Formamide. J. Phys. Chem., 91:3828-3829, 1987.
- (89) WEAST, R. C. & ASTLE, M. J., Ed. CRC Handbook of Chemistry and Physics. Boca Raton, CRC Press, 1980-1981. 61 ed.
- (90) CHEM, Z. Preparation of Tris-adenosine Triphosphate. Huaxue Shiji, 10(5):294-7, 1988.
- (91) ANDREYUK, G. M.; KISELEVA, S. M.; KISEL, M. A.; KISELA, P.A. Spectrophotometric Method for Determination of Sodium Dodecylsulfate or Cetyltrimethylammonium Bromide in Water. Otkrytiya, Izobret, 42:170, 1987.
- (92) VENKATESWARA SASTRY, V. & KALIDAS, C. Solvent Effects on the Protonation of Tris(hydroxymethyl)aminomethane in water Propyleneglycol mixtures from emf Measurements. J. Electrochem. Soc. India, 35(3):197-201, 1986.
- (93) MILLERO, F. J.; HERSHEY, J. P.; FERNANDEZ, M. The pK^* of

- TRISH⁺ in Sodium-Potassium-Magnesium-Calcium-Chloride-Sulfate Brines -pH Scales. Geochim. Cosmochim. Acta, 51(3): 707:711, 1987.
- (94) SILVEIRA, N. P. Determinação da Atividade Beta total na "pescada" das vizinhanças do porto de Rio Grande, Rio Grande do Sul. Porto Alegre, UFRGS, Curso de Pós-Graduação em Química, 1989. Diss. maestr. química.
- (95) KANUNGA, S. K. & SINHA, B. K. Effect of Sugars on CMC of Aqueous Solution of Cetyltrimethylammonium Bromide. J. Indian Chem. Soc., vol. LXI:964-966, 1984.
- (97) ABU-HAMDIYYAH, M. & AL-MANSOUR, L. Effect of n-Butylurea on the Critical Micelle Concentration of Sodium Lauryl Sulfate in Water at Different Temperatures. J. Phys. Chem., 83(17): 2236-2243, 1979.
- (98) MURTHY, K. A. & KALER, E. W. Lamellar Phases in Mixtures of Low Molecular Weight Alkanols and Cetyltrimethylammonium Bromide (CTAB). Colloid Polym. Sci., 267:330-335, 1989.
- (99) VIKHOLM, I.; DOUHÉRET, G.; BACKLUND, S.; HØILAND, H. Shape Transitions in the Aqueous Phase of the System Hexadecyltrimethylammonium Bromide - Hexanol - Water. J. Colloid Interface Sci., 116(2):582-558, 1987.
- (100) KATO, S.; RAO, N. P.; HO, C. H.; VERRAL, R. E. Ultrasonic Relaxation Studies of Ternary and Quaternary Systems Containing 2-Butoxyethanol, Water, Decane and Cetyltrimethylammonium Bromide. J. Phys. Chem., 92(14):4127-4134, 1988.
- (101) RAO, N. P. & VERRALL, R. E. Ultrasonic Velocity and Adiabatic Compressibility Properties of Quaternary Systems Containing 2-Butoxyethanol, Surfactant, Water and Oil. J. Colloid Interface Sci., 121(1):85-99, 1988.
- (102) QUIRION, F. & DESNOYERS, J. E. Heat Capacities and Volumes of the Mixed Micellar System Cetyltrimethylammonium Bromide and 2-Butoxyethanol in Water. J. Colloid Interface Sci., 115(1): 176-187, 1987.

- (103) PALUCH, M. Surface Properties of Aqueous Cetylpyridinium Bromide Solutions. J. Colloid Interface Sci., 66:582, 1978.
- (104) GERSHFELD, N. L. The Effect of Veratrine and Procaïne on the Desorption Kinetics of Monolayers of Monoctadecyl Phosphate. J. Phys. Chem., 77:1191, 1972.
- (105) TARTAR, H. V. A Theory of the Structure of the Micelles of Normal Paraffin Chain Salts in Aqueous Solution. J. Phys. Chem., 59:1195, 1955.
- (106) WAN, L. S. & POON, P. K. C. Effects of Salts on the Surface Interfacial Tension and Critical Micelle Concentration of Surfactants. J. Pharm. Sci., 58:1562, 1969.
- (107) TOKIMA, F. & MATSUMOTO, T. Effect of Inorganic Eleetrolytes on the Clound Point of Polyoxyethylene Dodecylether. Bull. Chem. Soc. Jpn., 48:1645, 1975.
- (108) SCHOTT, H. & HAN, S. K. Effect of Inorganic Additives on So_lutions of Nonionic Surfactants III - CMC's and Surface Pro_perties. J. Pharm. Sci., 65:975, 1976.
- (109) TANFORD, C. Theory of Micelle Formation in Aqueous Solutions. J. Phys. Chem., 78:2469, 1974.
- (110) CORTI, M. & DEGIORGIO, V. Investigation of Micelle Formation in Aqueous Solution by Laser-light Scattering. Chem. Phys. Lett., 53:237, 1978.
- (111) AIDO, T. M. H. Formação de Micelas de Brometo de Cetiltrimetilamônio em Soluções Aquosas na Presença de Sais. Florianópolis, UFSC, Curso de Pós-Graduação em Físico-Química, 1981. Diss. maestr. em ciências.
- (112) IONESCU, L. G.; AIDO, T. M. H.; KID, B. J. Aggregation of Cetyltrimethylammonium Bromide (CTAB) in Aqueous Solutions Containing Sodium Chloride. Bol. Soc. Quim. Chil., 35:105, 1990.
- (113) DORSHOW, R.; BRIGGS, J.; BUNTON, C. A.; NICOLI, D. F. Dynamic Light Scattering from Cetyltrimethylammonium Bromide

Micelles: Intermicellar Interactions at Low Ionic Strengths. J. Phys. Chem., 86:2388-2395, 1982.

- (114) ATHANASSAKIS, V.; MOFFATT, J. R.; BUNTON, C. A.; DORSHOW, R. B.; SAVELLI, G.; NICOLI, D. F. Fractional Ionization of Cetyltrimethylammonium Hydroxide Micelles Determined by Dynamic Light Scattering. Chem. Phys. Lett., 115(4-5): 467-471, 1985.
- (115) IMAE, T. & IKEDA, S. Characteristics of Rodlike Micelles of Cetyltrimethylammonium Chloride in Aqueous Sodium Chloride Solutions: Their Flexibility and the Scaling Laws in Dilute and Semidilute Regimes. Colloid Polym Sci., 265(12):1090-1098, 1987.
- (116) CANDAU, S. J.; HIRSCH, E.; ZANA, R.; ADAM, M. Network Properties of Semidilute Aqueous Potassium Bromide Solutions of Cetyltrimethylammonium Bromide. J. Colloid Interface Sci., 122(2):430-440, 1988.
- (117) CANDAU, S. J.; HIRSCH, E.; ZANA, R.; DELSANTI, M. Rheological Properties of Semidilute and Concentrated Aqueous Solutions of Cetyltrimethylammonium Bromide in the Presence of Potassium Bromide. Langmuir, 5(5):1225-1229, 1989.
- (118) OKUDA, H.; IMAE, T.; IKEDA, S. The Adsorption of Cetyltrimethylammonium Bromide on Aqueous Surfaces of Sodium Bromide Solutions. Colloids Surf., 27(1-3):187-200, 1987.
- (119) RUSLING, J. F.; SHI, C. N.; KUMOSINSKI, T. F. Diffusion of Micelle-bound Molecules to Electrodes in Solutions of Ionic Surfactants. Anal. Chem. 60(13):1260-1267, 1988.
- (120) SHIKATA, T.; HIRATA, H.; KOTAKA, T. Micelle Formation of Detergent Molecules in Aqueous Media: Viscoelastic Properties of Aqueous Cetyltrimethylammonium Bromide Solutions. Langmuir, 3(6):1081-1086, 1987.
- (121) SHIKATA, T.; HIRATA, H.; KOTAKA, T. Micelle formation of Detergent Molecules in Aqueous Media: 2. Role of Free Salicylate Ions on Viscoelastic Properties of Aqueous Cetyltrime-

- thylammonium Bromide - Sodium Salicylate Solutions. Langmuir, 4(2):354-359, 1988.
- (122) SAKAIGUCHI, Y.; SHIKATA, T.; VRAKAMI, H.; TAMURA, A.; HIRATA, H. Electron Microscopic Observation on the Elongated Micelle in Cationic Surfactant with Some Aromatic Additives. J. Electron Microsc., 36(4):168-176, 1987.
- (123) SAKAIGUCHI, Y. & HIRATA, H. Some Aspects of Sedimentation of the Extremely Elongated Micelle Formed in Cationic Surfactant - Aromatic Additive Systems. Bull. Chem. Soc. Jpn. 61(8):2743-2746, 1988.
- (124) HIRATA, H; SAKAIGUCHI, Y.; AKAI, J. Electron Diffraction Observed in the Gigantic Micelle-producing System of CTAB - Aromatic Additives. J. Colloid Interface Sci., 127(2): 589-591, 1989.
- (125) HIRATA, H. & SAKAIGUCHI, Y. Low-angle X-Ray Diffractions Observed in Highly Viscoelastic Solutions of Cationic Surfactant - Aromatic Additive Systems. J. Colloid Interface Sci., 121(1): 300-301, 1988.
- (126) SHIKATA, T.; SAKAIGUCHI, Y.; URAGAMI, H.; TAMURA, A; HIRATA, H. Enormously Elongated Cationic Surfactant Micelle Formed in CTAB - Aromatic Additive Systems. J. Colloid Interface Sci., 119(1):291-293, 1987.
- (127) VERMA, N. C.; VALAULIKAR, B. S.; MANOHAR, C. Fluorescence Measurements on Viscoelastic Solutions of CTAB and Sodium Salicylate. J. Surf. Sci. Technol., 3(1):19-23, 1987.
- (128) BUNTON, C. A. & COWELL, C. P. The Binding of Phenols and Phenoxi Ions to Cationic Micelles. J. Colloid Interface Sci., 122(1):154-162, 1988.
- (129) BUNTON, C. A. & IONESCU, L. G. Hydrolysis of Di and Tri-substituted Phosphate Esters Catalyzed by Nucleophilic Surfactants. J. Am. Chem. Soc., 95:2912, 1973.
- (130) FENDLER, J. H. & FENDLER, E. J. Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems. New York, Academic Press, 1975.

- (131) GANESH, K. N.; MITRA, P.; BALASUBRAMANIAM, D. Critique of Water Penetration Studies in Micelles Using Extrinsic Probes. In: MITTAL, K. L. & LINDMAN, B. ed. Surfatants in Solution, Plenum Publishing, 1984, v. 2.
- (132) SAHAY, A. K.; MISHRA, B. K.; BEHERA, G. B. Solubilization of Surface-active Cyanine Dyes in Cetyltrimethylammonium Bromide (CTAB) Solution Through Mixed Micelle Formation. Indian J. Technol., 27(2):89-92, 1989.
- (133) PREVIATTI, M. Interação de Pigmentos Biológicos com Agentes Tenso-ativos. Florianópolis, UFSC, Curso de Pós-Graduação em Físico-Química, 1983. Diss. maestr. em ciências.
- (134) WIEDERKERHR, N. A. Solubilização e Interação de Pigmentos com Solventes Orgânicos e Agentes Tensoativos. Porto Alegre, UFRGS, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais, 1986. Diss. maestr. engenharia.
- (135) BUTLER, I. S. & FURBACHER, R. J. Chemistry and Artists' Pigments. J. Chem. Educ., 62(4):334-336, 1985.
- (136) GAULT, J. D. Medida da Constante de Difusão Micelar no Sistema de Cristal Líquido Liotrópico - Cloreto de Decilamônio (DaCl)/ Cloreto de Amônio / Água, em função da Temperatura e Concentração de Cloreto de Amônio. Supl. Ciência e Cultura, 36(7):352, 1984.
- (137) GAULT, J.D. Difusão em Liomesofases - Variação da Concentração de Sal e Surfatante. Supl. Ciência e Cultura, 37(7):465, 1985.
- (138) IONESCU, L. G. & TSANG, J. K. Interaction of Ferrimyoglobin with Surfactants. Rev. Roum. Biochim., 15:211-218, 1978.
- (139) TSANG, J. K. Interaction of Respiratory Pigments with Surfactants. New Mexico, New Mexico Highlands University, 1975. Master's Thesis.
- (140) IONESCU, L. G. & TSANG, J. K. Interaction of Surfactants with Myoglobin. Bull. N. Mex. Acad. Sci., 16(2):27, 1975.
- (141) IONESCU, L. G. & CZERNIAWSKI, B. J. Interaction of Ferri-

protoporphyrin IX with Cetyltrimethylammonium Bromide.

Rev. Roum. Biochim., 18:103-111, 1981.

- (142) BUNTON, C. A.; GAN, L. H.; MOFFATT, J. R.; ROMSTED, L. S. Reactions in Micelles of Cetyltrimethylammonium Hydroxide. Test of the Pseudo-phase Model for Kinetics. J. Phys. Chem. 85:4118-4125, 1981.
- (143) CHAIMOVICH, H.; CUCCOVIA, I. M.; BUNTON, C. A.; MOFFATT, J. R. Variation of Counterion Binding in Micelles of Cetyltrimethylammonium Hydroxide. J. Phys. Chem., 87:3584, 1983.
- (144) SHOEMAKER, D. P.; GARLAND, C. W.; STEINFELD, L. Experiments in Physical Chemistry, New York, Mc.Graw-Hill, 1974. 3 ed.
- (145) LEWIS, G. N. & RANDAL, M., revised by PITZER, K.S. & BREWER, L. Thermodynamics. New York, McGraw-Hill, 1962, 2 ed.
- (146) STADLER, E. Catálise Micelar: Falha do Modelo da Pseudo-fase para catálise micelar quando o contra-íon é o íon reativo. Florianópolis, UFSC, Curso de Pós-Graduação em Físico-Química, 1981. Diss. maestr. em ciências.

CAPÍTULO VIII

ÍNDICE DE FIGURAS E TABELAS

8.1. Índice de Figuras

	página
Figura 1. Estrutura cristalina do gelo comum	13
Figura 2. Curvas de Distribuição de funções radiais para a água a várias temperaturas	15
Figura 3. Espectros infravermelhos de HOD a várias temperaturas entre -10°C, a temperatura crítica e 400°C	16
Figura 4. Representação esquemática dos agregados do modelo de Nemethy-Scheraga	20
Figura 5. Alguns exemplos de agentes tenso-ativos	22
Figura 6. Comportamento típico de agentes tenso-ativos em solução aquosa	24
Figura 7. Dependência da energia livre de micelização com o comprimento da cadeia dos cloretos de acilcarnitinas	26
Figura 8. Representação dos modelos de micelas	32
Figura 9. Arranjos de cristais líquidos termotrópicos ..	37
Figura 10. Estrutura de cristais líquidos liotrópicos formados por moléculas anfifílicas e água	41
Figura 11. Coeficientes de difusão (D) experimentais para o sistema CTAB-H ₂ O-NaCl a 25°C	43
Figura 12. Estrutura química das ftalocianinas, porfirinas e Oil Blue A	77
Figura 13. Gráfico de tensão superficial versus fração molar de cossolvente para H ₂ O-NMF a 25°C	86
Figura 14. Gráfico de tensão superficial versus a fração molar de cossolvente	87

- Figura 15. Gráfico de tensão superficial de excesso versus a fração molar de cossolvente em soluções de H_2O-F , H_2O-NMF e H_2O-DMF a $25^\circ C$ 88
- Figura 16. Gráfico de tensão superficial versus concentração de hidróxido de cetiltrimetilamônio (CTAOH) em solução aquosa a 25 e $40^\circ C$ 104
- Figura 17. Gráfico de tensão superficial versus concentração de hidróxido de cetiltrimetilamônio (CTAOH) em solução aquosa com 10% em volume de formamida a 25 e $40^\circ C$ 105
- Figura 18. Gráfico de tensão superficial versus concentração de hidróxido de cetiltrimetilamônio (CTAOH) em solução aquosa com 20% em volume de formamida a 25 e $40^\circ C$ 106
- Figura 19. Gráfico de tensão superficial versus concentração de hidróxido de cetiltrimetilamônio (CTAOH) em solução aquosa com 30% em volume de formamida a 25 e $40^\circ C$ 107
- Figura 20. Gráfico de tensão superficial versus concentração de hidróxido de cetiltrimetilamônio (CTAOH) em solução aquosa com 40% em volume de formamida a 25 e $40^\circ C$ 108
- Figura 21. Gráfico de tensão superficial versus concentração de hidróxido de cetiltrimetilamônio (CTAOH) em solução aquosa com 50% em volume de formamida a 25 e $40^\circ C$ 109
- Figura 22. Gráfico de tensão superficial versus concentração de hidróxido de cetiltrimetilamônio (CTAOH) em solução aquosa com 60% em volume de formamida a 25 e $40^\circ C$ 110
- Figura 23. Gráfico de tensão superficial versus concentração de hidróxido de cetiltrimetilamônio (CTAOH)

	em solução aquosa com 70% em volume de formamida a 25 e 40°C	111
Figura 24.	Gráfico de tensão superficial versus concentração de hidróxido de cetiltrimetilamônio (CTAOH) em solução aquosa com 80% em volume de formamida a 25 e 40°C	112
Figura 25.	Gráfico de tensão superficial versus concentração de hidróxido de cetiltrimetilamônio (CTAOH) em solução aquosa com 90% em volume de formamida a 25 e 40°C	113
Figura 26.	Gráfico de tensão superficial versus concentração de hidróxido de cetiltrimetilamônio (CTAOH) em solução em formamida pura a 25 e 40°C	114
Figura 27.	Gráfico de CMC do hidróxido de cetiltrimetilamônio versus fração molar de formamida	115
Figura 28.	Energia Livre de Micelização do hidróxido de cetiltrimetilamônio versus fração molar de formamida a 25°C	116
Figura 29.	Gráfico de parâmetros termodinâmicos para a micelização de hidróxido de cetiltrimetilamônio versus fração molar de formamida a 25°C	117
Figura 30.	Gráfico de CMC do hidróxido e do brometo de cetiltrimetilamônio versus fração molar de formamida a 25°C	118
Figura 31.	Gráfico de energia livre de micelização (ΔG_m^0) do hidróxido e do brometo de cetiltrimetilamônio versus fração molar de formamida a 25°C	119
Figura 32.	Gráfico de tensão superficial versus concentração de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa a 25 e 40°C	133
Figura 33.	Gráfico de tensão superficial versus concentração de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em	

	solução aquosa com 5% em volume de metilformamida a 25 e 40°C	134
Figura 34.	Gráfico de tensão superficial versus concentração de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa com 10% em volume de metilformamida a 25 e 40°C	135
Figura 35.	Gráfico de tensão superficial versus concentração de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa com 20% em volume de metilformamida a 25 e 40°C	136
Figura 36.	Gráfico de tensão superficial versus concentração de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa com 30% em volume de metilformamida a 25 e 40°C	137
Figura 37.	Gráfico de tensão superficial versus concentração de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa com 40% em volume de metilformamida a 25 e 40°C	138
Figura 38.	Gráfico de tensão superficial versus concentração de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa com 50% em volume de metilformamida a 25 e 40°C	139
Figura 39.	Gráfico de tensão superficial versus concentração de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa com 60% em volume de metilformamida a 25 e 40°C	140
Figura 40.	Gráfico de tensão superficial versus concentração de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa com 5% em volume de metilformamida a 32°C	141
Figura 41.	Gráfico de tensão superficial versus concentração de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em	

	solução aquosa com 40% em volume de metilformamida a 32°C	142
Figura 42.	Gráfico de CMC do brometo de cetiltrimetilamônio versus fração molar de N-metilformamida a 25°C	143
Figura 43.	Energia livre de micelização do brometo de cetiltrimetilamônio versus fração molar de N-metilformamida a 25°C	144
Figura 44.	Gráfico dos parâmetros termodinâmicos de micelização de brometo de cetiltrimetilamônio versus fração molar de N-metilformamida a 25°C	145
Figura 45.	Gráfico de CMC do brometo de cetiltrimetilamônio versus fração molar de formamida, N-metilformamida e N,N-dimetilformamida a 25°C	146
Figura 46.	Gráfico da energia livre de micelização (ΔG_m°) do brometo de cetiltrimetilamônio versus fração molar de formamida, N-metilformamida e N,N-dimetilformamida a 25°C	147
Figura 47.	Gráfico de tensão superficial versus concentração de brometo de tetrametilamônio (TMAB) em solução aquosa a 25 e 40°C	168
Figura 48.	Gráfico de tensão superficial versus concentração de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa com 0,001 M de brometo de tetrametilamônio a 25 e 40°C	169
Figura 49.	Gráfico da tensão superficial versus logaritmo decimal da concentração do brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa com 0,001 M de brometo de tetrametilamônio a 25 e 40°C ..	170
Figura 50.	Gráfico de tensão superficial versus concentração de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em	

	solução aquosa com 0,01 M de brometo de tetrametilamônio a 25 e 40°C	171
Figura 51.	Gráfico de tensão superficial versus concentração de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa com 0,02 M de brometo de tetrametilamônio a 25 e 40°C	172
Figura 52.	Gráfico de tensão superficial versus concentração de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa com 0,04 M de brometo de tetrametilamônio a 25 e 40°C	173
Figura 53.	Gráfico de tensão superficial versus concentração de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa com 0,06 M de brometo de tetrametilamônio a 25 e 40°C	174
Figura 54.	Gráfico de tensão superficial versus concentração de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa com 0,08 M de brometo de tetrametilamônio a 25 e 40°C	175
Figura 55.	Gráfico de tensão superficial versus concentração de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa com 0,10 M de brometo de tetrametilamônio a 25 e 40°C	176
Figura 56.	Gráfico de tensão superficial versus concentração de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa com 0,20 M de brometo de tetrametilamônio a 25 e 40°C	177
Figura 57.	Gráfico de tensão superficial versus concentração de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa com 0,30 M de brometo de tetrametilamônio a 25 e 40°C	178
Figura 58.	Gráfico de tensão superficial versus concentração de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em	

	solução aquosa com 0,40 M de brometo de tetrametilamônio a 25 e 40°C	179
Figura 59.	Gráfico de tensão superficial versus concentração de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa com 0,50 M de brometo de tetrametilamônio a 25 e 40°C	180
Figura 60.	Gráfico de tensão superficial versus concentração de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa com 1,00 M de brometo de tetrametilamônio a 25 e 40°C	181
Figura 61.	Gráfico de tensão superficial versus concentração de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa com 2,00 M de brometo de tetrametilamônio a 25 e 40°C	182
Figura 62.	Gráfico de tensão superficial versus concentração de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa com 3,00 M de brometo de tetrametilamônio a 25 e 40°C	183
Figura 63.	Gráfico de CMC do brometo de cetiltrimetilamônio versus concentração de "TMAB" a 25°C	184
Figura 64.	Energia livre de micelização do brometo de cetiltrimetilamônio versus concentração de "TMAB" a 25°C	185
Figura 65.	Gráfico dos parâmetros termodinâmicos de micelização de brometo de cetiltrimetilamônio versus concentração de "TMAB" a 25°C	186
Figura 66.	Viscosidade de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio 0,035 M em solução aquosa versus concentração de "TMAB" a 40°C	187
Figura 67.	Espectros de absorção de soluções aquosas de brometo de cetiltrimetilamônio 0,035 M na presença de 0,05 ou 2,00 M de "TMAB" e de 1,0 g/l	

de ftalocianina de magnésio	188
Figura 68. Espectro de absorção de soluções aquosas de brometo de cetiltrimetilamônio 0,035 M na presença de 0,05 e 2,00 M de "TMAB" e de 1,0 g/l de ftalocianina de magnésio a 40°C	189
Figura 69. Gráfico de tensão superficial versus concentração de tris(hidróximetil)aminometano (TRIS) em solução aquosa a 25 e 40°C	204
Figura 70. Gráfico de tensão superficial versus concentração de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa com 0,01 M de tris(hidróximetil)aminometano a 25 e 40°C	205
Figura 71. Gráfico de tensão superficial versus concentração de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa com 0,05 M de tris(hidróximetil)aminometano a 25 e 40°C	206
Figura 72. Gráfico de tensão superficial versus concentração de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa com 0,10 M de tris(hidróximetil)aminometano a 25 e 40°C	207
Figura 73. Gráfico de tensão superficial versus concentração de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa com 0,50 M de tris(hidróximetil)aminometano a 25 e 40°C	208
Figura 74. Gráfico de tensão superficial versus concentração de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa com 0,65 M de tris(hidróximetil)aminometano a 25 e 40°C	209
Figura 75. Gráfico de tensão superficial versus concentração de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa com 1,00 M de tris(hidróximetil)aminometano a 25 e 40°C	210

Figura 76. Gráfico de tensão superficial versus concentração de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa com 2,00 M de tris(hidróximetil) aminometano a 25 e 40°C	211
Figura 77. Gráfico de tensão superficial versus concentração de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa com 3,00 M de tris(hidróximetil) aminometano a 25 e 40°C	212
Figura 78. Gráfico de tensão superficial versus concentração de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa com 4,00 M de tris(hidróximetil) aminometano a 25 e 40°C	213
Figura 79. Gráfico de CMC do brometo de cetiltrimetilamônio versus concentração de "TRIS" a 25°C	214
Figura 80. Energia livre de micelização do brometo de cetiltrimetilamônio versus concentração de "TRIS" a 25°C	215
Figura 82. Gráfico dos parâmetros termodinâmicos de micelização de brometo de cetiltrimetilamônio versus concentração de "TRIS" a 25°C	216
Figura 83. Viscosidade de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio 0,035 M em solução aquosa versus concentração de "TRIS" a 40°C	217
Figura 83. Espectros de absorção de soluções aquosas de brometo de cetiltrimetilamônio 0,035 M na presença de 0,05 e 2,00 M de "TRIS" e de 1,0 g/l de ftalocianina de magnésio a 40°C	218

8.2. Índice de Tabelas

		página
Tabela	I. Classificação de solventes de Brønsted .	46
Tabela	II. Classificação de solventes pelo fator eletrostático	47
Tabela	III. Exemplos de solventes próticos e apróti <u>cos</u>	48
Tabela	IV. Classificação de cossolventes com a micelização de CTAB e CPC1	53
Tabela	V. Propriedades dos solventes	54
Tabela	VI. Propriedades do TRIS	64
Tabela	VII. Variação da CMC do CTAB em soluções aquosas na presença de açúcares a 35°C .	65
Tabela	VIII. Tensão superficial de soluções aquosas de N-metilformamida a 25°C	85
Tabela	IX. Tensão superficial de soluções de hidróxido de cetiltrimetilamônio (CTAOH) em água a 25°C	92
Tabela	X. Tensão superficial de soluções de hidróxido de cetiltrimetilamônio (CTAOH) em água a 40°C	92
Tabela	XI. Tensão superficial de soluções de hidróxido de cetiltrimetilamônio (CTAOH) em água com 10% em volume de formamida a 25°C	93
Tabela	XII. Tensão superficial de soluções de hidróxido de cetiltrimetilamônio (CTAOH) em água com 10% em volume de formamida a 40°C	93
Tabela	XIII. Tensão superficial de soluções de hidróxido de cetiltrimetilamônio (CTAOH) em água com 20% em volume de formamida a 25°C	94

Tabela	XIV. Tensão superficial de soluções de hidróxido de cetiltrimetilamônio (CTAOH) em água com 20% em volume de formamida a 40°C	94
Tabela	XV. Tensão superficial de soluções de hidróxido de cetiltrimetilamônio (CTAOH) em água com 30% em volume de formamida a 25°C	95
Tabela	XVI. Tensão superficial de soluções de hidróxido de cetiltrimetilamônio (CTAOH) em água com 30% em volume de formamida a 40°C	95
Tabela	XVII. Tensão superficial de soluções de hidróxido de cetiltrimetilamônio (CTAOH) em água com 40% em volume de formamida a 25°C	96
Tabela	XVIII. Tensão superficial de soluções de hidróxido de cetiltrimetilamônio (CTAOH) em água com 40% em volume de formamida a 40°C	96
Tabela	XIX. Tensão superficial de soluções de hidróxido de cetiltrimetilamônio (CTAOH) em água com 50% em volume de formamida a 25°C	97
Tabela	XX. Tensão superficial de soluções de hidróxido de cetiltrimetilamônio (CTAOH) em água com 50% em volume de formamida a 40°C	97
Tabela	XXI. Tensão superficial de soluções de hidróxido de cetiltrimetilamônio (CTAOH) em água com 60% em volume de formamida a 25°C	98

Tabela	XXII. Tensão superficial de soluções de hidróxido de cetiltrimetilamônio (CTAOH) em água com 60% em volume de formamida a 40°C	98
Tabela	XXIII. Tensão superficial de soluções de hidróxido de cetiltrimetilamônio (CTAOH) em água com 70% em volume de formamida a 25°C	99
Tabela	XXIV. Tensão superficial de soluções de hidróxido de cetiltrimetilamônio (CTAOH) em água com 70% em volume de formamida a 40°C	99
Tabela	XXV. Tensão superficial de soluções de hidróxido de cetiltrimetilamônio (CTAOH) em água com 80% em volume de formamida a 25°C	100
Tabela	XXVI. Tensão superficial de soluções de hidróxido de cetiltrimetilamônio (CTAOH) em água com 80% em volume de formamida a 40°C	100
Tabela	XXVII. Tensão superficial de soluções de hidróxido de cetiltrimetilamônio (CTAOH) em água com 90% em volume de formamida a 25°C	101
Tabela	XXVIII. Tensão superficial de soluções de hidróxido de cetiltrimetilamônio (CTAOH) em água com 90% em volume de formamida a 40°C	101
Tabela	XXIX. Tensão superficial de soluções de hidróxido de cetiltrimetilamônio (CTAOH) em formamida pura a 25°C	102

Tabela	XXX. Tensão superficial de soluções de hidróxido de cetiltrimetilamônio (CTAOH) em formamida pura a 40°C	102
Tabela	XXXI. CMC do hidróxido de cetiltrimetilamônio versus fração molar de formamida a 25 e 40°C	103
Tabela	XXXII. Parâmetros termodinâmicos para a formação de micelas de hidróxido de cetiltrimetilamônio versus fração molar de formamida a 25°C	103
Tabela	XXXIII. Tensão superficial de soluções aquosas de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) a 25°C	123
Tabela	XXXIV. Tensão superficial de soluções aquosas de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) a 40°C	123
Tabela	XXXV. Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água com 5% em volume de N-metilformamida a 25°C	124
Tabela	XXXVI. Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água com 5% em volume de N-metilformamida a 40°C	124
Tabela	XXXVII. Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água com 10% em volume de N-metilformamida a 25°C	125
Tabela	XXXVIII. Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água com 10% em volume de N-metilformamida a 40°C	125

Tabela	XXXIX. Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água com 20% em volume de N-metilformamida a 25°C	126
Tabela	XL. Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água com 20% em volume de N-metilformamida a 40°C	126
Tabela	XLI. Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água com 30% em volume de N-metilformamida a 25°C	127
Tabela	XLII. Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água com 30% em volume de N-metilformamida a 40°C	127
Tabela	XLIII. Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água com 40% em volume de N-metilformamida a 25°C	128
Tabela	XLIV. Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água com 40% em volume de N-metilformamida a 40°C	128
Tabela	XLV. Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água com 50% em volume de N-metilformamida a 25°C	129
Tabela	XLVI. Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água com 50% em volume de N-metilformamida a 40°C	129

Tabela	XLVII. Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água com 60% em volume de N-metilformamida a 25°C	130
Tabela	XLVIII. Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água com 60% em volume de N-metilformamida a 40°C	130
Tabela	XLIX. Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água com 5% em volume de N-metilformamida a 32°C	131
Tabela	L. Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em água com 40% em volume de N-metilformamida a 32°C	131
Tabela	LI. CMC do brometo de cetiltrimetilamônio versus fração molar de N-metilformamida a 25 e 40°C	132
Tabela	LII. Parâmetros termodinâmicos para a formação de micelas de brometo de cetiltrimetilamônio versus fração molar de N-metilformamida a 25°C	132
Tabela	LIII. Tensão superficial de soluções de brometo de tetrametilamônio (TMAB) a 25°C	151
Tabela	LIV. Tensão superficial de soluções de brometo de tetrametilamônio (TMAB) a 40°C	151
Tabela	LV. Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa com 0,001 M de brometo de tetrametilamônio (TMAB) a 25°C	152

Tabela	LVI. Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa com 0,001 M de brometo de tetrametilamônio (TMAB) a 40°C	152
Tabela	LVII. Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa com 0,01 M de brometo de tetrametilamônio (TMAB) a 25°C	153
Tabela	LVIII. Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa com 0,01 M de brometo de tetrametilamônio (TMAB) a 40°C	153
Tabela	LIX. Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa com 0,02 M de brometo de tetrametilamônio (TMAB) a 25°C	154
Tabela	LX. Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa com 0,02 M de brometo de tetrametilamônio (TMAB) a 40°C	154
Tabela	LXI. Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa com 0,04 M de brometo de tetrametilamônio (TMAB) a 25°C	155
Tabela	LXII. Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa com 0,04 M de brometo de tetrametilamônio (TMAB) a 40°C	155
Tabela	LXIII. Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa com 0,06 M de brometo de tetrametilamônio (TMAB) a 25°C	156

Tabela	LXIV. Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa com 0,06 M de brometo de tetrametilamônio (TMAB) a 40°C	156
Tabela	LXV. Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa com 0,08 M de brometo de tetrametilamônio (TMAB) a 25°C	157
Tabela	LXVI. Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa com 0,08 M de brometo de tetrametilamônio (TMAB) a 40°C	157
Tabela	LXVII. Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa com 0,10 M de brometo de tetrametilamônio (TMAB) a 25°C	158
Tabela	LXVIII. Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa com 0,10 M de brometo de tetrametilamônio (TMAB) a 40°C	158
Tabela	LXIX. Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa com 0,20 M de brometo de tetrametilamônio (TMAB) a 25°C	159
Tabela	LXX. Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa com 0,20 M de brometo de tetrametilamônio (TMAB) a 40°C	159
Tabela	LXXI. Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa com 0,30 M de brometo de tetrametilamônio (TMAB) a 25°C	160

Tabela	LXXII. Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa com 0,30 M de brometo de tetrametilamônio (TMAB) a 40°C	160
Tabela	LXXIII. Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa com 0,40 M de brometo de tetrametilamônio (TMAB) a 25°C	161
Tabela	LXXIV. Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa com 0,40 M de brometo de tetrametilamônio (TMAB) a 40°C	161
Tabela	LXXV. Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa com 0,50 M de brometo de tetrametilamônio (TMAB) a 25°C	162
Tabela	LXXVI. Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa com 0,50 M de brometo de tetrametilamônio (TMAB) a 40°C	162
Tabela	LXXVII. Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa com 1,00 M de brometo de tetrametilamônio (TMAB) a 25°C	163
Tabela	LXXVIII. Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa com 1,00 M de brometo de tetrametilamônio (TMAB) a 40°C	163
Tabela	LXXIX. Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa com 2,00 M de brometo de tetrametilamônio (TMAB) a 25°C	164

Tabela	LXXX. Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa com 2,00 M de brometo de tetrametilamônio (TMAB) a 40°C ...	164
Tabela	LXXXI. Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa com 3,00 M de brometo de tetrametilamônio (TMAB) a 25°C	165
Tabela	LXXXII. Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa com 3,00 M de brometo de tetrametilamônio (TMAB) a 40°C	165
Tabela	LXXXIII. CMC do brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) versus concentração do brometo de tetrametilamônio a 25 e 40°C	166
Tabela	LXXXIV. Parâmetros termodinâmicos de micelização do brometo de cetiltrimetilamônio versus concentração de brometo de tetrametilamônio a 25°C	166
Tabela	LXXXV. Viscosidade de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa versus concentração de brometo de tetrametilamônio (TMAB) a 40°C ...	167
Tabela	LXXXVI. Tensão superficial de soluções de tris(hidróximetil)aminometano (TRIS) a 25°C	192
Tabela	LXXXVII. Tensão superficial de soluções de tris(hidróximetil)aminometano (TRIS) a 40°C	192
Tabela	LXXXVIII. Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa com 0,01 M de tris(hidróximetil)aminometano a 25°C	193

Tabela	LXXXIX. Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa com 0,01 M de tris(hidróximetil)aminometano a 40°C	193
Tabela	XC. Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa com 0,05 M de tris(hidróximetil)aminometano a 25°C	194
Tabela	XCI. Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa com 0,05 M de tris(hidróximetil)aminometano a 40°C	194
Tabela	XCII. Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa com 0,10 M de tris(hidróximetil)aminometano a 25°C	195
Tabela	XCIII. Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa com 0,10 M de tris(hidróximetil)aminometano a 40°C	195
Tabela	XCIV. Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa com 0,50 M de tris(hidróximetil)aminometano a 25°C	196
Tabela	XCV. Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa com 0,50 M de tris(hidróximetil)aminometano a 40°C	196
Tabela	XCVI. Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa com 0,65 M de tris(hidróximetil)aminometano a 25°C	197

Tabela	XCVII. Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa com 0,65 M de tris(hidróximetil)aminometano a 40°C	197
Tabela	XCVIII. Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa com 1,00 M de tris(hidróximetil)aminometano a 25°C	198
Tabela	XCIX. Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa com 1,00 M de tris(hidróximetil)aminometano a 40°C	198
Tabela	C. Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa com 2,00 M de tris(hidróximetil)aminometano a 25°C	199
Tabela	CI. Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa com 2,00 M de tris(hidróximetil)aminometano a 40°C	199
Tabela	CII. Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa com 3,00 M de tris(hidróximetil)aminometano a 25°C	200
Tabela	CIII. Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa com 3,00 M de tris(hidróximetil)aminometano a 40°C	200
Tabela	CIV. Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa com 4,00 M de tris(hidróximetil)aminometano a 25°C	201

Tabela	CV. Tensão superficial de soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em solução aquosa com 4,00 M de tris(hidróximetil)aminometano a 40°C	202
Tabela	CVI. CMC do brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) versus concentração de tris(hidróximetil)aminometano a 25 e 40°C ..	203
Tabela	CVII. Parâmetros termodinâmicos para a micelização de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) versus concentração de tris(hidróximetil)aminometano a 25°C	203
Tabela	CVIII. Viscosidades de solução de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) 0,035 M em solução aquosa versus concentração de tris(hidróximetil)aminometano a 40°C .	204