

Watson Loh

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas - CP 6154 - 13081-970 - Campinas - SP

Recebido em 25/6/96; aceito em 16/12/96

TAYLOR DISPERSION TECHNIQUE FOR INVESTIGATION OF DIFFUSION IN LIQUIDS AND ITS APPLICATIONS. This paper describes the theoretical basis and the experimental requirements for the application of the Taylor dispersion technique for measurements of diffusion coefficients in liquids, emphasizing its simplicity and accuracy in comparison to other usual techniques. Some examples are discussed describing the use of this methodology on studies of solute-solvent interactions, solute aggregation, solute partitioning into macromolecular systems and on the assessment of nanoparticles sizes.

Keywords: Taylor dispersion technique; diffusion in liquids; diffusion coefficients.

INTRODUÇÃO

A difusão molecular em líquidos está presente em processos físicos e químicos que envolvem transferência de massa como: reações químicas, processos biológicos, como o transporte de nutrientes e metabólitos nos seres vivos, separação de compostos por técnicas cromatográficas, entre outros.

Em um líquido puro, o movimento de moléculas é aleatório em consequência de sua energia térmica. Este movimento, chamado Browniano, foi descrito por Einstein, para um sistema unidimensional, através da relação¹

$$\langle z^2 \rangle = 2Dt \quad (1)$$

onde $\langle z^2 \rangle$ representa o deslocamento quadrático médio da molécula, D , o coeficiente de difusão desta molécula, e t , o intervalo de tempo associado. Este coeficiente é chamado de coeficiente de autodifusão.

No caso de uma mistura binária que apresente um gradiente de concentração, o fluxo de massa de um componente i na direção z , $J_{i,z}$, é descrito pelas equações^{1,2}

$$J_{i,z} = -D_i \left(\frac{\partial C_i}{\partial z} \right) i \quad (2)$$

$$\left(\frac{\partial C_i}{\partial t} \right) = D_i \left(\frac{\partial C_i}{\partial z} \right) \quad (3)$$

conhecidas como leis de Fick para difusão, onde i representa o vetor unitário e D_i , é chamado de coeficiente de interdifusão, ou de difusão mútua.

Uma análise mais rigorosa deve também considerar o efeito do fluxo de um componente da mistura na difusão do outro. Este efeito, chamado acoplamento de fluxos, pode ser analisado utilizando-se a teoria de Onsager^{1,3}. Para o caso de uma mistura binária, consideram-se quatro coeficientes: D_{11} , D_{12} , D_{21} , D_{22} ; onde D_{ij} descreve a difusão de i devido a seu gradiente de concentração, e os termos cruzados, D_{12} e D_{21} , o acoplamento dos fluxos de 1 e 2^{4,5}. Efeitos semelhantes também

são observados no acoplamento de fluxos de natureza distinta como, por exemplo, fluxos de massa e calor⁶.

No caso de soluções diluídas, esta situação pode ser reduzida aos valores limites dos coeficientes de difusão individuais, D_1 e D_2 , chamados, nestas circunstâncias, de coeficientes de difusão de traçador^{1,7}.

Um caso intermediário é o da difusão de um soluto marcado, geralmente com isótopos radioativos, em uma solução homogênea deste soluto não marcado. O coeficiente de difusão obtido nestas condições é chamado de coeficiente de intradifusão¹.

É aparente desta discussão que os coeficientes de difusão apresentam uma forte dependência com a concentração do soluto (ver, por exemplo, um estudo em soluções aquosas de cafeína⁷). Assim, a maior parte dos estudos procura utilizar situações em que se possa considerar diluição infinita.

Várias técnicas vêm sendo empregadas na determinação dos coeficientes de difusão em líquidos. Entre as mais utilizadas, citamos: a técnica interferométrica de Gouy⁸, a de cela de diafragma⁹, a espectroscopia de RMN com eco de spin¹⁰ e o método de dispersão de Taylor. Esta última, que é o objeto deste artigo, tem sido bastante utilizada devido à relativa simplicidade dos equipamentos empregados.

A seguir, será descrito o método de Taylor (também chamado de método de Taylor-Aris, técnica cromatográfica ou de dispersão), seus aspectos teóricos e será apresentada uma descrição geral do equipamento utilizado, bem como de suas aplicações recentes a estudos de sistemas químicos e biológicos.

O MÉTODO DE TAYLOR

Esta técnica foi desenvolvida a partir dos estudos realizados por Taylor sobre a dispersão de solutos em um fluido em escoamento no interior de um tubo longo¹¹, e complementados por Aris¹². Estes estudos levaram a poucas aplicações, até que Wakeham e colaboradores¹³ demonstraram, a partir da análise das equações que descrevem esta dispersão, que esta técnica pode fornecer resultados com precisão semelhante aos métodos tradicionais de estudo da difusão. Desde então, seu uso vem-se popularizando ao ponto de ser a técnica mais empregada, no momento, para determinações de coeficientes de difusão em líquidos.

De acordo com esta técnica, uma pequena quantidade de soluto é injetada em um fluido escoando em fluxo laminar por um tubo longo e estreito. Após a injeção, o soluto é disperso por ação de uma combinação de processos devidos à difusão molecular, causada pelo gradiente de concentração, e ao perfil

parabólico de velocidades do eluente (Fig 1). Estes processos atuam em oposição: o fluxo laminar distorce o pulso inicial de soluto, tendendo a dispersá-lo; se a difusão molecular é rápida e suficiente, as moléculas do soluto movimentam-se do interior do tubo para a região próxima às paredes, e vice-versa, em um movimento radial que diminui o efeito da dispersão axial. Como consequência, embora pareça paradoxal, solutos com maiores coeficientes de difusão apresentam menor dispersão.

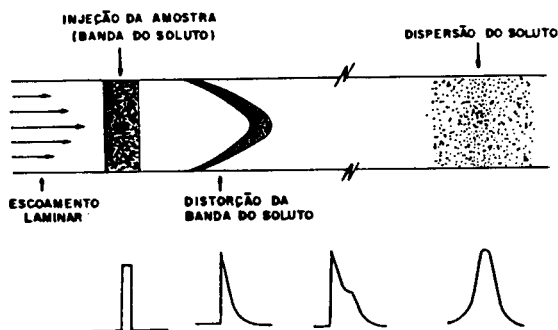


Figura 1. Esquema da dispersão de um soluto ao longo do tubo em um experimento de Taylor. Abaixo são mostrados os perfis de concentração obtidos em cada estágio do experimento.

Após um determinado intervalo de tempo, o perfil axial de concentração no interior do tubo assume uma forma quase gaussiana, sendo acompanhado em um detector. O coeficiente de difusão pode ser obtido a partir dos parâmetros desta curva, utilizando a equação (4)

$$D = \frac{0,231r^2t_R}{(W_{1/2})^2} \quad (4)$$

onde r é o raio interno do tubo onde ocorre a dispersão, t_R é o tempo de retenção do soluto (tempo decorrido entre a injeção e o máximo na curva de dispersão) e $W_{1/2}$, a largura da curva de dispersão determinada à meia-altura (expressa em segundos), ou, utilizando os parâmetros de uma gaussiana, descritos na equação (5)

$$D = \frac{r^2t_R}{24\sigma^2} \quad (5)$$

onde σ^2 é a variância da curva (expressa em unidades de tempo).

De maneira mais estrita, a dispersão do soluto no interior do tubo é descrita pela equação¹³ (6)

$$C(t)\alpha(t_R/t)^{1/2} \exp\left[-\frac{12D(t-t_R)^2}{r^2t}\right] \quad (6)$$

Conforme mostrado na equação 6, as curvas de dispersão do soluto não são necessariamente simétricas, e o aparecimento de uma assimetria ("cauda") é esperado para substâncias com coeficientes de difusão menores que $4 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, como ilustrado na figura 2.

EQUIPAMENTO E METODOLOGIA UTILIZADOS

O equipamento normalmente utilizado para estas medidas está esquematicamente representado na figura 3. O eluente é alimentado por uma bomba que opera em fluxo contínuo (não pulsada), ou por uma bomba peristáltica, desde que operando a baixa velocidade (tipicamente, valores menores que 10 mL h^{-1}).

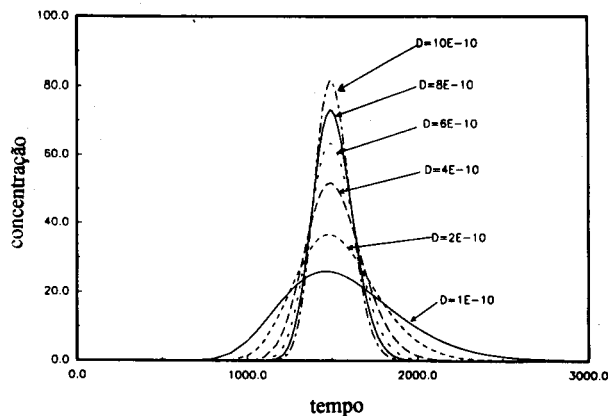


Figura 2. Variação das curvas de dispersão do soluto em função do seu coeficiente de difusão, expresso em $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$ (ver texto).

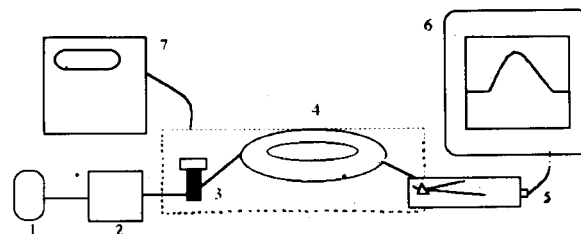


Figura 3. Representação de um equipamento utilizado na técnica de Taylor. (1) reservatório com o eluente, (2) bomba peristáltica, (3) injetor HPLC, (4) tubo em que ocorre a dispersão, (5) detector UV/Vis, (6) microcomputador para aquisição e análise das curvas de dispersão, (7) banho termostático. A linha pontilhada indica as unidades termostatizadas.

De maneira ainda mais simples, o eluente pode ser impulsionado por gravidade¹⁴, devido à diferença de altura entre o reservatório e o sistema de difusão, uma vez que o equipamento requer diferenças de pressão mínimas. Neste último caso, o único cuidado a ser tomado é o de que, durante o experimento, o nível do reservatório não varie significativamente, o que alteraria a velocidade de bombeamento durante a medida.

O raio interno do tubo da dispersão pode ser calibrado a partir de medidas tradicionais (por pesagem de um pedaço do tubo cheio com algum líquido de densidade conhecida como água ou mercúrio, por exemplo), ou através da determinação dos coeficientes de difusão de substâncias padrão como cafeína¹⁵, benzeno¹⁶, uréia¹⁷, ferricianeto de potássio¹⁸ etc. Os tubos mais utilizados são os de aço inoxidável e Teflon. No caso de tubos de Teflon, ainda que este seja considerado um polímero bastante inerte, foi observada a ocorrência de adsorção de alguns fenóis substituídos sobre a parede do tubo durante as medidas de difusão¹⁹. Naquele caso, esta adsorção foi evidenciada pelo aparecimento de maior uma assimetria nas curvas de dispersão e por um aumento sistemático dos tempos de retenção. A análise destes desvios mostrou que esta adsorção tinha caráter hidrofóbico^{19,20}, motivo pelo qual materiais como polietileno e outros polímeros apolares deveriam ser evitados em estudos envolvendo solutos também apolares. Esses experimentos foram repetidos utilizando-se um tubo de aço inoxidável^{21,22}, e observou-se uma sensível redução dos efeitos da adsorção. Um procedimento que pode ser adotado para diminuir a adsorção é o de utilizar uma solução mais diluída como eluente, no lugar do solvente puro²². Este procedimento também é interessante quando se deseja minimizar os efeitos do gradiente de concentração do soluto na banda de dispersão.

Outro cuidado que deve ser tomado é o de evitar quaisquer estreitamentos, dobras ou outras perturbações ao fluxo do

eluente que possam afetar o processo de dispersão, desde o momento da injeção até a detecção. Os detectores mais utilizados são os de índice de refração ou de absorção no UV/Visível, dependendo dos compostos a serem estudados. É também importante que todo o equipamento, desde o injetor até o detector, esteja termostaticado para evitar o efeito de variações de temperatura sobre a dispersão.

Devido a suas características, este equipamento pode ser facilmente adaptado a partir de um cromatógrafo de HPLC, em que a coluna cromatográfica é substituída pelo tubo em que ocorre a dispersão²³.

A partir da análise feita por Wakeham e colaboradores¹³, foram estabelecidos certos critérios para construção deste equipamento de modo a respeitar os limites teóricos de aplicação da técnica. Resumidamente, os requisitos das equações 7 a 11 devem ser respeitados:

$$\frac{ur}{D} > 700 \quad (7)$$

$$\frac{Dt_R}{r^2} > 10 \quad (8)$$

$$Re = \frac{2ur\rho}{\eta} < 2000 \quad (9)$$

$$\omega = \frac{R}{r} \quad (10)$$

$$De^2 Sc < 20 \quad (11)$$

onde u é a velocidade linear média do eluente; Re é o número de Reynolds para o escoamento; ρ e η , respectivamente, a densidade e viscosidade da solução; R é o raio de enrolamento do tubo de dispersão; De , número de Dean ($De = Re \omega^{-1/2}$) e, Sc , número de Schmidt ($Sc = \eta / (\rho D)$).

De maneira geral, um equipamento operando a uma vazão menor que 10 mL h^{-1} , com um tubo de, pelo menos, 10 m de comprimento, diâmetro interno em torno de $0,5 \text{ mm}$ e enrolado com um diâmetro maior que 50 cm encontra-se dentro das condições necessárias para aplicação deste método. Este método usualmente permite a determinação de coeficientes de difusão com exatidão e reprodutibilidades melhores que 2-3%^{22,23}.

No caso de substâncias com coeficiente de difusão grande, cujas curvas de dispersão são simétricas, o coeficiente de difusão pode ser obtido diretamente do registro gráfico da curva de dispersão. No caso de substâncias com coeficientes de difusão menores, a assimetria da curva leva a desvios quando da aplicação das equações (4) e (5). Nestes casos, o coeficiente de difusão pode ser obtido a partir do ajuste da curva de dispersão da equação (12)²⁴.

$$V(t) = A + Bt + (t_R/t)^{1/2} V_{max} \exp \frac{-12D(t-t_R)^2}{r^2 t} \quad (12)$$

onde V é a resposta do detector e A e B são parâmetros ajustáveis para desvios da linha-base; ou por métodos mais complexos como o proposto por Harris²⁵, a partir da análise dos momentos estatísticos usando a série de Edgeworth-Cramer.

Utilizando-se de sua semelhança com métodos cromatográficos, van de Ven-Leucassen e colaboradores²⁶ propuseram a total automação da técnica de Taylor, permitindo sua utilização contínua e sem a participação direta de um operador. Outra modificação foi proposta a fim de diminuir o tempo necessário para obtenção das curvas de dispersão: Bello e colaboradores²⁷ relataram a obtenção de coeficientes de difusão para solutos de interesse biológico e proteínas em alguns poucos minutos, em contraste com os períodos usuais próximos a uma hora. Entretanto, alguns cuidados devem ser observados quanto a tempos de retenção curtos a partir de relatos de variação dos

coeficientes de difusão calculados em função do tempo de retenção quando se utilizam altos fluxos²⁸.

INFORMAÇÕES OBTIDAS A PARTIR DOS COEFICIENTES DE DIFUSÃO E APLICAÇÕES

O coeficiente de difusão é um parâmetro macroscópico que reflete os diversos processos moleculares (colisões, associações e interações soluto-soluto, soluto-solvente, por exemplo) que ocorrem em um líquido. Para a sua interpretação e análise, existem duas teorias mais comumente utilizadas. A primeira é derivada da análise de colisões moleculares em gases proposta por Chapman e Enskog (chamadas genericamente de teorias cinéticas)^{1,2}. Esta teoria aproxima as moléculas por esferas rígidas, assumindo que as mesmas interajam apenas por colisões instantâneas e que o fluido seja completamente isotrópico.

De modo geral, o coeficiente de difusão em líquidos pode ser calculado a partir da equação (13)^{1,16}

$$D_{ij} = \frac{3}{8n\sigma_{ij}^2 g_{ij}} \left(\frac{kT}{2\pi m_{ij}} \right)^{1/2} \quad (13)$$

onde k é a constante de Boltzman, T , a temperatura absoluta, n é a densidade em número de moléculas do fluido, $\sigma_{ij} = [(\sigma_i + \sigma_j)/2]$, $m_{ij} = [(m_i m_j)/(m_i + m_j)]$, sendo σ e m , respectivamente, o diâmetro e a massa da esfera que representa a molécula, e g_{ij} , a função de correlação para o movimento das esferas i e j . Diversas modificações foram sugeridas para explicar desvios experimentais observados para este tratamento, principalmente a inclusão de termos para correção da hipótese de esferas rígidas, levando à consideração de esferas rugosas ou viscosas ("sticky")^{1,16,29}. Além dos diversos parâmetros que precisam ser estimados para a aplicação destas teorias, mesmo as modificações sugeridas não são suficientes para modelar a difusão em líquidos que apresentem associação molecular²⁹.

O segundo conjunto de teorias é baseado na análise hidrodinâmica do fenômeno de difusão^{1,2}. Segundo este tratamento, o coeficiente de difusão de uma partícula em um líquido depende basicamente de dois fatores: o tamanho da entidade que difunde e a resistência que o líquido oferece à difusão (genericamente, sua viscosidade).

Para o caso do escoamento de uma partícula esférica em um líquido, estes fatores são considerados na relação de Stokes-Einstein, descritos na equação (14)

$$D = \frac{kT}{C\pi\eta r} \quad (14)$$

onde C é uma constante relacionada à fricção da partícula com o líquido, que pode assumir valores variando de 4 (quando o atrito é nulo) a 6 (condição de atrito máximo), e r , o raio da partícula difusora.

Entretanto, a relação de Stokes-Einstein pressupõe que o solvente possa ser considerado como um contínuo em relação à partícula difusora. No caso da difusão de moléculas, isto não é válido, uma vez que soluto e solvente têm tamanhos próximos, e a não observância da equação (11) já foi demonstrada³⁰. Por outro lado, tal procedimento pode ser aplicado a sistemas macromoleculares como proteínas, micelas etc³¹, em que a diferença de tamanho é significativamente maior. Mesmo com estas limitações já demonstradas, a relação de Stokes-Einstein vem sendo bastante utilizada para analisar a difusão de moléculas^{32,33}, principalmente quando se pretende obter uma estimativa aproximada de tamanhos moleculares e coeficientes de difusão. Várias outras equações empíricas, derivados da análise de Stokes-Einstein, têm sido também utilizadas^{1,2,34}.

Além da importância do conhecimento dos coeficientes de difusão para a descrição de qualquer processo que envolva fluxo de massa, estes parâmetros fornecem informações importantes sobre vários processos que ocorrem em solução. A seguir, relatamos alguns estudos recentes e mais representativos de aplicações da determinação de coeficientes de difusão ao estudo de diferentes processos em solução.

Chan e Chan apresentaram uma série de trabalhos objetivando verificar o efeito da forma de solutos e de sua interação com solventes sobre sua difusão. Dois de seus primeiros estudos³⁵ verificaram que moléculas esféricas difundiam mais rapidamente que moléculas de mesmo tamanho, ditas "pseudo-planares", sendo esta diferença atribuída ao acoplamento de difusão translacional e rotacional que as últimas apresentam. Em outro estudo mais recente³⁶, esses autores demonstram que a formação de pontes de hidrogênio soluto-solvente leva a uma diminuição nos coeficientes de difusão dos solutos. Observações similares já haviam sido relatadas por Erkey e colaboradores³⁷ quando estes investigaram a difusão de álcoois em álcoois e alcanos. Mais recentemente, Tominaga e colaboradores³⁸ determinaram coeficientes de difusão para diversos solutos derivados de ciclohexano e ciclopentano, em diferentes solventes, confirmando que a difusão de solutos polares em solvente polares é mais lenta do que a de solutos apolares no mesmo solvente. Por exemplo, em etanol, o coeficiente de difusão de ciclohexanol é 43% menor do que o de ciclohexano. Estes relatos demonstram a importância destes estudos na investigação de interações soluto-solvente.

Existem também relatos da auto-associação de alguns solutos determinada através da análise de coeficientes de difusão em soluções aquosas de cafeína⁷, de surfatantes³⁹, com determinação de sua concentração micelar crítica⁴⁰. Outro estudo nesta área⁴¹ utilizou medidas de coeficientes de difusão para investigar a ocorrência de associação em misturas de clorofórmio com trietilamina e dioxano. A técnica de Taylor também foi utilizada para analisar a formação de agregados anteriores à separação de fase no sistema água/2-butoxi-etanol⁴².

Uma das aplicações mais comuns de estudos de difusão envolve a quantificação da partição ou interação de solutos com compostos macromoleculares como micelas⁴³⁻⁴⁶, lipossomas⁴⁷, ciclodextrinas^{5,22}. Quando um soluto difunde e, simultaneamente, interage com um destes sistemas, assumindo que a interação seja reversível, e mais rápida que a dispersão molecular, o coeficiente de difusão observado, D_{obs} , é uma composição do coeficiente de difusão do soluto livre, D_L , e incorporado, D_I , conforme a equação (15)

$$D_{obs} = fD_I + (1 - f)D_L \quad (15)$$

onde f é a fração de soluto incorporado no sistema macromolecular. Um exemplo deste comportamento é mostrado na figura 4, para a difusão de *p*-hidroxibenzoatos de metila e etila em soluções aquosas de β -ciclodextrina²², em que a diminuição do coeficiente de difusão é uma evidência da incorporação destes solutos.

Como o sistema macromolecular é muito maior que o soluto, assume-se que a incorporação do soluto não modifica o coeficiente de difusão e D_I pode ser obtido pela determinação do coeficiente de difusão do sistema macromolecular. No caso deste não possuir grupo cromóforo, pode-se utilizar um soluto que esteja totalmente incorporado (no caso de solução aquosa, um composto apolar insolúvel), como indicador. Neste caso, a técnica de Taylor consiste de um método não perturbativo, sem utilização de sondas, e que não depende de variações espectrais (UV, visível, emissão) para a determinação da partição de solutos. No exemplo descrito na figura 4²², as técnicas espectroscópicas não apresentaram nenhuma indicação de incorporação, o que foi, entretanto, detectado por estudos de difusão.

Utilizando-se da relação de Stokes-Einstein (equação 14), pode-se determinar o tamanho de sistemas macromoleculares

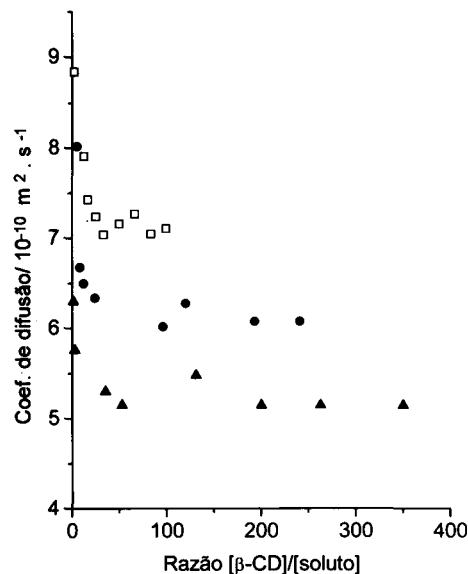


Figura 4. Diminuição do coeficiente de difusão de *p*-hidroxibenzoatos de metila (▽), etila (●) e propila (▲) devido à sua incorporação em β -ciclodextrina (ref. 22).

como micelas^{21,31}, de fulerenos como o C_{60} ⁴⁸ e, conforme verificado recentemente, de nanopartículas metálicas estabilizadas por surfatantes⁴⁹ e de copolímeros da família EO-PO-EO em solução aquosa⁵⁰. Esta técnica pode ser aplicada a determinação de tamanho em outras partículas e macromoléculas, oferecendo uma alternativa a métodos como os de espalhamento de luz, mas deve-se considerar que existe uma limitação prática de que partículas maiores (por exemplo, lipossomas⁴⁷), com coeficientes de difusão muito baixos levariam a uma curva de dispersão excessivamente alargada, aumentando o erro da determinação.

Semelhantemente, Walters e colaboradores propuseram¹⁸ a utilização dos coeficientes de difusão de proteínas globulares para determinação de suas massas moleculares, a partir da verificação da existência de uma relação linear entre $\log D$ e $\log M$.

Outras aplicações da técnica de Taylor a sistemas menos comuns envolvem o estudo da difusão em solventes no estado supercrítico⁵¹ e a determinação dos coeficientes e energia de ativação de difusão de gases, oxigênio²⁹, dióxido de carbono e amônia³⁴, em água ou metanol.

AGRADECIMENTOS

O autor agradece a P. L. O. Volpe, C. A. Tonegutti e A. E. Beezer por várias discussões muito proveitosas sobre esta técnica e suas aplicações, e à FAPESP e ao CNPq pelo auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. Tyrrell, H. J. V. e Harris, K. R.; *Diffusion in Liquids*, Butterworths, London, 1984.
2. Cussler, E. L.; *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems*, Cambridge University Press, Cambridge, 1984.
3. Katchalsky, A e Curran, P. F.; *Nonequilibrium Thermodynamics in Biophysics*, Harvard Univ. Press, Cambridge, MA, 1975.
4. Leait, D. G. e Hao, L.; *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 1464.
5. Paduano, L., Sartorio, R., Constantino, L.; *J. Solution Chem.* **1995**, *24*, 1143.
6. Lü, H. e Leait, D. G.; *J. Solution Chem.* **1991**, *20*, 199.
7. Price, W. E., Trickett, K. A. e Harris, K. R.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans 1* **1989**, *85*, 3281.

8. Paduano, L., Sartorio, R., Vitagliano, V. e Constantino, L.; *J. Solution Chem.* **1990**, *19*, 31.
9. Eastale, A. J.; *Can. J. Chem.* **1990**, *68*, 1611.
10. Stilbs, P.; *Progr. NMR Spectrosc.* **1987**, *19*, 1.
11. Taylor, G. I.; *Proc. Royal Soc. London Ser A* **1953**, *219*, 186 e **1954**, *223*, 446.
12. Aris, R.; *Proc. Royal Soc. London Ser A* **1956**, *235*, 67.
13. Alizadeth, A.; Nieto de Castro, C. A. e Wakeham, W. A.; *Int. J. Thermophys.* **1980**, *1*, 243.
14. Tominaga, T.; Yamamoto, S. e Takanaka, J.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans 1* **1984**, *80*, 941.
15. Leaist, D. e Hui, L.; *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8741.
16. Tominaga, T.; Matsumoto, S. e Ishii, T.; *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 139.
17. Gosting, L. J. e Akeley, D. F.; *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2058.
18. Walters, R. R.; Graham, J. F.; Moore, R. M. e Anderson, D. J.; *Anal. Biochem.* **1984**, *140*, 190.
19. Loh, W.; Tonegutti, C. A. e Volpe, P. L. O.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans* **1993**, *89*, 113.
20. Loh, W. e Volpe, P. L. O.; *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, *179*, 322.
21. Loh, W.; Beezer, A. E. e Mitchell, J. C.; *Langmuir* **1994**, *10*, 3431.
22. Lino, A. C. S.; Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, em andamento.
23. Loh, W.; Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 1992.
24. Leaist, D. G. e Hao, L.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans* **1995**, *91*, 2837.
25. Harris, K. R.; *J. Solution Chem.* **1990**, *20*, 595.
26. Van de Ven-Leucassen, I. M. J. J.; Kieviet, F. G. e Kerkhof, P. J. A. M.; *J. Chem. Eng. Data* **1995**, *40*, 407.
27. Bello, M. S.; Rezzonico, R. e Righetti, P. G.; *Science* **1994**, *266*, 773.
28. Beezer, A. E.; Mitchell, J. C. e Andrews, D. J.; *J. Pesticide Sci.* **1992**, *35*, 375.
29. Han, P. e Bartels, D. M.; *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 5597.
30. Evans, D. F.; Tominaga, T. e Davis, H. T.; *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 1298.
31. Tominaga, T. e Nishinaka, M.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans* **1993**, *89*, 3459.
32. Espinosa, P. J. e de la Torre, J. G.; *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 3612.
33. Hawlicka, E. e Grabowski, R.; *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 1554 e *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *236*, 64.
34. Frank, M. J. W.; Kuipers, J. A. M. e van Swaaij, W. P. M.; *J. Chem. Eng. Data*, **1996**, *41*, 297.
35. Chan, T. C.; *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 5862 e Chan, T. C. e Chan, M. L.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans* **1992**, *88*, 2371.
36. Chan, M. L. e Chan, T. C.; *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 5765.
37. Erkey, C., Alhamid, K.A. e Akgerman, A.; *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 3867.
38. Tominaga, T., Tenma, S. e Watanabe, H.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans* **1996**, *92*, 1863.
39. Leaist, D. G.; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 113.
40. Leaist, D. G.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans* **1990**, *86*, 3487.
41. Leaist, D. G.; *J. Solution Chem.* **1992**, *21*, 1035.
42. Castillo, R. C., Dominguez, H. C. e Costas, M.; *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8731.
43. Burkey, T. J., Griller, D., Lindsay, D. A. e Scaiano, J. C.; *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1983.
44. Armstrong, D. W., Menges, R. A. e Han, S. M.; *J. Colloid Interface Sci.* **1986**, *126*, 239.
45. Leaist, D. G.; *J. Solution Chem.* **1991**, *20*, 175.
46. Tonegutti, C. A.; Loh, W. e Volpe, P. L. O.; *Atual. Fís.-Quím. Org.* **1991**, 398.
47. Royall, P. G.; Beezer, A. E.; Mitchell, J. C.; Wood, E. e Loh, W.; resultados não publicados.
48. Castillo, R.; Garza, C. e Ramos, S.; *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 4188.
49. Yonezawa, T.; Tominaga, T. e Toshima, N.; *Langmuir* **1995**, *11*, 4601.
50. Silva, R. C.; Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, em andamento.
51. Jacob Sun, C. K. e Chen, S. H.; *Chem. Eng. Sci.* **1985**, *40*, 2217.