

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICO-QUÍMICA

FORMAÇÃO DE MICELAS DE CLORETO DE LAURILCARNITINA
EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE ETILENOGLICOL

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

LUIZ FERNANDO DIAS PROBST

FLORIANÓPOLIS
SANTA CATARINA - BRASIL
MAIO - 1982

FORMAÇÃO DE MICELAS DE CLORETO DE LAURILCARNITINA
EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE ETILENO GLICOL

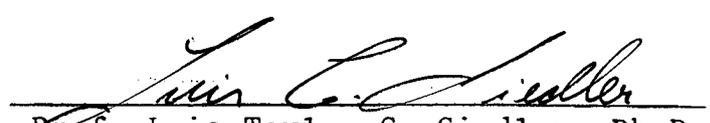
LUIZ FERNANDO DIAS PROBST

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



Prof. Lavinel G. Ionescu, Ph.D.

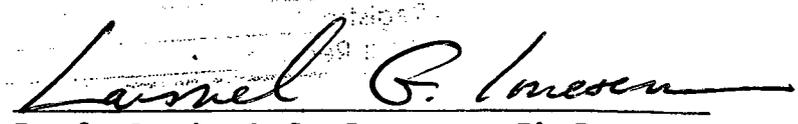
ORIENTADOR



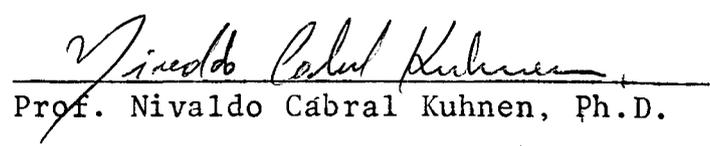
Prof. Luis Taylor S. Siedler, Ph.D.

COORDENADOR

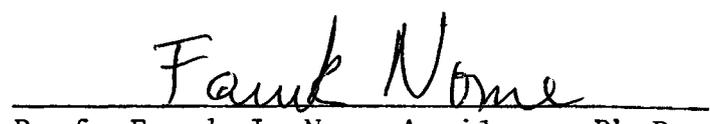
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Lavinel G. Ionescu, Ph.D.



Prof. Nivaldo Cabral Kuhnen, Ph.D.



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

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Lavinel G. Ionescu pela orientação decisiva para a realização deste trabalho.

Ao Departamento de Química, ao Curso de Pós-Graduação em Físico-Química, CNPq e FINEP, pelos subsídios que me forneceram.

HOMENAGEM

Aos meus pais Roland e Heliet
A minha esposa Sônia e em
memória de Carmen Mayer Duwe...

B I O G R A F I A

1. DADOS PESSOAIS

Nome : Luiz Fernando Dias Probst

Data de nascimento : 02 de março de 1948

Local de nascimento: Rio do Sul - Santa Catarina

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA

Primário : Colégio Dom Bosco
Rio do Sul - SC

Ginásial : Colégio Dom Bosco
Rio do Sul - SC

Científico : Instituto Estadual de Educação
Florianópolis - SC

Superior : Universidade Federal de Santa Catarina
Florianópolis - SC

3. ATIVIDADES PROFISSIONAIS

- Ex-Professor do Instituto Estadual de Educação
Florianópolis - SC
- Ex-Professor da Escola Técnica Federal de Santa Catarina
Florianópolis - SC
- Ex-Professor do Colégio de Aplicação da UFSC
Florianópolis - SC
- Professor Assistente da Universidade Federal de Santa Ca
tarina - Florianópolis - SC

R E S U M O

O processo de formação de micelas do cloreto de laurilcarnitina (LCCL) foi estudado em soluções aquosas por métodos de tensiometria superficial, condutimetria e espectroscopia usando fenol como sonda. Foram determinados parâmetros termodinâmicos, tais como, concentração micelar crítica (CMC), energia livre de micelização (ΔG_{mic}^0) e energia livre de transferência (ΔG_{transf}^0). As medidas experimentais foram efetuadas com soluções do surfactante em água pura, etileno glicol puro e soluções aquosas de etileno glicol a onze concentrações diferentes do cossolvente.

A concentração micelar crítica do LCCL a 25°C varia de $1,50 \times 10^{-3}$ M em água pura a $17,8 \times 10^{-3}$ M (40% por volume de EG) e 0,300 M em etileno glicol puro. Os valores correspondentes da energia livre de micelização, ΔG_{mic}^0 , são -3,85 kcal/mol, -2,39 kcal/mol e -0,71 kcal/mol, respectivamente.

A energia livre de transferência, ΔG_{transf}^0 , do surfactante de água a etileno glicol a 25°C é de 0,108 kcal/mol (10% vol. EG), 1,47 kcal/mol (40% vol. EG) e 3,14 kcal/mol (etileno glicol puro). Todos os parâmetros termodinâmicos mostram uma variação máxima na faixa de concentração de aproximadamente 40% vol. EG ($X_{EG} = 0,177$), indicando que as interações entre água e etileno glicol são maiores a essa concentração de cossolvente.

Os resultados experimentais são importantes em ter

mos de um melhor entendimento do processo de micelização e a função dos complexos de acilcarnitina em sistemas biológicos.

VII

A B S T R A C T

The process of micellization of laurylcarnitine chloride (LCCl) was studied in aqueous solutions by tensiometric, conductometric and spectroscopic techniques using phenol as a probe. Thermodynamic parameters such as the critical micellar concentration (CMC), free energy of micellization (ΔG_{mic}^0) and free energy of transfer (ΔG_{transf}^0) were determined. The experimental measurements were performed using solutions of the surfactant in pure water, pure ethylene glycol and aqueous solutions of ethylene glycol at eleven different concentrations of the cosolvent.

The critical micellar concentration of LCCl at 25°C varies from $1,50 \times 10^{-3}$ M in pure water to $17,8 \times 10^{-3}$ M (40% vol. EG) and 0,300 M in pure ethylene glycol. The corresponding values for the free energy of micellization, ΔG_{mic}^0 , are -3,85 kcal/mol, -2,39 kcal/mol and -0,71 kcal/mol, respectively.

The free energy of transfer, ΔG_{transf}^0 , of the surfactant from water to ethylene glycol at 25 °C, is 0,108 kcal/mol (10% vol. EG), 1,47 kcal/mol (40% vol. EG) and 3,14 kcal/mol (pure ethylene glycol). All the thermodynamic parameters exhibit a maximum variation in the approximate range of 40% by volume of ethylene glycol ($X_{EG} = 0,177$), indicating that the interactions between, water and ethylene glycol are more important at this cosolvent concentration.

The experimental results are important in terms of

a better understanding of the process of micellization and the role of acylcarnitine complexes in biological systems.

ÍNDICE GERAL

	<u>PÁG.</u>
<u>CAPÍTULO I</u> - OBJETIVOS DO TRABALHO	1
<u>CAPÍTULO II</u> - INTRODUÇÃO	2
2.1 - Detergentes	2
2.2 - Ácidos Graxos e Acilcarnitinas	3
2.3 - Propriedades Físico-Químicas do Etileno Glicol e Soluções Água-Etileno Glicol	6
2.4 - Formação de Micelas em Solventes Não-Aquosos	8
2.5 - Formação de Micelas em Soluções Água-Etileno Glicol	15
<u>CAPÍTULO III</u> - PARTE EXPERIMENTAL	18
3.1 - Materiais	18
3.2 - Preparo das Soluções	18
3.3 - Medidas de Tensão Superficial	19
3.4 - Medidas de Condutância	19
3.5 - Medidas de Absorbância	21
<u>CAPÍTULO IV</u> - RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
4.1 - Medidas da Tensão Superficial de Soluções A- quosas e de Etileno Glicol	23

4.2 - Medidas da Concentração Micelar Crítica do Cloreto de Laurilcarnitina em Água	25
4.2.1 - Métodos Tensiométricos	25
4.2.2 - Métodos Condutimétricos	27
4.2.3 - Método da Variação do Máximo de Absorbância	29
4.3 - Estudo do Sistema Ternário Água - LCCl - Etileno Glicol por Métodos Tensiométricos	33
4.4 - Estudo do Sistema Ternário Água - LCCl - Etileno Glicol por Métodos Espectroscópicos ...	37
4.5 - Energia Livre de Micelização	68
<u>CAPÍTULO V</u> - CONCLUSÕES	77
<u>CAPÍTULO VI</u> - REFERÊNCIAS	79

ÍNDICE DE FIGURAS

	<u>PÁG.</u>
FIG. 1 - Variação da tensão superficial de soluções aquosas de etileno glicol em função da fração molar do etileno glicol	24
FIG. 2 - Variação da tensão superficial de soluções aquosas de cloreto de laurilcarnitina, a 25°C, em função da concentração do surfactante ...	26
FIG. 3 - Condutância específica de soluções aquosas do cloreto de laurilcarnitina a 25°C	28
FIG. 4 - Espectros de absorbância do fenol em soluções aquosas de cloreto de laurilcarnitina..	30
FIG. 5 - Variação do máximo de absorbância do fenol em soluções aquosas de cloreto de laurilcarnitina, a 25°C, em função do logaritmo decimal da concentração do surfactante.....	31
FIG. 6 - Variação da tensão superficial, a 25°C, com a concentração do cloreto de laurilcarnitina em soluções aquosas a várias porcentagens por volume de etileno glicol	35
FIG. 7 - Espectros de absorção do fenol em soluções aquosas de cloreto de laurilcarnitina, a 25°C, contendo 30% de etileno glicol por volume ...	38

- FIG. 8 - Espectros de absorção do fenol em soluções aquosas de cloreto de laurilcarnitina, a 25°C, contendo 40% de etileno glicol por volume 39
- FIG. 9 - Espectros de absorção do fenol em soluções aquosas de cloreto de laurilcarnitina, a 25°C, contendo 50% de etileno glicol por volume 40
- FIG. 10 - Espectros de absorção do fenol em soluções aquosas de cloreto de laurilcarnitina, a 25°C, contendo 55% de etileno glicol por volume 41
- FIG. 11 - Espectros de absorção do fenol em soluções aquosas de cloreto de laurilcarnitina, a 25°C, contendo 60% de etileno glicol por volume 42
- FIG. 12 - Espectros de absorção do fenol em soluções aquosas de cloreto de laurilcarnitina, a 25°C, contendo 70% de etileno glicol por volume..... 43
- FIG. 13 - Espectros de absorção do fenol em soluções aquosas de cloreto de laurilcarnitina, a 25°C, contendo 80% de etileno glicol por volume 44
- FIG. 14 - Espectros de absorção do fenol em soluções aquosas de cloreto de laurilcarnitina, a 25°C, contendo 90% de etileno glicol por volume 45
- FIG. 15 - Espectro de absorção do fenol em soluções de cloreto de laurilcarnitina em etileno glicol .. 46

- FIG. 16 - Variação do máximo de absorção do fenol, a 25°C, em soluções contendo cloreto de laurilcarnitina, água e etileno glicol a 10% de volume EG 53
- FIG. 17 - Variação do máximo de absorção do fenol, a 25°C, em soluções contendo cloreto de laurilcarnitina, água e etileno glicol a 20% de volume EG 54
- FIG. 18 - Variação do máximo de absorção do fenol, a 25°C, em soluções contendo cloreto de laurilcarnitina, água e etileno glicol a 30% de volume EG 55
- FIG. 19 - Variação do máximo de absorção do fenol, a 25°C, em soluções contendo cloreto de laurilcarnitina, água e etileno glicol a 40% de volume EG 56
- FIG. 20 - Variação do máximo de absorção do fenol, a 25°C, em soluções contendo cloreto de laurilcarnitina, água e etileno glicol a 50% de volume EG 57
- FIG. 21 - Variação do máximo de absorção do fenol, a 25°C, em soluções contendo cloreto de laurilcarnitina, água e etileno glicol a 55% de volume EG 58

- FIG. 22 - Variação do máximo de absorção do fenol, a 25°C, em soluções contendo cloreto de laurilcarnitina, água e etileno glicol a 60% de volume EG 59
- FIG. 23 - Variação do máximo de absorção do fenol, a 25°C, em soluções contendo cloreto de laurilcarnitina, água e etileno glicol a 70% de volume EG 60
- FIG. 24 - Variações do máximo de absorção do fenol, a 25°C, em soluções contendo cloreto de laurilcarnitina, água e etileno glicol a 80%, 90% e 100% de volume EG 61
- FIG. 25 - Variação da concentração micelar crítica, a 25°C, do cloreto de laurilcarnitina com a concentração do etileno glicol em soluções aquosas 65
- FIG. 26 - Comparação da variação da concentração micelar crítica de vários surfactantes em soluções aquosas de etileno glicol 67
- FIG. 27 - Energia livre de micelização de diversos surfactantes em soluções mistas água-etileno glicol a 25°C 70
- FIG. 28 - Variação da energia livre de micelização, a 25°C, do cloreto de laurilcarnitina em soluções aquosas de etilenoglicol com a fração molar de etileno glicol 71

- FIG: 29 - Energia livre de micelização de vários surfac_u
tantes em soluções aquosas de etileno glicol
a 25^oC 73
- FIG. 30 - Variação da energia livre de transferência, a
25^oC, do cloreto de laurilcarnitina da água
para etileno glicol em função da fração molar
do etileno glicol 76

ÍNDICE DE TABELAS

	<u>PÁG.</u>
TAB. I - Propriedades do Etileno Glicol.....	9
TAB. II - Classificação dos solventes segundo Ray ...	11
TAB. III - Tensão superficial de soluções aquosas de e tileno glicol a 25°C	23
TAB. IV - Tensão superficial de soluções de cloreto de laurilcarnitina em água a 25°C	25
TAB. V - Condutâncias específicas de soluções aquo- sas de cloreto de laurilcarnitina a 25°C...	27
TAB. VI - Variação do máximo de absorbância do fenol para soluções aquosas de cloreto de lauril carnitina a 25°C	29
TAB. VII - Concentração micelar crítica do cloreto de laurilcarnitina em soluções aquosas a 25°C, determinadas por tensiometria, condutimetria e espectroscopia	32
TAB. VIII - Tensão superficial para soluções aquosas de cloreto de laurilcarnitina a 25°C contendo 10% de etileno glicol por volume	33
TAB. IX - Tensão superficial para soluções aquosas de cloreto de laurilcarnitina a 25°C contendo 15% de etileno glicol por volume	34

TAB. X	- Tensão superficial para soluções aquosas de cloreto de laurilcarnitina a 25°C contendo 20% de etileno glicol por volume	34
TAB. XI	- Concentração micelar crítica do cloreto de laurilcarnitina a 25°C em soluções aquosas contendo 10%, 15% e 20% de etileno glicol por volume	36
TAB. XII	- Variação do máximo de absorbância do fenol em soluções aquosas de cloreto de laurilcarnitina a 25°C, contendo 10% de etileno glicol por volume	47
TAB. XIII	- Variação do máximo de absorbância do fenol em soluções aquosas de cloreto de laurilcarnitina, a 25°C, contendo 20% de etileno glicol por volume	47
TAB. XIV	- Variação do máximo de absorbância do fenol em soluções aquosas de cloreto de laurilcarnitina, a 25°C, contendo 30% de etileno glicol por volume	48
TAB. XV	- Variação do máximo de absorbância do fenol em soluções aquosas de cloreto de laurilcarnitina, a 25°C, contendo 40% de etileno glicol por volume	48
TAB. XVI	- Variação do máximo de absorbância do fenol em soluções aquosas de cloreto de laurilcarnitina, a 25°C, contendo 50% de etileno glicol por volume	

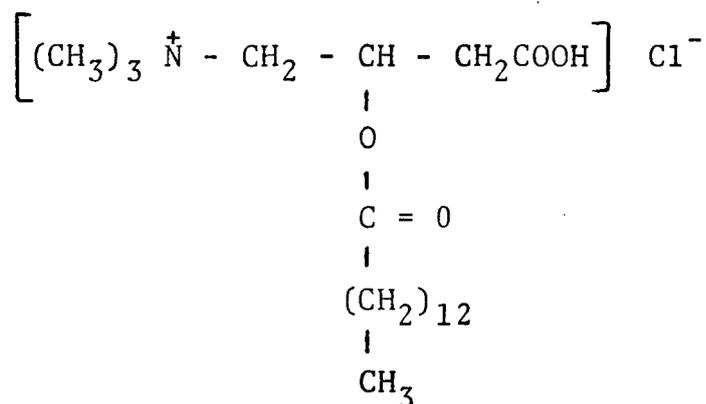
col por volume	49
TAB. XVII - Variação do máximo de absorbância do fenol em soluções aquosas de cloreto de laurilcarnitina, a 25°C, contendo 55% de etileno glicol por volume	49
TAB. XVIII - Variação do máximo de absorbância do fenol em soluções aquosas de cloreto de laurilcarnitina, a 25°C, contendo 60% de etileno glicol por volume	50
TAB. XIX - Variação do máximo de absorbância do fenol em soluções aquosas de cloreto de laurilcarnitina, a 25°C, contendo 70% de etileno glicol por volume	50
TAB. XX - Variação do máximo de absorbância do fenol em soluções aquosas de cloreto de laurilcarnitina, a 25°C, contendo 80% de etileno glicol por volume	51
TAB. XXI - Variação do máximo de absorbância do fenol em soluções aquosas de cloreto de laurilcarnitina, a 25°C, contendo 90% de etileno glicol por volume	51
TAB. XXII - Variação do máximo de absorbância do fenol em soluções aquosas de cloreto de laurilcarnitina, a 25°C, contendo 100% de etileno glicol por volume	52

TAB. XXIII	- Concentração micelar crítica do cloreto de laurilcarnitina, a 25 ^o C, em soluções aquosas de etileno glicol	62
TAB. XXIV	- Concentração micelar crítica de vários surfactantes, a 25 ^o C, em soluções aquosas de etileno glicol	66
TAB. XXV	- Energias livres de micelização do cloreto de laurilcarnitina, a 25 ^o C, em soluções aquosas de etileno glicol	69
TAB. XXVI	- Energias livres de micelização de diversos surfactantes, a 25 ^o C, em soluções aquosas de etileno glicol	72
TAB. XXVII	- Energia livre de transferência do cloreto de laurilcarnitina de água para etileno glicol a 25 ^o C	75

C A P Í T U L O I

1. OBJETIVOS

O propósito do presente trabalho é estudar a formação de agregados micelares do cloreto de laurilcarnitina LCCl, em soluções de dois solventes próticos, água e etileno



glicol (EG, HOCH₂CH₂OH) a várias concentrações.

Serão determinados através de métodos experimentais de espectroscopia, tensiometria e condutância, parâmetros termodinâmicos tais como a concentração micelar crítica (CMC), energia livre de micelização ($\Delta G_{\text{mic}}^{\circ}$) e energia livre de transferência ($\Delta G_{\text{trans}}^{\circ}$) a 25 °C.

C A P Í T U L O I I

2. INTRODUÇÃO

2.1 - Detergentes

Já é bem conhecida a importância dos agentes tensoativos, surfactantes ou detergentes, especialmente no sentido de suas múltiplas aplicações em diversos setores. Os detergentes têm larga utilização como modelos de membranas, em catálise micelar, no estudo de propriedades de enzimas, em processos de solubilização, limpeza, emulsão, extração, flotação de minério, molhagem, impermeabilização e em muitos outros processos de interesse industrial (1-14).

O uso de micelas de detergentes como modelo de membranas é a analogia das micelas com alguns sistemas enzimáticos e é de muita importância na biologia. A estrutura básica das micelas e membranas é verdadeiramente muito similar. De fato o primeiro modelo dinâmico proposto para membranas biológicas em 1966 por A.A. Benson consiste de micelas (15).

A associação hidrofóbica de moléculas é geralmente de grande importância em sistemas fisiológicos e é a responsável pelo transporte e a solubilização de vários alimentos e drogas (2,4,7).

O meio micelar têm sido extensivamente utilizado para modificar a velocidade de numerosas reações orgânicas e inorgânicas. Na maioria dos casos o aumento da velocidade da

reação é de 10 a 1000 vezes (3,8,12).

Catálogos industriais e tecnológicos trazem um grande número de aplicações de sistemas micelares. Muitas destas aplicações estão relacionadas com a capacidade da micela de solubilizar outros compostos insolúveis em água. Um caso típico seria o uso na limpeza de tecidos onde as micelas desempenham um papel importante na remoção de partículas não polares.

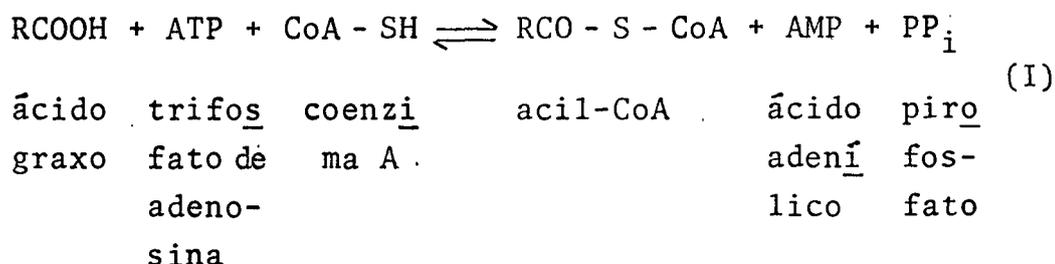
2.2 - Ácidos Graxos e Acilcarnitinas

Os ácidos graxos desempenham um importante papel como um combustível rico em energia para os animais superiores e as plantas, pois podem ser armazenados em grande quantidade nas células na forma de triacilglicerois nos primeiros e principalmente como ácidos insaturados nos segundos.

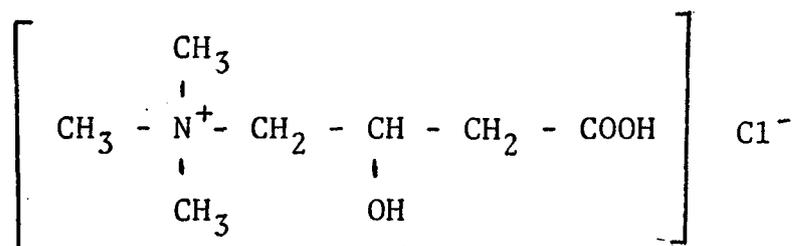
Os ácidos graxos mais comuns nos sistemas biológicos possuem um número par de átomos de carbono entre 8 e 20. A cadeia carbônica é quase sempre não ramificada e saturada nos ácidos de origem animal e contém normalmente uma ou duas duplas ligações nos de origem vegetal (16,17).

A oxidação completa dos ácidos graxos fornece aproximadamente 9 kcal por grama, em contraste com cerca de 4 kcal por grama para glicídios e proteínas. Em 1904, Franz Knoop mostrou que os ácidos graxos são degradados pela remoção de unidades de dois átomos de carbono, por oxidação no carbono β . Quase meio século após, Eugênio Kennedy e Alberto Lehninger, mostraram que a oxidação dos ácidos graxos ocorre nas mitocôndrias.

drias dos hepatócitos (16,17). Outros trabalhos subsequentes demonstraram que previamente eles são ativados antes de suas entradas na matriz mitocondrial. O ácido graxo na presença de adenosina trifosfato (ATP) reage com o grupo sulfidrila da coenzima A (CoA) para formar acil-CoA, de acordo com a Equação (I):



É fato conhecido que ácidos graxos saturados, não possuem habilidade para atravessar a membrana interna das mitocôndrias na forma de tio-éster de CoA. Os ácidos graxos atravessam a membrana da mitocôndria na forma de complexos com uma molécula chamada carnitina.

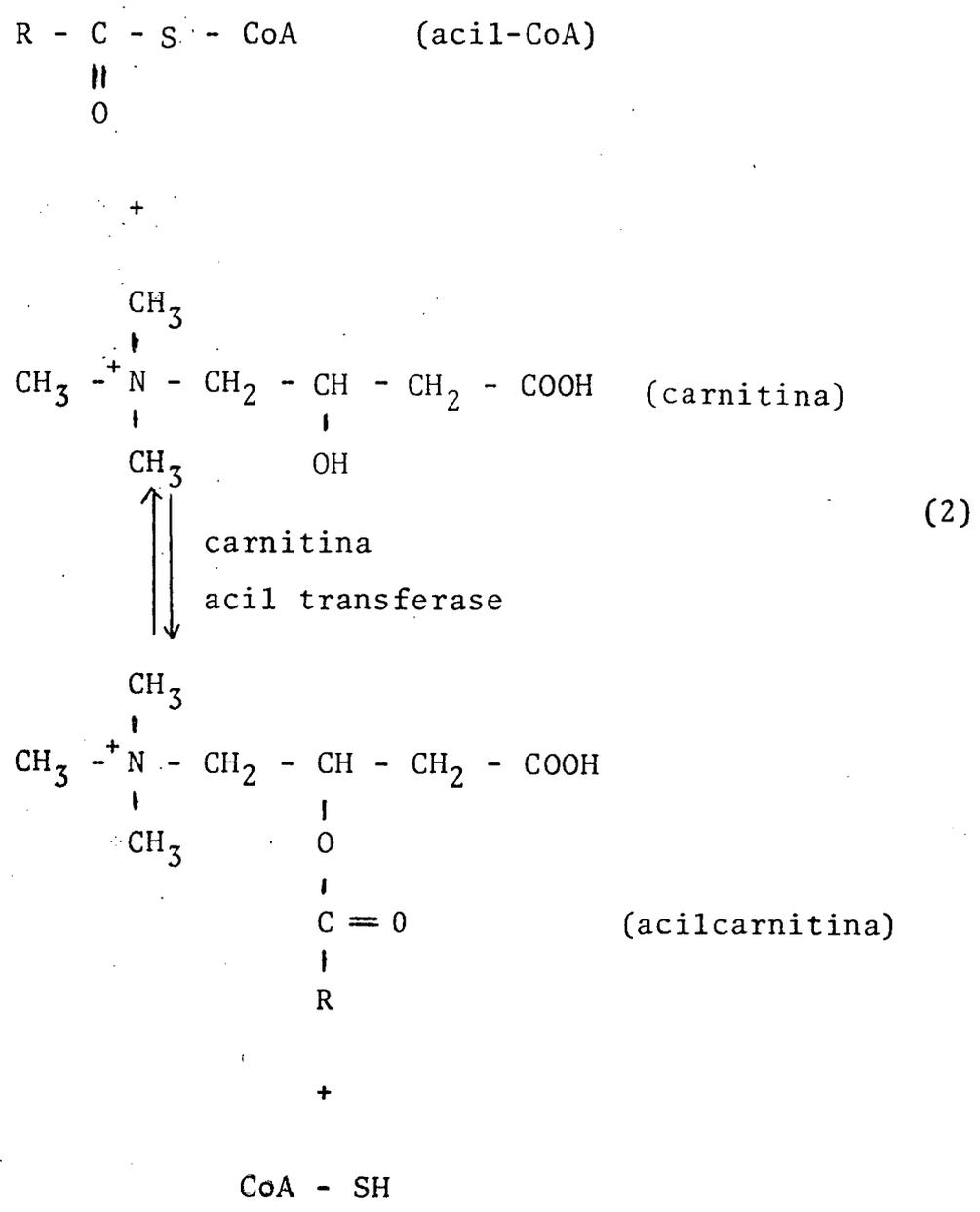


A carnitina faz parte de um grupo de substâncias solúveis em água que são fatores necessários para o crescimento de organismos onde são encontrados em quantidades muito pequenas. O grupo inclui também a colina e o inositol, e tem funções semelhantes às das vitaminas (16,17).

A concentração intracelular de carnitina é consideravelmente mais elevada no plasma que nos outros tecidos (18).

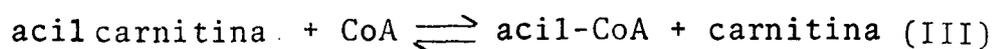
A carnitina é transportada ativamente através de vários tipos de membranas. Seu transporte foi estudado em detalhes nas células do miocárdio humano e de ratos (19-22).

A carnitina, que é um álcool, reage com o ácido graxo formando um éster, a acilcarnitina de acordo com a equação (2):



A acilcarnitina formada é uma molécula muito mais polar do que o ácido graxo original e pode passar através da membrana interna da mitocôndria. A natureza específica do transporte através da membrana não é bem conhecida. Tem sido sugerido que a formação de micelas de acilcarnitinas tem relevância neste processo (22,23).

Completando o processo de transporte do ácido graxo através da membrana, o grupo acil é transferido da carnitina para a CoA intramitocondrial por ação de uma acil transferase localizada na superfície interna da membrana interior da mitocôndria de acordo com a Equação (III):



H. Seim e R. Dargel sugeriram que o tamanho da cadeia do grupo acila têm um efeito direto sobre a mitocôndria e que o volume da mitocôndria aumenta de maneira significativa na presença de acilcarnitinas (26).

2.3 - Propriedades Físico-Químicas do Etileno Glicol e Soluções Água-Etileno Glicol

O etileno glicol ou 1,2-etanodiol, é um líquido viscoso a temperatura ambiente, com densidade $1,10664 \text{ g/cm}^3$ a 30°C , ponto de ebulição e ponto de fusão, respectivamente, $197,85^\circ\text{C}$ e $-12,6^\circ\text{C}$ a 760 mmHg (27). É miscível em água em qualquer proporção.

N. Manohara Murthy e S.V. Subrahmanyam estudaram a capacidade calorífica e a compressibilidade adiabática de so

luções aquosas de não-eletrólitos e concluíram que etileno-glicol, glicerol e piridina tendem a destruir a estrutura da água. Por outro lado, álcoois como o t-butanol e n-propanol auxiliam a formação de pontes de hidrogênio na água (28-30).

Estudos semelhantes foram feitos para sistemas de água e polióis, particularmente glicerol e etileno glicol por Di Paola e Belleau (31,32). Através de medidas de volume molar aparente e capacidade calorífica de soluções aquosa, eles mostraram que o etileno glicol e glicerol alteram a estrutura da água.

Estudos de RNM mostram que em soluções aquosas o etileno glicol forma ligações por pontes de hidrogênio com a água (33). Os complexos mais estáveis consistem de uma molécula de água com cada grupo hidroxila do etileno glicol. Embora menos fracas que na água, as interações inter e intramoleculares por ligação de hidrogênio também estão presentes no etileno glicol (34,35).

O etileno glicol é considerado um fraco desnaturante de proteínas em comparação com a uréia ou outros solventes orgânicos, como o etanol e o dioxano (36). Em concentrações abaixo de 50 % seu efeito é desprezível, sendo usado, entretanto, como solvente perturbante em estudos espectroscópicos.

Um justificativa destas expectativas seria devido às muitas similaridades do etileno glicol com a água (37-39). Relativamente a álcoois monohídricos e compostos similares, suas moléculas apresentam uma razão menor de componentes não polares por componentes polares. A molécula é pequena, e tem estrutura líquida de natureza similar a da água, mas com con

sideráveis diferenças em alguns detalhes.

O 1-propanol e o etileno glicol têm praticamente o mesmo peso molecular, mas o último tem pontos de fusão, ebulição, viscosidade e calor de fusão muito mais elevados, isto é, mais identificados com os valores para a água. As similaridades entre a água e o etileno glicol podem ser importantes para o melhor entendimento da estrutura líquida e da água em particular (40).

Em complementação ao que foi dito, mais dados sobre o etileno glicol estão resumidos na Tabela I (27).

2.4 - Formação de Micelas em Solventes Não-Aquosos

A formação dos agregados micelares não é um fenômeno restrito às soluções aquosas. Existem poucos estudos do processo de micelização em solventes polares, dipolares apróticos e apolares (22,40). Entretanto, existe um acordo geral no sentido de que as interações hidrofóbicas não representam um caso único e característico para a água se não um fenômeno mais geral que acontece em outros solventes polares. Neste sentido, o termo "interações solvofóbicas" seria mais apropriado (23,41). Tendo por base estudos de propriedades físico-químicas, tais como, a tensão superficial, constante dielétrica, parâmetros de solubilidade de hidrocarbonetos e medidas experimentais da concentração micelar crítica (CMC) e energia livre de micelização (ΔG_{mic}^0) de um surfactante, o polieter, p,1 nonil-fenoxipoliétoxiol, NPEg (Igepal CO-630), Ray classificou os solventes em três grupos. Esta classifica

TABELA I - PROPRIEDADES DO 1,2,-ETANODIOL
(ETILENO GLICOL)

Peso molecular		62,068 g
Ponto de ebulição	760 mmHg	197,85 °C
Pressão de vapor	53,3°	1 mmHg
Ponto de congelação		-12,6 °C
Densidade	0 °C	1.12763 g/cm ³
Índice de refração	20°	1,4318
Viscosidade	15°, 30°	26,09 ; 13,55 cP
Tensão superficial		46,5 din/cm
Calor de vaporização	Ponto ebulição	13,64 kcal/mol
Calor de fusão		2,778 kcal/mol
Capacidade calorífica	19,8 °C	35,7 cal/mol
Condutividade elétrica	25 °C	1,1 x 10 ⁻⁶ ohms ⁻¹
Constante dielétrica	25 °C	37,7
Momento dipolar	20 °C	2,28 Debye
Azeótropo aquoso		não forma

ção está resumida na Tabela II (41).

A classe I inclui água, glicerol, etileno glicol, formamida, ácido fórmico, etilenodiamina e muitos dióis. Em todos estes compostos acontece a formação de micelas. A classe II inclui N-metilformamida, dimetilformamida, diodometano. Neste caso, o agente tensioativo reduz a tensão superficial do solvente, porém não forma micelas. A classe III inclui metanol, etanol e tolueno. Nenhum dos três forma micelas. A adição do surfactante, neste caso, aumenta a tensão superficial (41).

O solvente não-aquoso mais estudado com respeito a formação de micelas é o etileno glicol. Ray mostrou que os surfactantes catiônicos de cadeia longa, tais como, o brometo de dodecilpiridínio (DPB), brometo de miristiltrimetilamônio (MTAB) e cloreto de cetilpiridínio (CPC), formam micelas em etileno glicol (37).

L.G. Ionescu e D.S. Fung estudaram a formação de micelas de acilcarnitinas com cadeia variando de 2 a 18 átomos de carbono em etileno glicol e glicerol (22,23,42-44). A importância fisiológica das acilcarnitinas e o seu relacionamento com os ácidos graxos já foi discutido no item 2.2.

A formação de micelas de acilcarnitinas, em água, foi primeiramente estudada por Yalkowsky e Zografi (46-48).

As acilcarnitinas com menos de 6 átomos de carbono na cadeia do grupo acil não formam micelas em H₂O, EG e glicerol (22,23,45). O cloreto de n-octilcarnitina só não forma micelas em EG. Os valores de CMC decrescem com o aumento da cadeia carbônica do grupo acil, sendo que em etileno glicol o

TABELA II - CLASSIFICAÇÃO DOS SOLVENTES
SEGUNDO RAY (41).

SOLVENTE	CONSTANTE DIELE- TRICA	TENSÃO SUPERFICIAL (dinas/cm)	PARÂMETRO DE SOLUBILIDADE (cal/cm ³)	CMC DO NPE * A 27,5°C (fração molar)	-ΔG kcal/ mol
<u>CLASSE I</u>					
Água	78,5	72	23,4	$1,01 \times 10^{-6}$	8,24
Glicerol	42,5	63	15,4	$8,01 \times 10^{-6}$	7,00
Formamida	109,5	57,6	19,4	$6,31 \times 10^{-4}$	4,40
Etileno glicol	37,7	48,9	15,5	$7,06 \times 10^{-4}$	4,33
2-aminoetanol	-	50,3	-	$1,25 \times 10^{-3}$	3,99
Ácido fórmico	57,5	38,1	-	$2,17 \times 10^{-2}$	2,29
Etilenodiamina	14,2	42,9	12,0	$3,12 \times 10^{-2}$	2,07
<u>CLASSE II</u>					
N-metilformamida	182,4	40	16,1	-	-
Dimetilformamida	36,7	37,7	12,2	-	-
<u>CLASSE III</u>					
Metanol	32,6	22,6	17,2	-	-
Etanol	24,3	22,3	12,9	-	-
Tolueno	2,4	28,5	8,9	-	-

* NPE = p,t-nonil-fenoxipolietoxietanol (Igepal CO-630)

efeito é menos pronunciado que em água e glicerol.

Uma análise termodinâmica do processo de micelização em termos de energia livre padrão (ΔG_{mic}°), mostra claramente que o processo é favorecido nos três solventes quando se incrementa a cadeia carbônica do grupo acil e que é também mais favorável em água e menos em EG.

O acréscimo de um grupo $-CH_2-$ produz uma mudança no ΔG_{mic}° de $-0,69$ kcal/mol para a água, $-0,18$ kcal/mol para o glicerol e $-0,17$ kcal/mol para o etileno glicol, o que concorda com as diferentes "solvo-fobicidades" destes solventes. As interações entre os grupos $-CH_2-$ com o solvente indicam ser este o principal efeito responsável pelo processo de micelização (22,23,45).

O efeito solvo-fóbico do EG, glicerol e a água também pode ser analisado em termos de suas capacidades caloríficas molares parciais. Para a água a capacidade calorífica molar parcial é $17,56 \text{ cal K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ e do etileno glicol, o mais hidrofóbico desses três solventes, é $45,98 \text{ cal K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ (49).

Outro parâmetro utilizado para explicar a hidrofobicidade (solvo-fobicidade) é a energia livre de transferência, $\Delta G_{transf}^{\circ}$, do surfactante de um solvente para outro, dado pela equação:

$$\Delta G_{transf}^{\circ} = (\Delta G_{mic}^{\circ})_{H_2O} - (\Delta G_{mic}^{\circ})^i \quad (IV)$$

onde

$$(\Delta G_{mic}^{\circ})_{H_2O} = \text{Energia Livre de Micelização em água} \quad (V)$$

O símbolo i denota o outro solvente não aquoso polar em que se formam micelas normais. A variação da $\Delta G_{\text{transf}}^{\circ}$ para os mesmos solventes e detergentes citados acima é em torno de 1 kcal/mol por grupo de $-\text{CH}_2-$ incrementado na cadeia carbônica tanto do glicerol para a água como no etileno glicol para a água. Isto implica que embora o processo de micelização seja mais favorecido em glicerol que em etileno glicol, o efeito hidrofóbico é aproximadamente o mesmo em EG e glicerol (23,45).

A formação de micelas em etileno glicol e glicerol segue fundamentalmente a mesma orientação que a formação de micelas em água. Ambos, etileno glicol e glicerol, possuem alta concentração de grupo OH por unidade de volume, assim como a água. Entretanto, comparações entre etileno glicol e 2-aminoetanol, entre ácido fórmico e formamida, indicam que não há uma relação verdadeira entre a solvofobicidade e a densidade do grupo OH do solvente (41). Em concentrações baixas ou intermediárias, o etilenoglicol enfraquece a ligação hidrofóbica em sistemas contendo micelas de detergentes iônicos ou não iônicos em água.

Por outro lado uma comparação entre etilenodiamina com etileno glicol e 2-aminoetanol mostra que a substituição de ambos grupos OH por grupos NH_2 reduz gradualmente o efeito solvofóbico (41).

As interações solvofóbicas entre os monômeros do surfactante e determinados solventes não-aquosos com alta constante dielétrica (possuindo dois ou mais sítios para ligação de ponte de hidrogênio por molécula), conduzem a formação de agregados normais em que a parte apolar (a cauda hidrocarbonada) do surfactante está resguardada do solvente. Em sol-

ventes não polares, as interações solvofóbicas envolvem os grupos polares (cabeça) do surfactante, e em consequência, são formados agregados reversos. Os solventes de constante dielétrica intermediária (metanol, etanol, ...) não conduzem a formação de agregados micelares de surfactantes (5,41).

Outra consideração seria o fato de que os solventes como o metanol e o etanol possuem apenas estrutura linear formada por pontes de hidrogênio. Uma característica dos solventes em que se formam micelas é apresentarem estrutura tridimensional provocada por ligações pontes de hidrogênio. Ray postulou que estas moléculas estariam melhor ordenadas em torno da parte hidrocarbonada das moléculas do detergente. Após remoção desta parte hidrocarbonada do meio do solvente para o interior oleoso das micelas, sua organização seria diminuída e haveria de sofrer uma mudança positiva de entropia (41).

Não há dúvidas que o processo de micelização é devido a um efeito hidrofóbico, ou melhor dizendo, solvofóbico, pois não é exclusivo da água, e que sua natureza exata para ser melhor explicada deve ser analisada como na conjunção de fatores tais como números de grupos OH, polarizabilidade, constante dielétrica, tensão superficial, etc.

Apesar dos dados disponíveis não serem suficientes ou não serem suficientemente precisos para generalizar o efeito do solvente e o grau de agregação, as interações entre o solvente e os grupos polares do detergente são certamente efeitos importantes, assim como também as interações com a cadeia hidrocarbonada. A solvatação, tanto da cadeia como da cabeça do surfactante, resulta numa alta solubilidade e um esta

do molecularmente disperso⁽⁵⁰⁾.

2.5 - Formação de Micelas em Soluções Água-Etileno Glicol

O processo de micelização de detergentes tem sido estudado intensivamente, mas quase que exclusivamente em água pura. Com o objetivo de investigar o efeito do etileno glicol sobre as interações não-covalentes em proteínas, torna-se útil estudar o comportamento de modelos em que algumas dessas interações podem ser isoladas individualmente. A associação de monômeros de surfactantes em grandes agregados micelares é um exemplo de como pode ser eliminado o efeito eletrostático, e a sua dependência com a estrutura local do solvente em torno da micela.

Este foi o motivo que levou A. Ray e G. Nemethy⁽³⁸⁾ a investigarem a formação de micelas de detergentes não-iônicos em soluções mistas de água-etileno glicol. A concentração crítica micelar de vários p, terc-alkilfenoxipolietoxi etanóis com cadeia etoxi de comprimento variando desde 9 a 30 grupos, foi determinada em misturas de água-etileno glicol, com concentração de 0 a 60% de etileno glicol por volume a 25, 35 e 45°C por métodos espectroscópicos de diferença de absorvância⁽³⁸⁾.

A CMC de todos os detergentes empregados no estudo ficou aumentada consideravelmente e em consequência a energia livre de micelização, ΔG^0 , tornou-se menos negativa. O fato de que o etileno glicol tem efeito desnaturante de proteínas

muito fraco e de que o grande aumento das CMCs é próprio dos detergentes iônicos, levam a crer que nas micelas consideradas, a principal função do etilenoglicol presumivelmente consiste de aumentar a solubilidade da parte não polar da cadeia do surfactante; isto é, uma ruptura das interações hidrofóbicas na micela. Em contraste, o desenrolar de proteínas requer o dilaceramento de interações não-covalentes, mais resistentes a influência do EG. Por outro lado, a 25 °C, a taxa de variação na CMC com a concentração do etilenoglicol na mistura é mais sensível, a baixas concentrações do glicol e em altas concentrações o efeito é aparentemente similar para os detergentes estudados.

A endotermicidade destas soluções em água pura, com a adição de etilenoglicol, sofre uma notável diminuição. Enquanto em água pura o processo é endotérmico, o aumento da fração do EG na solução causa um decréscimo para ΔH^0 e em torno de 5 - 16 % o processo torna-se exotérmico (38).

A entropia de micelização, ΔS^0 , é outro fator, assim como o ΔH^0 , que sofre modificações no sentido de tornar a energia livre de micelização, ΔG^0 , mais positiva, na medida em que o conteúdo de glicol fica aumentado (38).

Em água pura o efeito hidrofóbico tem uma relação direta com o fator entrópico. Com o acréscimo de EG na mistura, a agregação da cadeia não iônica é governada pela diferença de energia das interações dos grupos hidrocarbônicos com cada outro nas micelas e das interações com o solvente.

As mudanças observadas nos parâmetros termodinâmicos do processo de micelização com respeito ao conteúdo do

glicol, pode ser explicado em termos de uma solvatação preferencial das moléculas dos detergentes. Isto pode ser previsto, pois as interações dos hidrocarbonetos com o glicol se estabelecem mais facilmente do que com a água. Assim, a baixas concentrações de etileno glicol, as cadeias carbônicas dos monômeros dos surfactantes interagem preferencialmente com o glicol, resultando numa concentração localizada de moléculas de etileno glicol, perto dos monômeros do soluto, maior do que a sua média na mistura dos solventes e que esta composição local muda mais sensivelmente do que a composição estequiométrica. Entretanto, para concentrações maiores de etileno glicol, a diferença entre a composição localizada em torno dos monômeros e o grosso da solução, torna-se menor, o que explica então que para baixas concentrações de glicol os parâmetros termodinâmicos mudam mais rapidamente do que para altas concentrações (38).

C A P Í T U L O I I I
=====

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 - Materiais

O etileno glicol, reagente analítico, contendo 0,2% de água, foi fornecido pela Mallinckrodt, Inc. St. Louis, Missouri.

O cloreto de Laurilcarnitina (LCCl), obtido do Prof. L. G. Ionescu, foi preparado com o procedimento de Ziegler ⁽⁵¹⁾ com algumas modificações ⁽²²⁾. Ele foi recristalizado duas vezes usando isopropanol como solvente e foi secado a vácuo por dois dias.

O fenol utilizado foi fornecido por Fisher Scientific Co.

A água utilizada no preparo das soluções foi deionizada e bi-destilada.

3.2 - Preparo das Soluções

As soluções de LCCl para as medidas de tensiometria e de condutância foram preparadas por diluição a partir de soluções estoques deste detergente em água com concentrações $10^{-2}M$, $10^{-1}M$ e $10,0M$. As diluições foram feitas em balões volumétricos de 10 ml de capacidade por adição de quantidades adequadas de água e de etileno glicol.

As soluções utilizadas nas determinações espectrofotométricas foram preparadas do mesmo modo acima, apenas que, inicialmente, tanto à água bi-destilada como ao etileno glicol puro, foram adicionados o fenol em quantidades necessárias para se obter soluções com concentrações $5 \times 10^{-4} \text{M}$.

As soluções, assim preparadas, antes de cada determinação, eram mantidas em um banho termostaticado a 25°C .

3.3 - Medidas de Tensão Superficial

A tensão superficial do cloreto de lauril carnitina em água e em soluções de várias concentrações de água e etileno glicol foram determinadas com um Tensiômetro Semi-Automático Fisher (Modelo 21). A medida da tensão superficial foi feita usando 10 ml da solução em uma placa de Petri de 6 cm de diâmetro. A primeira determinação de uma série de medidas foi sempre a tensão superficial da água bi-destilada a 25°C . Os resultados experimentais representam a média de um mínimo de três medidas independentes. A concentração micelar crítica e os outros parâmetros termodinâmicos foram determinados usando métodos já descritos (9-11).

3.4 - Medidas de Condutância

As medidas de condutância (52,53) do cloreto de lauril carnitina em soluções de várias concentrações de água e etileno glicol foram determinadas num condutímetro Wissenschaftlich Technische Werkstätten (WTW), modelo LBR, empregando u-

ma corrente alternada de alta frequência e eletrodos de platina, cobertos com uma fina camada de platina coloidal.

As soluções de LCCl obedecem a lei de Ohm da mesma maneira que os condutores metálicos. Assim sendo, uma corrente I passando através da solução, é proporcional à diferença de potencial E,

$$\frac{E}{I} = R \tag{VI}$$

onde R é a resistência da solução em Ohms.

A condutância L é definida como o inverso da resistência e expressa em Ohms⁻¹. As condutâncias específicas das soluções são dependentes da forma e dimensões da célula traduzidas em termos de uma constante k da célula na expressão:

$$\tilde{L} = \frac{k}{R} \tag{VII}$$

onde \tilde{L} é a condutância específica em Ohm⁻¹.cm⁻¹.

O valor de k da célula foi determinado através da medida da resistência de uma solução de condutância específica conhecida. Foi utilizada para este fim uma solução de cloreto de potássio 0,0200 N com \tilde{L} igual a 0,002768 Ohms⁻¹.cm⁻¹ na temperatura de 25 °C.

A medida da resistência da água com a qual foram preparadas as soluções teve sempre um valor superior a 200.000 Ohm.

3.5 - Medidas de Absorbância

Para detergentes que não possuem grupos cromóforos intrínsecos, a CMC pode ser determinada usando a técnica de espectroscopia diferencial. Este consiste da adição de um composto com grupos cromóforos que é incorporado nas micelas e conseqüentemente tem uma absorbância diferente no meio aquoso e no meio micelar. No caso presente, o composto usado como sonda foi fenol na concentração de 5×10^{-4} M.

Em água pura, em etileno glicol puro e em suas misturas, o espectro do fenol na região do ultra-violeta exibe somente um largo pico acompanhado de uma saliência. Mudando da água para etileno glicol, o comprimento de onda do pico muda gradualmente de 273,0 para 269,8 nm e da saliência de 278,0 para 275,0 nm (54-56).

Quando micelas são formadas, alguma quantidade de fenol é incorporada por elas e uma diferença na absorção é obtida. A diferença de absorbância, no máximo (ΔA_{\max}), foi plotada versus a concentração ou logaritmo da concentração, usando uma modificação do método descrito por Ray e Némethy (54-56).

As medidas espectrofotométricas foram obtidas num espectrofotômetro Varian, modelo 634, equipado com registrador. A absorbância podia ser expandida através das seguintes escalas: 0-0,1; 0-0,2; 0-0,5. As soluções 5×10^{-4} molar de fenol em água, em etileno glicol ou em suas misturas, foram colocadas na cubeta de referência. Na cubeta da amostra, as soluções com mesma concentração de fenol contendo várias concentrações de LCC1 na correspondente mistura de solvente (22). As diferenças de espectro foram medidas desde 250 a 350 nm.

Em geral, 15 soluções de fenol e LCC1 foram prepara

das para cada concentração de etileno glicol em água. Todos os espectros foram medidos a 25°C. A concentração crítica micelar foi determinada por meio de gráficos de ΔA a 273 nm versus a concentração de surfactante. Os outros parâmetros termodinâmicos foram obtidos usando métodos já descritos^{9,39-11}.

3.6 - Determinação da Energia Livre de Micelização (ΔG_{mic}°)

A energia livre de micelização a 25°C foi determinada de acordo com a Equação (VIII) a partir de valores experimentais de concentração micelar crítica (CMC).

$$\Delta G = RT \ln CMC \quad (VIII)$$

Valores experimentais para a entalpia de micelização (ΔH_{mic}°) e entropia de micelização (ΔS_{mic}°) poderiam ser calculados usando as Equações IX e X.

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

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

O erro experimental nas determinações experimentais da CMC é de aproximadamente $\pm 7\%$. O erro médio nas determinações de ΔG_m° é de aproximadamente $\pm 0,2$ kcal/mol.

C A P Í T U L O I V

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Medidas da Tensão Superficial de Soluções Aquosas e de Etileno glicol

A Tabela III resume os dados experimentais obtidos para soluções aquosas de etileno glicol a 25 °C. Estes resultados estão apresentados de maneira gráfica na Fig. 1. Como pode ser visto, a tensão superficial da água diminui em função do etileno glicol adicionado. A curva apresenta muito menos desvios da idealidade que em casos anteriores, incluindo cossolventes como dioxano, acetonitrilo, acetona, etanol, metanol, tetrahydrofurano, dimetilsulfóxido e outros. Isto indica que as alterações na estrutura da água causada pelo etileno glicol são menos pronunciadas ⁽³⁹⁾.

TABELA III - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE ETILENO GLICOL A 25 °C.

PORCENTAGEM EM VOLUME DE EG (% Vol)	FRAÇÃO MOLAR DO ETILENO GLICOL XEG	TENSÃO SUPERFICIAL (Din/cm)
0,0	0,000	71,9
10,0	0,035	69,7
20,0	0,075	66,9
30,0	0,122	64,5
40,0	0,177	62,6
50,0	0,245	60,6
60,0	0,326	58,3
70,0	0,430	56,6
80,0	0,564	54,5
90,0	0,744	52,2
100,0	1,000	50,4

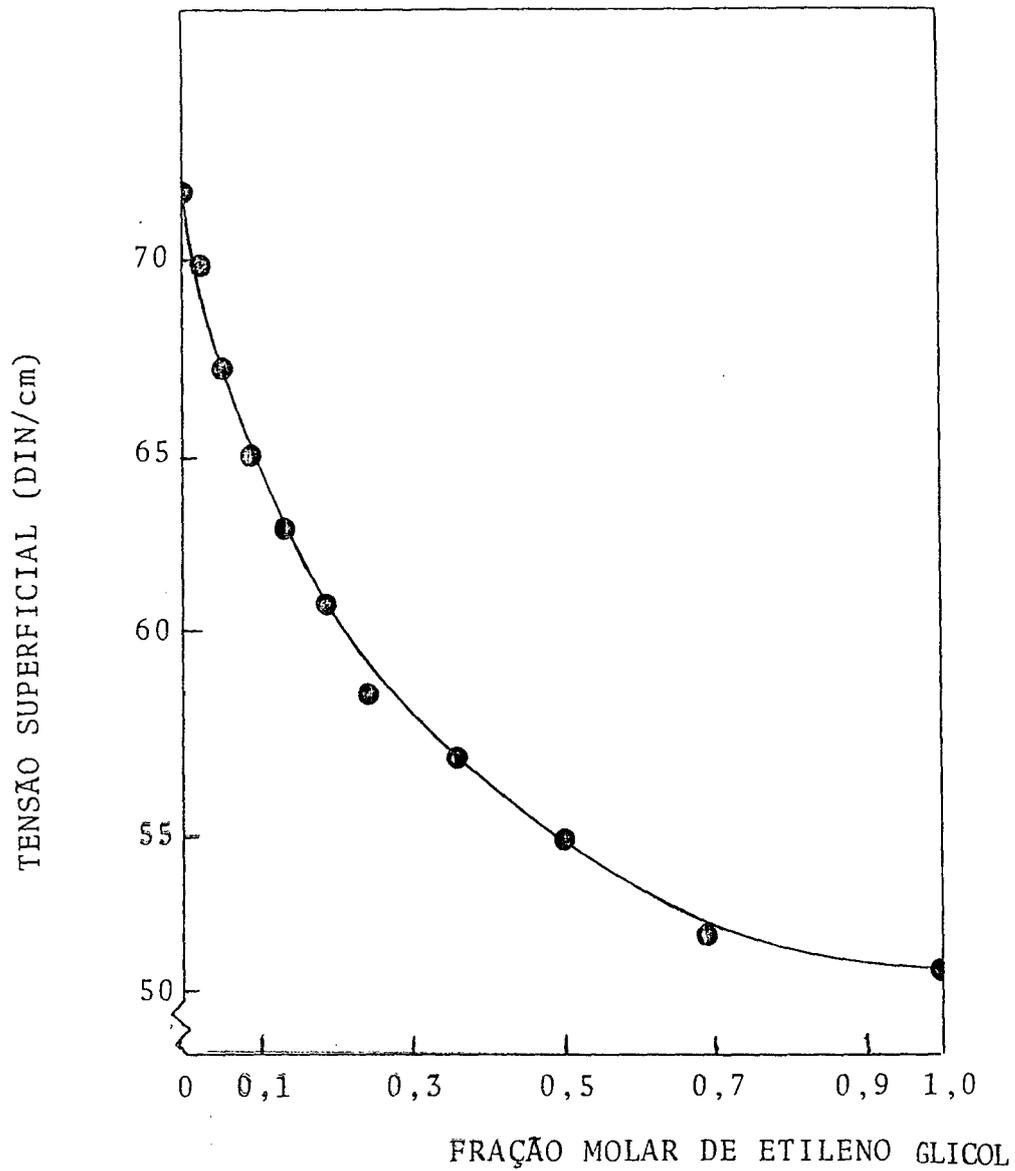


FIGURA 1 - GRÁFICO DA TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE ETILENO GLICOL A 25 °C.

4.2 - Medidas da Concentração Micelar Crítica (CMC) do Cloreto de Laurilcarnitina em Água

4.2.1 - Métodos Tensiométricos

A Tabela IV resume os dados experimentais obtidos para a tensão superficial de soluções aquosas do cloreto de laurilcarnitina a 25°C.

Uma análise gráfica dos resultados está apresentada na Fig. 2. O valor experimental obtido para a concentração micelar crítica do LCC1 ($1,50 \times 10^{-3}$ molar) concorda com os valores já determinados na literatura (46).

TABELA IV - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE CLORETO DE LAURILCARNITINA (LCC1) EM ÁGUA A 25 °C.

CONCENTRAÇÃO DE LCC1 (M x 10 ³)	TENSÃO SUPERFICIAL (dinas/cm)	CONCENTRAÇÃO DE LCC1 (M x 10 ³)	TENSÃO SUPERFICIAL (dinas/cm)
0,0	71,9	1,50	42,7
0,500	50,4	1,60	42,0
0,800	45,7	1,70	42,2
1,00	45,1	1,80	41,8
1,20	43,7	2,00	42,3
1,30	42,6	5,00	42,1
1,40	41,9		

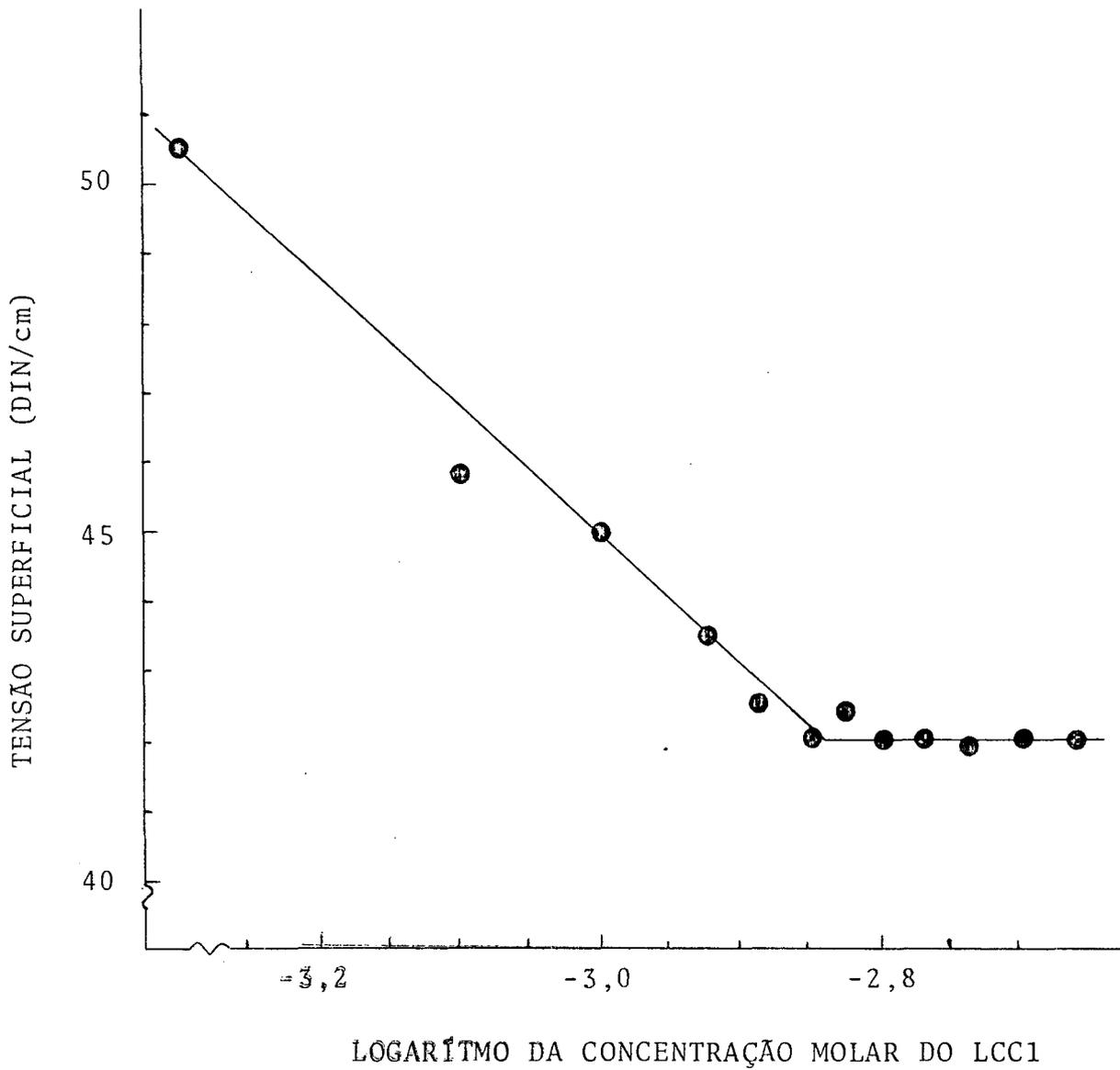


FIGURA 2 - VARIAÇÃO DA TENSÃO SUPERFICIAL COM O LOGARÍTMO DA CONCENTRAÇÃO MOLAR DO LCC1 EM SOLUÇÃO AQUOSA A 25 °C.

4.2.2 - Métodos Condutimétricos

A concentração micelar crítica do LCC1 foi determinada também usando medidas de condutância específica de soluções aquosas do surfactante a 25 °C. A Tabela V resume alguns resultados representativos. Eles são ilustrados de maneira gráfica na Fig. 3.

TABELA V - CONDUTÂNCIA ESPECÍFICA DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE CLORETO DE LAURILCARNITINA A 25 °C.

CONCENTRAÇÃO DE LCC1 (M x 10 ³)	CONDUTÂNCIA ESPECÍFICA (MHO x 10 ⁵)	CONCENTRAÇÃO DE LCC1 (M x 10 ³)	CONDUTÂNCIA ESPECÍFICA (MHO x 10 ⁵)
0,100	4,25	1,60	35,7
0,300	10,2	1,70	37,8
0,600	16,3	1,90	42,4
1,10	26,0	2,60	55,8
1,35	30,2	3,00	62,3
1,40	31,0	4,00	79,5
1,50	33,5	6,00	107,0

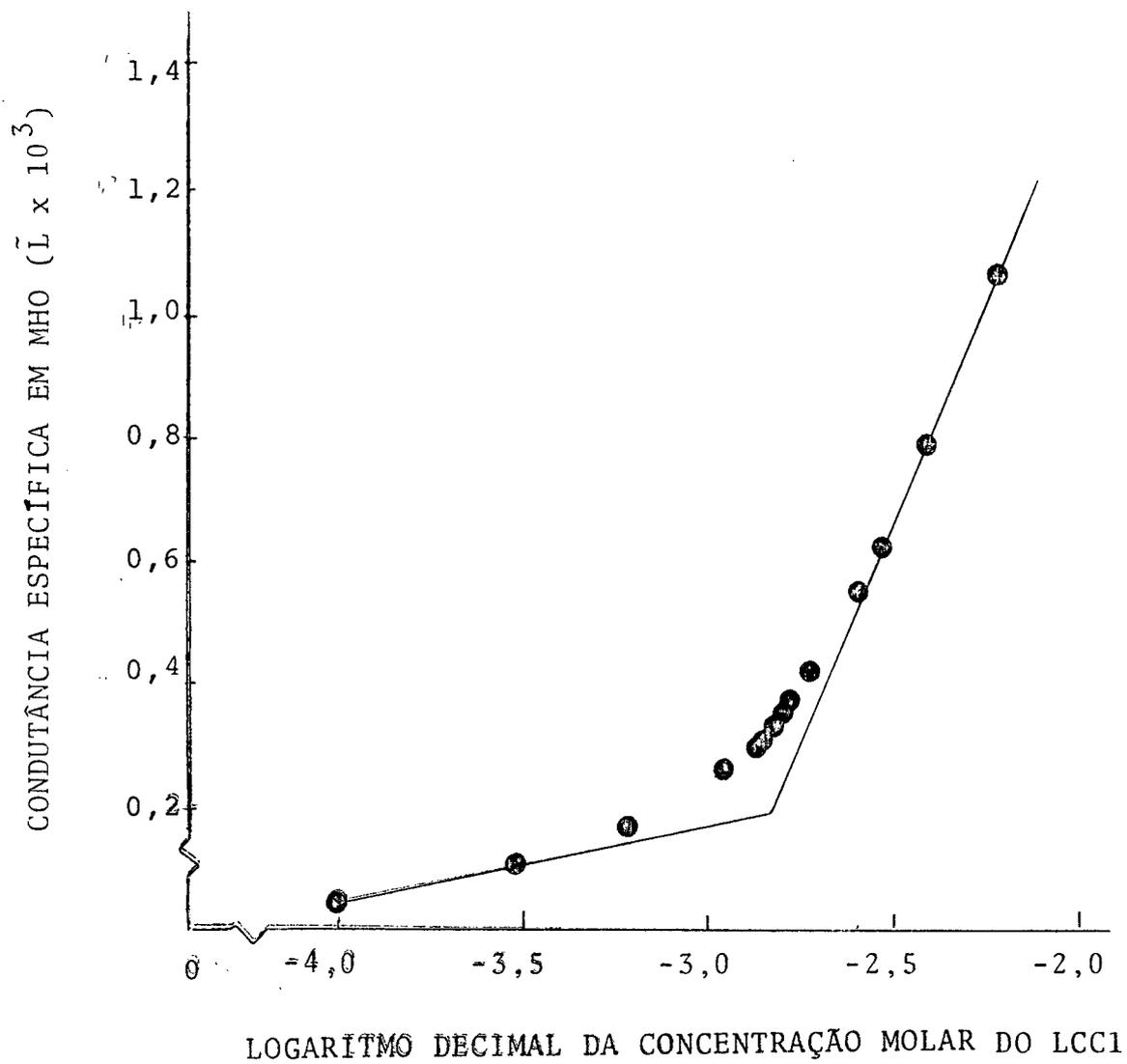


FIGURA 3 - GRÁFICO DA CONDUTÂNCIA ESPECÍFICA VERSUS O LOGARITMO DA CONCENTRAÇÃO MOLAR DO LCC1 EM SOLUÇÕES AQUOSAS A 25 °C.

4.2.3 - Método da Variação do Máximo de Absorbância

A Fig. 4 ilustra o espectro de absorção para soluções aquosas de LCC1 usando fenol como sonda. A variação do máximo de absorbância do fenol a 273 nm foi determinada a partir da Fig 4 e os valores obtidos estão resumidos na Tabela VI.

O gráfico da variação na absorbância do fenol a 273 nm versus o logarítmo da concentração molar de LCC1 (Fig. 5), resulta num valor para a CMC no ponto de inflexão.

TABELA VI - VARIAÇÃO DO MÁXIMO DE ABSORBÂNCIA DO FENOL PARA SOLUÇÕES AQUOSAS DE CLORETO DE LAURIL CARNITINA A 25⁰C,

CONCENTRAÇÃO DE LCC1 (M x 10 ³)	ΔA a 273 nm ($\Delta A \times 10^2$)	CONCENTRAÇÃO DE LCC1 (M x 10 ³)	ΔA a 273 nm ($\Delta A \times 10^2$)
0,100	0,3	1,60	2,0
0,300	0,9	1,70	2,3
0,700	0,9	1,80	2,6
1,20	2,0	1,90	3,5
1,30	1,9	3,00	4,4
1,40	2,0	6,00	6,8
1,50	2,0		

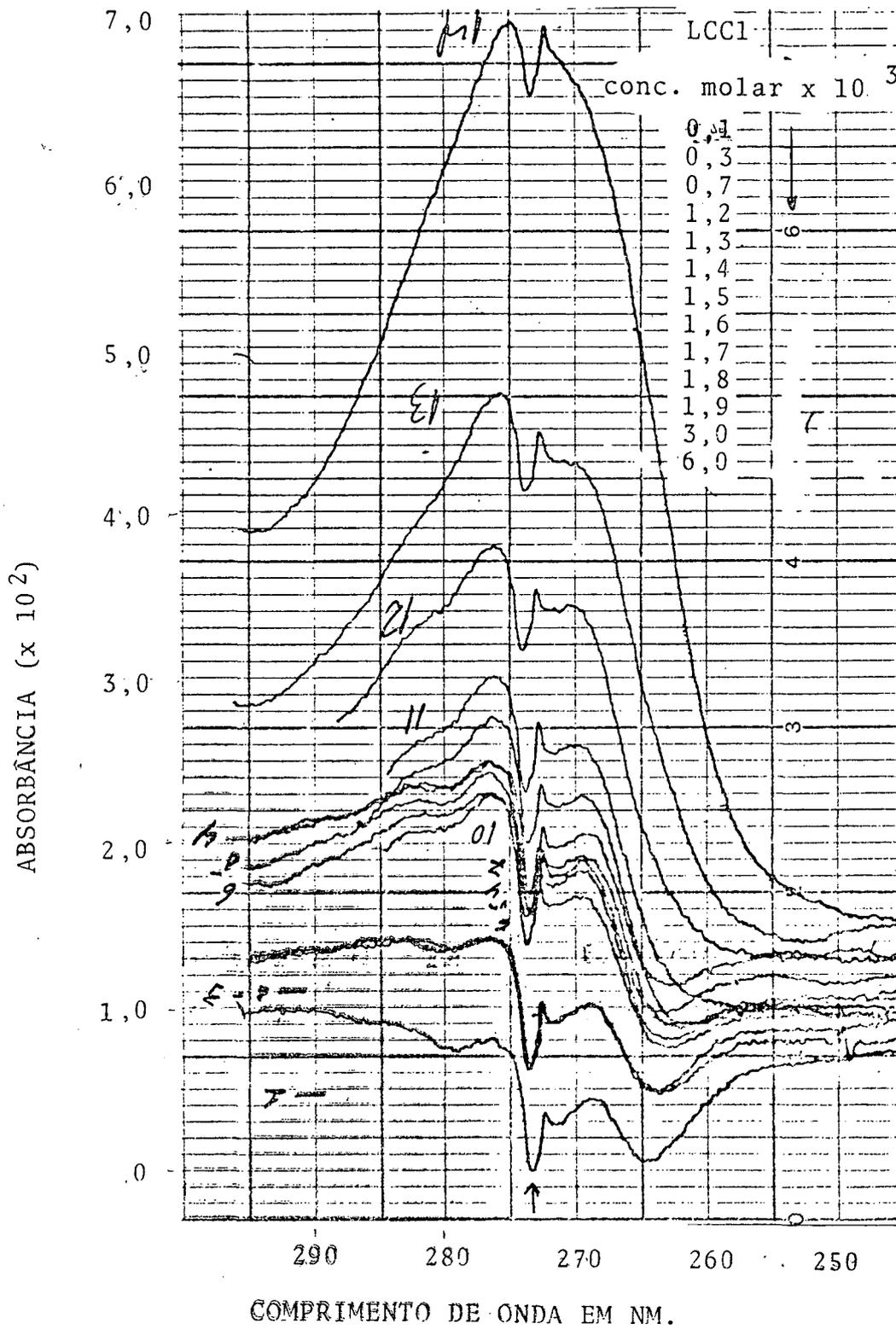


FIGURA 4 - ESPECTROS DE ABSORBÂNCIA DE SOLUÇÕES DE LCCl
 A 25°C CONTENDO FENOL COMO SONDA.

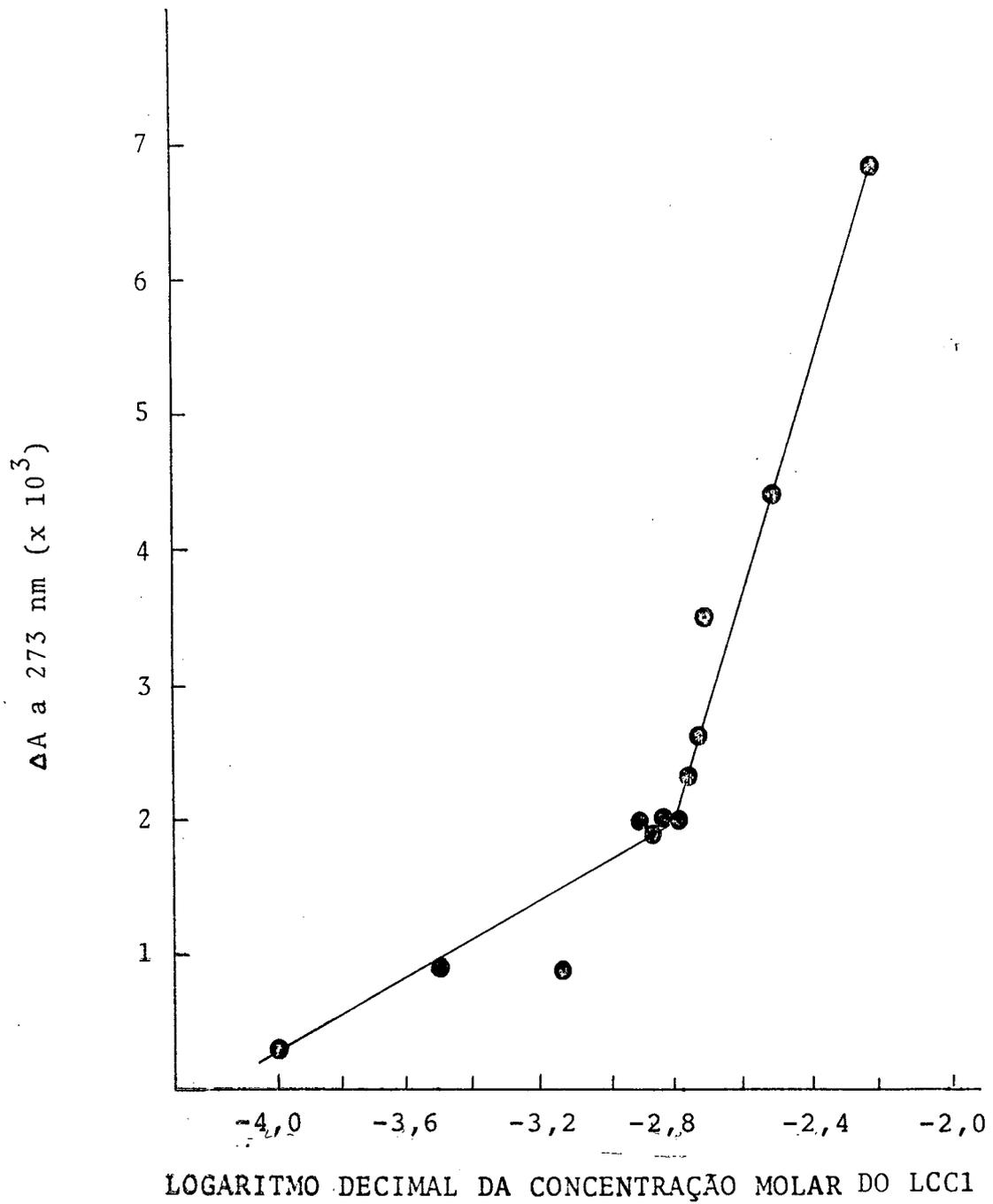


FIGURA 5 - GRÁFICO DA ABSORBÂNCIA DO FENOL VERSUS LOGARÍTI
MO DA CONCENTRAÇÃO MOLAR DO LCC1 EM SOLUÇÕES
AQUOSAS A 25 °C.

A Tabela VII resume os resultados obtidos para a CMC do LCC1 a 25 °C usando os três métodos experimentais. Como pode ser visto, os valores obtidos são praticamente os mesmos considerando o erro experimental.

Uma análise dos três métodos (Figs. 2, 3 e 4) indica que o método de condutância é o menos apropriado para a determinação da concentração micelar crítica.

TABELA VII - CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA DO CLORETO DE LAURILCARNITINA EM SOLUÇÕES AQUOSAS A 25 °C.

CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA DETERMINADA POR TENSIOMETRIA (M x 10 ³)	CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA DETERMINADA POR CONDUTÂNCIA (M x 10 ³)	CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA DETERMINADA POR ABSORBÂNCIA (M x 10 ³)
1,50	1,50	1,50

4.3 - Estudo do Sistema Ternário Água - LCC1 - Etileno Glicol por Métodos Tensiométricos

As Tabelas VIII, IX e X resumem os resultados experimentais para a tensão superficial de soluções aquosas do cloreto de laurilcarnitina a 25 °C contendo 10%, 15% e 20% por volume, respectivamente, de etileno glicol

TABELA VIII - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE CLORETO DE LAURILCARNITINA (LCC1) EM ÁGUA-ETILENO GLICOL A 25 °C.
(ETILENO GLICOL : % VOL. = 10%)

CONCENTRAÇÃO DE LCC1 (M x 10 ³)	TENSÃO SUPERFICIAL (dinas/cm)	CONCENTRAÇÃO DE LCC1 (M x 10 ³)	TENSÃO SUPERFICIAL (dinas/cm)
0,0	69,7	1,40	41,6
0,100	57,8	1,50	41,5
0,500	51,1	1,60	40,2
0,800	48,2	1,70	38,1
1,00	44,2	1,80	37,5
1,20	43,0	2,00	38,0
1,30	42,4	3,50	40,1

TABELA IX - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE CLORETO DE LAURILCARNITINA (CLC) EM ÁGUA-ETILENO GLICOL A 25 °C.

(ETILENO GLICOL : % VOL. = 15%)

CONCENTRAÇÃO DE LCC1 (M x 10 ³)	TENSÃO SUPERFICIAL (din/cm)	CONCENTRAÇÃO DE LCC1 (M x 10 ³)	TENSÃO SUPERFICIAL (din/cm)
0,0	67,5	1,40	43,0
0,100	57,2	1,60	42,0
0,200	53,0	1,80	40,9
0,400	50,6	2,00	40,3
0,600	49,0	2,20	40,5
0,800	47,3	2,40	40,2
1,00	45,3	2,80	40,5
1,20	44,4	3,40	42,1

TABELA X - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE CLORETO DE LAURILCARNITINA (CLC) EM ÁGUA-ETILENO GLICOL A 25 °C.

(ETILENO GLICOL · % VOL. = 20%)

CONCENTRAÇÃO DE LCC1 (M x 10 ³)	TENSÃO SUPERFICIAL (din/cm)	CONCENTRAÇÃO DE LCC1 (M x 10 ³)	TENSÃO SUPERFICIAL (din/cm)
0,0	66,9	1,80	41,6
0,300	51,8	1,90	40,7
0,600	49,6	2,00	40,0
0,800	48,0	2,20	39,4
1,20	45,2	2,40	38,7
1,60	43,0	2,80	39,0
1,70	42,3	3,40	39,5

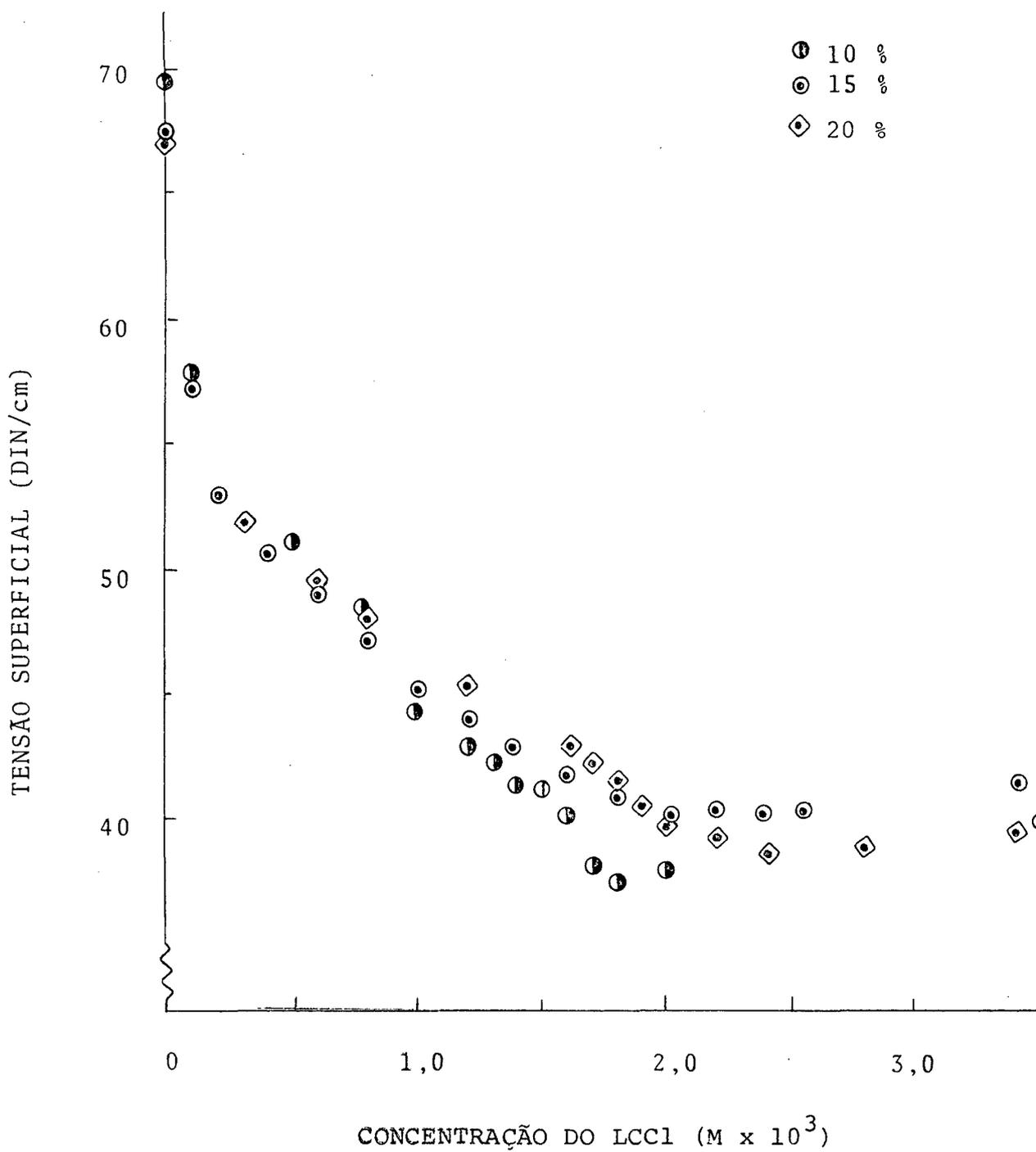


FIGURA 6 - VARIAÇÃO DA TENSÃO SUPERFICIAL COM A CONCENTRAÇÃO MOLAR DE LCC1 EM SOLUÇÕES MISTAS DE ÁGUA-ETILENO GLICOL.

TABELA XI - CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA DE CLORETO DE LAURILCARNITINA (LCC1) EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-ETILENO GLICOL A 25 °C. DETERMINADA POR TENSIOMETRIA.

PORCENTAGEM DE ETILENO GLICOL POR VOLUME (% VOL)	CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA (M x 10 ³)
0	1,50
10	1,80
15	2,00
20	2,50

Medidas de tensão superficial para o sistema H₂O-LCCl-EG contendo mais de 30% por volume do cossolvente por causa de dificuldades experimentais devidas a alta viscosidade do meio não foram efetuadas.

A análise gráfica que foi usada para determinar a concentração micelar crítica é ilustrada na Fig. 6 e os valores obtidos para a CMC estão resumidos na Tabela XI.

4.4 - Estudo do Sistema Ternário H₂O - LCCl - Etileno Glicol por Métodos Espectroscópicos.

A variação na absorbância do fenol em solução de LCCl, água em várias concentrações de etileno glicol a 273 nm foi medida através de métodos espectroscópicos. As Figuras 7 a 15 ilustram exemplos representativos de espectros de soluções do sistema ternário H₂O - LCCl - EG na presença de fenol como sonda. A variação da absorbância do fenol a 273 nm ($\Delta A_{273\text{nm}}$) foi determinada dos espectros a 25 °C e os valores experimentais estão resumidos nas Tabelas XII a XXII.

A concentração micelar crítica do LCCl foi obtida através de métodos gráficos usando plotes de $\Delta A(273 \text{ nm})$ do fenol versus o logaritmo da concentração molar do LCCl e o ponto de inflexão nas curvas.

As Figuras 16 a 24 ilustram a determinação gráfica da CMC do LCCl a 25 °C em várias concentrações do cossolvente.

A Tabela XXIII resume os resultados obtidos para a concentração micelar crítica por métodos de absorbância. Co-

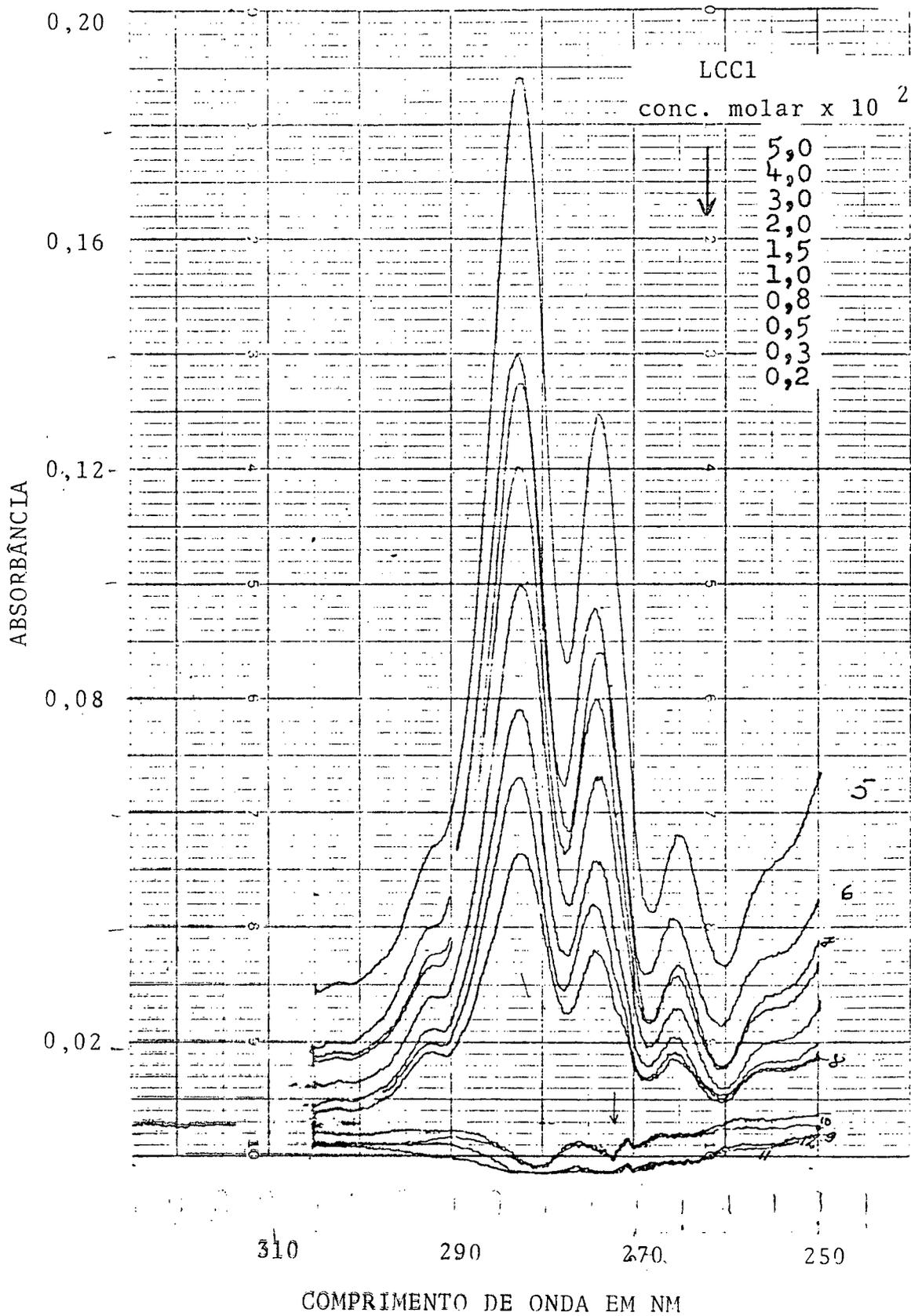


FIGURA 7 = ESPECTROS DE ABSORÇÃO DO FENOL EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE CLORETO DE LAURILCARNITINA, A 25°C, CONTENDO 30% DE ETILENO GLICOL POR VOLUME.

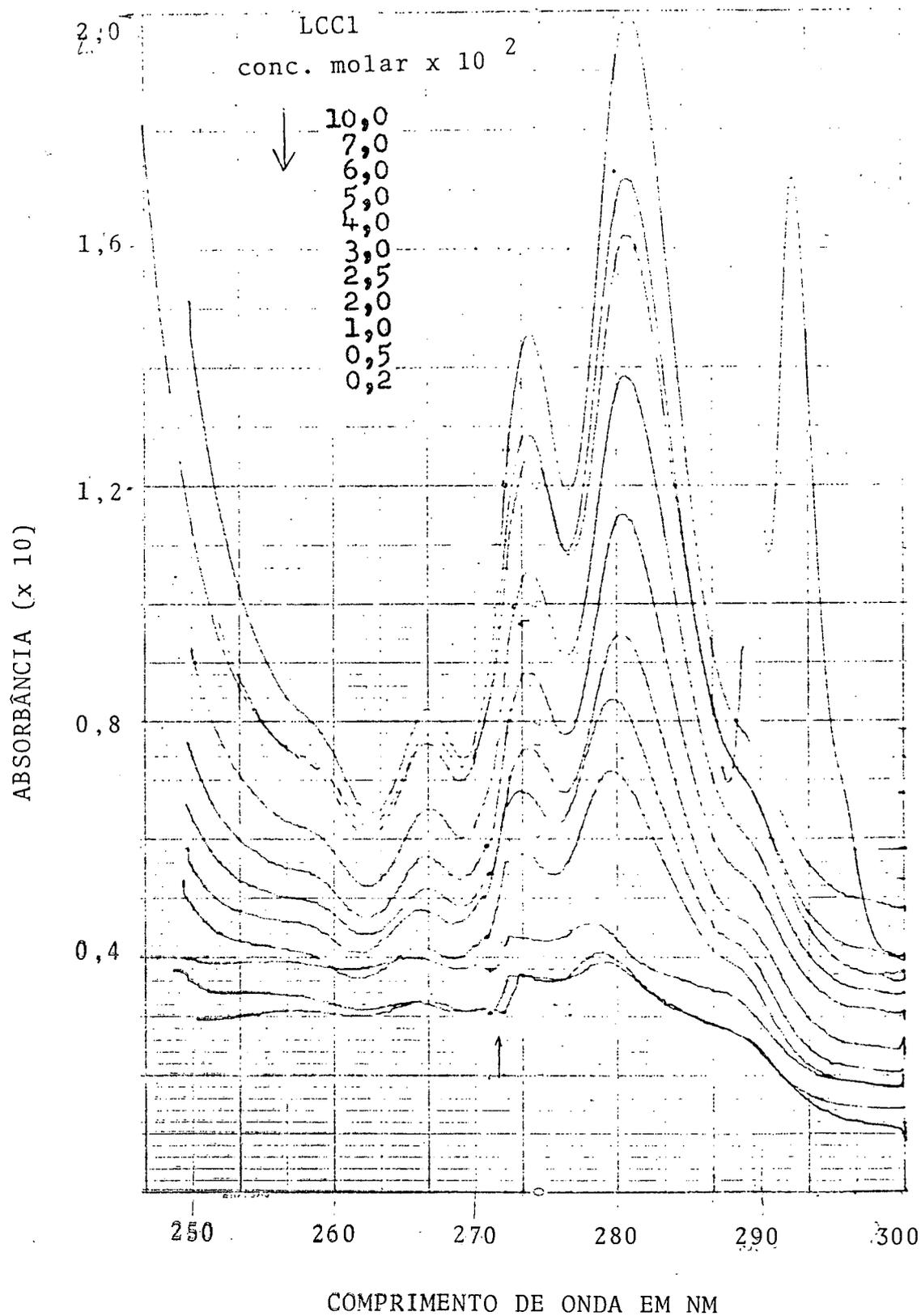


FIGURA 8 = ESPECTROS DE ABSORÇÃO DO FENOL EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE CLORETO DE LAURILCARNITINA A 25°C, CONTENDO 40% DE ETILENO GLICOL POR VOLUME.

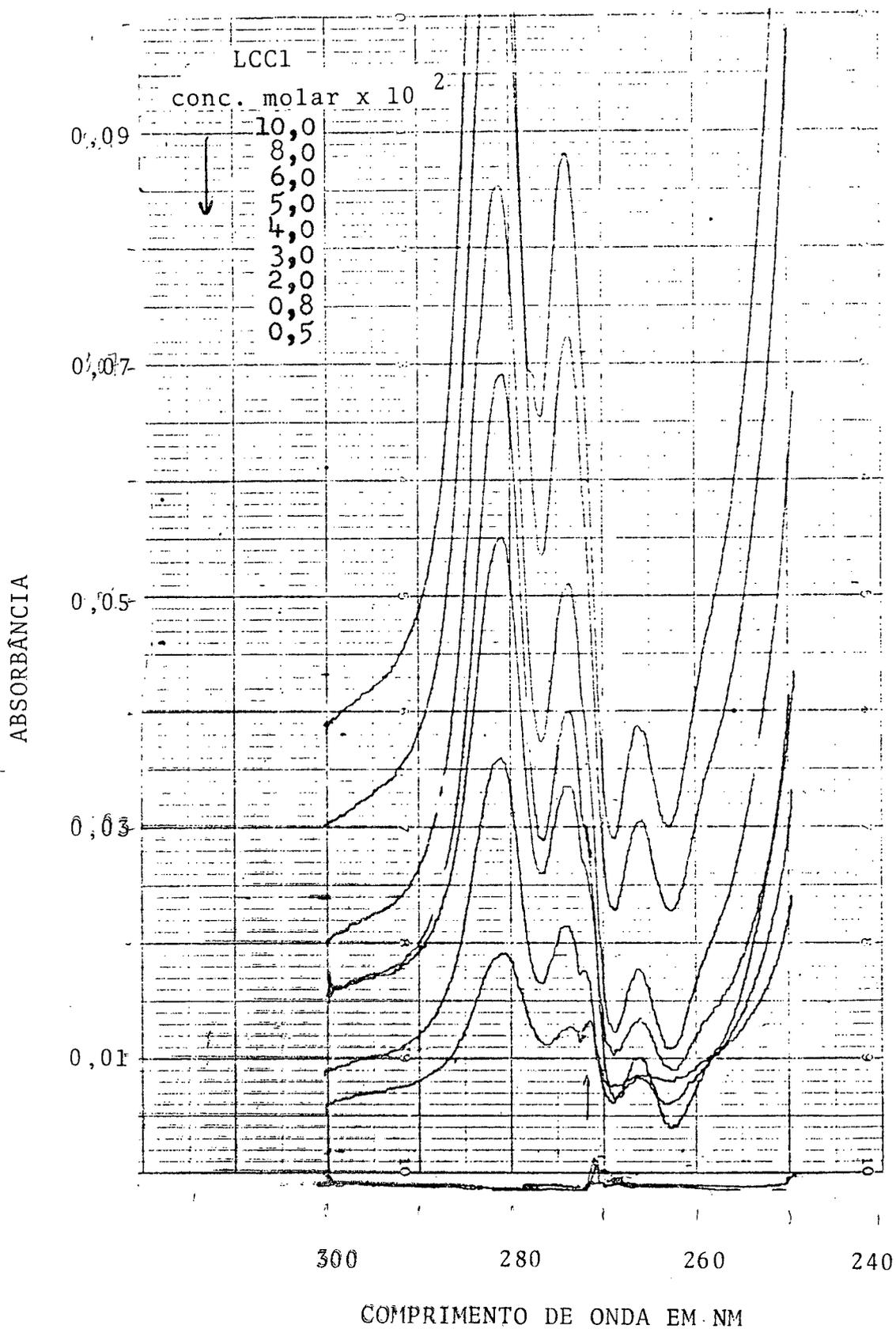


FIGURA 9 = ESPECTROS DE ABSORÇÃO DO FENOL EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE CLORETO DE LAURILCARNITINA, A 25°C, CONTENDO 50% DE ETILENO GLICOL POR VOLUME.

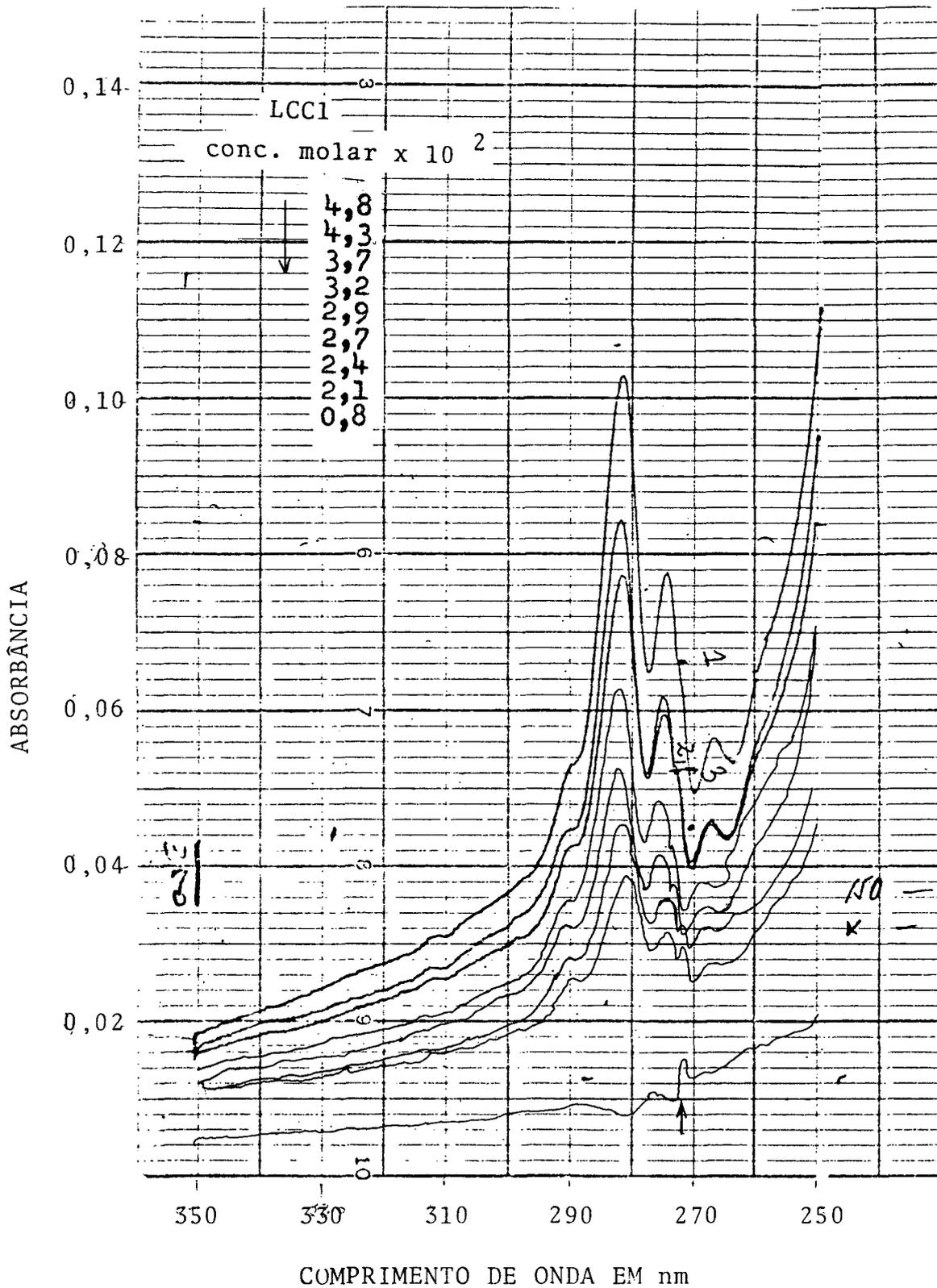


FIGURA 10 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO DO FENOL EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE CLORETO DE LAURILCARNITINA, A 25°C, CONTENDO 55% DE ETILENO GLICOL POR VOLUME.

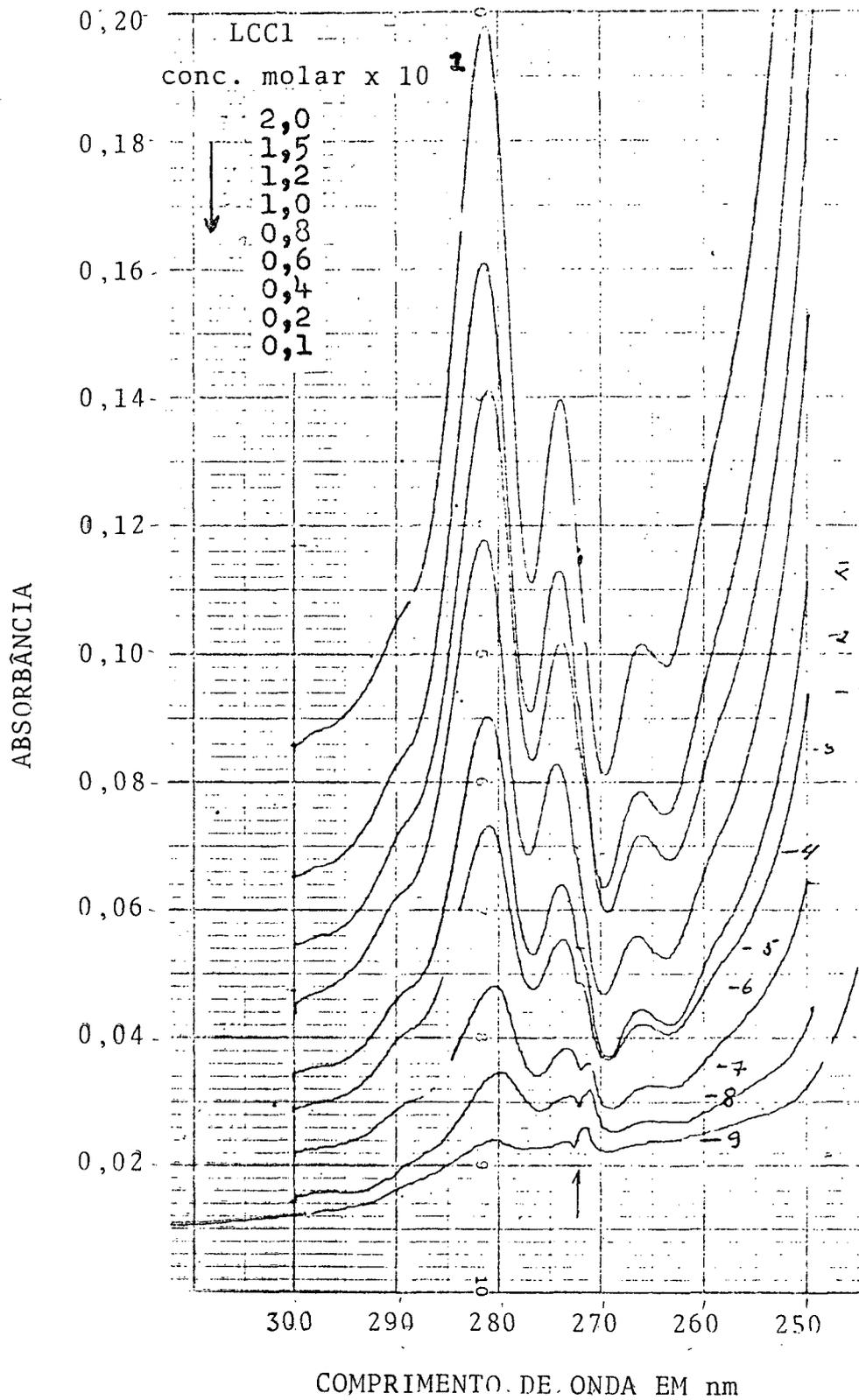


FIGURA 11 = ESPECTROS DE ABSORÇÃO DO FENOL EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE CLORETO DE LAURILCARNITINA, A 25°C, CONTENDO 60% DE ETILENO GLICOL POR VOLUME.

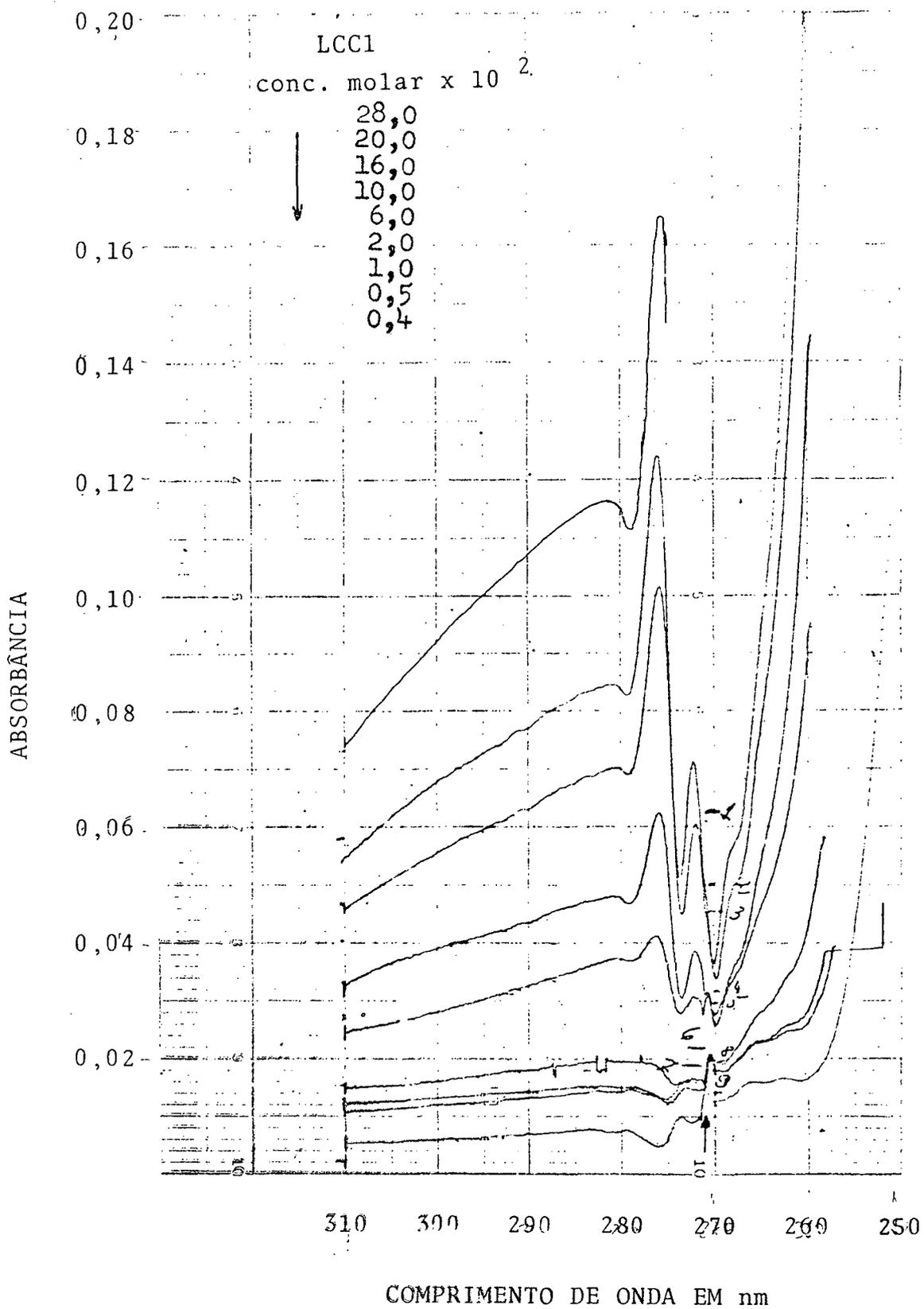


FIGURA 12 = ESPECTROS DE ABSORÇÃO DO FENOL EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE CLÓRETO DE LAURILCARNITINA, A 25°C, CONTENDO 70% DE ETILENO GLICOL POR VOLUME.

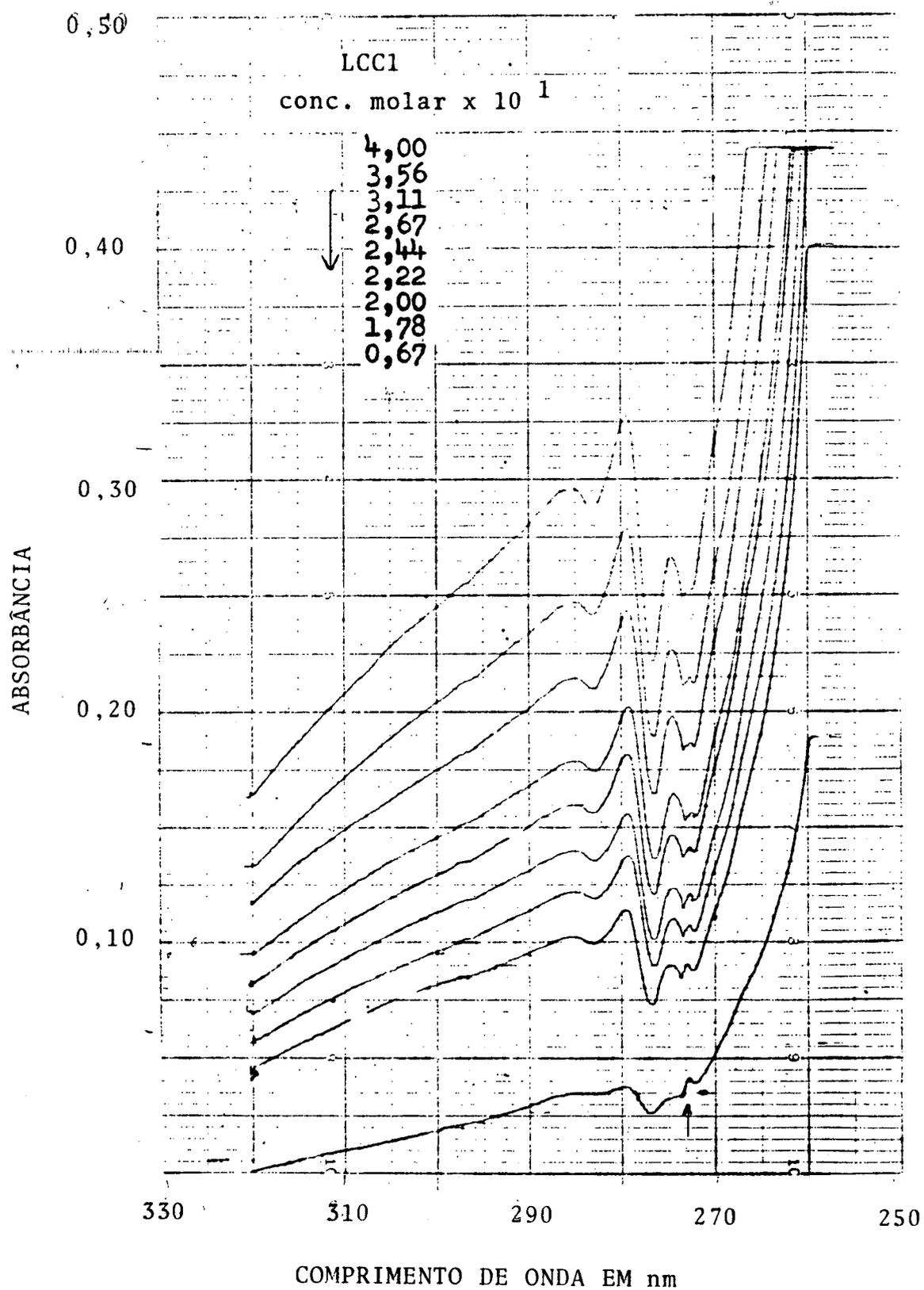


FIGURA 13 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO DO FENOL EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE CLORETO DE LAURILCARNITINA, A 25°C, CONTENDO 80% DE ETILENO GLICOL POR VOLUME.

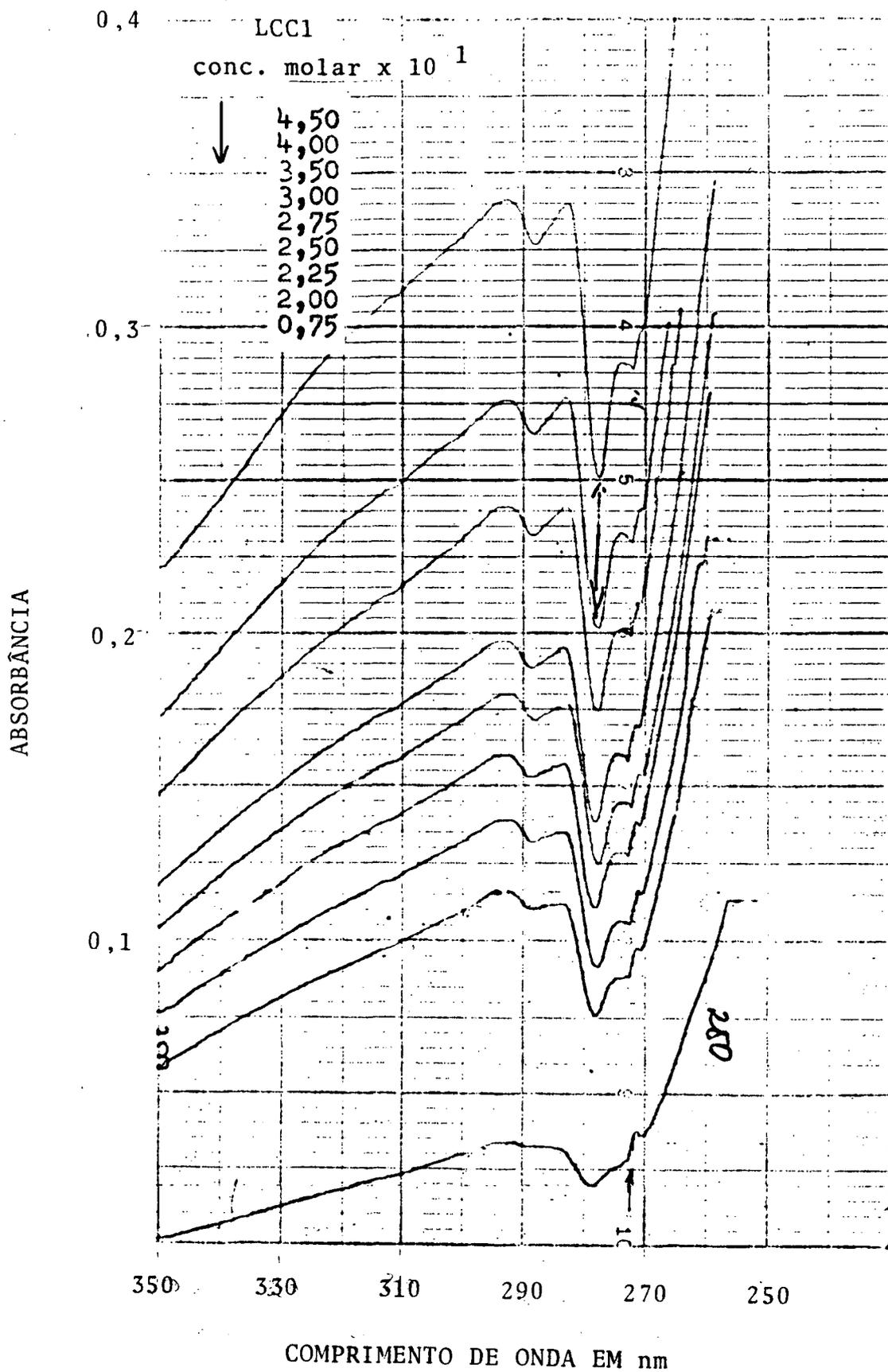


FIGURA 14 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO DO FENOL EM SOLUÇÕES AQUO-
SAS DE CLORETO DE LAURILCARNITINA, A 25°C, CON-
TENDO 90% DE ETILENO GLICOL POR VOLUME.

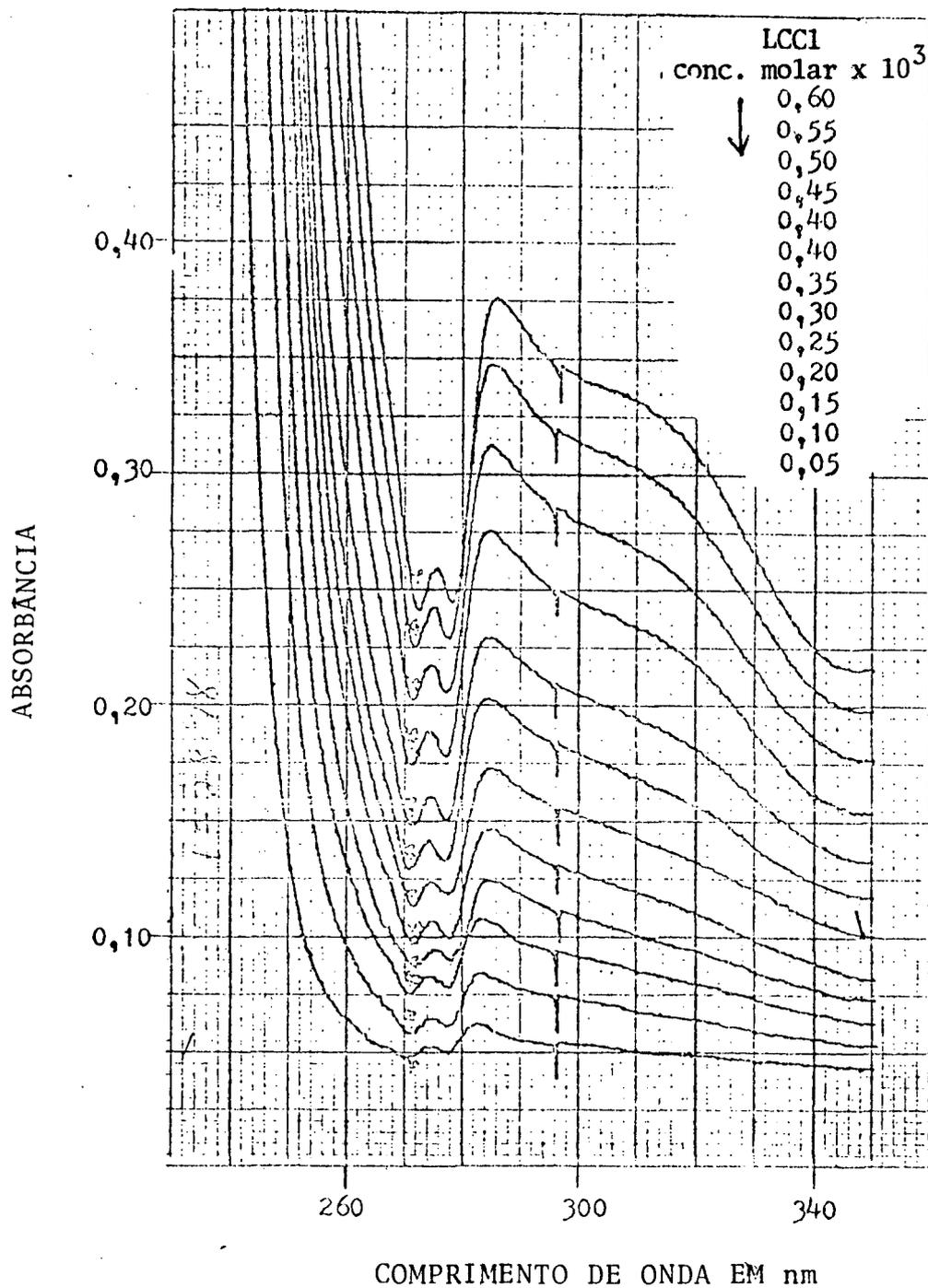


FIGURA 15 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DO FENOL EM SOLUÇÕES DE CLORETO DE LAURILCARNITINA EM ETILENO GLICOL A 25°C. (RESULTADOS DE D.S. FUNG (42)).

TABELA XII - VARIAÇÃO DO MÁXIMO DE ABSORBÂNCIA DO FENOL EM SOLUÇÕES DE CLORETO DE LAURILCARNITINA EM ÁGUA-ETILENO GLICOL A 25 °C.
(ETILENO GLICOL : % VOL. = 10%)

CONCENTRAÇÃO DE LCC1 (M x 10 ³)	ΔA em 273 nm (x 10 ³)	CONCENTRAÇÃO DE LCC1 (M x 10 ³)	ΔA em 273 nm (x 10 ³)
0,06	3,0	1,44	52,0
0,36	19,0	1,53	57,0
0,72	32,0	1,62	57,0
1,08	36,0	1,80	66,0
1,17	45,0	1,89	70,0
1,26	41,0	2,15	92,0
1,35	51,0	2,25	106,0
		2,40	127,0

TABELA XIII - VARIAÇÃO DO MÁXIMO DE ABSORBÂNCIA DO FENOL EM SOLUÇÕES DE CLORETO DE LAURILCARNITINA EM ÁGUA-ETILENO GLICOL A 25 °C.
(ETILENO GLICOL: % VOL. = 20%)

CONCENTRAÇÃO DE LCC1 (M x 10 ³)	ΔA em 273 nm (x 10 ³)	CONCENTRAÇÃO DE LCC1 (M x 10 ³)	ΔA em 273 nm (x 10 ³)
1,20	35	2,10	69
1,40	50	2,20	81
1,50	54	2,40	81
1,60	57	2,50	105
1,70	62	2,60	120
1,80	64	2,80	135
1,90	67	3,00	140
2,00	75		

TABELA XIV - VARIAÇÃO DO MÁXIMO DE ABSORBÂNCIA DO FENOL EM SOLUÇÕES DE CLORETO DE LAURILCARNITINA EM SOLUÇÕES MISTAS DE ÁGUA-ETILENC GLICOL A 25 °C.
(ETILENC GLICOL: % VOL. = 30%)

CONCENTRAÇÃO DE LCC1 (M x 10 ²)	ΔA a 273 nm (ΔA x 10 ²)	CONCENTRAÇÃO DE LCC1 (M x 10 ²)	ΔA a 273 nm (ΔA x 10 ²)
0,20	0,0	1,50	3,8
0,30	2,1	2,00	3,9
0,50	2,7	3,00	5,5
0,80	2,4	4,00	6,6
1,00	3,1	5,00	7,4

TABELA XV - VARIAÇÃO DO MÁXIMO DE ABSORBÂNCIA DO FENOL EM SOLUÇÕES DE CLORETO DE LAURILCARNITINA EM SOLUÇÕES MISTAS DE ÁGUA-ETILENO GLICOL A 25 °C.
(ETILENO GLICOL: % VOL. = 40%)

CONCENTRAÇÃO DE LCC1 (M x 10 ²)	ΔA a 273 nm (ΔA x 10 ²)	CONCENTRAÇÃO DE LCC1 (M x 10 ²)	ΔA a 273 nm (ΔA x 10 ²)
0,20	3,4	4,00	8,5
0,50	4,0	5,00	9,7
1,00	3,4	6,00	11,4
2,00	5,4	7,00	12,0
2,50	6,5	10,0	13,8
3,00	7,2		

TABELA XVI - VARIAÇÃO DO MÁXIMO DE ABSORBÂNCIA DO FENOL EM SOLUÇÕES DE CLORETO DE LAURILCARNITINA EM SOLUÇÕES MISTAS DE ÁGUA-ETILENO GLICOL A 25 °C.

(ETILENO GLICOL: % VOL. = 50%)

CONCENTRAÇÃO DE LCC1 (M x 10 ²)	ΔA a 273 nm ($\Delta A \times 10^2$)	CONCENTRAÇÃO DE LCC1 (M x 10 ²)	ΔA a 273 nm ($\Delta A \times 10^2$)
0,500	0,15	5,00	3,20
0,800	0,23	6,00	4,50
2,00	1,42	8,00	6,00
3,00	1,85	10,0	7,10
4,00	2,82		

TABELA XVII - VARIAÇÃO DO MÁXIMO DE ABSORBÂNCIA DO FENOL EM SOLUÇÕES DE CLORETO DE LAURILCARNITINA EM SOLUÇÕES MISTAS DE ÁGUA-ETILENO GLICOL A 25 °C.

(ETILENO GLICOL: % VOL. = 55%)

CONCENTRAÇÃO DE LCC1 (M x 10 ²)	ΔA a 273 nm ($\Delta A \times 10^2$)	CONCENTRAÇÃO DE LCC1 (M x 10 ²)	ΔA a 273 nm ($\Delta A \times 10^2$)
0,800	1,6	3,20	4,4
2,10	3,0	3,70	5,1
2,40	3,4	4,50	5,8
2,70	3,9	4,80	6,6
2,90	4,2		

TABELA XVIII - VARIAÇÃO DO MÁXIMO DE ABSORBÂNCIA DO FENOL EM SOLUÇÕES DE CLORETO DE LAURILCARNITINA EM SOLUÇÕES MISTAS DE ÁGUA-ETILENO GLICOL A 25°C.

(ETILENO GLICOL: % VOL. = 60%)

CONCENTRAÇÃO DE LCC1 (M x 10 ⁻¹)	ΔA a 273 nm ($\Delta A \times 10^2$)	CONCENTRAÇÃO DE LCC1 (M x 10 ⁻¹)	ΔA a 273 nm ($\Delta A \times 10^2$)
0,100	2,6	1,00	6,9
0,200	3,2	1,20	8,5
0,400	3,6	1,50	9,4
0,600	4,8	2,00	11,4
0,800	5,4		

TABELA XIX - VARIAÇÃO DO MÁXIMO DE ABSORBÂNCIA DO FENOL EM SOLUÇÕES DE CLORETO DE LAURILCARNITINA EM SOLUÇÕES MISTAS DE ÁGUA-ETILENO GLICOL A 25 °C.

(ETILENO GLICOL: % VOL. = 70%)

CONCENTRAÇÃO DE LCC1 (M x 10 ⁻²)	ΔA a 273 nm ($\Delta A \times 10^2$)	CONCENTRAÇÃO DE LCC1 (M x 10 ⁻²)	ΔA a 273 nm ($\Delta A \times 10^2$)
0,400	1,5	10,0	3,2
0,500	2,1	16,0	4,6
1,00	2,1	20,0	5,2
2,00	2,1	28,0	6,2
6,00	3,0		

TABELA XX - VARIAÇÃO DO MÁXIMO DE ABSORBÂNCIA DO FENOL EM SOLUÇÕES DE CLORETO DE LAURILCARNITINA EM SOLUÇÕES MISTAS DE ÁGUA-ETILENO GLICOL A 25 °C.

(ETILENO GLICOL: % VOL. = 80%)

CONCENTRAÇÃO DE LCC1 (M x 10 ²)	ΔA a 273 nm ($\Delta A \times 10^2$)	CONCENTRAÇÃO DE LCC1 (M x 10 ²)	ΔA a 273 nm ($\Delta A \times 10^2$)
6,7	4,1	26,7	16,7
17,8	9,0	31,1	18,6
20,0	10,8	35,6	21,5
22,2	12,1	45,0	25,3
24,4	14,1		

TABELA XXI - VARIAÇÃO DO MÁXIMO DE ABSORBÂNCIA DO FENOL EM SOLUÇÕES DE CLORETO DE LAURILCARNITINA EM SOLUÇÕES MISTAS DE ÁGUA-ETILENO GLICOL A 25 °C.

(ETILENO GLICOL: % VOL. = 90%)

CONCENTRAÇÃO DE LCC1 (M x 10 ²)	ΔA a 273 nm ($\Delta A \times 10^2$)	CONCENTRAÇÃO DE LCC1 (M x 10 ²)	ΔA a 273 nm ($\Delta A \times 10^2$)
7,5	3,4	30,0	16,3
20,0	9,2	35,0	20,3
22,5	10,9	40,0	23,3
25,0	13,0	50,0	29,5
27,5	15,0		

TABELA XXII - VARIAÇÃO DO MÁXIMO DE ABSORBÂNCIA DO
FENOL EM SOLUÇÕES DE CLORETO DE LAU
RILCARNITINA EM SOLUÇÕES MISTAS DE
ÁGUA-ETILENO GLICOL A 25 °C.

(ETILENO GLICOL : % VOL. = 100%)

CONCENTRAÇÃO DE LCC1 (M x 10 ¹)	ΔA a 273 nm ($\Delta A \times 10^{-2}$)	CONCENTRAÇÃO DE LCC1 (M x 10 ¹)	ΔA a 273 nm ($\Delta A \times 10^2$)
0,500	4,5	3,50	13,2
1,00	6,0	4,00	15,4
1,50	6,8	4,50	17,6
2,00	8,0	5,00	20,4
2,50	9,5	5,50	23,8
3,00	11,4	6,00	24,8

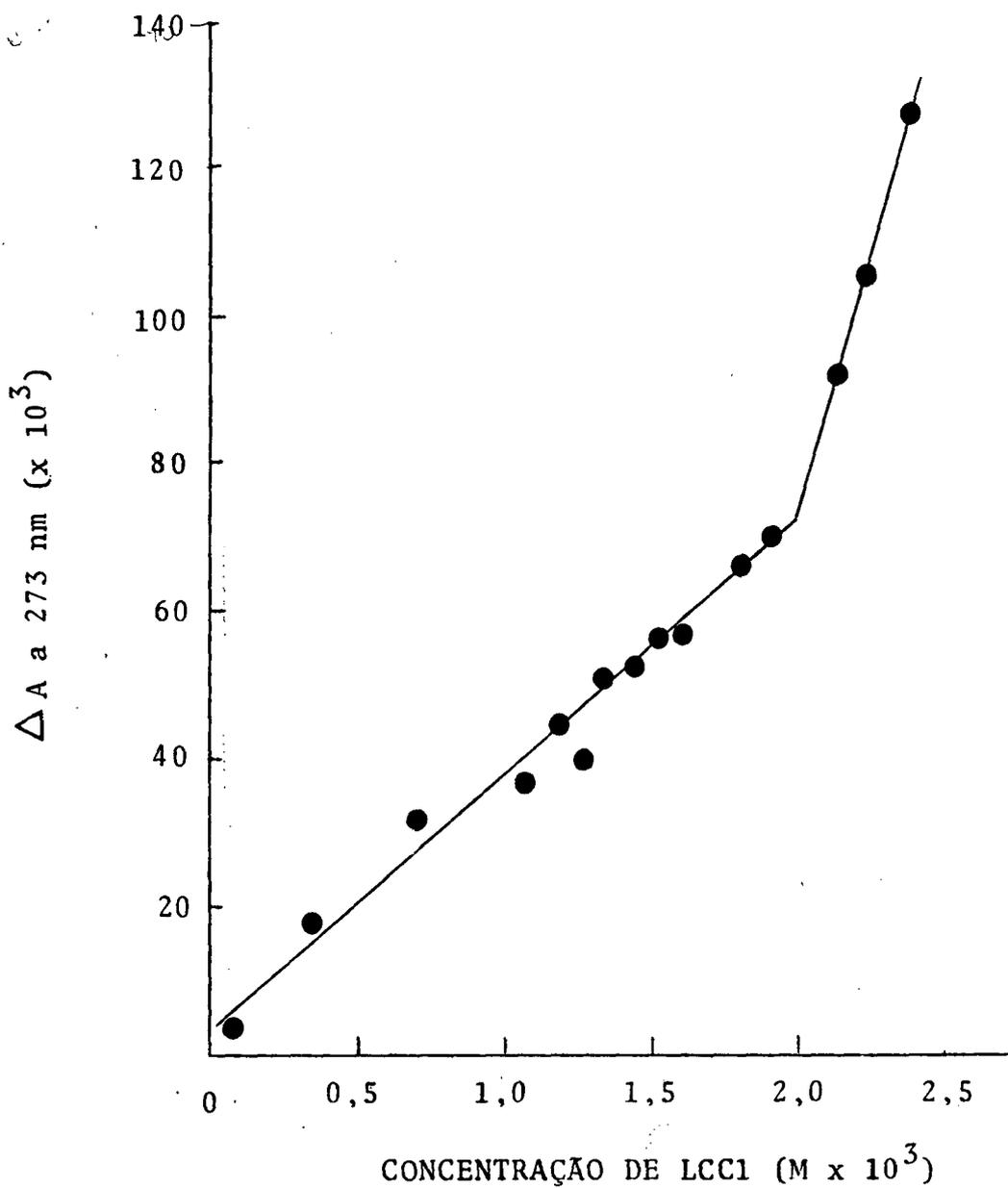


FIGURA 16 - VARIAÇÃO DO MÁXIMO DE ABSORBÂNCIA DO FENOL COM A CONCENTRAÇÃO MOLAR DO LCC1 EM SOLUÇÕES MISTAS DE ÁGUA-ETILENO GLICOL A 25°C (PORCENTAGEM EM VOLUME DE ETILENO GLICOL = 10 %).

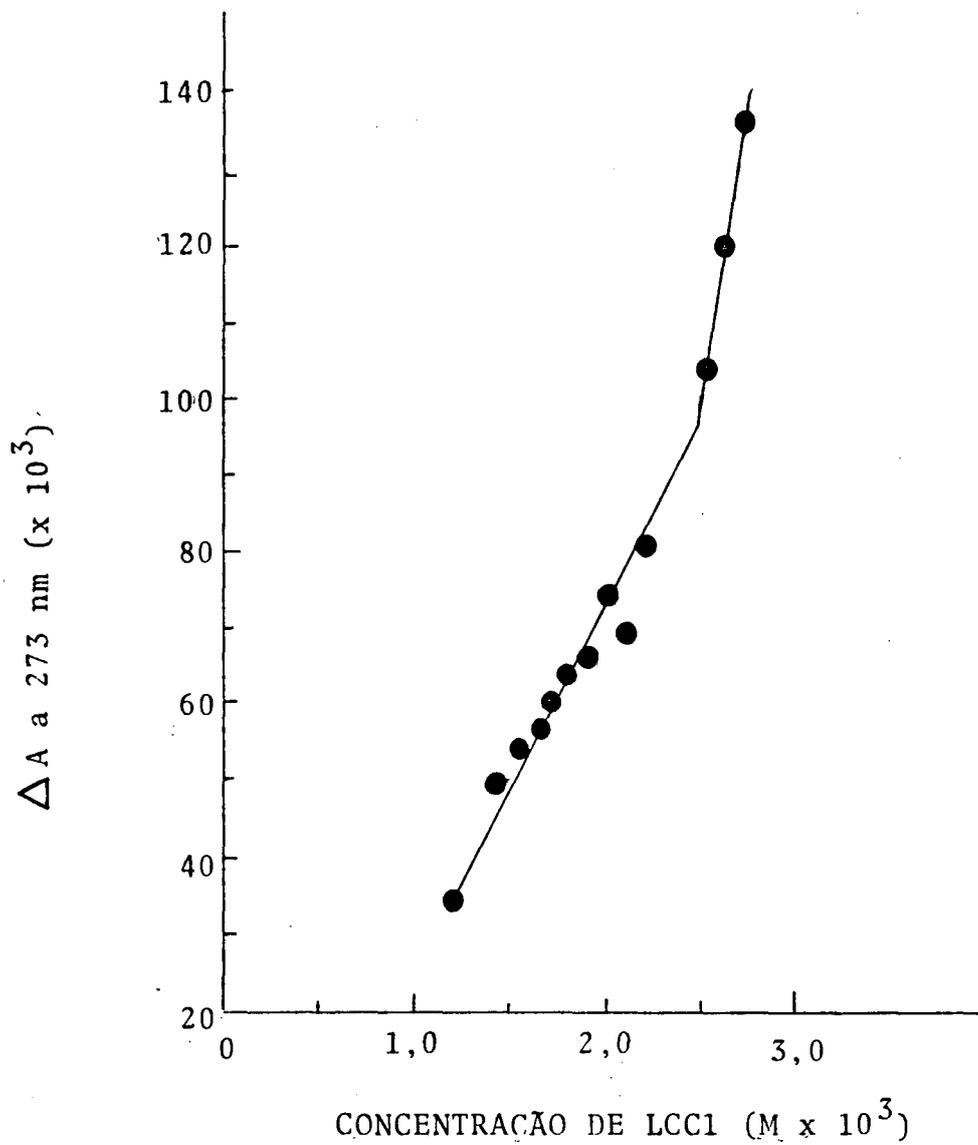


FIGURA 17 - VARIAÇÃO DO MÁXIMO DE ABSORBÂNCIA DO FENOL COM A CONCENTRAÇÃO MOLAR DO LCC1 EM SOLUÇÕES MISTAS DE ÁGUA-ETILENO GLICOL A 25 °C (PORCENTAGEM EM VOLUME DE ETILENO GLICOL = 20%).

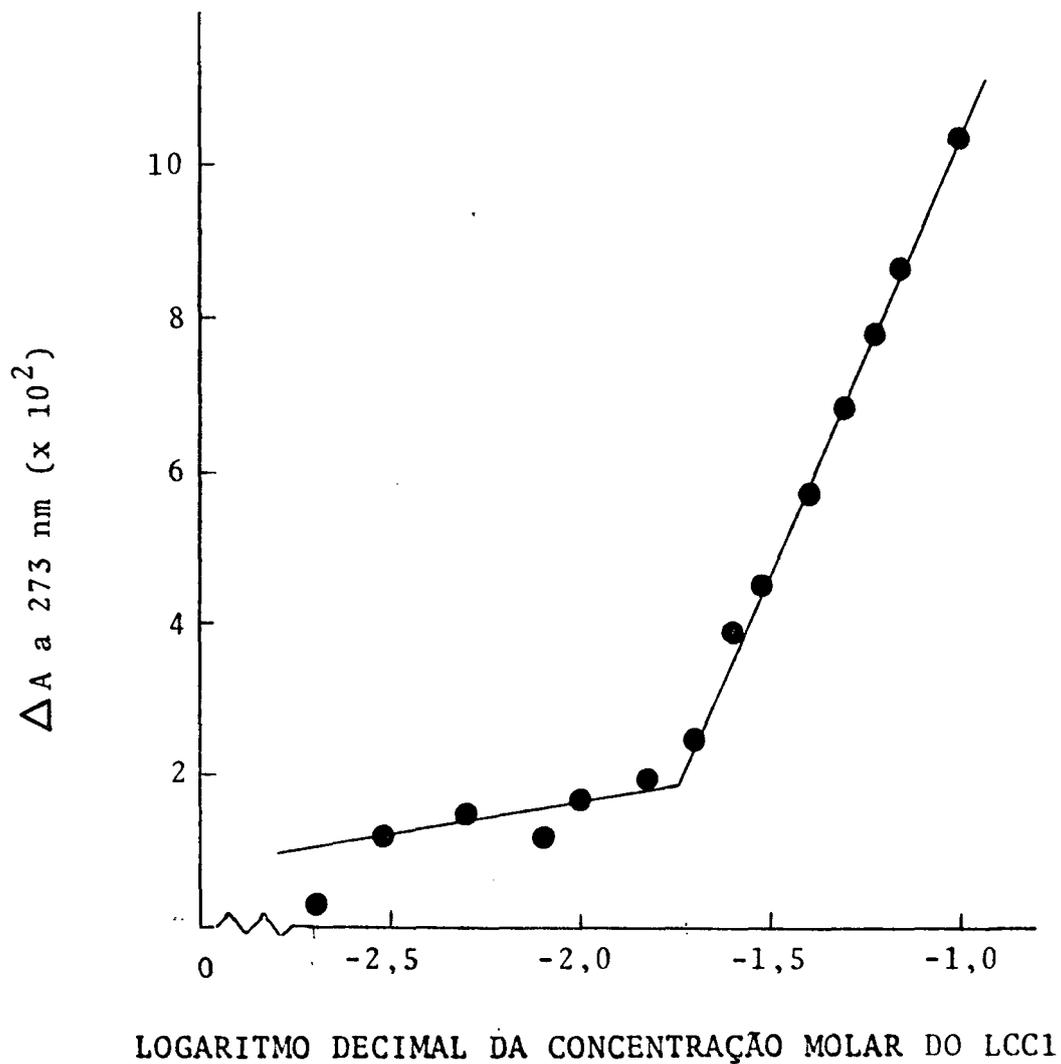


FIGURA 18 - VARIÇÃO DO MÁXIMO DE ABSORBÂNCIA DO FENOL COM O LOGARÍTMO DA CONCENTRAÇÃO MOLAR DO LCC1 EM SOLUÇÕES MISTAS DE ÁGUA-ETILENO GLICOL A 25 °C (PORCENTAGEM EM VOLUME DE ETILENO GLICOL = 30%).

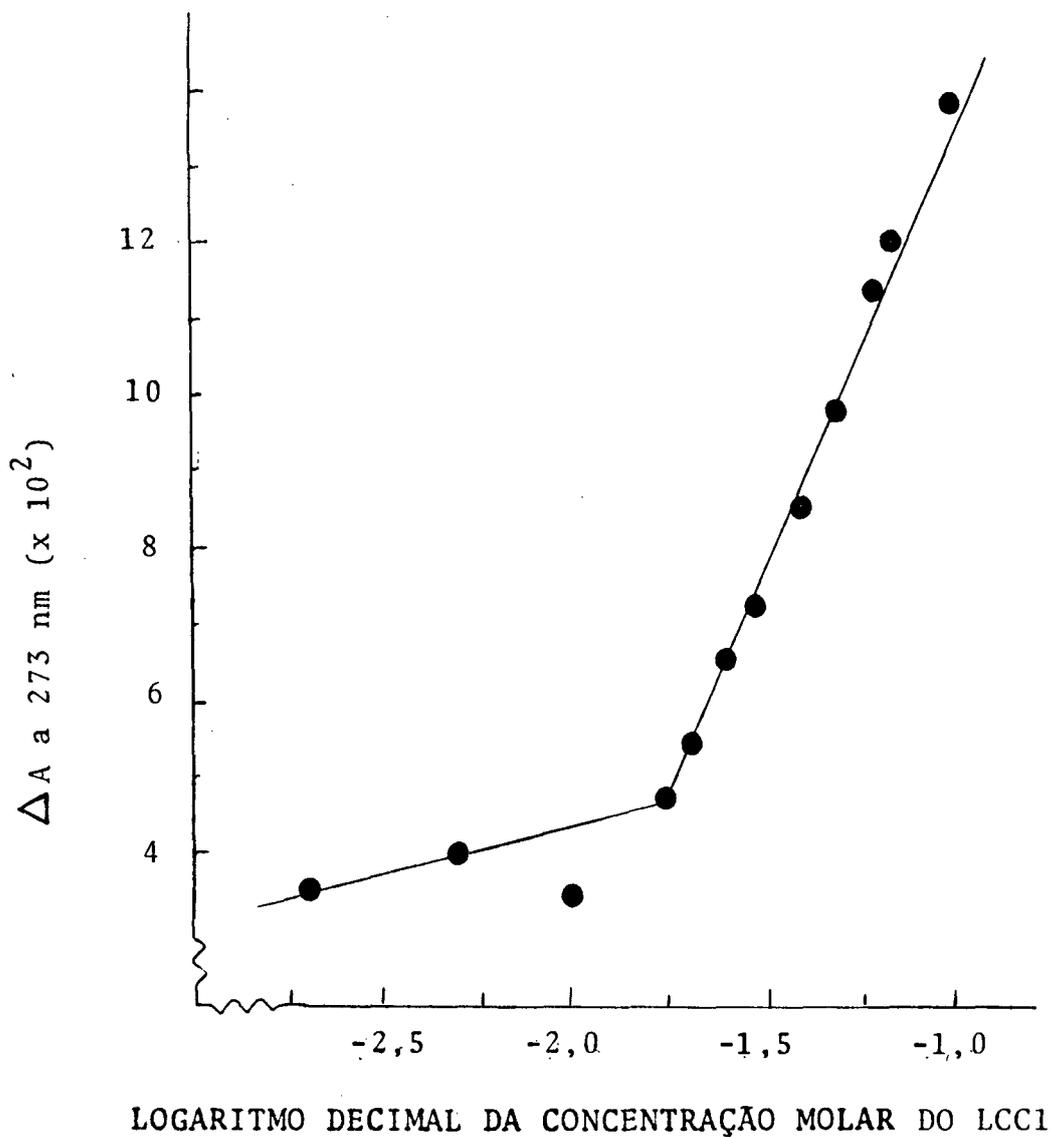
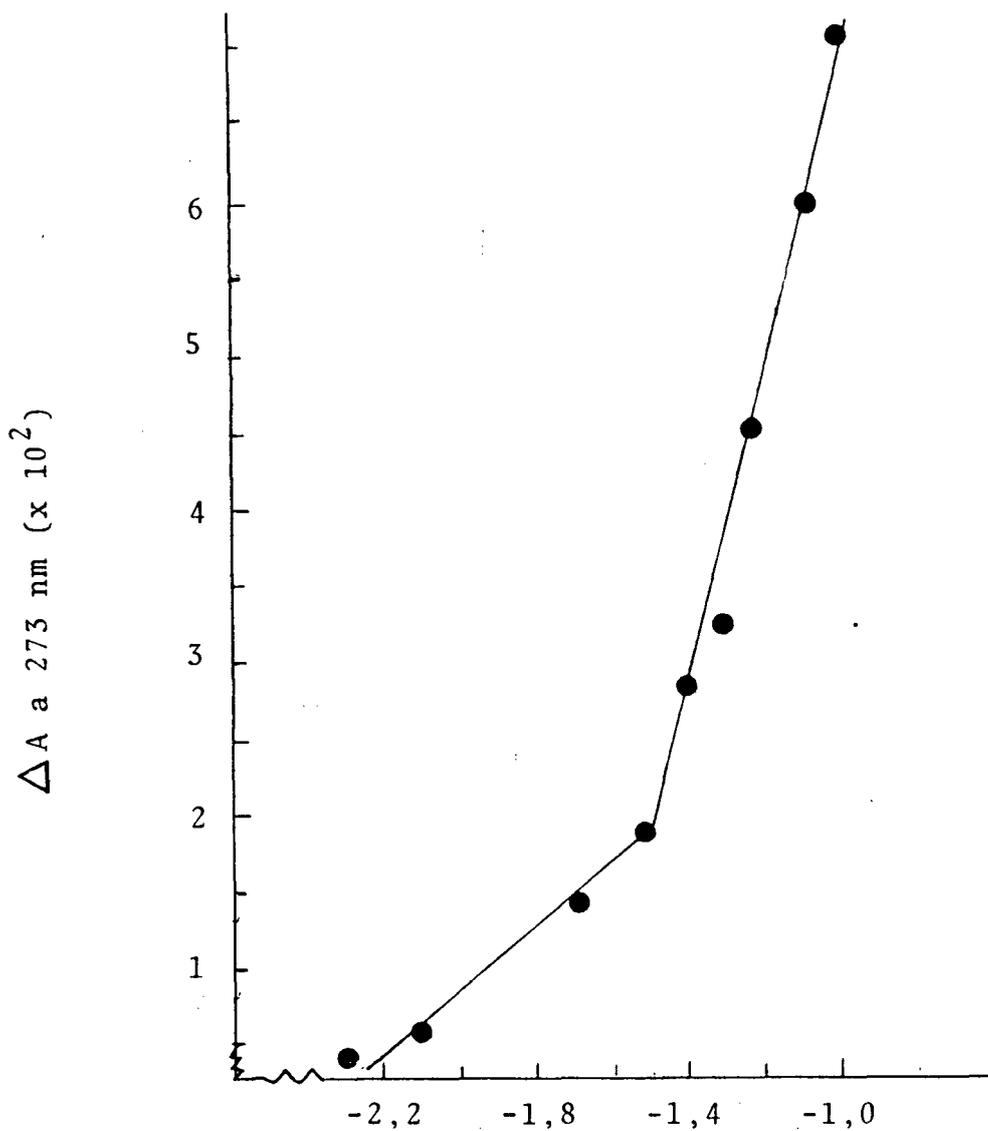


FIGURA 19 - VARIAÇÃO DO MÁXIMO DE ABSORBÂNCIA DO FENOL COM O LOGARÍTIMO DA CONCENTRAÇÃO MOLAR DO LCC1 EM SOLUÇÕES MISTAS DE ÁGUA-ETILENO GLICOL A 25 °C (PORCENTAGEM EM VOLUME DE ETILENO GLICOL = 40%).



LOGARÍTIMO DECIMAL DA CONCENTRAÇÃO MOLAR DO LCC1

FIGURA 20 - VARIAÇÃO DO MÁXIMO DE ABSORBÂNCIA DO FENOL COM O LOGARÍTIMO DA CONCENTRAÇÃO MOLAR DO LCC1 EM SOLUÇÕES MISTAS DE ÁGUA-ETILENO GLICOL A 25 °C (PORCENTAGEM EM VOLUME DE ETILENO GLICOL = 50%).

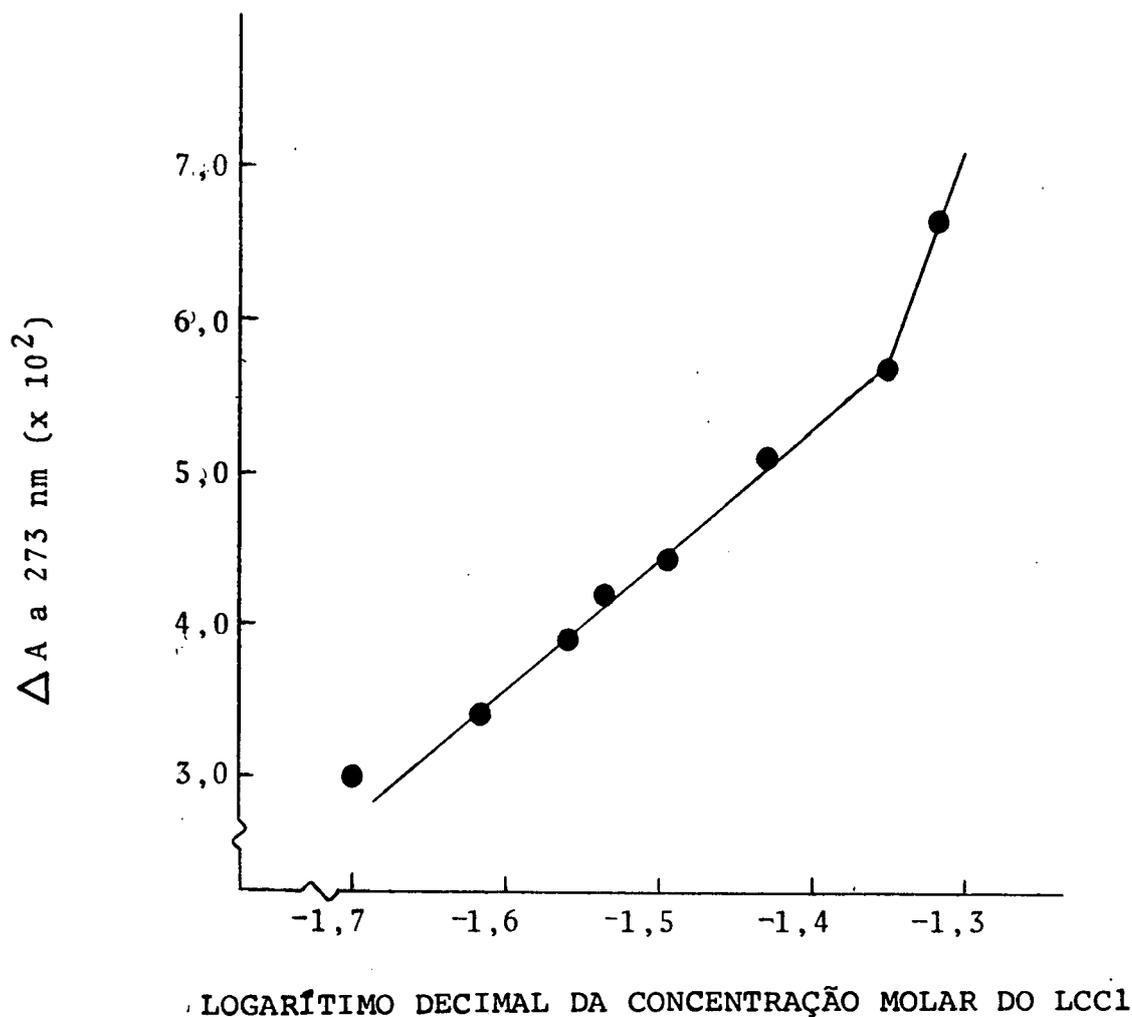


FIGURA 21 - VARIAÇÃO DO MÁXIMO DE ABSORBÂNCIA DO FENOL COM O LOGARÍTIMO DA CONCENTRAÇÃO MOLAR DO LCC1 EM SOLUÇÕES MISTAS DE ÁGUA-ETILENO GLICOL A 25 °C (PORCENTAGEM EM VOLUME DE ETILENO GLICOL = 55%).

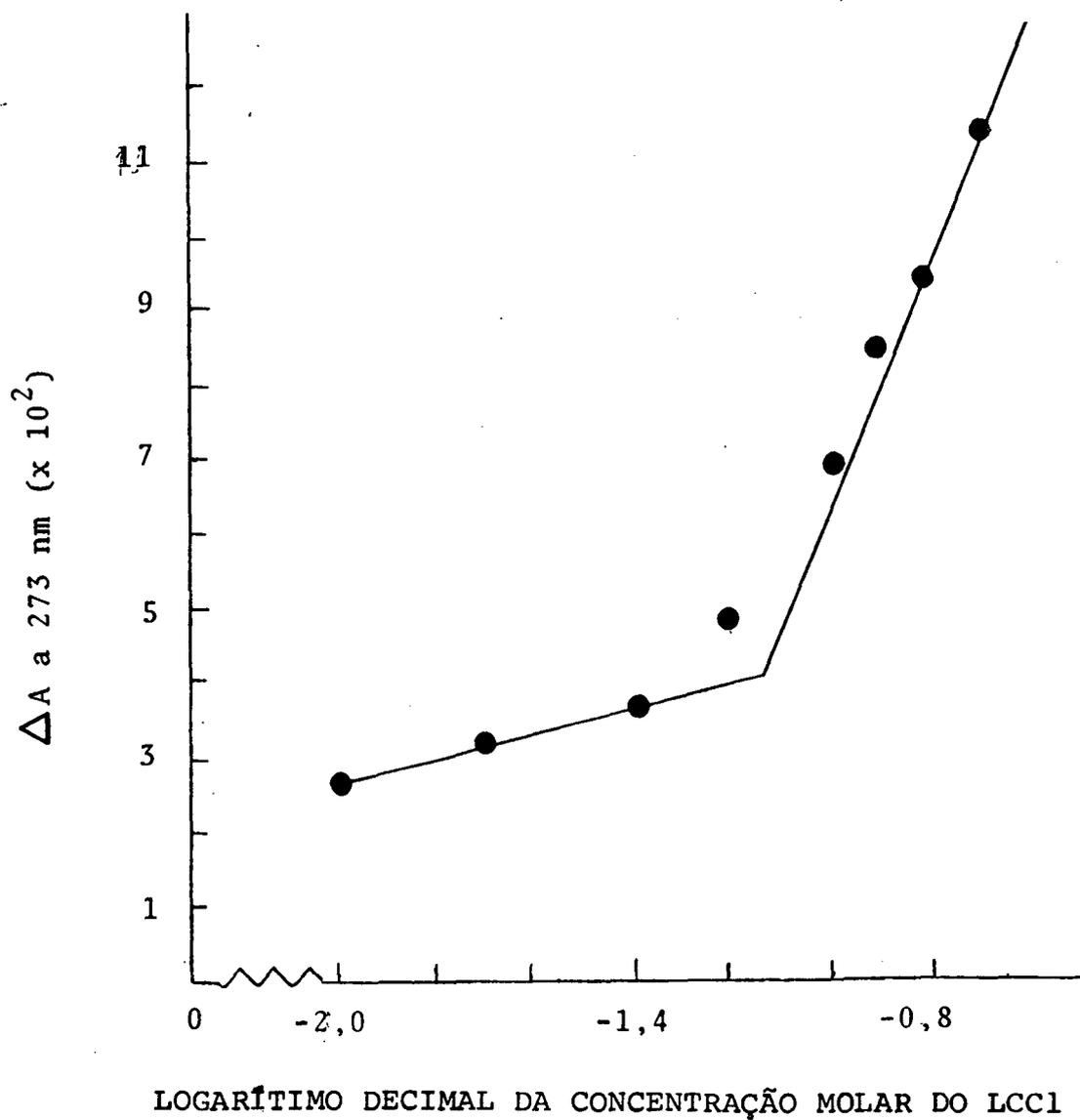


FIGURA 22 - VARIAÇÃO DO MÁXIMO DE ABSORBÂNCIA DO FENOL COM O LOGARÍTMO DA CONCENTRAÇÃO MOLAR DO LCC1 EM SOLUÇÕES MISTAS DE ÁGUA-ETILENO GLICOL A 25 °C (PORCENTAGEM EM VOLUME DE ETILENO GLICOL = 60%).

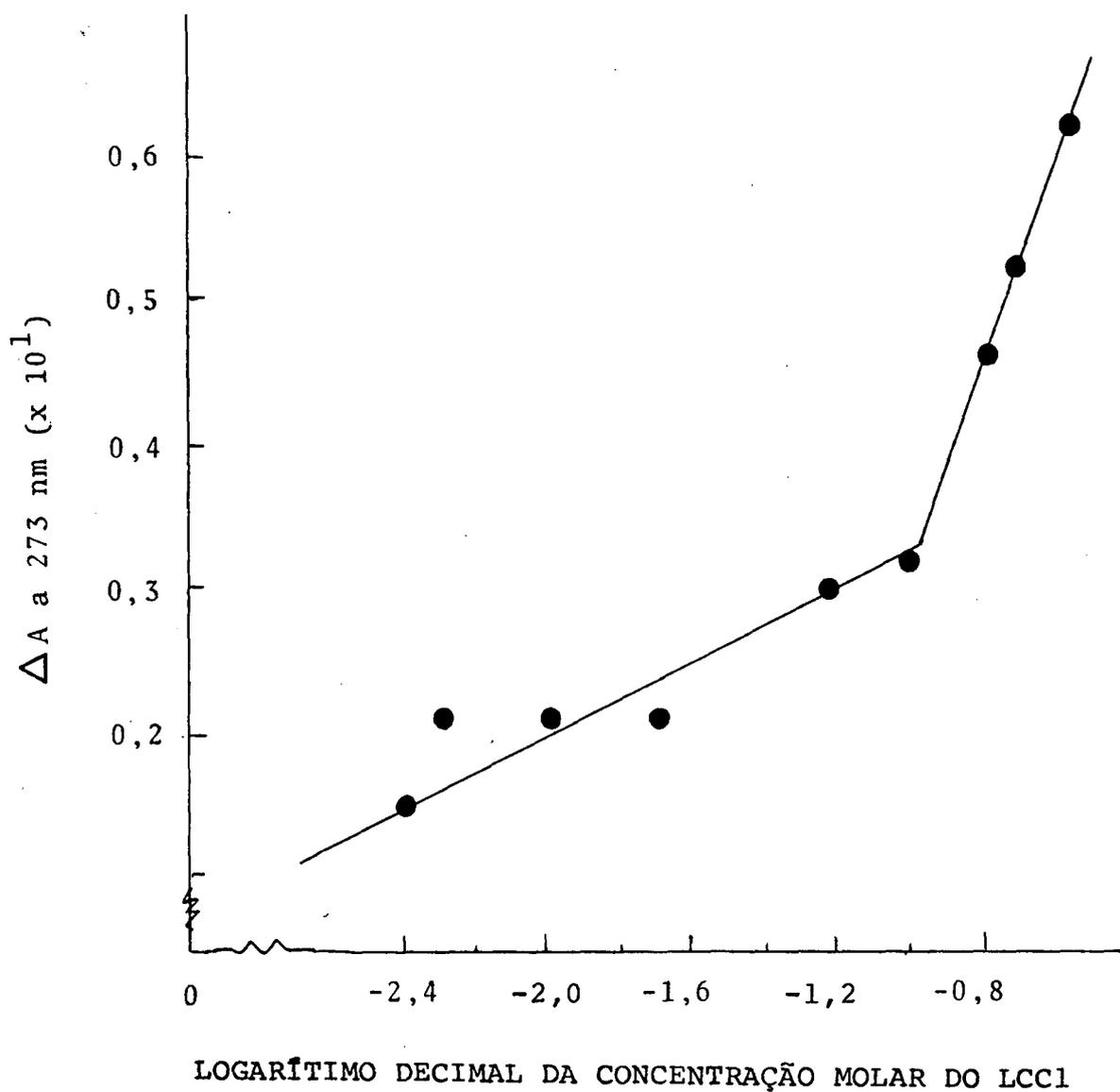


FIGURA 23 - VARIAÇÃO DO MÁXIMO DE ABSORBÂNCIA DO FENOL COM O LOGARÍTIMO DA CONCENTRAÇÃO MOLAR DO LCC1 EM SOLUÇÕES MISTAS DE ÁGUA-ETILENO GLICOL A 25 °C (PORCENTAGEM EM VOLUME DE ETILENO GLICOL = 70%).

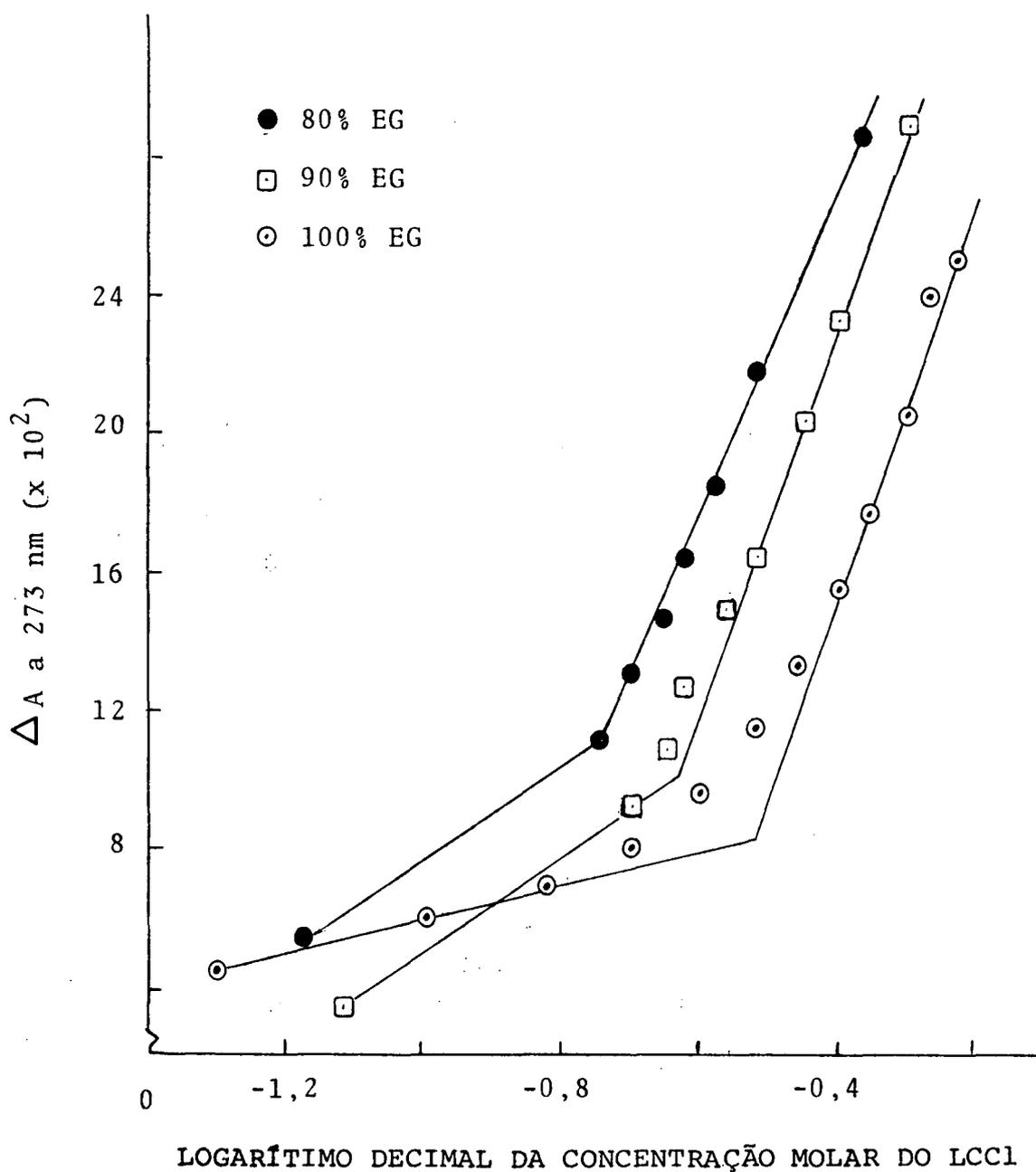


FIGURA 24 - VARIAÇÃO DO MÁXIMO DE ABSORBÂNCIA DO FENOL COM O LOGARÍTIMO DA CONCENTRAÇÃO MOLAR DO LCC1 EM SOLUÇÕES MISTAS DE ÁGUA-ETILENO GLICOL A 25 °C. (PORCENTAGEM DE ETILENO GLICOL EM VOLUME: 80%, 90% E 100%).

TABELA XXIII - CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA DE CLORETO DE LAURILCARNITINA (LCC1) EM SOLUÇÕES DE ÁGUA-ETILENOGLICOL A 25 °C DE TERMINADA POR DIFERENÇA DE ABSORBÂNCIA.

PORCENTAGEM DE ETILENO GLICOL POR VOLUME (% VOL)	CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA (M x 10 ³)
0	1,50
10	1,90
10	1,80*
15	2,00*
20	2,50
30	15,8
40	17,8
50	31,5
55	45,0
60	70,5
70	109,5
80	178,5
90	235,5
100	300,0

* Valor determinado por métodos tensiométricos.

mo pode ser visto a CMC aumenta em função da concentração de etilenoglicol e a CMC em etileno glicol puro é aproximadamente 200 vezes maior que a CMC em água. O valor experimental obtido para a CMC em água pura a 25 °C, ou seja, $1,50 \times 10^{-3}$ molar, concorda bem com resultados já obtidos na literatura (46). O valor da CMC em etileno glicol puro, i.e., $300,0 \times 10^{-3}$ M, é o mesmo já obtido por Ionescu e Fung (45).

Uma análise gráfica da variação da concentração micelar crítica do LCC1 em função do volume de etilenoglicol é dada na Fig. 25. Esta análise contém tanto os resultados obtidos por métodos tensiométricos quanto por métodos espectroscópicos. Como pode ser visto, a curva exhibe um comportamento linear na faixa baixa de etileno glicol (menos de trinta por cento por volume de etileno glicol). Subsequentemente a variação do CMC é exponencial com respeito ao volume do cossolvente.

A variação da CMC do LCC1 em função da concentração de etileno glicol observada no presente estudo concorda com os resultados de Ray e Nemethy (38) para vários poliéteros cujas concentrações micelares críticas foram determinadas em soluções aquosas em concentração de 0,0% a 60% de etilenoglicol ; por volume a 25 °C, 35 °C e 45 °C.

Estudos recentes do efeito do etileno glicol sobre a formação de micelas de cloreto de cetilpiridínio (CPC1) efetuados por Maria José Brandão Miguez (57), mostraram que este surfactante catiônico forma micelas em água pura, etileno glicol puro e em misturas de água e etilenoglicol. Os valores obtidos para CMC a 25 °C e 40 °C estão resumidos na Tabela XXIV:

Resultados semelhantes foram obtidos para outro surfactante catiônico, o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), a 25°C e 40°C (*) e estão também apresentados na Tab. XXIV para 25°C. Uma comparação gráfica do comportamento da CMC em função da fração molar do etilenoglicol está mostrada na Fig. 26.

Observa-se que o comportamento do LCC1 é diferente do comportamento do CPC1 e CTAB. Os últimos dois surfactantes contêm uma cadeia consistindo de 16 átomos de carbono e o LCC1 por outro lado, contém uma cauda de somente 12 átomos de carbono. Além disso é importante salientar que a cabeça do LCC1 é muito mais hidrofílica e polar.

(*) Sônia Maria Hickel Probst, comunicação particular.

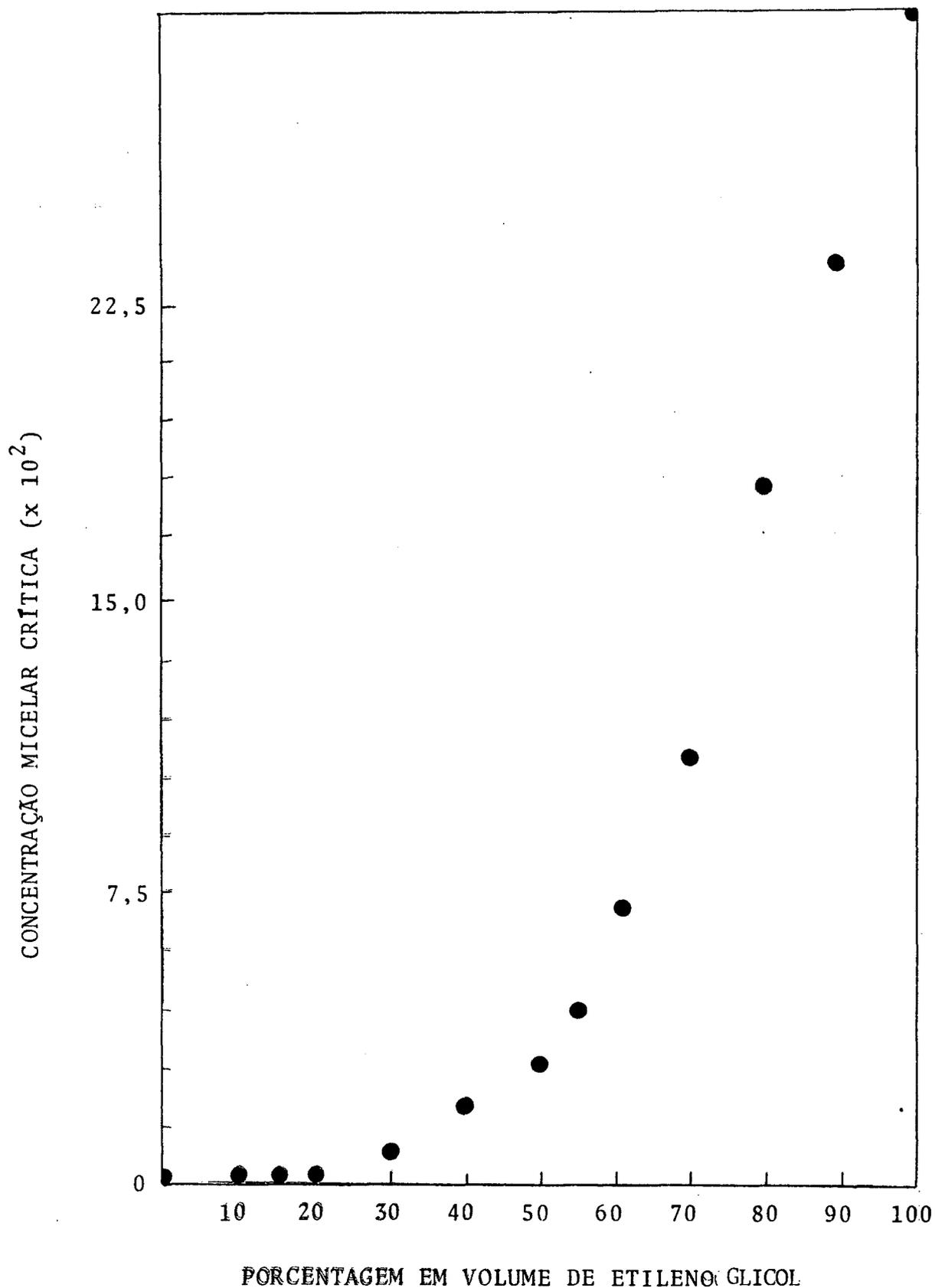


FIGURA 25 = VARIÇÃO DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA DO LCC1 COM A PORCENTAGEM EM VOLUME DE ETILENO GLICOL EM SOLUÇÕES MISTAS DE ÁGUA-ETILENO GLICOL A 25 °C.

TABELA XXIV - CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA (CMC) PARA CLORETO DE LAURILCARNITINA (LCCl), CLORETO DE CETILPIRIDINIO (CPCl) E BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) EM SOLUÇÕES MISTAS DE ÁGUA-ETILENO GLICOL A 25°C.

PORCENTAGEM EM VOLUME DE ETILENO GLICOL (% VOL.)	FRAÇÃO MOLAR DE ETILENO GLICOL	C.M.C. PARA LCCl (M x 10 ³)	C.M.C. PARA CPCl (M x 10 ³)	C.M.C. PARA CTAB (M x 10 ³)
0	0,000	1,5	0,90	0,920
10	0,035	1,8	1,20	1,10
15	0,050	2,0	-	-
20	0,075	2,5	1,20	1,40
30	0,122	15,8	1,60	1,80
40	0,177	17,8	2,10	2,60
50	0,245	31,5	2,00	4,40
55	0,270	45,0	-	-
60	0,326	70,5	5,00	7,20
70	0,430	109,5	9,50	10,0
80	0,564	178,5	-	28,0
90	0,744	235,5	-	46,0
100	1,000	300,0	230	-

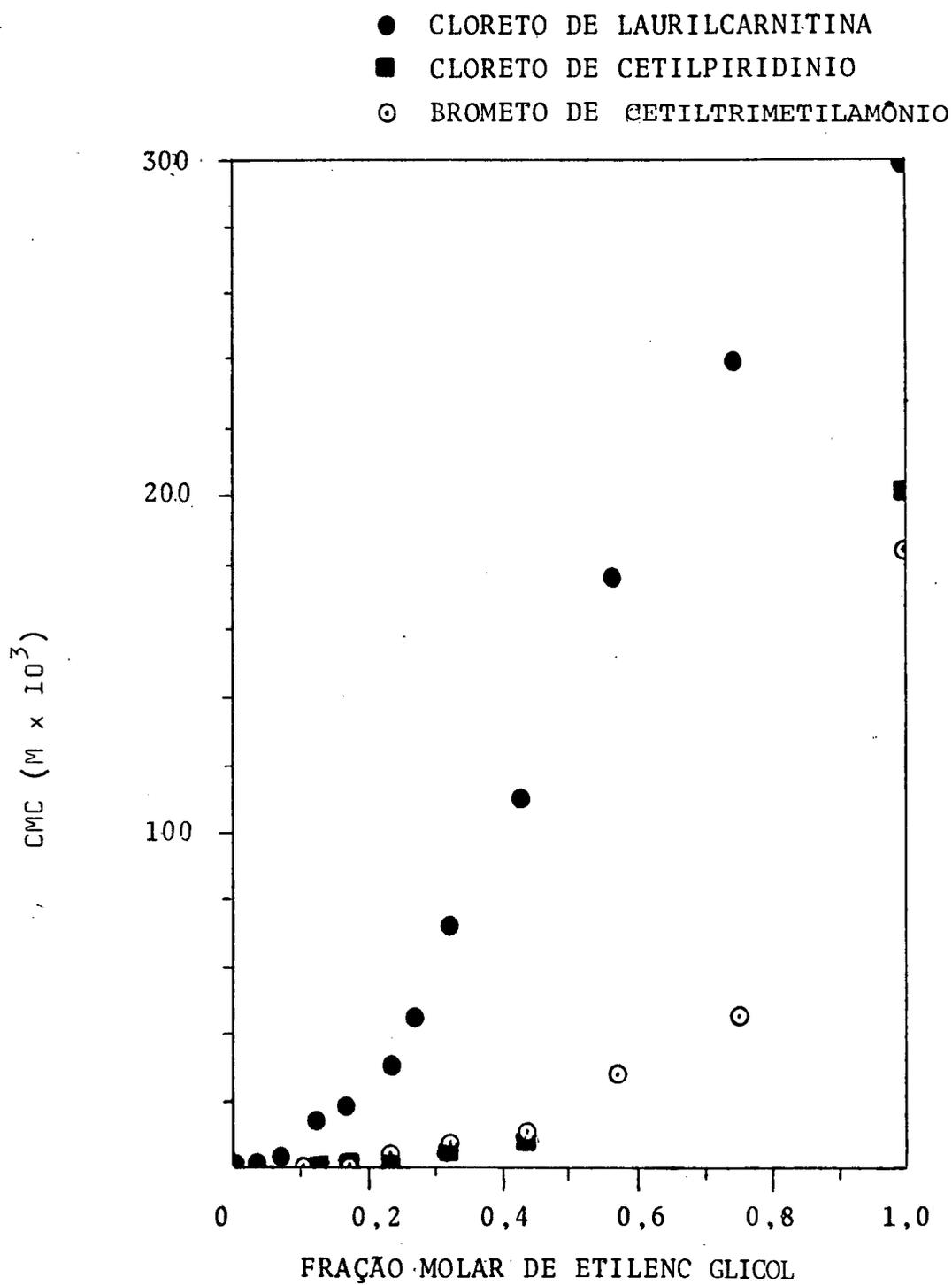


FIG: 26 = COMPARAÇÃO DA VARIÇÃO DA CMC DE VÁRIOS SURFACTANTES EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE ETILENO GLICOL A 25 °C.

4.5 - Energia Livre de Micelização

Os valores determinados para a energia livre de micelização (ΔG_{mic}°) do LCC1, a 25°C, estão incluídos na Tabela XXV e Figuras 27 e 28. Como pode ser visto, ΔG_{mic}° exibe um acréscimo de água pura para etileno glicol puro, indicando que o processo de micelização é mais favorável em água. Os valores experimentais obtidos para $\Delta G^{\circ}(mic)$ a 25°C em água pura (-3,85 kcal/mol) e etileno glicol puro (-0,71 kcal/mol) concordam com os valores já descritos na literatura (45,46). O valor correspondente medido para a micelização de LCC1 em glicerol para a mesma temperatura é de -2,07 kcal/mol (23), indicando que o glicerol é mais semelhante com a água em suas propriedades que o etileno glicol.

Uma comparação dos dados de ΔG_{mic}° a 25°C obtidos para outros surfactantes como CTAB e CPC1 em soluções aquosas de etileno glicol é dada na Tabela XXVI.

Uma análise gráfica desta comparação é mostrada na Figura 29. É importante salientar que para o CTAB e o CPC1, o ΔG_{mic}° mostra um decréscimo linear na faixa inteira de soluções água - etileno glicol. Por outro lado, o LCC1 tem comportamento de natureza exponencial. Isto implica que o grupo da cabeça do LCC1, que tem muito mais cargas elétricas (grupo de cabeça zwitteriônico), tem um efeito mais importante sobre as interações do sistema ternário.

Outro tipo de energia livre que poderia ser útil para um entendimento melhor das interações no sistema H₂O-LCC1-EG é a energia livre de transferência ($\Delta G_{transf}^{\circ}$) (7,58-60).

TABELA XXV - ENERGIA LIVRE DE MICELIZAÇÃO DO CLORETO
DE LAURILCARNITINA (LCC1) EM SOLUÇÕES A
QUOSAS EM ETILENO GLICOL A 25 °C.

EG (% VOL)	CMC (M x 10 ³)	ΔG_{mic}° (Kcal/mol)
0	1,5	-3,85
10	1,8	-3,74
15	2,0	-3,68
20	2,5	-3,55
30	15,8	-2,45
40	17,8	-2,39
50	31,5	-2,06
55	45,0	-1,84
60	70,5	-1,57
70	109,5	-1,31
80	178,5	-1,02
90	235,5	-0,86
100	300,0	-0,71

- Valores determinados por métodos espectroscópicos
- ⊙ Valores determinados por métodos tensiométricos

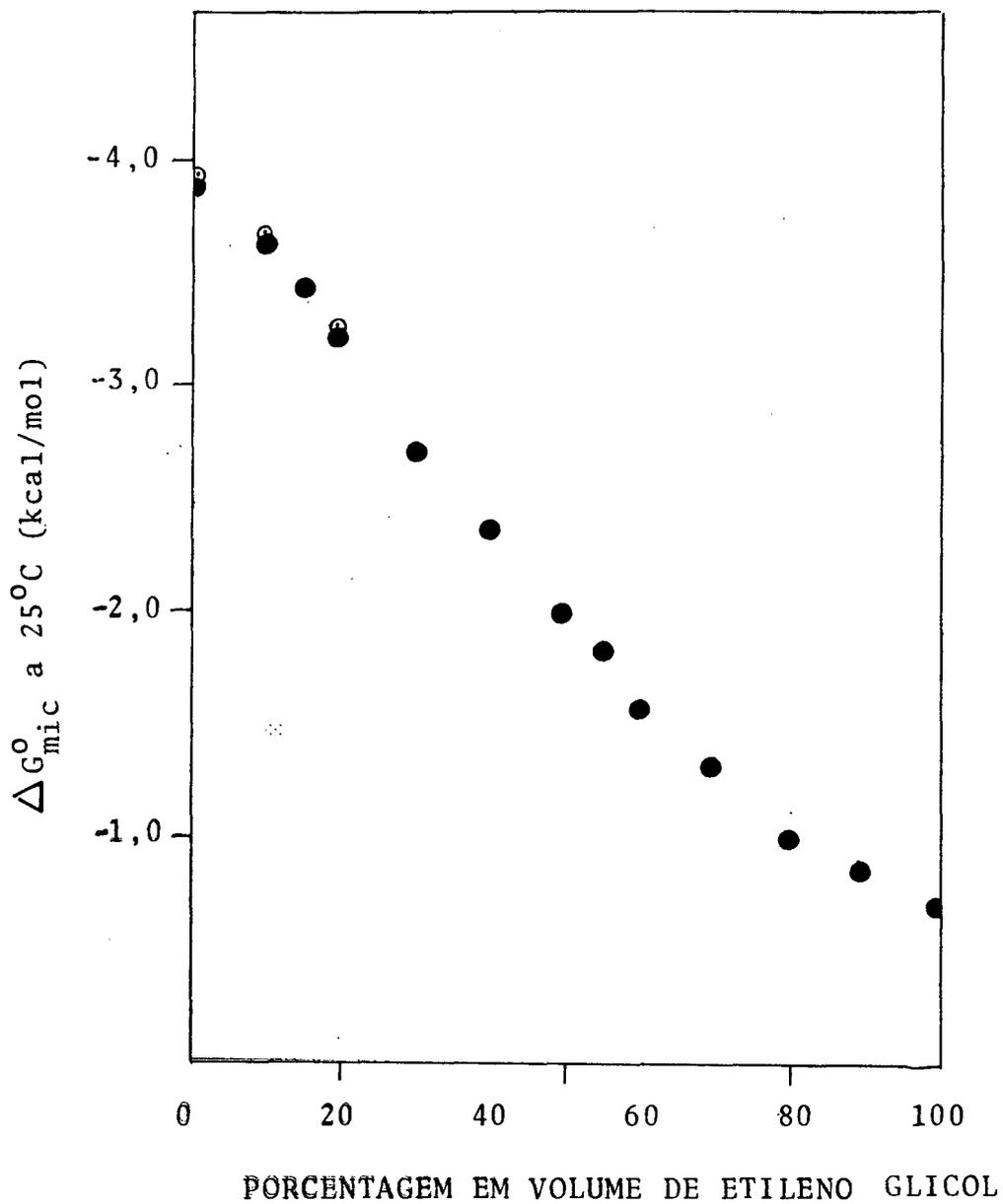


FIGURA 27 - GRÁFICO DE ENERGIA LIVRE DE MICELIZAÇÃO DO CLORETO DE LAURILCARNITINA EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE ETILENO GLICOL A 25°C.

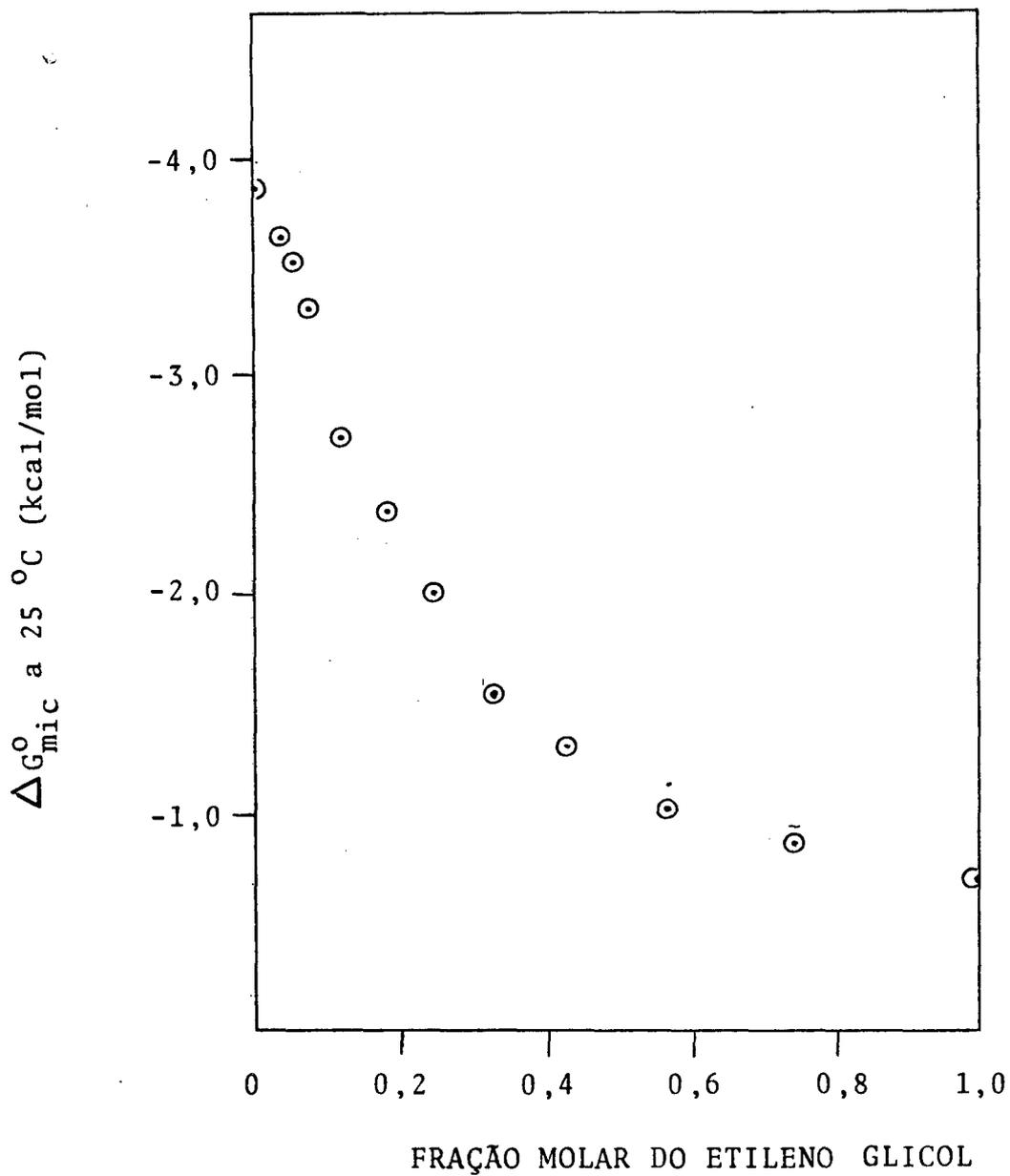


FIGURA 28 - GRÁFICO DA ENERGIA LIVRE DE MICELIZAÇÃO DO LCC1 EM SOLUÇÕES MISTAS DE ÁGUA-ETILENO GLICOL VERSUS A FRAÇÃO MOLAR DE ETILENO GLICOL A 25 °C.

TABELA XXVI - PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS PARA O CLORETO DE LAURILCARNITINA (LCC1), BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) E CLORETO DE CETILPIRIDINIO (CPC1) EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE ETILENO GLICOL A 25 °C.

FRAÇÃO MOLAR DE ETILENO GLICOL	ΔG_{mic}° PARA LCC1 (kcal/mol)	ΔG_{mic}° PARA CTAB (kcal/mol)	ΔG_{mic}° PARA CPC1 (kcal/mol)
0,0	-3,85	-4,14	-4,14
0,035	-3,74	-4,04	-3,98
0,050	-3,68	-	-
0,075	-3,55	-3,89	-3,98
0,122	-2,45	-3,74	-3,81
0,177	-2,39	-3,53	-3,65
0,245	-2,06	-3,21	-3,68
0,270	-1,84	-	-
0,326	-1,37	-2,92	-3,14
0,430	-1,31	-2,73	-2,76
0,564	-1,02	-2,12	-1,09
0,744	-0,86	-1,82	-1,02
1,00	-0,71	-	-0,87

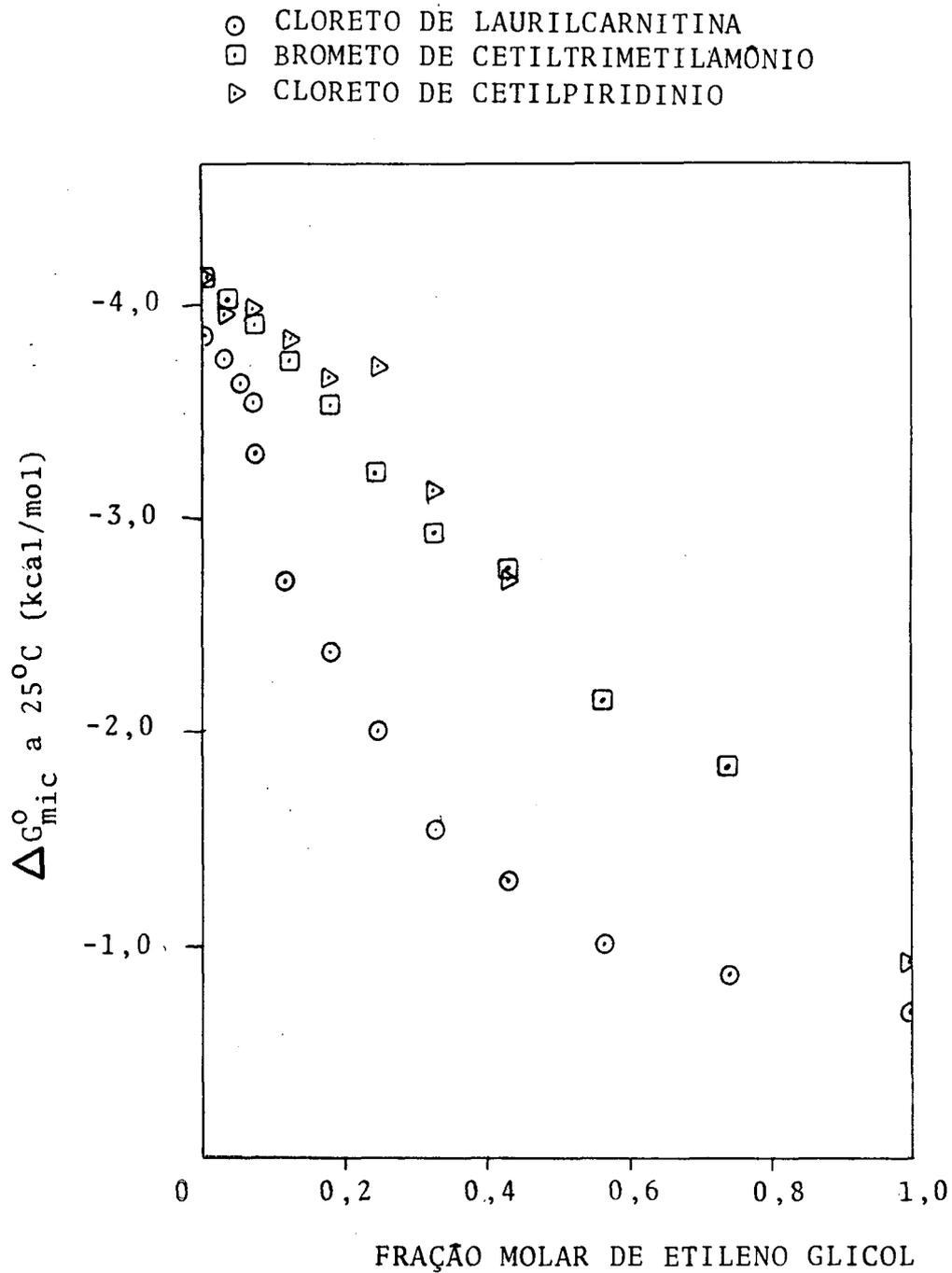


FIGURA 29 - GRÁFICO DA ENERGIA LIVRE DE MICELIZAÇÃO DE DIVERSOS SURFACTANTES EM SOLUÇÕES MISTAS Á GUA-ETILENO GLICOL A 25°C VERSUS A FRAÇÃO MOLAR DE ETILENO GLICOL.

Para o presente caso, $\Delta G_{\text{transf}}^{\circ}$ pode ser calculado de acordo com a Equação (XI).

$$\Delta G_{\text{transf}}^{\circ} = \Delta G_{\text{mic}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O-EG}) - \Delta G_{\text{mic}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) \quad (\text{XI})$$

Uma forma equivalente da mesma equação é a seguinte:

$$\Delta G_{\text{transf}}^{\circ} \cong RT \ln \frac{\text{CMC}_{(\text{H}_2\text{O-EG})}}{\text{CMC}_{(\text{H}_2\text{O})}} \quad (\text{XII})$$

A Tabela XXVII resume os dados experimentais obtidos para $\Delta G_{\text{transf}}^{\circ}$ a 25°C para LCCl de água a etileno glicol.

Uma representação gráfica dos mesmos resultados é representada na Figura 30. Como pode ser visto, a $\Delta G_{\text{transf}}^{\circ}$ exibe um aumento máximo na região aproximadamente de 40% de etileno glicol em volume, ou seja, 0,177 de fração molar de etileno glicol. Isto sugere que as interações máximas entre etileno glicol e água ocorrem nesta faixa de concentração.

TABELA XXVII - ENERGIA LIVRE DE TRANSFERÊNCIA DO
LCC1 DE ÁGUA PARA ETILENO GLICOL A
25 °C.

PORCENTAGEM EM VOLUME DE ETI- LENO GLICOL	FRAÇÃO MOLAR DE ETILENO GLICOL	$\Delta G_{\text{transf}}^{\circ}$ A 25°C (kcal/mol)
0	0,0	-
10	0,035	0,108
15	0,050	0,170
20	0,075	0,302
30	0,122	1,39
40	0,177	1,47
50	0,245	1,80
55	0,270	2,01
60	0,326	2,28
70	0,430	2,54
80	0,564	2,83
90	0,744	3,00
100	1,00	3,14

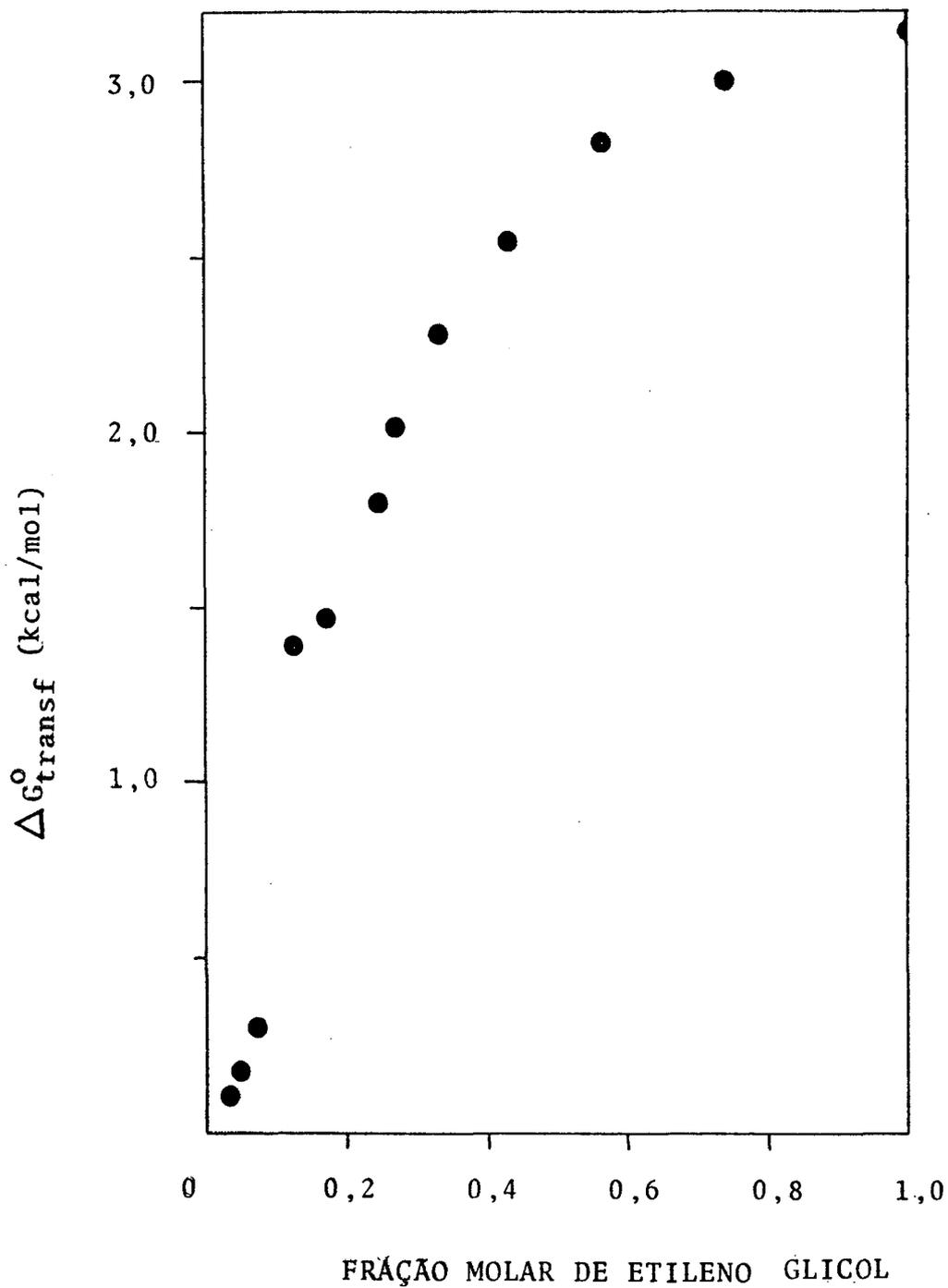


FIGURA 30 - ENERGIA LIVRE DE TRANSFERÊNCIA DO CLORETO DE LAURILCARNITINA DE ÁGUA PARA ETILENO GLICOL A 25°C.

C A P Í T U L O V

5. CONCLUSÕES

Os resultados experimentais obtidos indicam que o surfactante zwitteriônico cloreto de laurilcarnitina (LCCL) forma agregados micelares em água pura, em etileno glicol puro e em soluções destes dois solventes na faixa inteira de concentração.

O processo de micelização é mais favorável em água pura do que em etileno glicol. A energia livre de micelização, ΔG_{mic}^0 , tem valor mais negativo em água pura e estes valores aumentam com o acréscimo da porcentagem de etileno glicol no sistema.

Os máximos de variação na energia livre de micelização, ΔG_{mic}^0 , e energia livre de transferência, ΔG_{transf}^0 , a 25 °C acontecem na faixa aproximada de 40% de etileno glicol por volume ($X_{EG} = 0,177$), indicando que as interações entre a água e etileno glicol são maiores a essa concentração de cosolvente.

Uma comparação dos resultados do processo de micelização do cloreto de laurilcarnitina com os resultados já obtidos para o cloreto de cetilpiridínio e o brometo de cetiltrimetilamônio mostram que a influência dos grupos constituintes das caudas dos surfactantes é o fator predominante na interação soluto-solvente com respeito à micelização. O estudo do processo de micelização do surfactante cloreto de

laurilcarnitina em água pura, em etileno glicol puro e em soluções destes dois solventes é importante tanto do ponto de vista teórico como do ponto de vista prático. Os complexos de acilcarnitina tem um papel de importância fundamental no metabolismo de graxas. Por outro lado, o etileno glicol e os surfactantes tem sido utilizados como modelos de membranas e as interações água-etileno glicol são de grande relevância no sentido de um melhor entendimento de interações entre líquidos.

O presente estudo poderia ser expandido através de determinação da CMC do cloreto de laurilcarnitina em soluções dos dois cossolventes à várias temperaturas por métodos tensiométricos, espectroscópicos e outros. Isto permitiria uma comparação mais definida dos métodos experimentais. A obtenção de outros parâmetros termodinâmicos, tais como, ΔH_{mic}° e ΔS_{mic}° , poderia conduzir a um entendimento melhor do processo de micelização, estudado neste trabalho.

C A P Í T U L O VI

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) HARTLEY, G.S. - Aqueous Solution of Paraffin Chain Salts. Hermann, Paris, 1936.
- (2) ELWORTH, P.H.; FLORENCE, A.T. & MCFAIRLANE, C.B. - Solubilization by Surface Active Agents and its Application in Chemistry and Biological Sciences. Chapman & Hall, London, 1968.
- (3) FENDLER, J.H. & FENDLER, E.J. - Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems. Academic Press, New York, 1975.
- (4) MITTAL, K.L., Ed. - Micellization, Solubilization and Microemulsions, Vols. 1 e 2. Plenum Press, New York, 1977.
- (5) MITTAL, K.L., Ed. - Solution Chemistry of Surfactants, Vols. 1 e 2. Plenum Press, New York, 1979.
- (6) JONES, M.N. - Biological Interfaces, Elsevier, Amsterdam, 1975.
- (7) TANFORD, C. - The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes. John Wiley & Sons, New York, 1973.
- (8) IONESCU, L.G. - Surfactants and Micelles. Monograph, University of Detroit, Detroit, Michigan, 1976.

- (9) DE FÁVERE, V.T. - Formação de Micelas de Brometo de Cetiltrimetilamônio em Soluções Aquosas de Acetona, Dioxano, Tetrahydrofurano e Acetonitrila. Tese de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 1980.
- (10) DE PAULA SOARES MOL FILHO, F. - Formação de Micelas de Brometo de Cetiltrimetilamônio em Soluções Aquosas de Álcoois. Tese de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 1980.
- (11) DE SOUZA, V.E. - Formação de Micelas de Cloreto de Cetilpiridínio em Soluções Aquosas de Dimetilsulfóxido, Dimetilformamida e Dimetilacetamida. Tese de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 1981.
- (12) RÚBIO, D.A.R. - Estudo do Efeito Salino sobre a Hidrólise do p-Nitrofeniletilfosfato de Lítio na Presença de Micelas a Concentrações Altas de Hidróxido de Sódio. Tese de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 1981.
- (13) DO AIDO, T.H.M. - Formação de Micelas de Brometo de Cetiltrimetilamônio em Soluções Aquosas na Presença de Sais. Tese de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 1980.
- (14) GABBI, V.R.M. - Separação de Compostos de Tório na Presença de Surfactantes. Tese de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 1981.

- (15) BENSON, A.A. - Orientation of Lipids in Chloroplast and Cell Membranes. J. Amer. Oil. Chem. Soc., 43: 265, 1966.
- (16) LEHNINGER, A.L. - Biochemistry, The Molecular Basis of Cell Structure and Function, 2nd edition, Worth Publ., New York, 1976.
- (17) STRYER, L. - Biochemistry, W.H. Freeman, São Francisco, 1975.
- (18) MOLSTAD, P. - The Efflux of L-Carnitine from Cells in Culture (CC1 27). Biochim. Biophys. Acta, 597: 166, 1980.
- (19) MOLSTAD, P.; BOHMER, T. & THORNSTEIN, H. - Carnitine - Induced Uptake of L-Carnitine into Cells from an Established Cell Line from Human Heart (CC1 27). Biochim. Biophys. Acta, 512: 557, 1978.
- (20) MOLSTAD, P.; BOHMER, T. & EIKLID, K. - Specificity and Characteristics of the Carnitine Transport in Human Heart Cells (CC1 27) in Culture. Biochim. Biophys. Acta, 471: 296, 1977.
- (21) MOLSTAD, P. & BOHMER, T. - Transport of L-Carnitine Induced by Prednisolone in an Established Cell Line (CC1 27) - A Possible Explanation of the Therapeutic Effect of Glucocorticoids in Muscular Carnitine Deficiency Syndrome. Biochim. Biophys. Acta, 585: 94, 1979.

- (22) FUNG, D.S. - Molecular Interaction in Solutions of Surfactants and Micelles. Doctoral Dissertation, University of Detroit, 1978.
- (23) IONESCU, L.G. & FUNG, D.S. - Formation of Micelles of Acylcarnitine Chlorides in Glycerol. Bull. Chem. Soc. Japan, 54: 2503, 1981.
- (24) PANDE, S.V. - A Mitochondrial Carnitine Acyl Translocase System. Proc. Nat. Acad. Sci., USA, 72: 883, 1975.
- (25) RAMSAY, R.R. - The Role of Carnitine, the Carnitine, Acyltransferases and the Carnitine Exchange System. Biochem. Soc. Trans., 6: 71, 1978.
- (26) SEIM, H. & DARGEL, R. - Induktion Mitochondrieller Volumenänderungen durch homologe O-Acylcarnitin Isomere. Acta Biol. Med. Germ., 37: 73, 1978.
- (27) WEISSBERGER, A., Ed. - Technique of Organic Chemistry, Vol. VII, 2nd Edition, Interscience Publishers, Inc., New York, 1955.
- (28) MANOHARA MURTHY, N. & SUBRAHMANYAM, S.V. - Heat Capacities of Dilute Aqueous Solutions of t-Butanol, n-Propanol, Ethylene Glycol and Glycerol. Ind. J. Chem., 16A: 558, 1978.
- (29) MANOHARA MURTHY, N. & SUBRAHMANYAM, S.V. - Solution Structure of Aqueous Non-Electrolytes - Adiabatic Compressibility Studies. Acustica, 40: 263, 1978.

- (30) MANOHARA MURTHY, N. & SUBRAHMANYAM, S.V. - Behavior of Excess Heat Capacity of Aqueous Non-Electrolytes. Ind. J. Pure Appl. Phys., 15: 485, 1977.
- (31) DI PAOLA, G. & BELLEAU, B. - Apparent Molal Volumes and Heat Capacities of Some Tetralkylammonium Bromides, Alkyltrimethylammonium Bromides and Alkali Halides in Aqueous Glycerol Solutions. Can. J. Chem., 55: 3452, 1975.
- (32) DI PAOLA, G. & BELLEAU, B. - Poliol-Water Interactions. Apparent Molal Heat Capacities and Volumes of Aqueous Poliol Solutions. Can. J. Chem., 55: 3825, 1977.
- (33) ZINCHENKO, V.D.; MANK, V.V. & MOISEV, V.A. - Proton mobility in Water-Ethylene Glycol System. Ukr. Khim. Zh., 43: 371, 1977.
- (34) UEDA, M.; URAHATA, T.; KATAYAM, A. & KUROKI, N. - Effect of Urea on the Solubility of Benzene and Toluene in Water. Seni Gakkaishi, 32: T301, 1977.
- (35) BEAUDOIN, J.L. - Internal and External Hydroxyl-Vibrations of Glycerol. J. Chim. Phys., 74(3): 268, 1977.
- (36) THE, R. & HASSELBACH, W. - Stimulatory and Inhibitory Effects of Dimethylsulfoxide and Ethylene Glycol on ATPase Activity and Calcium Transport of Sarcoplasmic Membranes. Eur. J. Biochem., 74: 611, 1977.

- (37) RAY, A. - Micelle Formation in Pure Ethylene Glycol.
J. Amer. Chem. Soc., 91: 6511, 1969.
- (38) RAY, A. & NÉMETHY, G. - Micelle Formation by Nonionic Detergents in Water-Ethylene Glycol Mixtures. J. Phys. Chem., 75: 809, 1971.
- (39) RAY, A. & NÉMETHY, G. - Densities and Partial Molal Volumes of Water-Ethylene Glycol Mixtures. J. Chem. Eng. Data, 18: 309, 1973.
- (40) SHINODA, K.; NAKAGAWA, T.; TAMAMUSHI, B. & ISEMURA, T.-
Colloidal Surfactants. Academic Press, N. York, 1963.
- (41) RAY, A. - Solvophobic Interactions and Micelle Formation in Structure Forming Nonaqueous Solvent. Nature, 231: 313, 1971.
- (42) FUNG, D. & IONESCU, L.G. - Formation of Micelles of Laurylcarnitine Chloride in Ethylene Glycol and Glycerol, National Meeting, of the American Association for the Advancement of Science held in Denver, Colorado, Feb. 1977, Contributed Papers, Abstr. 29.
- (43) IONESCU, L.G. - Formación de Micelas de Acilcarnitinas en Glicerol. Arch. Biol. Med. Exper., 12: 272, 1979.
- (44) IONESCU, L.G. & FUNG, D. - Formação de Micelas de Acilcarnitinas em Etileno Glicol, Soc. Bras. Bioq., IX Reunião Anual, Simpósio de Membranas Biológicas, Iub symposium 98, PAABS Regional Symposium 4, Resumos, 16, Caxambú (MG), abril, 1980.

- (45) IONESCU, L.G. & FUNG, D. - Formation of Micelles of Acylcarnitine Chlorides in Ethylene Glycol. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 2907-2912, 1981.
- (46) YALKOWSKY, S.H. & ZOGRAFI, G. - Some Micellar Properties of Long-Chain Acylcarnitines. J. Colloid Interface Sci., 34: 525, 1970.
- (47) YALKOWSKY, S.H. & ZOGRAFI, G. - Potentiometric Titration of Monomeric and Micellar Acylcarnitines. J. Pharm. Sci., 59: 798, 1970.
- (48) YALKOWSKY, S.H. & ZOGRAFI, G. - Calculation of Partial Molal Volume in Micellar Systems. J. Pharm. Sci., 61: 793, 1972.
- (49) NICHOLS, N.; SKOLD, R.; SPINK, C.; SUURKUUSK, J. & WADSO, I. - Additivity Relations for the Heat Capacities of Non-Electrolytes in Aqueous Solution. J. Chem. Thermodyn., 8: 1081, 1976.
- (50) MAGID, L. - Solvent Effects on Amphiphilic Aggregation in Solution Chemistry of Surfactants, K.L. Mittal, Ed. Plenum Press, New York, 1979, Vol. I, p. 427.
- (51) ZIEGLER, H.J.; BRUCKNER, P. & BINON, F. - O-Acylation of dl-Carnitine Chloride. J. Org. Chem., 32: 3989, 1967.
- (52) SHOEMAKER, D.P.; GARLAND, C.W. & STEIFELD, J.I. - Experiments in Physical Chemistry. McGraw-Hill, N.Y., 1974.

- (53) WEINERT, C.H.S.W. - Electrical Conductivity of Dilute Solutions of Some N-n-hexadecyl Quaternary Ammonium Salts. S. Afr. Tydskr. Chem., 31: 81, 1978.
- (54) RAY, A. & NÉMETHY, G. - A Difference Spectrophotometric Method for the Determination of Critical Micelle Concentrations. J. Phys. Chem., 75: 804, 1971.
- (55) DUFF, D.G. & GILES, C.H. - Spectrophotometric Determination of Critical Micelle Concentration of Surfactants. J. Coll. Interface Sci., 41: 407, 1972.
- (56) NÉMETHY, G. & RAY, A. - Solvents Effects on the Near-Ultraviolet Spectrum of Phenol and its Distribution in Micellar Solutions. J. Phys. Chem., 77 : 64 , 1973.
- (57) MIGUEZ, M.J.B. - Efeito de Cossolvente sobre a Formação de Micelas de Cloreto de Cetilpiridínio, Relatório nº 1, Laboratório de Química de Superfícies, Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 15 de dezembro de 1981.
- (58) KRISHNAN, C.V. & FRIEDMAN, H.L. - Enthalpies of Transfer for Solutes in Polar Solvents in Solute-Solvent Interactions, in Solute Solvent Interaction. Ed. J.F. Coetzee and Calvin D. Ritchie, New York, 1965.
- (59) SHIRAHAMA, K. & KASHIWABARA, T. - The CMC - Decreasing Effects of Some Added Alcohols on the Aqueous Sodium Dodecyl Sulfate Solutions. J. Colloid Interface Sci., 36: 65, 1971.

- (60) MIYAGISHI, S. - The Effect of Organic Additives on the Thermodynamics Parameters of Micellization. Bull. Chem. Soc. Japan, 49: 34, 1976.