Universidade de São Paulo
Instituto de Química

Novos Tensoativos Derivados da
2-D-Glucosamina

Reinaldo Camino Bazito

Tese de Doutorado

Prof.Dr. Omar A. El Seoud

Orientador

São Paulo

13 de dezembro de 2001

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Bazito, Reinaldo Camino
B363n Novos tensoativos derivados da 2-D-glucosamina / Reinaldo
Camino Bazito. -- São Paulo, 2001.
185p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de
São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Seoud, Omar Abdel Monein Abou El

1. Tensoativos : Físico-química : Orgânica 2. Síntese : Química
orgânica I. T. II. Seoud, Omar Abdel Monein Abou El ,
orientador.

547.13453 CDD

“Novos Tensoativos Derivados da 2-D-Glucosamina”

REINALDO CAMINO BAZITO

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciências - Área: Química Orgânica.

Aprovada por:

Prof. Dr. OMAR ABDEL MONEIN ABOU EL SEOUD
IQ - USP
(Orientador e Presidente)

Prof. Dr. FRANK HERBERT QUINA
IQ - USP

Prof. Dr. MAURICIO DA SILVA BAPTISTA
IQ - USP

Prof. Dr. WATSON LOH
IQ - UNICAMP

Prof. Dra. MARIA ELISABETE DARBELLA ZANIQUELLI
FECL RP - USP

SÃO PAULO
13 DE DEZEMBRO 2001.

*À minha Fernanda,
por seu amor e compreensão.*

“E se alguém te reprova ou te não entende, serve mesmo assim, recordando que, adiante de nós, caminha sempre o Infinito Amor d’Aquele que é a vida de nossas vidas e que se oculta, incompreendido e silencioso, na sílaba única com que se nos apresenta sob o nome de Deus”

Emmanuel

Agradecimentos

Em primeiro lugar e acima de tudo, agradeço a Deus pela minha existência e a de tudo e todos que me cercam.

Ao Prof. Omar El Seoud pela orientação e oportunidade proporcionados nesses anos de convívio.

Ao Prof. Frank H. Quina (IQ-USP), pelo auxílio nas medidas de fluorescência, e à Profa. Rosângela Itri (Instituto de Física - USP), pela realização das medidas e auxílio na interpretação dos resultados de espalhamento de raios X em baixo ângulo (SAXS).

Ao Paulinho, por sua paciência oriental na realização dos experimentos de RMN e dos softwares “caseiros” que tanto agilizaram este trabalho.

À Ellen Nogueira, pela ajuda nas medidas de espalhamento de luz e tensões superficiais.

Ao pessoal da Central Analítica, da Biblioteca, da Secretaria de Pós-Graduação, do Setor Administrativo e de apoio do IQ-USP, pela paciência e pelo auxílio indispensáveis na realização deste trabalho.

Ao CNPq, Capes, Finep e Fapesp, pelo auxílio financeiro proporcionado ao nosso laboratório e ao IQ-USP, sem o que seria impossível a realização deste trabalho.

À Fapesp e à Capes, pela bolsa de doutoramento concedida.

Ao pessoal do laboratório: Ana, Cesar, Dona Euzita, Erika, Naiara, Paulo, Ricardo, Susana, pelo saudável ambiente de trabalho, companheirismo, sugestões e discussões, ao longo de todo esse tempo.

Aos amigos do IQ-USP (e ex-IQ-USP): Fabio, Guilherme, Marcia, Sascha, Shirley, e tantos outros, o meu agradecimento especial, pela amizade constante, apoio nos momentos difíceis, e pelas muitas e muitas risadas que tornaram tudo muito mais fácil.

E, finalmente, um agradecimento bastante especial aos meus pais, por tudo o que me proporcionaram.

Sumário

1. Introdução	1
1.1. Agregação de tensoativos em solução aquosa	5
1.1.1. Associação de íons aos agregados	11
1.1.2. Efeitos da estrutura dos tensoativos sobre as propriedades micelares.....	12
1.1.2.1. Natureza do grupo hidrofóbico	13
1.1.2.2. Natureza do grupo hidrofílico.....	13
1.1.2.3. Natureza do contra-íon.....	14
1.1.3. Modelos termodinâmicos para o processo de micelização.....	14
1.2. Métodos experimentais de caracterização dos agregados de tensoativos em solução aquosa	16
1.2.1. Condutometria: concentração micelar crítica (c.m.c.) e grau de dissociação das micelas (α_{mic})	16
1.2.2. Tensiometria: concentração micelar crítica (c.m.c.) e área por grupo de cabeça (σ) na interface ar/solução.....	18
1.2.3. Espalhamento estático de luz: número de agregação micelar	20
1.2.4. Espalhamento dinâmico de luz: raio hidrodinâmico micelar ...	22
1.2.5. Espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS): número de agregação (N_{ag}) e morfologia micelares.....	24
1.2.6. Ressonância magnética nuclear: constante de equilíbrio de micelização (K), concentração micelar crítica (c.m.c.) e deslocamentos químicos dos prótons no monômero (δ_{mon}) e na micela (δ_{mic})	25
1.2.7. Fluorescência de pireno: polaridade micelar	27
1.3. Tensoativos derivados de açúcares.....	30
1.3.1. Alquil glucosídeos e alquil poliglucosídeos	33
1.3.2. N-metil glucamidas	34
1.3.3. Ésteres de sorbitano.....	34
1.3.4. Ésteres de sacarose	34
1.3.5. Outros tensoativos não-comerciais.....	35
1.3.6. Derivados da 2-D-glucosamina.....	37

64

3.5.5. Metil 2-acilamido-2-deóxi-6-O-sulfonato-D-glucopiranosídeos de sódio (tensoativos aniônicos).....	68
3.5.5.1. Metil 2-dodecanoilamido-2-deóxi-6-O-sulfonato-D-glucopiranosídeo de sódio	68
3.5.5.2. Metil 2-octanoilamido-2-deóxi-6-O-sulfonato-D-glucopiranosídeo de sódio	70
3.5.5.3. Metil 2-hexadecanoilamido-2-deóxi-6-O-sulfonato-D-glucopiranosídeo de sódio.....	70
3.5.6. metil 2-acilamido-2-deóxi-6-O-tosil-D-glucopiranosídeos	76
3.5.6.1. Metil 2-dodecanoilamido-2-deóxi-6-O-tosil-D-glucopiranosídeo	76
3.5.6.2. Metil 2-hexadecanoilamido-2-deóxi-6-O-tosil-D-glucopiranosídeo	77
3.5.6.3. Metil 2-octanoilamido-2-deóxi-6-O-tosil-D-glucopiranosídeo	77
3.5.7. Cloretos de metil 2-acilamido-2,6-dideóxi-6-trimetilamônio-D-glucopiranosídeos (tensoativos catiônicos).....	79
3.5.7.1. Cloreto de metil 2-dodecanoilamido-2,6-dideóxi-6-trimetilamônio-D-glucopiranosídeos	79
3.5.7.2. Cloreto de metil 2-octanoilamido-2,6-dideóxi-6-trimetilamônio-D-glucopiranosídeos	81
3.5.7.3. Cloreto de metil 2-hexadecanoilamido-2,6-dideóxi-6-trimetilamônio-D-glucopiranosídeo	81
3.6. Métodos	84
3.6.1. Teor de água pelo método de Karl-Fischer.....	84
3.6.2. Temperatura de Krafft.....	85
3.6.3. C.m.c. e grau de dissociação por condutividade	86
3.6.4. C.m.c. e área por cabeça polar por tensão superficial.....	87
3.6.5. Números de agregação por espalhamento estático de luz.....	88
3.6.6. Coeficientes de difusão por espalhamento dinâmico de luz ...	88
3.6.7. Volume molar aparente dos tensoativos.....	89
3.6.8. Polaridade micelar por fluorescência do pireno	89

3.6.9.	Estudo da agregação por IV	90
3.6.10.	Estudo da agregação por RMN- H^1	90
3.6.11.	Espalhamento de raios X em baixo ângulo.....	91
4.	Resultados e Discussão	93
4.1.	Sínteses e Purificações	93
4.1.1.	Pureza dos ácidos carboxílicos utilizados	93
4.1.2.	2-Acílamo-2-deóxi-D-glucopiranoses.....	94
4.1.3.	Metil 2-acílamo-2-deóxi-D-glucopiranosídeos.....	96
4.1.4.	Metil 2-acílamo-2-deóxi-6-O-sulfonato-D-glucopiranosídeos de sódio (tensoativos aniônicos).....	99
4.1.5.	Metil 2-acílamo-2-deóxi-6-O-tosil-D-glucopiranosídeos.....	101
4.1.6.	Cloretos de metil 2-acílamo-2,6-dideóxi-6-trimetilamônio-D- glucopiranosídeos (tensoativos catiônicos)	102
4.2.	Propriedades dos Tensoativos Sintetizados.....	103
4.2.1.	Temperaturas de Krafft.....	104
4.2.2.	Propriedades micelares determinadas por condutância.....	105
4.2.3.	Parâmetros termodinâmicos de micelização	121
4.2.4.	C.m.c., área por cabeça e energia livre de adsorção por tensão superficial.	131
4.2.5.	Polaridade microscópica dos sistemas micelares por fluorescência.....	138
4.2.6.	Estudo da agregação por IV	143
4.2.7.	Números de agregação por espalhamento estático de luz....	147
4.2.8.	Volumes molares aparentes dos tensoativos	152
4.2.9.	Raios hidrodinâmicos por espalhamento dinâmico de luz.....	154
4.2.10.	Estudo da agregação por RMN- H^1	157
4.2.11.	Espalhamento de raios X (SAXS).....	165
5.	Conclusões.....	173
6.	Referências Bibliográficas	175

Lista de Figuras

Figura 1 – Representação esquemática dos diversos processos que levam à diminuição da energia livre de soluções aquosas de tensoativos (MYERS, 1999).....	5
Figura 2 - Possíveis estruturas formadas por tensoativos, de acordo com seu fator de empacotamento (SJOBLOM et al., 1996).	6
Figura 3 - Variação das diversas propriedades físico-químicas da solução em função da concentração do tensoativo (LINDMAN & WENNERSTROM, 1980).....	8
Figura 4 – “Modelo Padrão” de uma micela esférica de dodecil-sulfato de sódio (SDS) (GRUEN, 1985).	9
Figura 5 – Representação esquemática de uma micela aquosa de um tensoativo catiônico.....	11
Figura 6 – Principais tensoativos derivados de carboidratos produzidos comercialmente (VON RYBINSKI & HILL, 1998).	31
Figura 7 – Numeração dos prótons utilizada na atribuição dos deslocamentos químicos dos tensoativos aniônicos e catiônicos.....	158

Lista de Gráficos

Gráfico 1 – Espectro de fluorescência do pireno (2 $\mu\text{mol/L}$) em diversos solventes.....	28
Gráfico 2 - Determinação de c.m.c. por condutância para o tensoativo metil 2-hexadecanoilamido-2-deóxi-6-O-sulfonato-D-glucopiranosídeo de sódio (c), a 40°C.	86
Gráfico 3 - Determinação de c.m.c. por tensão superficial para o metil 2-dodecanoilamido-2-deóxi-6-O-sulfonato-D-glucopiranosídeo de sódio (c), a 40°C.....	87
Gráfico 4 - Condutância em função da concentração para soluções aquosas dos tensoativos aniônicos (C8S-C16S), em diversas temperaturas. ..	106
Gráfico 5 - Condutância em função da concentração para soluções aquosas dos tensoativos catiônicos (C8N-C16N), em diversas temperaturas. ..	107
Gráfico 6 - ΔG_{mic}^0 em função de m para os tensoativos aniônicos (C8S-C16S), em solução aquosa.....	112
Gráfico 7 - ΔG_{mic}^0 em função de m para os tensoativos catiônicos (C8N-C16N), em solução aquosa.....	112
Gráfico 8 - Log c.m.c x N para os tensoativos aniônicos (C8S-C16S), em solução aquosa.	118
Gráfico 9 - Log c.m.c x N para os tensoativos catiônicos (C8N-C16N), em solução aquosa.	119
Gráfico 10 - $\ln \chi_{\text{c.m.c.}}$ x T, para os tensoativos aniônicos (C8S e C12S).	122
Gráfico 11 - $\ln \chi_{\text{c.m.c.}}$ x T, para os tensoativos catiônicos (C8N-C16N).	123
Gráfico 12 – Variação dos parâmetros termodinâmicos de micelização de tensoativos iônicos com a temperatura (BIRDI, 1997).	126
Gráfico 13 - ΔH_{mic} e $-T\Delta S_{\text{mic}}$ em função do número de CH_2 para os tensoativos aniônicos (C8S e C12S).....	129
Gráfico 14 - ΔH_{mic} e $-T\Delta S_{\text{mic}}$ em função do número de CH_2 para os tensoativos catiônicos (C8N-C16N).	129
Gráfico 15 - Tensão superficial x [tensoativo], para os tensoativos aniônicos (C8S-C16S).	131

Gráfico 16 - Tensão superficial x [tensoativo] para os tensoativos catiônicos (C8N-C16N).....	131
Gráfico 17 – Área por cabeça (σ) na interface ar-solução em função do nº de CH ₂ na cadeia acílica dos tensoativos catiônicos (C8N-C16N).....	135
Gráfico 18 – Energias livres de micelização e de adsorção em função do nº CH ₂ na cadeia acílica dos tensoativos aniônicos (C8S-C16S), a 40°C.	136
Gráfico 19 - Energias livres de micelização e de adsorção em função do nº CH ₂ na cadeia acílica dos tensoativos catiônicos (C8N-C16N), a 25°C.	136
Gráfico 20 – Espectros de fluorescência do pireno em soluções aquosas dos tensoativos aniônicos, a 40°C (sem NaCl) ou 50°C (NaCl 0,1 mol/L).	139
Gráfico 21 – Espectros de fluorescência do pireno em soluções aquosas dos tensoativos catiônicos, a 25°C.....	139
Gráfico 22 – Dependência da polaridade (I_1/I_3) em função do comprimento da cadeia hidrofóbica do tensoativo.	140
Gráfico 23 – Espectros de IV (por HATR) para soluções dos tensoativos C8N e C8S em D ₂ O, a 25°C.	143
Gráfico 24 – Espectros IV (por HATR) para soluções em D ₂ O dos tensoativos C8N, C12N e C16N, a 25°C.	145
Gráfico 25 – Intensidade de luz espalhada em função da concentração do tensoativo C16N, em NaCl 0,1 mol/L, a 25°C.....	147
Gráfico 26 – Gráficos de Debye para os tensoativos aniônicos, em solução aquosa com 0,1 mol/L de NaCl, a 40°C (50°C para C16S).	149
Gráfico 27 – Gráficos de Debye para os tensoativos catiônicos, em solução aquosa com 0,1 mol/L de NaCl, a 25°C.....	149
Gráfico 28 – Coeficientes de difusão (D) em função da fração molar de tensoativo (ϕ), em solução aquosa de NaCl 0,1 mol/L, a 25°C (catiônicos), 40°C (C12S), ou 50°C (C16S).....	154

Gráfico 29 – Variação dos deslocamentos químicos reduzidos, $(\delta_{\text{obs}} - \delta_{\text{mon}}) / (\delta_{\text{mic}} - \delta_{\text{mon}})$ em função da concentração para os tensoativos aniônicos (C8S-C16S), em D ₂ O a 45°C.....	159
Gráfico 30 - Variação dos deslocamentos químicos reduzidos, $(\delta_{\text{obs}} - \delta_{\text{mon}}) / (\delta_{\text{mic}} - \delta_{\text{mon}})$ em função da concentração para os tensoativos catiônicos (C8N-C16N), em D ₂ O a 25°C.	160
Gráfico 31 – Log c.m.c. em função do número de carbonos para os tensoativos aniônicos (C8S-C16S) e catiônicos (C8N-C16N), em D ₂ O.	164
Gráfico 32 – Intensidade de espalhamento de raios X versus q para soluções aquosas do tensoativo C12S, a 45°C.	166
Gráfico 33 – Intensidade de espalhamento de raios X versus q para soluções aquosas 0,1 mol/L do tensoativo C12S, a 45°C, na presença de NaCl.	167
Gráfico 34 – Intensidade de espalhamento de raios X versus q para solução aquosa 0,1 mol/L do tensoativo C16S, a 45°C.	169
Gráfico 35 – Intensidade de espalhamento de raios X versus q para solução aquosa 0,1 mol/L do tensoativo C12N, a 25°C.	170

Lista de Tabelas

Tabela 1.1 – Alguns exemplos de tensoativos.....	2
Tabela 1.2 – Principais aplicações dos tensoativos (MYERS, 1999).	3
Tabela 1.3 – Polaridade de solventes puros, determinada por fluorescência de pireno.	29
Tabela 1.4 – Disponibilidade dos principais carboidratos utilizados na fabricação de tensoativos de açúcar (HILL & RHODE, 1999).....	30
Tabela 1.5 – Principais tensoativos de açúcar produzidos comercialmente (HILL & RHODE, 1999).	32
Tabela 3.1 – Tempos de retenção para os ésteres metílicos de ácidos graxos.	53
Tabela 3.2- Fatores de retenção (R_f) obtidos para a TLC do tensoativo <i>c</i> impuro, com diversos eluentes.	72
Tabela 3.3 - Dados de RMN- ^1H para os tensoativos aniônicos e seus precursores. ^{a,b,c}	74
Tabela 3.4 - Dados de RMN ^{13}C para os tensoativos aniônicos e seus precursores. ^{a,b}	75
Tabela 3.5 - Dados de RMN- ^1H para os tensoativos catiônicos e seus precursores. ^{a,b}	82
Tabela 3.6 - Dados de RMN ^{13}C para os tensoativos catiônicos sintetizados. ^{a,b}	83
Tabela 3.7- Teor de água nos tensoativos aniônicos sintetizados.	84
Tabela 4.1 – Composição dos ácidos graxos utilizados.....	93
Tabela 4.2 – Resultados da síntese das 2-acilamido-2-deóxi-2-glucopiranoses (<i>a-c</i>).....	94
Tabela 4.3 – Resultados obtidos nas sínteses dos metil 2-acilamido-2-deóxi-2-glucopiranosídeos (27 <i>a-c</i>).	96
Tabela 4.4 – Resultados obtidos nas sínteses dos metil 2-acilamido-2-deóxi-6-O-sulfonato-D-glucopiranosídeos de sódio (28 <i>a-c</i>).....	99

Tabela 4.5 – Resultados obtidos nas sínteses dos metil 2-acilamido-2-deóxi-6-O-tosil-D-glucopiranosídeos (29a-c).....	101
Tabela 4.6 – Resultados obtidos nas sínteses dos cloretos de metil 2-acilamido-2,6-dideóxi-6-trimetilamônio-D-glucopiranosídeos (30a-c).....	102
Tabela 4.7 - Temperaturas de Krafft obtidas para os tensoativos aniônicos (C8S-C16S).....	104
Tabela 4.8 - Resultados do cálculo dos números de agregação (N_{ag}) para os tensoativos com grupos acila contendo 8, 12 ou 16 átomos de carbono.	109
Tabela 4.9 - Propriedades micelares, em solução aquosa a diversas temperaturas, dos tensoativos aniônicos (C8S-C16S), determinadas por condutância.	110
Tabela 4.10 - Propriedades micelares, em solução aquosa a diversas temperaturas, dos tensoativos catiônicos (C8N-C16N), determinadas por condutância.	110
Tabela 4.11 - Coeficientes angulares e lineares do gráfico $\Delta G_{mic}^0 \times m$ para os tensoativos aniônicos (C8S-C16S), em solução aquosa.	113
Tabela 4.12 - Coeficientes angulares e lineares do gráfico $\Delta G_{mic}^0 \times m$ para os tensoativos catiônicos (C8N-C16N), em solução aquosa.	113
Tabela 4.13 - Propriedades micelares de soluções aquosas de tensoativos aniônicos relacionados aos metil 2-acilamido-2-deóxi-6-O-sulfonato-D-glucopiranosídeos de sódio.	114
Tabela 4.14 - Propriedades micelares de soluções aquosas de tensoativos catiônicos relacionados aos cloretos de metil 2-acilamido-2,6-dideóxi-6-trimetilamônio-D-glucopiranosídeos.	115
Tabela 4.15 - Coeficientes determinados para o gráfico de $\log c.m.c \times N$ para os tensoativos aniônicos (C8S-C16S), em solução aquosa.	119
Tabela 4.16 - Coeficientes determinados para o gráfico $\log c.m.c \times N$ para os tensoativos catiônicos (C8N-C16N), em solução aquosa.	119
Tabela 4.17 – Valores de $d(\ln \chi_{c.m.c.})/dT$ determinados para os tensoativos aniônicos (C8S e C12S).	123

Tabela 4.18 – Valores de $d(\ln \chi_{c.m.c.})/dT$ determinados para os tensoativos catiônicos (C8N-C16N).....	124
Tabela 4.19 - ΔH^0_{mic} e ΔS^0_{mic} obtidos para os tensoativos aniônicos (C8S e C12S).....	124
Tabela 4.20 - ΔH^0_{mic} e ΔS^0_{mic} obtidos para os tensoativos catiônicos (C8N-C16N).....	125
Tabela 4.21 - Coeficientes angulares e lineares do gráfico ΔH^0_{mic} x m para os tensoativos aniônicos (C8S-C12S), em solução aquosa.....	127
Tabela 4.22 - Coeficientes angulares e lineares do gráfico $-T\Delta S^0_{mic}$ x m para os tensoativos aniônicos (C8S-C12S), em solução aquosa.....	127
Tabela 4.23 - Coeficientes angulares e lineares do gráfico ΔH^0_{mic} x m para os tensoativos catiônicos (C8N-C16N), em solução aquosa.	128
Tabela 4.24 - Coeficientes angulares e lineares do gráfico $-T\Delta S^0_{mic}$ x m para os tensoativos catiônicos (C8N-C16N), em solução aquosa.	128
Tabela 4.25 – Propriedades de micelização em solução aquosa determinadas para os tensoativos aniônicos (C8S-C16S) por tensão superficial, a 40°C.....	132
Tabela 4.26 – Propriedades de micelização em solução aquosa determinadas para os tensoativos catiônicos (C8N-C16N), por tensão superficial, a 25°C.....	133
Tabela 4.27 – Propriedades de adsorção na interface ar-solução em solução aquosa para os tensoativos aniônicos (C8S-C16S) por tensão superficial, a 40°C.....	134
Tabela 4.28 – Propriedades de adsorção na interface ar-solução em solução aquosa, para os tensoativos catiônicos (C8N-C16N), por tensão superficial, a 25°C.....	134
Tabela 4.29 - Coeficientes angulares e lineares do gráfico ΔG^0_{mic} x m para os tensoativos aniônicos (C8S-C16S), em solução aquosa a 40°C....	137
Tabela 4.30 - Coeficientes angulares e lineares do gráfico ΔG^0_{mic} x m para os tensoativos catiônicos (C8N-C16N), em solução aquosa a 25°C. .	137

Tabela 4.31 – I_1/I_3 para os tensoativos aniônicos em solução aquosa a 40°C (sem NaCl) ou 50°C (NaCl 0,1 mol/L).....	138
Tabela 4.32 – I_1/I_3 para os tensoativos catiônicos em solução aquosa a 25°C.	138
Tabela 4.33 – Polaridade de alguns tensoativos iônicos e não-iônicos em solução aquosa (dados da literatura).....	141
Tabela 4.34 – Frequência de estiramento da carbonila em função da concentração dos tensoativos C8S e C8N em D ₂ O, a 25°C.....	144
Tabela 4.35 – Deconvolução das bandas correspondentes ao estiramento da carbonila para os tensoativos C8N, C12N e C16N.....	145
Tabela 4.36 – C.m.c e dn/dc para os tensoativos aniônicos em solução aquosa de NaCl 0,1 mol/L, a 40°C (C16S a 50°C).	148
Tabela 4.37 – C.m.c e dn/dc para os tensoativos catiônicos em solução aquosa de NaCl 0,1 mol/L, a 25°C.	148
Tabela 4.38 – Números de agregação e coeficientes viriais para os tensoativos aniônicos, em solução aquosa de NaCl 0,1mol/L, a 40°C (50°C para C16S).	150
Tabela 4.39 - Números de agregação e coeficientes viriais para os tensoativos catiônicos, em solução aquosa de NaCl 0,1mol/L, a 25°C.	150
Tabela 4.40 - Volumes molares aparentes para os tensoativos C12S e C12N.	152
Tabela 4.41 - Volumes do tensoativo ($V_{\text{tensoativo}}$), do grupo polar (V_{GP}) e da cadeia hidrofóbica (V_{CH}).	153
Tabela 4.42 – Coeficientes de difusão à diluição infinita (D_0), coeficientes viriais dinâmicos ($B_{\text{dinâmico}}$) e raios hidrodinâmicos (R_h) para os tensoativos aniônicos, em solução aquosa de NaCl 0,1 mol/L a 40°C (C12S), ou 50°C (C16S).	155
Tabela 4.43 - Coeficientes de difusão à diluição infinita (D_0), coeficientes viriais dinâmicos ($B_{\text{dinâmico}}$) e raios hidrodinâmicos (R_h) para os tensoativos catiônicos (C12N e C16N), em solução aquosa de NaCl 0,1 mol/L a 25°C.....	155

Tabela 4.44 – Raios das esferas equivalentes (R_{esfera}) para os tensoativos sintetizados.	156
Tabela 4.45 – δ_{mon} e $\Delta\delta$ ($\Delta\delta = \delta_{\text{mic}} - \delta_{\text{mon}}$) obtidos por RMN- H^1 para os tensoativos aniônicos (C8S-C16S), em D_2O a 45°C.	161
Tabela 4.46 – δ_{mon} e $\Delta\delta$ ($\Delta\delta = \delta_{\text{mic}} - \delta_{\text{mon}}$) obtidos por RMN- H^1 para os tensoativos catiônicos (C8N-C16N), em D_2O a 25°C.	162
Tabela 4.47 – K e c.m.c. obtidos por RMN- H^1 para os tensoativos aniônicos (C8S-C16S), em D_2O a 45°C.	163
Tabela 4.48 – K e c.m.c. obtidos por RMN- H^1 para os tensoativos catiônicos (C8N-C16N), em D_2O a 25°C.	163
Tabela 4.49 – Coeficientes lineares (A) e angulares (B) para os tensoativos aniônicos (C8S-C16S) e catiônicos (C8N-C16N), em H_2O e em D_2O	164
Tabela 4.50 – Comprimentos do grupo hidrofóbico (R_{par}) e do grupo polar (ξ_{pol}) para os tensoativos estudados.	165
Tabela 4.51 – Parâmetros ajustados para as micelas do tensoativo C12S em solução aquosa.	166
Tabela 4.52 – Parâmetros ajustados para as micelas do tensoativo C12S em solução aquosa contendo NaCl.	167
Tabela 4.53 – Parâmetros ajustados para a micela do tensoativo C16S em solução aquosa.	169
Tabela 4.54 – Parâmetros ajustados para as micelas do tensoativo C12N em solução aquosa.	171

Símbolos e Abreviaturas

α_{mic} = grau de ionização da micela do tensoativo

λ = comprimento de onda

γ = tensão superficial

$\gamma_{\text{c.m.c.}}$ = tensão superficial na c.m.c.

σ_0 = área por grupo polar na interface ar-solução

π = pressão de superfície = $\gamma - \gamma_{\text{solvente}}$

ϕ = fração de volume do tensoativo

Λ_1 = condutância equivalente do íon I

Γ = concentração de excesso de superfície do tensoativo

c.m.c. = concentração micelar crítica

COSY = “*correlation spectroscopy*” (RMN)

DMF = N,N-dimetilformamida

DMSO-d₆ = dimetilsulfóxido per-deuterado

$f_{\pm}$ = coeficiente de atividade médio (ânion/cátion)

HATR = IV por reflectância total atenuada horizontal

HETCOR = “*heteronuclear correlation*” (RMN)

HMQC = “*heteronuclear multiple quantum coherence*” (RMN)

IV = infravermelho por transformada de Fourier

J = constante de acoplamento spin-spin (RMN)

m = molalidade da solução

MM = massa molar

N_{ag} = número de agregação da micela do tensoativo

N_{av} = número de avogrado ($6,02 \times 10^{23}$)

N_{C} = número de átomos de carbono do grupo hidrofóbico do tensoativo

n_{ci} = número de contra-íons ligados à micela

P.E. = ponto de ebulição

P.F. = Ponto de fusão

ppm = partes por milhão

R = constante universal dos gases ($8,314 \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

R_f = retenção relativa (em TLC)

RMN = ressonância magnética nuclear

T_{krafft} = temperatura de krafft do tensoativo

T_R = tempo de retenção cromatográfico

TLC = cromatografia em camada delgada

TMS = tetrametilsilano

V_ϕ = volume molar aparente

Resumo

Foram sintetizadas duas novas séries de tensoativos de açúcar derivados da 2-D-glucosamina: os metil 2-acilamido-2-deóxi-6-O-sulfonato-D-glucopiranosídeos de sódio (aniônicos) e os cloretos de metil 2-acilamido-2,6-dideóxi-6-trimetilamônio-D-glucopiranosídeos (catiônicos).

Os tensoativos aniônicos foram obtidos pela acilação da 2-D-glucosamina com cloretos de acila (com 8, 12 e 16 carbonos), seguida pela metilação desses derivados com metanol em meio ácido, e posterior sulfatação dos metil glucosídeos com complexo trióxido de enxofre-piridina.

Os tensoativos catiônicos foram obtidos pela tosilção dos metil glucosídeos, seguida pela quaternização com trimetilamina e troca do contra-íon tosilato por cloreto com resina de troca-iônica.

Esses tensoativos apresentaram c.m.c. similares a de outros tensoativos iônicos de cadeia hidrofóbica de igual comprimento, mas energias livres de transferência do grupo polar para a micela muito mais favoráveis. Esse fato foi atribuído à formação de ligações de hidrogênio entre os grupos polares do tensoativo na micela, e à hidrofobicidade do açúcar.

As micelas formadas apresentaram números de agregação maiores que os obtidos para outros tensoativos, provavelmente devido às interações atrativas entre os grupos polares.

Abstract

Two new sugar-based surfactant series were synthesized from 2-D-glucosamine: sodium methyl 2-acylamido-2-deoxy-6-O-sulfonate-D-glucopyranosides (anionic) and methyl 2-acylamido-2,6-dideoxy-6-trimethylamonium-D-glucopyranoside chlorides (cationic).

The anionic surfactants were obtained by the acylation of 2-D-glucosamine with acyl chlorides (with 8, 12 and 16 carbons), followed by the methylation of these derivatives with methanol in acidic media, and the sulfation of the methyl glucosides with sulfur trioxide-pyridine complex.

The cationic surfactants were obtained by the tosylation of methyl glucosides followed by the quaternization with trimethylamine and exchange of the tosylate contra-ion with chloride ions on an ion exchange resin.

These surfactants showed c.m.c. similar to other ionic surfactants with equal hydrophobic chain lengths, but more favorable free energies of transfer of the polar head to the micelle. This fact is attributed to hydrogen bonding between the head groups of the surfactant in the micelle, and the hydrophobicity of the sugar moiety.

The micelles of these surfactants showed aggregation numbers larger than those obtained for other surfactants, probably because of head-group attractive interactions.

1. Introdução

Os tensoativos ou surfatantes são moléculas anfifílicas, isto é, que possuem duas regiões de polaridades diferentes: uma polar (ou hidrofílica) e outra apolar (ou hidrofóbica). Isso lhes confere uma grande capacidade de adsorção em interfaces, diminuindo as energias interfaciais, daí seu nome (“*surfactant*” = “*surface active*”) (ROSEN, 1989).

A região hidrofílica é constituída por grupos iônicos ou não-iônicos polares e é denominada de cabeça ou grupo polar do tensoativo. A região hidrofóbica constitui-se normalmente de uma ou mais cadeias carbônicas, fluorocarbônicas ou siloxânicas, contendo de oito a dezesseis átomos de carbono, sendo denominada cauda ou grupo hidrofóbico do tensoativo.

A classificação mais comum dos tensoativos é através da carga do grupo hidrofílico. Eles podem ser aniônicos, catiônicos, não-iônicos ou zwitteriônicos. Alguns exemplos estão na Tabela 1.1.

Essas substâncias, devido às suas propriedades peculiares, têm aplicação como detergentes, emulsificantes, dispersantes, solubilizantes ou umectantes, sendo utilizadas em praticamente todas as classes de atividades e em uma ampla gama de produtos, de “*commodities*” a produtos de química fina (ATTWOOD & FLORENCE, 1983). A Tabela 1.2 traz algumas das aplicações dos tensoativos (MYERS, 1999).

Os sabões, sais de ácidos graxos obtidos pela saponificação de óleos e gorduras, foram os primeiros tensoativos a terem aplicação prática, por volta de 600 a.C. Tensoativos sintéticos, derivados do petróleo, só começaram a ser produzidos comercialmente durante a 2ª Guerra Mundial, para substituir os sabões, devido à escassez de óleos e gorduras (SMITH, 1979).

Os tensoativos sintéticos são hoje os mais utilizados. Eles são obtidos do petróleo ou de óleos e gorduras animais e vegetais, e substituíram os sabões na maioria das aplicações, devido ao seu menor custo, à sua maior tolerância à dureza da água e à variação do pH do meio, e à sua maior versatilidade (SMITH, 1979).

Tabela 1.1 – Alguns exemplos de tensoativos.

Aniônicos	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}_2\text{Na}$	dodecanoato de sódio (sabão)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4\text{Na}$	dodecil-sulfato de sódio (SDS)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_4\text{Na}$	dodecil-éter-sulfato de sódio (LESS)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}$	dodecilbenzeno-sulfonato de sódio
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CON}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Na}$	N-dodecanoil-sarcosinato de sódio
Catiônicos	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$	cloreto de trimetildodecilamônio
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}-\text{N}^+(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cl}^-$	cloreto de hexadecilpiridínio
Não-lônicos	
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{OH}$	éter dodecil-(4)-polioxietilênico (Brij 30)
dodecanoilato de sorbitano (Span 20)
dodecil β-D-glucopiranosídeo (um APG)
Zwitteriônicos	
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CO}_2^-$	N-dodecil-N,N-dimetil-betaína
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^-$	3-(N-dodecil-N,N-dimetilamônio)-propano-1-sulfonato

Tabela 1.2 – Principais aplicações dos tensoativos (MYERS, 1999).

Industriais:	Consumidor Final:
aplicações na agricultura	adesivos
materiais de construção	fluidos de limpeza
eletrodeposição	cosméticos
polimerização em emulsão	desinfetantes
artes gráficas e tintas de impressão	alimentos e bebidas
limpeza industrial	produtos para lavanderia e limpeza doméstica
processamento de couros	tintas
lubrificação	medicamentos
agentes desmoldantes	produtos fotográficos
flotação de minérios	sabões, sabonetes, xampus, cremes
fabricação de papel	graxas e polidores
recuperação de petróleo	
preparação de superfícies têxteis	
impermeabilização	

As duas categorias de tensoativos mais consumidos atualmente são os aniônicos e os não-iônicos, na forma de detergentes, emulsificantes, dispersantes e umectantes.

Os tensoativos catiônicos do tipo quaternário de amônio também têm larga aplicação, apesar de serem consumidos em quantidades bem menores. São utilizados principalmente em composições anti-sépticas (possuem excelente atividade germicida), ou em formulações de amaciantes

de roupas e de condicionadores de cabelos (ATTWOOD & FLORENCE, 1983).

Os zwitteriônicos, devido ao seu baixo poder de irritação à pele e aos olhos, têm tido crescente aplicação em produtos para higiene pessoal (SMITH, 1979).

1.1. Agregação de tensoativos em solução aquosa

A dissolução de um tensoativo em água provoca o surgimento de interações desfavoráveis entre sua parte apolar e o solvente devido a: (i) alta tensão interfacial água/hidrocarboneto, (ii) estruturação das moléculas de água ao redor da cadeia hidrofóbica (“hidratação hidrofóbica”) e (iii) diminuição nos graus de liberdade da cadeia hidrofóbica (MOROI, 1992; MYERS, 1999; ROSEN, 1989; TANFORD, 1991).

Os monômeros do tensoativo tendem a adsorver nas interfaces (líquido-vapor, líquido-sólido ou líquido-líquido, quando disponível), de modo a reduzir a energia livre total do sistema (Figura 1) (MOROI, 1992; MYERS, 1999; ROSEN, 1989; TANFORD, 1991).

Figura 1 – Representação esquemática dos diversos processos que levam à diminuição da energia livre de soluções aquosas de tensoativos (MYERS, 1999).

Além da adsorção, outros processos podem reduzir a energia livre de uma solução aquosa de tensoativo, como por exemplo, a cristalização ou precipitação do tensoativo (separação de fases efetiva), ou a formação de agregados termodinamicamente estáveis, que permanecem em solução, mas com propriedades distintas da solução monomérica original (Figura 1).

Em geral, o tipo de agregado formado por um tensoativo pode ser previsto através da análise de sua geometria. Para isso utiliza-se o chamado fator de empacotamento, $V / A.L$, onde V é o volume da cadeia hidrofóbica, L é o comprimento ótimo da cadeia hidrofóbica, correspondendo a 80-90% do comprimento da cadeia carbônica totalmente estendida (TANFORD, 1991), e A é a área seccional por cabeça polar do tensoativo (EVANS & WENNERSTROM, 1999; ISRAELACHVILI et al., 1976; MYERS, 1999; SJOBLUM et al., 1996).

Essa teoria prevê que os tipos de agregados formados seriam: micelas aquosas esféricas para $V / A.L < 1/3$, micelas em forma de bastão para $1/3 < V / A.L < 1/2$, estruturas lamelares para $1/2 < V / A.L < 1$, e micelas inversas para $V / A.L > 1$ (Figura 2) (EVANS & WENNERSTROM, 1999; ISRAELACHVILI et al., 1976; MYERS, 1999; SJOBLUM et al., 1996).

Figura 2 - Possíveis estruturas formadas por tensoativos, de acordo com seu fator de empacotamento (SJOBLUM et al., 1996).

A maior parte dos tensoativos iônicos possui $V / A.L < 1/3$, e formam micelas aquosas quando dissolvidos em água. É importante notar que diversos fatores podem afetar o fator de empacotamento, como por exemplo, a presença de cosurfatantes (alteram V ou A), eletrólitos (alteram A) e interações entre os grupos polares (alteram A) (SJOBLOM et al., 1996).

No caso das micelas aquosas normais, a parte hidrofóbica dos monômeros se agrupa formando o núcleo micelar e a parte hidrofílica se dispõe na superfície voltando-se para o solvente. Isso elimina uma parte do contato água/óleo, diminuindo a energia livre do sistema (MOROI, 1992; MYERS, 1999; ROSEN, 1989; TANFORD, 1991).

A concentração mínima de tensoativo necessária para a formação desses agregados (micelas) é denominada concentração micelar crítica (c.m.c.). A agregação leva a uma variação brusca nas propriedades físico-químicas da solução na c.m.c., de modo que esta pode ser determinada analisando a variação em propriedades como tensão superficial, condutividade, deslocamento químico dos núcleos da molécula do tensoativo, solubilização de corantes e outras, em função da concentração do tensoativo (Figura 3) (CANDAU, 1987; EVANS & WENNERSTROM, 1999; HUNTER, 1989; LINDMAN et al., 1987; ZANA, 1987).

A c.m.c. determinada por métodos diferentes apresenta diferenças de até 50% em seus valores. Isso ocorre porque a micelização não é uma transição abrupta de fase. O processo de associação ocorre numa faixa finita de concentração, e a atribuição de um único valor à c.m.c. é algo arbitrária (Figura 3) (EVANS & WENNERSTROM, 1999; HUNTER, 1989).

Figura 3 - Variação das diversas propriedades físico-químicas da solução em função da concentração do tensoativo (LINDMAN & WENNERSTROM, 1980).

Vários modelos foram propostos na tentativa de explicar as propriedades e características das micelas, podendo-se destacar, entre outros, os modelos da "gota de óleo" (HARTLEY, 1939), de "celas" (DILL, 1982; DILL & FLORY, 1981), ou da "micela porosa" (MENGER, 1979; MENGER & DOLL, 1984).

Hoje, o modelo mais aceito é o "modelo-padrão" (GRUEN, 1985), representado para uma micela de dodecil-sulfato de sódio (SDS) na Figura 4.

Figura 4 – “Modelo Padrão” de uma micela esférica de dodecil-sulfato de sódio (SDS) (GRUEN, 1985).

As características das micelas, de acordo com esse modelo, são:

- i) na média todos os grupos apolares do tensoativo micelizado estão no núcleo micelar.
- ii) os grupos polares iônicos e a água são quase totalmente excluídos do núcleo micelar.
- iii) os grupos hidrofóbicos apresentam desordem conformacional (estado “líquido”) e preenchem o núcleo micelar com densidade aproximadamente igual à dos n-alcanos líquidos.
- iv) a interface água-grupos hidrofóbicos é fina (alguns Å).
- v) a camada contendo os grupos polares é pouco rugosa (alguns Å).

Gruen mostrou que esse modelo pode explicar todos os fatos experimentais relatados até o momento para sistemas micelares. Ele fez um estudo de dinâmica molecular para uma micela de SDS (GRUEN, 1985).

Os resultados dessa simulação mostraram que as cadeias hidrofóbicas apresentam uma média de 3,06 ligações “*gauche*” na micela, contra 3,70 em hidrocarbonetos líquidos. O empacotamento das cadeias hidrofóbicas na micela envolve, portanto, apenas uma pequena perda de graus de liberdade. O núcleo micelar é praticamente hidrocarboneto líquido.

A simulação mostrou também que 94% do volume das cadeias hidrofóbicas está no núcleo hidrofóbico seco. Cada grupo da cadeia hidrofóbica tem uma certa probabilidade de entrar em contato com a água, devido à liberdade de movimentação das cadeias. Essa probabilidade de contato é maior para os grupos CH₃ terminais que para grupos metileno do meio da cadeia. Isso explica o contato com água de grupos mais internos, que levou Menger a propor sua “micela porosa” (MENDER et al., 1978; MENDER, 1979; MENDER & DOLL, 1984).

O núcleo hidrofóbico micelar é envolvido pela camada de Stern que contém os grupos iônicos e também 50 a 90% dos contra-íons, conferindo à micela uma carga residual. Essa camada é envolvida por uma dupla camada elétrica difusa, denominada de dupla camada de Gouy-Chapman, que contém o restante dos contra-íons solvatados (Figura 5) (ATTWOOD & FLORENCE, 1983). Os contra-íons contidos nesta e na camada de Stern podem trocar com os íons da solução, pois ambos se encontram em equilíbrio (FENDLER et al., 1975).

A geometria micelar normalmente é esférica ou elipsoidal, para concentrações de tensoativo próximas à c.m.c. (duas até dez vezes a c.m.c.). Entretanto, diversos fatores podem alterar essa geometria, como temperatura, adição de eletrólitos, estrutura do tensoativo, etc (EVANS & WENNERSTROM, 1999; HUNTER, 1989; MOROI, 1992; MYERS, 1999; ROSEN, 1989).

Figura 5 – Representação esquemática de uma micela aquosa de um tensoativo catiônico.

1.1.1. Associação de íons aos agregados

Em micelas de tensoativos iônicos, uma parcela apreciável dos contra-íons presentes na solução associa-se aos agregados (50% - 90%). Essa associação é medida através do grau de associação micelar (β_{mic}) ou do grau de dissociação micelar ($\alpha_{mic} = 1 - \beta_{mic}$) (EVANS & WENNERSTROM, 1999; HUNTER, 1989; MOROI, 1992; MYERS, 1999; ROSEN, 1989).

Os contra-íons associados às micelas retêm sua camada primária de hidratação. Desse modo, íons bastante hidratados associam-se pouco às micelas, e íons pouco hidratados, associam-se de modo mais intenso. Por exemplo, a associação de íons alcalinos a tensoativos aniônicos aumenta e os valores de c.m.c. diminuem na ordem: $Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$ (KAMENKA et al., 1977). No caso dos tensoativos catiônicos, a associação de ânions aumenta e a c.m.c. diminui na ordem: $F^- < Cl^- < Br^- < NO_3^- < I^-$ (ANACKER & UNDERWOOD, 1968).

A associação de contra-íons aumenta com o aumento da sua hidrofobicidade (ALMGREN & SWARUP, 1983; ANACKER & UNDERWOOD, 1981; MUKERJEE, 1967; UNDERWOOD & ANACKER, 1984a; UNDERWOOD & ANACKER, 1984b), e também com o aumento do comprimento da cadeia hidrofóbica do tensoativo (BEUNEN & RUCKENSTEIN, 1983; MOROI et al., 1975; ZANA, 1980).

Há várias técnicas disponíveis para a determinação da associação de íons à micela: os eletrodos seletivos de íons (LARSEN & TEPLEY, 1974; ZANA et al., 1981), a condutividade (BUNTON et al., 1977; BUNTON et al., 1979; EVANS, 1956; FRAHM et al., 1980; LIANOS & ZANA, 1983), a supressão de fluorescência (ABUIN & LISSI, 1986; LISSI et al., 1984; LISSI et al., 1986; MUZZARELLI et al., 1982; OLEA & LISSI, 1986), métodos espectrofotométricos (BARTET et al., 1980; FERNANDEZ-BOLANOS et al., 1986a; GAMBOA et al., 1981), eletroforese (SEPULVEDA & CORTES, 1985), ou espalhamento de luz (ATHANASSAKIS et al., 1985; BIRESAW et al., 1985; CORTI & DEGIORGIO, 1981; DORSHOW et al., 1982; DORSHOW et al., 1983), entre outros.

1.1.2. Efeitos da estrutura dos tensoativos sobre as propriedades micelares

Os agregados micelares são caracterizados por vários parâmetros como c.m.c., concentração mínima necessária de tensoativo para formação de micelas; número médio de monômeros por agregado, ou número de agregação (N_{ag}); raio hidrodinâmico (R_h), ou raio da micela; área disponível na interface micela-água por grupo hidrofílico (σ_{mic}) e grau de dissociação micelar (α_{mic}).

A estrutura molecular do tensoativo, ou seja, a natureza das partes hidrofílica, hidrofóbica e dos contra-íons, associadas às condições experimentais, como temperatura, pressão e presença de aditivos, influem diretamente no valor de cada um desses parâmetros (ATTWOOD & FLORENCE, 1983).

1.1.2.1. Natureza do grupo hidrofóbico

O número de átomos de carbono presentes na cadeia alquílica da parte hidrofóbica de uma série homóloga de tensoativos é um fator determinante de sua c.m.c. O aumento da cadeia carbônica provoca um aumento na hidrofobicidade do monômero, diminuindo o valor de c.m.c. e aumentando o tamanho da micela (ATTWOOD & FLORENCE, 1983).

A variação da c.m.c. segue a equação $\log c.m.c. = A - B.m$; onde A e B são constantes para uma série homóloga de tensoativos e m é número de carbonos da cadeia alifática (ATTWOOD & FLORENCE, 1983).

1.1.2.2. Natureza do grupo hidrofílico

A mudança da natureza do grupo hidrofílico, em tensoativos iônicos que possuam a mesma cadeia hidrofóbica, normalmente não provoca alterações significativas no valor de c.m.c. (MYERS, 1999; ROSEN, 1989). Entretanto, ela é um fator importante na determinação do tamanho micelar, do grau de dissociação dos contra-íons da micela, e na reatividade de reações catalisadas por soluções micelares aquosas.

O tamanho micelar é controlado, entre outros fatores, pela distância média de aproximação dos contra-íons ao centro de carga do tensoativo (GEER et al., 1971). Grupos hidrofílicos pequenos, permitem que os contra-íons se aproximem da interface micelar, fazendo com que o grau de dissociação seja pequeno. Isto diminui a carga efetiva da micela o que resulta em um aumento do número de agregação micelar. Por outro lado, grupos hidrofílicos grandes não permitem a aproximação dos contra-íons, aumentando o grau de dissociação e diminuindo o número de agregação micelar (LIANOS & ZANA, 1982; ZANA, 1980).

Assim, na série de cloreto de hexadecil-trialquilamônio observa-se a formação de micelas até o cloreto de hexadeciltri-n-butilamônio (BACALOGU et al., 1990), embora Buckingham tenha observado formação de micelas acima de 35°C para brometo de tri-n-pentiltetradecilamônio (BUCKINGHAM et al, 1993).

1.1.2.3. Natureza do contra-íon

Uma mudança na natureza do contra-íon em tensoativos iônicos, por exemplo alterando para um que possua maior polarizabilidade ou maior valência, provoca maior interação entre o íon e a cabeça da molécula de tensoativo o que dá origem a uma diminuição na c.m.c. e um correspondente aumento no número de agregação. Um aumento no tamanho do contra-íon, considerando seu raio hidratado, leva a um aumento no valor de c.m.c. (ATTWOOD & FLORENCE, 1983).

1.1.3. Modelos termodinâmicos para o processo de micelização

A termodinâmica da formação de micelas em solução aquosa tem sido explicada através de duas aproximações (EVANS & WENNERSTROM, 1999; MYERS, 1999):

i) o modelo de separação de fases, no qual considera-se que as micelas constituem uma nova fase formada no sistema acima da concentração micelar crítica (c.m.c.),

onde m é o número de moléculas de tensoativo livres em solução (não-micelizadas), e a seta $\downarrow$ indica uma nova fase;

ii) o modelo de ação das massas, no qual considera-se que as micelas e as espécies monoméricas estão em uma espécie de equilíbrio químico,

onde n é o número de moléculas de tensoativo, S , associadas para formar uma micela.

No modelo de separação de fases (ou pseudo-fases), pode-se escrever (EVANS & WENNERSTROM, 1999):

$$\mu_{\text{micela}}^0 = \mu_{\text{solvente}}^0 + RT \ln \text{c.m.c.}$$

A energia livre de micelização é a diferença entre os potenciais químicos do monômero na micela (μ_{micela}^0) e em solução aquosa diluída ($\mu_{solvente}^0$):

$$\Delta G_{mic}^0 = \mu_{micela}^0 - \mu_{solvente}^0 = RT \ln c.m.c.$$

Para tensoativos iônicos, na ausência de eletrólito externo, essa equação fica:

$$\Delta G_{mic}^0 = (2 - \alpha_{mic}) RT \ln c.m.c.$$

No modelo de ação das massas, pode-se escrever (EVANS & WENNERSTROM, 1999):

$$K_N = [S_N]/[S]^N$$

Para tensoativos não-iônicos, a energia livre de micelização é dada por (ATTWOOD & FLORENCE, 1983; EVANS & WENNERSTROM, 1999):

$$\Delta G_{mic}^0 = RT \left[\left(1 - \frac{1}{N} \right) \ln c.m.c. + f(N) \right]$$

Onde $f(N)$ é dado por (ATTWOOD & FLORENCE, 1983):

$$f(N) = \frac{1}{N} \left[\ln N^2 \left(\frac{2N-1}{N-2} \right) + (N-1) \ln \frac{N(2N-1)}{2(N^2-1)} \right]$$

Quando N é grande, essa equação se reduz a:

$$\Delta G_{mic}^0 = RT \ln c.m.c.$$

Para tensoativos iônicos ela assume a seguinte forma:

$$\Delta G_{mic}^0 = (2 - \alpha) RT \ln c.m.c.$$

A única diferença entre essa equação e sua equivalente no modelo de pseudo-fases é a maneira de calcular a c.m.c. No modelo de pseudo-fase o número total de mols presente na c.m.c. é a soma do número de mols de água e tensoativo, enquanto que no modelo de ação das massas é a soma do número de mols de água, íons tensoativos, contra-íons livres e micelas.

1.2. Métodos experimentais de caracterização dos agregados de tensoativos em solução aquosa

1.2.1. Condutometria: concentração micelar crítica (c.m.c.) e grau de dissociação das micelas (α_{mic})

A condutometria é uma técnica que mede o fluxo de corrente elétrica através de uma solução eletrolítica. A intensidade desse fluxo de corrente elétrica depende da voltagem aplicada e da concentração, carga e mobilidade dos íons presentes na solução. A mobilidade de um íon depende de seu volume hidrodinâmico (ou seja, de sua geometria e intensidade de solvatação), da viscosidade do solvente e da temperatura (SHEDLOVSKY & SHEDLOVSKY, 1971).

O fluxo de corrente elétrica através de uma solução é medido através da condutividade específica (κ) dessa solução. Essa medida é diretamente proporcional à concentração de íons presentes.

Em soluções aquosas de tensoativos antes de ser atingida a concentração micelar crítica (c.m.c.), a adição de tensoativo faz com que a condutividade específica da solução aumente linearmente com o aumento da concentração. Ao ser atingida a c.m.c., as moléculas de tensoativo passam a agregar-se em micelas, que apresentam mobilidade (e portanto condutividade específica) menor que as das moléculas de tensoativo livres. Os contra-íons do tensoativo também começam a se associar às micelas formadas, contribuindo para a diminuição da condutividade. Desse modo, a condutividade específica da solução acima da c.m.c. ainda aumenta linearmente com o aumento da concentração, mas numa taxa menor.

Um gráfico de medidas de condutividade específica em função da concentração para um tensoativo apresenta, portanto, uma mudança "abrupta" em sua inclinação na região da c.m.c. (ver Gráfico 2 - item 3.6.3). O ponto onde ocorre essa mudança de inclinação pode ser considerado a c.m.c. do tensoativo.

Os dados de condutividade específica em função da concentração também permitem a obtenção dos valores de grau de dissociação das micelas (α_{mic}). Ela pode ser feita de duas maneiras diferentes.

De acordo com Frahm e seus colaboradores (FRAHM et al., 1980), a razão entre os coeficientes angulares das retas nos gráficos de condutividade específica em função da concentração após e antes da c.m.c. fornece uma estimativa do valor de α_{mic} .

$$\alpha_{mic} = \frac{a_{acima(cmc)}}{a_{abaixo(cmc)}} \quad \text{Equação 1}$$

Onde $a_{acima\ cmc}$ e $a_{abaixo\ cmc}$ são os coeficientes angulares das retas acima e abaixo da c.m.c., respectivamente.

Neste tratamento, a micela é considerada como um macroíon e sua contribuição à condutividade total da solução é considerada semelhante à dos monômeros do tensoativo, o que pode ocasionar uma superestimativa do grau de dissociação (BACALOGU et al., 1989b).

Outro modo de determinar α_{mic} utiliza a equação proposta por Evans (EVANS, 1956; ROSEN, 1989), ilustrada aqui para tensoativos catiônicos:

$$1000S_2 = \frac{(N_{ag} - n_{ci})^2}{N_{ag}^{4/3}} (1000S_1 - \Lambda_{A^-}) + \alpha_{mic} \Lambda_{A^-} \quad \text{Equação 2}$$

onde:

- S_2 = valor do coeficiente angular da reta após a c.m.c.;
- S_1 = valor do coeficiente angular da reta antes da c.m.c.;
- N_{ag} = número de agregação;
- Λ_{A^-} = condutância equivalente do íon A^- , a diluição infinita;
- n_{ci} = número de contra-íons ligados à micela;
- α_{mic} = grau de dissociação das micelas.

Este método fornece um valor mais próximo do real, mesmo quando se utilizam números de agregação (N_{ag}) estimados, pois não é muito sensível a esse parâmetro.

1.2.2. Tensiometria: concentração micelar crítica (c.m.c.) e área por grupo de cabeça (σ) na interface ar/solução

A medida de tensão superficial no equilíbrio (γ_{eq}) em função da concentração de tensoativo pode ser usada para calcular a concentração máxima de excesso de tensoativo na superfície (Γ), a área mínima disponível por molécula de tensoativo na interface solução aquosa/ar (σ_0), e a c.m.c. do tensoativo (ROSEN et al., 1982; ROSEN, 1989).

A c.m.c. pode ser obtida através de um gráfico de γ_{eq} em função de $\text{Log} ([\text{Tensoativo}])$ (em mol/L). Ela corresponde ao ponto onde se observa uma "quebra" no gráfico (mudança brusca de coeficiente angular).

Os outros parâmetros, isto é, Γ e σ , podem ser obtidos utilizando a equação de adsorção de Gibbs, desenvolvida aqui para um tensoativo catiônico (Equação 3):

$$-d\gamma = RT(\Gamma_{N^+} d\ln a_{N^+} + \Gamma_{X^-} d\ln a_{X^-}) \quad \text{Equação 3}$$

onde: $\Gamma_{N^+}, \Gamma_{X^-}$ = concentração de excesso na superfície do cátion e do ânion;

a_{N^+}, a_{X^-} = atividade do cátion e do ânion no seio da solução;

γ = valor da tensão superficial, no equilíbrio, da solução;

R = constante dos gases;

T = temperatura (K).

Para soluções de tensoativos em água pura assume-se que:

$$\Gamma_{N^+, \text{máx}} = \Gamma_{X^-, \text{máx}} \quad \text{e} \quad d\ln a_{N^+} + d\ln a_{X^-} = 2d(\ln C_{N^+X^-} + \ln f_{\pm})$$

onde: $C_{N^+X^-}$ = concentração molar do tensoativo

$f_{\pm}$ = coeficiente de atividade média do tensoativo

Quando Γ_{N^+} atinge o seu valor máximo, $\Gamma_{N^+, \text{máx}}$ (saturação da interface ar/solução pelo tensoativo), temos:

$$\begin{aligned}
 -d\gamma = d\pi &= 2RT \Gamma_{N^+,máx} d(\ln C_{N^+X^-} + \ln f_{\pm}) \\
 &= 4,606 RT \Gamma_{N^+,máx} d(\log C_{N^+X^-} + \log f_{\pm})
 \end{aligned}$$

Equação 4

onde: $\pi = \gamma_0 - \gamma$ (γ_0 = tensão superficial do solvente).

O valor de $\log f_{\pm}$ pode ser calculado pela equação expandida de Debye-Hückel (ROSEN, 1989).

O valor da concentração máxima de excesso na superfície ($\Gamma_{N^+,máx}$) para o tensoativo pode ser calculado utilizando o coeficiente angular da reta de π em função de $\log C_{N^+X^-}$, antes da c.m.c.:

$$\Gamma_{N^+X^-,máx} = \frac{1}{4,606 RT} \left(\frac{d\pi}{d(\log C_{N^+X^-} + \log f_{\pm})} \right)$$

Equação 5

A área mínima por molécula de tensoativo na interface solução aquosa/ar (σ_0), em nm^2 , é calculada pela relação:

$$\sigma_0 = \frac{10^{18}}{N_{AV} (\Gamma_{N^+X^-,máx})}$$

Equação 6

onde: N_{AV} = Número de Avogadro.

A energia livre de adsorção do tensoativo pode ser calculada através da equação:

$$\Delta G_{ad}^0 = RT \ln a_{\pi} - \pi \cdot N_{av} \cdot \sigma_0$$

Equação 7

Onde a_{π} = atividade do tensoativo na interface

Essa equação pode ser rearranjada, considerando-se a concentração de tensoativo na qual a tensão superficial da solução diminui 20 mN.cm^{-1} , e substituindo atividade por fração molar x coeficientes de atividade.

$$\Delta G_{ad}^0 = 4,606 \cdot (\log \chi_{20} + \log f_{+-}) - 6,023 \cdot 10^{23} \cdot 20 \cdot \sigma_0$$

Equação 8

onde χ_{20} = fração molar de tensoativo onde $\pi = 20 \text{ mN.cm}^{-1}$.

f_{+-} = coeficiente de atividade médio (cátion e ânion).

1.2.3. Espalhamento estático de luz: número de agregação micelar

O espalhamento estático de luz fornece a massa molecular (MM), o coeficiente virial estático (B_{est}) e o raio de giração (R_g) (de partículas grandes) (HIEMENZ & RAJAGOPALAN, 1997).

Quando um feixe de luz atinge uma solução ou uma dispersão coloidal, parte da luz poderá ser absorvida, parte sofre espalhamento e o restante é transmitido através da solução sem outras perturbações. No presente item, estudar-se-á apenas a luz espalhada.

A intensidade, polarização e distribuição angular da luz espalhada por uma dispersão coloidal depende do tamanho e da forma das partículas que provocam o espalhamento, das interações entre essas partículas e da diferença entre os índices de refração das partículas e do meio.

Lord Rayleigh, em 1871, criou os fundamentos da teoria do espalhamento de luz. Quando uma onda eletromagnética incide sobre uma pequena partícula, induz a formação de dipolos oscilantes nesta. A partícula funciona então como fonte secundária para a emissão de radiação no mesmo comprimento de onda que a luz incidente.

A intensidade de luz espalhada, i_s , em função do ângulo de leitura, θ , e da concentração da solução pode ser expressa através da seguinte equação (HIEMENZ & RAJAGOPALAN, 1997):

$$\frac{K.c}{R_\theta} = \frac{1}{P(q)} \cdot \frac{1}{MM} + 2B_{est}.c \quad \text{Equação 9}$$

Onde:

$$K = \frac{2\pi^2 n_0^2 (dn/dc)^2}{N_{AV} \lambda^4} \quad \text{Equação 10}$$

$$R_\theta = \frac{i_s}{I_0} \frac{r^2}{1 + \cos^2 \theta} \quad \text{Equação 11}$$

$$P(q) = 1 + \frac{16\pi^2 \bar{R}_g^2}{3\lambda^2} \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

Equação 12

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$$

Equação 13

c = concentração do soluto (g/mL);

MM = massa molecular média, ponderada por massa;

B_{est} = coeficiente virial estático;

R_g = raio de giração;

n = índice de refração da solução;

n_0 = índice de refração do solvente;

dn/dc = incremento do índice de refração do soluto;

N_{AV} = número de Avogadro;

λ = comprimento de onda, no vácuo, da luz incidente (para o laser de He-Ne = 632,8 nm);

θ = ângulo de espalhamento;

i_s = intensidade da radiação espalhada;

I_0 = intensidade da radiação incidente;

r = distância entre o detetor e a amostra.

R_θ (Equação 11) é o fator de Rayleigh, $P(q)$ (Equação 12) é o fator de forma da partícula e q (Equação 13) é o vetor de espalhamento. O valor de $P(q)$ tende a 1 quando o tamanho da partícula é muito pequeno ($R_g \rightarrow 0$) ou os ângulos de espalhamentos são baixos ($\theta \rightarrow 0$).

Normalmente, mede-se a intensidade da luz espalhada em diversos ângulos e concentrações, obtendo-se um gráfico de $(K.c)/R_\theta$ em função de $[\sin^2(\theta/2) + a.c]$, o gráfico de Zimm. Nesse gráfico, a é uma constante arbitrária utilizada para ajustar o espaçamento dos pontos.

A intersecção no gráfico de Zimm, das retas extrapoladas para $C \rightarrow 0$ e $\theta \rightarrow 0$ é igual ao inverso da massa molecular (ponderada por massa), MM^{-1} , do soluto.

A inclinação da reta para $\theta \rightarrow 0$ fornece o valor do segundo coeficiente virial, B_{est} (na realidade $2 \times B_{est}$), que é uma medida das interações soluto-solvente, soluto-soluto e solvente-solvente presentes no meio.

O raio de giração pode ser obtido a partir da inclinação e do intercepto das reta para $C \rightarrow 0$ através da equação:

$$\overline{R}_g^2 = \frac{3\lambda^2}{16\pi^2} \left(\frac{\text{inclinação}}{\text{intercepto}} \right)_{c \rightarrow 0} \quad \text{Equação 14}$$

Para partículas pequenas, onde o raio da partícula é menor que $\lambda/20$ (32 nm, para o laser de He/Ne), o fator de forma, $P(q)$, pode ser considerado aproximadamente 1. A maior parte dos sistemas micelares atende a esse requisito, de modo que, para esses sistemas, a Equação 9 pode ser simplificada para (EVANS & WENNERSTROM, 1999):

$$\frac{K \cdot (c - cmc)}{R_\theta} = \frac{1}{MM} + 2B_{est} \cdot (c - cmc) \quad \text{Equação 15}$$

O gráfico obtido nesse caso é denominado gráfico de Debye.

1.2.4. Espalhamento dinâmico de luz: raio hidrodinâmico micelar

O espalhamento dinâmico de luz permite a determinação do coeficiente de difusão das partículas em solução, através do deslocamento Doppler (de cerca de poucos kHz) na frequência da luz espalhada, causados pelo movimento Browniano dessas partículas (MCCONNELL, 1981; RUF et al., 1989).

O valor de D pode ser determinado utilizando-se a função de autocorrelação, $G(\tau)$, que é a transformada de Fourier do espectro de potência da luz espalhada:

$$G(\tau) = \langle i(t) \cdot i(t + \tau) \rangle \quad \text{Equação 16}$$

onde: $i(t)$ = intensidade de luz espalhada no tempo t ;
 τ = tempo de espera.

O coeficiente de difusão translacional está relacionado com $G(\tau)$:

$$G(\tau) = A \left(1 + B e^{-2q^2 D \tau} \right) \quad \text{Equação 17}$$

onde: q = vetor de onda (Equação 13);
 A = quadrado da média da intensidade de luz espalhada;
 B = termo empírico relacionado ao instrumento.

Para determinar D é necessário calcular a constante de decaimento exponencial τ_c :

$$D = \frac{1}{2q^2 \tau_c} \quad \text{Equação 18}$$

A polidispersão das amostras torna $G(\tau)$ uma soma de exponenciais. Para analisar essa função utiliza-se, por exemplo o método dos cumulantes (KOPPEL, 1972), onde ajusta-se $\ln G(\tau)$ a uma equação polinomial de segunda ou terceira ordem. O método dos cumulantes é inadequado para análise de distribuições polimodais, onde devem ser utilizados outros métodos (STOCK & RAY, 1985).

O coeficiente de difusão, D , relaciona-se com a fração de volume, ϕ , da fase dispersa, quando $\phi \rightarrow 0$, pela seguinte equação (HOU et al., 1988):

$$D = D_0 (1 + B_{\text{din}} \cdot \phi) \quad \text{Equação 19}$$

onde: D_0 é o coeficiente de difusão intrínseco à diluição infinita;
 B_{din} é o coeficiente virial dinâmico.

O coeficiente virial dinâmico relaciona-se com o potencial de interação entre as partículas, assumindo o valor de 1,45 para esferas rígidas que não interagem entre si (HOU et al., 1988; RAO, 1989).

Valores menores que 1,45 indicam que as partículas no meio sofrem interação atrativa, enquanto valores maiores indicam repulsão (JADA et al., 1990b; JADA et al., 1990a).

Finalmente, o raio hidrodinâmico, R_H , das partículas em solução pode ser calculado, utilizando-se o valor de D_0 , através da equação de Stokes-Einstein (JADA et al., 1990b; JADA et al., 1990a):

$$R_H = \frac{k_B T}{6\pi\eta D_0} \quad \text{Equação 20}$$

onde: k_B = constante de Boltzmann;

T = temperatura (K);

η = viscosidade do solvente.

1.2.5. Espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS): número de agregação (N_{ag}) e morfologia micelares

A intensidade de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) de uma solução monodispersa de partículas esferoidais de pequena anisotropia é descrita por (DUPUY et al., 1996; GUINIER & FOURNET, 1955; ITRI & AMARAL, 1991; KOTLARCHYCK & CHEN, 1983):

$$I(q) = k \cdot P(q) \cdot S(q) \quad \text{Equação 21}$$

onde: k = fator de normalização;

q = vetor de espalhamento (Equação 13);

$P(q)$ = fator de forma da partícula;

$S(q)$ = função de interferência.

Para sistemas com pequena polidispersão (~20%), o desvio na Equação 21 corresponde a um espalhamento difuso de fundo, que é considerado no tratamento dos dados (KOTLARCHYCK & CHEN, 1983).

O fator de forma $P(q)$ pode ser modelado de acordo com a geometria da partícula. Sistemas micelares são modelados, normalmente, como esferóides prolatos ou oblatos (MARIGNAN et al., 1986), ou como cilindros (GUINIER & FOURNET, 1955).

Em ambas as geometrias, o semi-eixo menor é o comprimento da cadeia hidrofóbica (R_{par} , um parâmetro ajustável). O semi-eixo maior é $v.R_{\text{par}}$, onde v é a relação axial (outro parâmetro ajustável).

A modelagem dos dados assume que a micela é formada essencialmente por duas camadas de densidades eletrônicas diferentes: um núcleo, composto pelos grupos hidrofóbicos, com densidade $\rho_{\text{par}} = 0,275 \text{ e/\AA}^3$, e uma camada externa, ao redor do núcleo hidrofóbico, com espessura ε (outro parâmetro ajustável), que inclui os grupos polares e a água de hidratação, com densidade eletrônica ρ_{pol} (outro parâmetro ajustável) (DUPUY et al., 1996; ITRI & AMARAL, 1991).

A função de interferência, $S(q)$, pode ser calculada para uma dada carga superficial (dada pelo grau de ionização da micela, α_{mic} , outro parâmetro ajustável). Associa-se a micela a uma esfera carregada, interagindo através de um potencial Coulômbico na aproximação esférica média (MSA), de acordo com o método desenvolvido por Hayter & Penfold (HANSEN & HAYTER, 1982; HAYTER & PENFOLD, 1981).

Os parâmetros estruturais e a carga micelar são obtidos através do ajuste do produto $S(q).P(q)$ à curva experimental.

1.2.6. Ressonância magnética nuclear: constante de equilíbrio de micelização (K), concentração micelar crítica (c.m.c.) e deslocamentos químicos dos prótons no monômero (δ_{mon}) e na micela (δ_{mic})

Os dados da RMN- H^1 foram tratados com base no modelo de ação das massas, desprezando os efeitos do contra-íon e assumindo a formação de micelas com um N_{ag} médio (BAZITO et al., 1997; CHACHATY, 1987):

$$\frac{c_{mon}}{c^0} = \left(\frac{c_{mic}}{c^0} \right)^{\frac{1}{N_{ag}}} \cdot K^{-\left(1 - \frac{1}{N_{ag}}\right)}$$

Equação 22

Onde c_{mon} = molaridade do monômero

c_{mic} = molaridade da micela

c^0 = concentração do estado padrão (1 mol.dm⁻³)

$K^{(1-1/N_{ag})}$ = constante de associação (processo “*tudo-ou-nada*”)

A concentração total de tensoativo é dada por:

$$C_{tot} = C_{mon} + N \cdot C_{mic}$$

Equação 23

Se a troca dos monômeros entre a solução e a micela for rápida em relação à escala de tempo de RMN, isto é, $k_{troca} \gg |\delta_{mon} - \delta_{mic}|$, então o deslocamento químico observado, δ_{obs} , é dado por

$$\delta_{obs} = \delta_{mon} \cdot \left(\frac{c_{mon}}{c_{tot}} \right) + \delta_{mic} \cdot \left(\frac{N_{ag} \cdot c_{mic}}{c_{tot}} \right)$$

Equação 24

Os valores de K , δ_{mon} e δ_{mic} são obtidos por regressão não linear, usando a estratégia da melhor estimativa seguinte (“*next best guess*”), g , descrita por Chaston (CHASTON, 1993).

$$g_{(i)} = \frac{C_{tot}}{[C_{mon(i)} + N_{ag} \cdot C_{mic(i)}]}$$

Equação 25

Para o primeiro valor de c_{tot} , o primeiro valor de g é calculado através da Equação 26:

$$c_{mic(1)} = \frac{c_{tot}}{N_{ag}}$$

Equação 26

Com o valor de $g(1)$, o valor de c_{mon} é calculado através da Equação 22. O segundo valor de $c_{\text{mic}}(2)$ é obtido através da Equação 27, com $i = 1$, que é usado para calcular $g(2)$ e assim por diante.

$$c_{\text{mic}}(i + 1) = g(1).c_{\text{mic}}(i) \quad \text{Equação 27}$$

As concentrações convergem para seus valores de equilíbrio quando $g \rightarrow 1$. Finalmente, neste modelo a c.m.c. é dada por

$$c.m.c. = \frac{c^0}{K} \quad \text{Equação 28}$$

Pode-se utilizar N_{ag} estimados para essa técnica, pois uma grande variação de N_{ag} (100%) resulta em pequenas variações de K e c.m.c. (menos de 10%).

1.2.7. Fluorescência de pireno: polaridade micelar

O espectro de fluorescência do pireno na forma monomérica apresenta 5 bandas vibrônicas principais, denominadas bandas 1 a 5 (Gráfico 1 - dodecano). A banda 3 é a única na qual a transição vibracional correspondente (0,2) é permitida por simetria. Todas as demais correspondem a transições proibidas por simetria, tendo baixa intensidade em solventes apolares (DONG & WINNIK, 1984; KALYANASUNDARAM & THOMAS, 1977).

Há, no entanto, uma intensificação dessas bandas, especialmente da banda 1, correspondente à transição vibracional (0,0), em solventes polares (Gráfico 1), devido à redução da simetria local do pireno. A relação entre as intensidades das bandas 1 e 3 (I_1/I_3) fornece, portanto, uma medida empírica da polaridade do meio no qual o pireno está dissolvido (DONG & WINNIK, 1984; KALYANASUNDARAM & THOMAS, 1977).

Os valores de I_1/I_3 obtidos para uma série de solventes estão na Tabela 1.3.

A utilização do pireno como sonda de polaridade em sistemas micelares é bastante conveniente pois, devido à sua hidrofobicidade, o pireno associa-se fortemente às micelas, normalmente junto ao núcleo hidrofóbico das mesmas (KALYANASUNDARAM & THOMAS, 1977).

Desse modo, a relação I_1/I_3 do espectro de fluorescência de pireno dissolvido em sistemas micelares fornece uma estimativa da polaridade do núcleo hidrofóbico dessas micelas (KALYANASUNDARAM & THOMAS, 1977).

Gráfico 1 – Espectro de fluorescência do pireno (2 µmol/L) em diversos solventes.

Tabela 1.3 – Polaridade de solventes puros, determinada por fluorescência de pireno.

Solvente	I_1/I_3 (experimental)	I_1/I_3 (literatura)^a
água	1,99	1,87
NaCl 0,1 mol/L	1,95	-
etilenoglicol	1,67	1,64
metanol	1,46	1,35
etanol	1,32	1,18
1-propanol	1,14	1,14
1-octanol	0,93	0,92
1-decanol	0,86	-
1-dodecanol	0,87	-
dodecano	0,60	0,59

^a (DONG & WINNIK, 1984)

1.3. Tensoativos derivados de açúcares

Nos últimos anos têm havido um crescente interesse na pesquisa e desenvolvimento de tensoativos derivados de matérias-primas naturais, de fontes renováveis, que sejam biocompatíveis, atóxicos e facilmente biodegradáveis (DAVIES, 2000; GARCIA et al., 1997; HILL & RHODE, 1999; KRIVYAKINA, 1996; VAN ARNUM, 1996; VON RYBINSKI & HILL, 1998; WESTERVELT, 1995).

Os carboidratos, devido à sua facilidade de obtenção, grande oferta, baixo preço (Tabela 1.4), e múltiplas possibilidades de aplicação, constituem uma das matérias-primas potenciais para a obtenção desse tipo de tensoativo (DAVIES, 2000; EGAN, 1989; HILL & RHODE, 1999; VON RYBINSKI & HILL, 1998).

O interesse acadêmico e comercial na obtenção de tensoativos de carboidratos (“tensoativos de açúcares”) não é recente. Eles vêm sendo pesquisados desde as décadas de 50-60, quando foram desenvolvidos os primeiros compostos com aplicação comercial, os “Spans” (ésteres de ácidos graxos derivados do manitol e sorbitol) e os “Tweens” (derivados etoxilados dos “Spans”) (AMES, 1960).

Tabela 1.4 – Disponibilidade dos principais carboidratos utilizados na fabricação de tensoativos de açúcar (HILL & RHODE, 1999).

	Produção (t/ano) ^a	Preço Médio (US\$/kg) ^a
Sacarose	130.000.000	0,80
Glicose	16.000.000	0,55-1,21
Sorbitol	8.000.000	0,80-1,70

^a dados de 1996-1998

Apesar de não ser recente, a pesquisa e o interesse comercial nesses tensoativos vêm aumentando nos últimos anos. Uma pesquisa no *Chemical*

Abstracts, envolvendo apenas o período de 1996-1997, mostrou que existem mais de 100 patentes requeridas relacionadas a novos compostos, processos de produção e aplicações de tensoativos derivados de açúcares.

Atualmente, diversas multinacionais da área química produzem tensoativos baseados em carboidratos, atendendo a um mercado em expansão (DAVIES, 2000; HILL & RHODE, 1999; KRIVYAKINA, 1996; VAN ARNUM, 1996; VON RYBINSKI & HILL, 1998; WESTERVELT, 1995). A Figura 6 e a Tabela 1.5 trazem os principais tensoativos derivados de carboidratos produzidos comercialmente.

Eles pertencem à classe dos tensoativos de especialidade, sendo utilizados, sobretudo, na indústria de cosméticos e higiene pessoal, farmacêutica e alimentícia, quando se tem a necessidade de tensoativos mais brandos, apesar de seu custo um pouco mais elevado (VAN ARNUM, 1997). No entanto, já existem produtos de consumo de massa, como detergentes líquidos e sabões em pó, a base de tensoativos de açúcares.

Figura 6 – Principais tensoativos derivados de carboidratos produzidos comercialmente (VON RYBINSKI & HILL, 1998).

Tabela 1.5 – Principais tensoativos de açúcar produzidos comercialmente (HILL & RHODE, 1999).

	Produtores	Campos de Aplicação	Capacidade de Produção (t/ano)
Ésteres do sorbitano (anidrido do sorbitol) e derivados etoxilados	Akcros, Dai-ichi-Kogyo Seiyaku, Henkel, Kao, ICI, Montedison, PPG, Riken Vitamin, SEPPIC, Witco	medicamentos, cosméticos e higiene pessoal, alimentos, fibras, agro-química, revestimentos, explosivos	20.000
Ésteres de sacarose	Croda, Dai-ichi-Kogyo Seiyaku, Goldschmidt, Mitsubishi, Sisterna, Weixi Spark	alimentos, cosméticos e higiene pessoal, medicamentos	< 4.000
N-Metil-glucamidas de ácidos graxos	Pfizer/Hatco, Clariant	detergentes (líquidos e pó)	40.000
Alquil poliglucosídeos	Akzo Nobel, BASF, Henkel, ICI, Kao, Nihon Seika, SEPPIC, Union Carbide	cosméticos e higiene pessoal, detergentes, agro-química	80.000
ésteres de metil glucosídeos	Amerchol, Goldschmidt	cosméticos e higiene pessoal, medicamentos	2.000
Derivados aniônicos de alquil poliglucosídeos	Pilot Chemical Co., Lamberti Spa.	cosméticos e higiene pessoal	-

1.3.1. Alquil glucosídeos e alquil poliglucosídeos

Dentre os tensoativos de açúcares, os mais estudados, certamente, são os alquil glucosídeos (AG) e alquil poliglucosídeos (APG). Há vasta literatura sobre o assunto, tratando de diversas propriedades dos AGs e APGs, como, por exemplo, suas propriedades tensoativas (c.m.c., área por molécula na interface, e outras) (HUGHES & LEW, 1970; MATSUMURA et al., 1990), de formação de emulsões e microemulsões (FORSTER et al., 1996; KUTSCHMANN et al., 1995; RYAN et al., 1997), e de seus agregados em solução aquosa (PARKER et al., 1993; ROXBY & MILLS, 1990).

Do ponto de vista aplicado, eles são tensoativos não-iônicos que apresentam bom poder de espumação, baixa irritabilidade, bom poder espessante e compatibilidade com outros tensoativos, especialmente aniônicos, propriedades que os tornam indicados para o uso em artigos de higiene pessoal (BIERMANN et al., 1993; BUSCH et al., 1993; DAVIES, 2000; HILL & RHODE, 1999; SALKA, 1993; VON RYBINSKI & HILL, 1998). Para os derivados com cadeia alquílica maior (de 14 a 22 átomos de carbono), também surge a possibilidade do uso como agentes emulsionantes (WEUTHEN et al., 1995).

Os alquil glucosídeos e alquil poliglucosídeos são obtidos comercialmente através de dois tipos de processos: i) um estágio, através da reação entre glicose e um álcool graxo (em excesso), na presença de um catalisador ácido (normalmente ácidos sulfônicos); ii) dois estágios, pela reação inicial de glicose ou amido (polímero de glicose) com butanol, na presença de um catalisador ácido, seguida pela transacetalização com um álcool graxo. Em ambos os processos, os produtos obtidos consistem em uma mistura de alquil mono- e oligo-glucosídeos, com grau de polimerização médio (número médio de unidades de glicose por álcool graxo) entre 1 e 2 (BIERMANN et al., 1993; HILL & RHODE, 1999; VON RYBINSKI & HILL, 1998).

1.3.2. N-metil glucamidas

Esses tensoativos têm propriedades bastante similares às dos alquil poliglucosídeos, embora com uma menor solubilidade em água (HILL & RHODE, 1999; ZHU et al., 1999). No entanto, sua aplicação até o momento tem sido exclusivamente em detergentes líquidos e sabões em pó (HILL & RHODE, 1999).

As N-metil glucamidas são produzidas comercialmente através de um processo em duas etapas. Primeiro ocorre a aminação redutiva da glicose com N-metilamina, na presença de H_2/Ni , obtendo-se a N-metil glucamina. Este intermediário é então convertido em N-metil glucamidas pela reação com ésteres metílicos de ácidos graxos (HILL & RHODE, 1999).

1.3.3. Ésteres de sorbitano

Ao contrário dos alquil glucosídeos e das N-metil glucamidas, esses ésteres são normalmente insolúveis em água, mesmo quando etoxilados, sendo utilizados principalmente como emulsificantes, por exemplo, nas indústrias alimentícia, farmacêutica, de cosméticos, explosivos e outras (HILL & RHODE, 1999).

Eles são obtidos comercialmente através da desidratação do sorbitol, gerando o anidrido sorbitano, que é posteriormente esterificado com ácidos graxos. O produto obtido pode ainda ser etoxilado, de modo a diminuir sua hidrofobicidade (HILL & RHODE, 1999).

1.3.4. Ésteres de sacarose

Esses ésteres são normalmente pouco solúveis em água, embora sua solubilidade seja maior que a dos ésteres de sorbitano (POLAT & LINHARDT, 2001). Devido às suas excelentes propriedades dermatológicas e toxicológicas, eles têm aplicação em cosméticos, medicamentos e alimentos, principalmente como emulsificantes (HILL & RHODE, 1999; POLAT & LINHARDT, 2001).

Eles são obtidos comercialmente através da transesterificação de ésteres metílicos de ácidos graxos ou de triglicerídeos com sacarose, utilizando um catalisador básico em DMF ou DMSO. Também existem processos em que não são utilizados solventes. O principal problema na sua produção é a obtenção de derivados poli-acilados, que levam a uma redução drástica da solubilidade do produto. Os produtos comerciais contêm normalmente 70% de monoésteres e o restante de produtos poli-esterificados (HILL & RHODE, 1999; POLAT & LINHARDT, 2001).

1.3.5. Outros tensoativos não-comerciais

Além dos alquil-glucosídeos e alquil-oligoglucosídeos, diversos tipos de tensoativos não-iônicos derivados de açúcares têm sido estudados. Esses compostos diferem pelo tipo de açúcar, número de unidades de açúcar presentes, tipo de ligação entre o grupo hidrofóbico e o açúcar (ligação do tipo éter, éster, amida, amina ou outras). A seguir têm-se apenas alguns exemplos dos novos tipos de tensoativos de açúcares reportados na literatura.

Drummond e colaboradores (SDERBERG et al., 1995) estudaram o efeito do aumento da parte hidrofílica sobre as propriedades tensoativas dos ésteres de ácidos graxos de açúcares, utilizando os 6-dodecanoatos de glucose (**1**), sacarose (**2**), rafinose (**3**) e estaquiose (**4**).

Eastoe e colaboradores (EASTOE et al., 1996) estudaram as propriedades de novos tensoativos do tipo glucamida (**5**).

Gelas e colaboradores (FANTON et al., 1997) estudaram as propriedades dos acetais de cadeia longa da sacarose (**6**).

Schmidt e colaboradores (SCHMIDT & JANKOWSKI, 1996) estudaram diversos tipos de glicosídeos geminados (**7**).

Bikanga e colaboradores (BIKANGA et al., 1996) estudaram tensoativos sulfurados derivados da glucose (**8** e **9**).

1.3.6. Derivados da 2-D-glucosamina

A quitina, encontrada no exoesqueleto de crustáceos e insetos e nas paredes celulares de diversos fungos, é um polímero composto por unidades de 2-D-glucosamina ligadas de modo β -1,4, com alto grau de N-acetilação ((1 $\rightarrow$ 4)-2-acetamido-2-deoxi- β -D-glucam). Ela é o polissacarídeo mais abundante na natureza, após a celulose. Apesar disso, o seu potencial de utilização é pouco explorado e a pesquisa básica e aplicada sobre materiais derivados da quitina ainda é bastante recente (PETER, 1995).

Um de seus derivados mais importantes é o quitosano, que consiste em quitina com baixo grau de N-acetilação ((1 $\rightarrow$ 4)-2-amino-2-deoxi- β -D-glucam) e, ao contrário da quitina, é solúvel em meio ácido, tornando mais fácil a obtenção de derivados (PETER, 1995; SANDFORD, 1989).

A quitina e o quitosano apresentam propriedades bastante interessantes, como a possibilidade em derivatizá-los (através dos grupos OH e NH₂ presentes no anel da glucosamina), habilidade em formar filmes, fibras e géis, biocompatibilidade, atoxidade e biodegradabilidade, que os tornam matérias-primas versáteis e ambientalmente atrativas. Isso tem motivado uma intensa pesquisa de novos materiais baseados nesses biopolímeros (HIRANO, 1989; PETER, 1995; SANDFORD, 1989).

O quitosano também pode ser empregado na obtenção de 2-D-glucosamina, através de sua hidrólise ácida ou enzimática (PETER, 1995; STACEY & WEBBER, 1962). A 2-D-glucosamina é uma matéria-prima

interessante para a obtenção de tensoativos derivados de açúcares, pois possui, além dos grupos -OH comuns aos demais açúcares, um grupo -NH₂, que possibilita sua derivatização com um certo grau de seletividade sem que seja necessário recorrer a esquemas elaborados de proteção/desproteção, bastante comuns na obtenção de derivados bem definidos de açúcares (FOSTER & HORTON, 1959). No entanto, existem poucos estudos de derivados anfifílicos da 2-D-glucosamina, que estão descritos a seguir.

Boullanger et al. (BOULLANGER et al., 1995) publicaram detalhes da síntese de uma série de alquil 2-amino-2-deóxi-β-D-glucopiranosídeos (**10**) e seus derivados N-acetilados (**11**), com R = n-C₈H₁₇ (**a**), n-C₉H₁₉ (**b**), n-C₁₁H₂₃ (**c**), n-C₁₂H₂₅ (**d**), n-C₁₄H₂₉ (**e**), n-C₁₈H₃₇ (**f**), e β-colesterila (**g**). O processo de síntese envolveu a glicosilação de álcoois graxos através dos métodos de Kiso e Anderson ou da aliloxycarbonila (referências citadas no artigo), utilizando como doador o cloreto de 1,3,4,6-tetra-O-acetil-2-amínio-2-deoxi-β-D-glucopiranosose.

Os autores determinaram as temperaturas de Krafft e concentrações micelares críticas (c.m.c.) dos derivados obtidos. Os compostos **10e-g**, e **11b-g** são pouco solúveis em água, e apenas os compostos **10a** e **10b** apresentam temperatura de Krafft menor que 25°C. A acetilação do grupo NH₂ resulta numa maior hidrofobicidade dos compostos **11**, como foi observado pelas menores solubilidades e c.m.c. (**10a** tem c.m.c. = 23x10⁻³ mol.L⁻¹ a 25°C, contra 1,5x10⁻³ mol.L⁻¹ a 80°C para **11a**). A presença do grupo NH₂ parece ter pouca influência sobre a c.m.c. desses tensoativos (**10a** tem c.m.c. = 23x10⁻³ mol.L⁻¹, contra 17x10⁻³ mol.L⁻¹ para o octil β-D-glucopiranosídeo, composto **12**).

12

Posteriormente, Boullanger e Chevalier (BOULLANGER & CHEVALIER, 1996) estudaram as propriedades físico-químicas da mesma série de tensoativos, mas restringindo-se a grupos alquila com 8, 9 e 12 átomos de carbono (compostos **10a**, **10b** e **10c**, respectivamente). Foram determinados os valores das c.m.c., área por molécula na interface solução/ar e números de agregação das micelas formadas.

Observou-se que a c.m.c. desses tensoativos não depende da temperatura. Foi calculada a energia livre padrão de transferência de um grupo metilênico da água para o interior micelar, obtendo-se o valor de -3,2 kJ/mol (a 60°C), próximo do valor normalmente encontrado para tensoativos não-iônicos.

A área por molécula de tensoativo na interface ar/solução (σ_0) para todos os tensoativos situou-se ao redor de 0,50 nm²/molécula. Esse valor diminui com o aumento da temperatura, provavelmente como reflexo da desidratação parcial dos grupos polares do tensoativo. Também foi observada uma diminuição nesse valor com o aumento da cadeia alquílica. Os valores da tensão superficial na c.m.c. também são menores para os tensoativos de cadeia alquílica maior.

Foram obtidos números de agregação de 40 moléculas para o composto **10a**, e 320 para o **10c**, ambos com micelas não esféricas. Os autores concluíram que, em solução aquosa, as micelas formadas comportam-se como micelas típicas de tensoativos não-iônicos, embora σ_0 seja menor que a esperada para tensoativos com o mesmo tamanho (volume do grupo polar e comprimento da cadeia alquílica). Por exemplo, os tensoativos zwitteriônicos dodecildimetilamôniopropil-sulfonato, e dodecildimetilamônio-hexanoato, apresentam $\sigma_0 = 0,67$ nm²/molécula, contra 0,50 nm²/molécula para os tensoativos estudados nesse artigo. Este

resultado indica interações fortes entre os grupos hidrofílicos na interface micelar, de modo análogo ao observado para os alquil-glicosídeos.

Uma comparação desses dados com os reportados na literatura para os alquil-glicosídeos análogos derivados da D-glucose mostrou que, embora os dois tipos de tensoativo tenham c.m.c. e σ_0 similares, os números de agregação para os tensoativos derivados da 2-D-glucosamina são aproximadamente metade daqueles dos derivados da D-glucose, originando micelas com uma maior curvatura da interface. Isso pode ser reflexo das diferenças de intensidade nas ligações de hidrogênio dos grupos NH_2 (nos derivados da 2-D-glucosamina) e OH (nos derivados da D-glucose).

Matsumura et al. (MATSUMURA et al., 1993) prepararam três séries de tensoativos derivados de 2-D-glucosamina: metil 2-acilamido-2-deóxi-D-glucopiranosídeos (anômeros α e β , composto **13**); alquil 2-acetilamido-2-deóxi-D-glucopiranosídeos (anômeros α e β , composto **14**); e cloretos de alquil 2-amônio-2-deóxi-D-glucopiranosídeos (anômero β , composto **15** e anômero α , composto **16**), com cadeias alquílicas ou acílicas de 8 a 14 átomos de carbono. É interessante notar que os tensoativos **15** e **16** são catiônicos, sendo um dos poucos exemplos de tensoativos iônicos derivados de açúcares reportado na literatura.

Foram determinados os valores das tensões superficiais estática e dinâmica, a c.m.c., o poder de espumação, a biodegradabilidade, e a atividade antimicrobiana desses tensoativos. Observou-se que os compostos do tipo **13** e **14** tinham baixa solubilidade em água, provavelmente devido às fortes ligações de hidrogênio do grupo amida e, por isso, suas propriedades não foram estudadas. Os compostos do tipo **15** (anômeros β) e **16** (anômeros α) apresentaram c.m.c. entre 2×10^{-3} e 4×10^{-2} mol/L, dependendo da cadeia alquílica e do anômero. Os anômeros α apresentaram c.m.c. menor que os β , conforme ocorre normalmente com alquil-glicosídeos.

Ambos os anômeros (compostos **15** e **16**) mostraram uma boa capacidade de formação de espuma, com destaque para os anômeros α . As três séries de tensoativos apresentaram biodegradabilidade por lodo ativado (método BOD₅). Os tensoativos do tipo **13**, **15** e **16** apresentaram atividade antimicrobiana de amplo espectro, todos em grau muito maior que os alquil-glucosídeos correspondentes. Os tensoativos do tipo **14** não apresentaram tal atividade.

Kida et al. (KIDA et al., 1995) prepararam três séries de tensoativos, todos acetais (de 8, 10 e 12 átomos de carbono) derivados da 2-D-glucosamina, cujas estruturas estão a seguir (compostos **17**, **18** e **19**). Esse é outro exemplo de tensoativos iônicos derivados de açúcares (**17** e **19** são aniônicos, e **18** é catiônico).

Com: **(a)** R= n-C₇H₁₅, X=CH₃; **(b)** R= n-C₉H₁₉, X=CH₃; **(c)** R= n-C₁₁H₂₃, X=CH₃; **(d)** R= n-C₁₁H₂₃, X=H, Y=OCH₃.

Esses autores determinaram as temperaturas de Krafft, c.m.c., tensão superficial na c.m.c. (γ_{cmc}), área por molécula de tensoativo na interface ar/solução (σ_0), a capacidade de formação de espuma e a biodegradabilidade para os tensoativos **17a-d**, **18c**, **19a-c**. Todos apresentam sensibilidade a meio ácido, por se tratarem de acetais, de modo que foram estudados em meio alcalino.

Todos os tensoativos estudados têm temperaturas de Krafft menores que 0°C e são bastante solúveis em água, exceto os compostos **17a** e **19a**, que têm solubilidade menor. Eles mostraram uma dependência normal dos valores de c.m.c. sobre o comprimento da cadeia carbônica do tensoativo

(diminuição da c.m.c. com o aumento da cadeia carbônica), com c.m.c. na faixa de 0,3 a 20×10^{-4} mol/L.

Os tensoativos do tipo **17** mostraram um menor valor de γ_{cmc} e de σ_0 em relação aos do tipo **19**, indicando que deve haver um empacotamento mais denso na interface para os tensoativos do tipo **17** ($\sigma_0 = 0,50$ e $0,66 \text{ nm}^2/\text{molécula}$, para os tensoativos do tipo **17** e **19**, respectivamente). O tensoativo catiônico **18c** apresentou c.m.c. e γ_{cmc} maiores que o carboxilato de cadeia hidrofóbica similar (**17c**).

É interessante notar que tanto os tensoativos do tipo **17**, como **18c** apresentam σ_0 similar ao determinado por Boulanger et al. para os alquil 2-amino-2-deóxi- β -D-glucopiranosídeos (composto **10**) (BOULLANGER & CHEVALIER, 1996), de modo que a forte interação entre os grupos polares dos tensoativos na interface ar/solução ocorre mesmo na presença de grupos catiônicos e aniônicos ligados ao anel da 2-D-glucosamina.

Os tensoativos **17b**, **17c** e **17d** apresentaram boa capacidade de formação de espuma e excelente estabilidade da espuma formada, não sendo observadas diferenças significativas na capacidade de espumação entre os anômeros α e β , ao contrário dos alquil-glucosídeos de cadeia alquílica similar. Os demais tensoativos estudados nesse trabalho tiveram desempenho inferior.

Os tensoativos do tipo **17** e **19** apresentaram boa biodegradabilidade por lodo ativado, muito superior à do tensoativo **18c**, provavelmente devido a ação antimicrobiana deste.

Selve e colaboradores (MOLINA et al., 1997) sintetizaram tensoativos não-iônicos trimodulares derivados da 2-D-glucosamina, contendo um anel β -lactâmico (composto **20**).

Para essa classe de tensoativos foram determinadas a c.m.c., a tensão superficial na c.m.c. (γ_{cmc}), a área por molécula de tensoativo na interface ar/solução (σ_0), os diagramas binários de fase (tensoativo/água), e alguns aspectos da ação biológica desses derivados.

Todos os tensoativos estudados mostraram-se solúveis em água, com c.m.c. na faixa de $(0,0055-3,98) \times 10^{-3}$ mol/L, e $\gamma_{c.m.c.}=32$ mN/m para todos os derivados. As áreas por molécula na interface ar/água situam-se entre 0,40 a 0,56 nm², próximo ao valor comumente encontrado para tensoativos de açúcares.

Os derivados não provocaram hemólise de eritrócitos para concentrações até 2×10^{-4} g/L, e mostraram-se pouco agressivos a culturas de células. Uma comparação com compostos similares, mas que não continham o anel de 2-D-glucosamina, mostrou que a presença desse anel reduz a toxicidade dos compostos. Todos os compostos apresentaram atividade antibiótica contra bactérias Gram(+) e Gram(-).

Além desses estudos, com ênfase nas propriedades tensoativas e de agregação dos derivados anfífilos de 2-D-glucosamina, outras propriedades desses derivados também foram pesquisadas.

Por exemplo, Boulanger e colaboradores (LAFONT et al., 1996; SANCHO et al., 1993) estudaram a incorporação de derivados de 2-D-glucosamina em lipossomos e vesículas de fosfatidil-colina, utilizando o composto **11**, descrito anteriormente, e um oligoetilenoglicol de colesterila derivado da 2-D-glucosamina (composto **21**). Ambos os compostos foram incorporados nas bicamadas sem perturbação significativa das vesículas e lipossomos.

21

Também foi estudada a formação de monocamadas e filmes de Langmuir-Blodgett por glicolipídeos sintéticos derivados da 2-D-glucosamina (compostos **22** e **23**) (MARRON-BRIGNONE et al., 1997).

As propriedades líquido-cristalinas de diversos derivados anfifílicos da 2-D-glucosamina também têm sido estudadas, como, por exemplo, as das 2-acilamido-2-deóxi- α/β -D-glucopiranoses (composto **24**) (EWING et al., 1997).

24

Em outros estudos, derivados anfifílicos da 2-D-glucosamina também foram sintetizados, mas não tiveram suas propriedades determinadas. É o caso, por exemplo, dos 2-acilamido-2,6-dideóxi-6-sulfonato-D-glucopiranosídeos de sódio (composto **25**), sintetizados por Fernandez-Bolaños e colaboradores (FERNANDEZ-BOLANOS et al., 1988).

25

2. Objetivos

Os objetivos básicos deste trabalho foram:

(i) Sintetizar tensoativos derivados da 2-D-glucosamina, visando a determinação dos efeitos da estrutura sobre algumas de suas propriedades, através da variação do grupo hidrofóbico e da característica do grupo hidrofílico (catiônico ou aniônico);

(ii) Determinar algumas propriedades dos tensoativos sintetizados, dando ênfase especial às suas características de agregação em solução aquosa e propriedades tensoativas.

(iii) Comparar as propriedades determinadas para esses tensoativos derivados de açúcares com as reportadas para outros tensoativos na literatura.

3. Parte Experimental

3.1. Solventes e reagentes

Os solventes e reagentes utilizados foram tratados ou preparados conforme descrito a seguir (CASEY et al., 1990; PERRIN & ARMAREGO, 1988):

- Acetato de Etila (Merck, P.A.) – destilado de K_2CO_3 e armazenado sobre peneira molecular 4A ativada;
- Acetona (Grau Técnico)- foi agitada por 6h com permanganato de potássio e destilada;
- Ácido Octanóico (Merck, P.A.) - foi destilado fracionadamente sob pressão reduzida, P.E. = $120-121^{\circ}C^{5mmHg}$ (P.E.liter. = $140^{\circ}C^{23mmHg}$)(LIDE, 1992);
- Ácido Dodecanóico (Merck, Grau Bioquímico) - Foi recristalizado duas vezes de etanol anidro e seco sob pressão reduzida, P.F. = $42-43^{\circ}C$ (P.F.liter. = $44^{\circ}C$) (LIDE, 1992);
- Ácido Hexadecanóico (Aldrich, 90% pureza) - Foi recristalizado duas vezes de etanol anidro e seco sob pressão reduzida, P.F. = $61-62^{\circ}C$ (P.F.liter. = $63^{\circ}C$) (LIDE, 1992);
- n-Butanol (Merck, P.A.) - foi submetido a destilação fracionada;
- Cloreto de 2-D-glucosamínio (Merck, Grau Bioquímico) - recristalizado através da dissolução num pequeno volume de água destilada a quente (aproximadamente 60g/100mL), seguida pela adição de 3 volumes de etanol, e por acetona até o surgimento de leve turbidez, e permanência durante a noite num refrigerador, sendo seco sob pressão reduzida;
- Cloreto de Tionila (Merck, P. Síntese) - foi destilado fracionadamente;
- Cloreto de Tosila (Merck, P. Síntese) – dissolvido em clorofórmio (1g/2,5mL), diluído com éter de petróleo (P.E. $40-60^{\circ}C$), filtrado e concentrado até 1/6 do volume inicial. Filtraram-se os cristais formados, lavou-se com éter de petróleo gelado e secou-se em dessecador sob pressão reduzida, na presença de P_2O_5 .

- Dimetilformamida (DMF) (Merck, P.A.) - foi seca através de refluxo com hidreto de cálcio, destilada e armazenada sobre peneira molecular 4A, previamente ativada;
- Etanol (Usina Colombina, Grau Técnico) - foi tratado com sódio metálico (2g/L), destilado, seco pelo tratamento com peneira molecular 4A ativada (10% massa/volume), tratado novamente com sódio metálico e destilado;
- Éter Etílico (Cinética Química, P.A.) – foi destilado de ácido sulfúrico concentrado (5% volume/volume), lavado com solução aquosa de NaHCO_3 e duas vezes com água destilada, refluxado com sódio metálico e destilado. Foi armazenado sobre fios de sódio;
- Metanol (Merck, P.A.) - foi seco pelo tratamento com peneira molecular 3A ativada (10% massa/volume), refluxado sobre magnésio metálico (5g/L) ativado com iodo (0,5g/L), destilado e armazenado sobre peneira molecular 3A;
- Peneiras Moleculares 3A e 4A (Aldrich) - foram ativadas a 300°C por 3h e resfriadas em dessecador sob pressão reduzida antes do uso;
- Piridina (Aldrich, Gold Label) – refluxada com hidreto de cálcio e destilada;
- Solução Metanólica de Ácido Clorídrico – foi preparada borbulhando-se cloreto de hidrogênio em metanol anidro. O cloreto de hidrogênio foi gerado pela adição de ácido sulfúrico concentrado sobre cloreto de amônio. O gás produzido foi seco através da passagem por dois frascos lavadores contendo ácido sulfúrico concentrado. A solução resultante continha 2,71mol/L de HCl (aproximadamente 12% em massa/volume), determinados por titulação com solução aquosa padronizada de NaOH;
- Trietilamina (Aldrich, 99%) - foi refluxada com hidreto de cálcio e destilada;
- Trimetilamina - Isolada na forma anidra pela adição de 50mL de solução aquosa de trimetilamina a 45% (Merck) a 20g de hidróxido de sódio em pastilhas (Merck), seguida por aquecimento a 60°C . A trimetilamina gasosa liberada foi passada por um conjunto de colunas de secagem (1 coluna contendo sílica-gel, 2 colunas contendo hidróxido de sódio em pastilhas e 1 coluna contendo peneira molecular 4A ativada) e recolhida

num “trap” resfriado com gelo seco/acetona. A trimetilamina obtida desse modo foi utilizada imediatamente.

Foram utilizados diretamente os seguintes solventes: dimetilsulfóxido deuterado (DMSO- d_6) (Aldrich, Gold Label, 99,9%D), clorofórmio deuterado ($CDCl_3$) (Aldrich, Gold Label, 99,8%D), ambos contendo 0,03% TMS, água deuterada (Isotec, 99,9%D), clorofórmio (Merck, P.A.), éter de petróleo P.E. 40-60°C (Merck) e diclorometano (Merck, P.A.).

Os seguintes reagentes também não receberam tratamento prévio: hidróxido de sódio em pastilhas (Merck), sódio metálico (Merck), complexo SO_3 -piridina (Merck, P. Síntese), cloreto de amônio (Merck, P.A.), ácido sulfúrico concentrado (Merck, P.A.), ácido clorídrico concentrado (Merck, P.A.), anisaldeído (Aldrich), Sílica-gel 60 230-400 Mesh (Merck), carbonato de potássio (Merck, P.A.), carbonato de cálcio (Merck, P.A.), sulfato de magnésio anidro (Aldrich, P.A.), ninidrina (Aldrich, P.A.), hidróxido de bário (Aldrich, P.A.), sulfato de sódio (Merck, P.A.), cloreto de sódio (Merck, P.A.), e pentóxido de fósforo (Aldrich).

Também foi utilizado como recebido o padrão de ésteres metílicos de ácidos graxos (Sigma), contendo ácidos graxos com 8 a 24 átomos de carbono.

3.2. Equipamentos

Os pontos de fusão (não corrigidos) foram determinados em um aparelho Electrothermal, modelo IA 6304. Para as liofilizações foi utilizado um liofilizador Labconco Freezone 4.5. As centrifugações foram realizadas numa centrífuga Centra MP4R. As cromatografias gás-líquido foram realizadas num cromatógrafo a gás Shimadzu GC-17A, interfaceado com microcomputador.

As análises elementares foram feitas num aparelho Perkin-Elmer, modelo 2400 CHN, os espectros de absorção no infravermelho, empregando pastilhas de KBr anidro, foram obtidos em aparelhos Nicolet FTIR 510 ou Perkin-Elmer FTIR 1750. Os espectros de fluorescência foram obtidos num espectrofluorímetro Hitachi F-4500.

Os espectros de infravermelho utilizando a técnica de HATR foram obtidos num espectrômetro Bruker Vector 22, utilizando um acessório para HATR da Pike Technologies, dotado de cristal de ZnSe (ângulo de incidência de 45°, índice de refração = 2,4, comprimento = 80 mm, largura = 4mm, proporcionando aproximadamente 10 reflexões no cristal).

Os espectros de RMN foram obtidos em espectrômetros Bruker DPX-300 e Varian Innova-300, operando a 300 MHz para ^1H , ou Bruker DRX-500, operando a 500 MHz para ^1H .

O teor de água nos tensoativos foi determinado utilizando um titulador automático da Schott, modelo 1200, dotado de cela especial para Karl-Fischer, com eletrodo de platina PT 1400.

As medidas de densidade foram feitas num densímetro digital Paar DMA 40, acoplado a banho termostático (temperatura controlada dentro de $\pm 0,01^\circ\text{C}$).

As determinações de c.m.c. por condutância foram feitas utilizando um pH-metro/condutivímetro Accumet pHmeter 50, da Fisher Scientific, equipado com microcela de condutância Digimed modelo DM-C1 (constante igual a $1,06384\text{ cm}^{-1}$) e bureta automática Schott Titronic T200 (com unidade

de adição Schott TA05, de 5 mL), controlados através de software desenvolvido em nosso laboratório.

Medidas de tensão superficial foram feitas com um tensiômetro automático de du Noüy Lauda TE 1C, com aquisição e tratamento dos dados através de software desenvolvido em nosso laboratório.

As medidas de espalhamento de luz foram feitas num equipamento Malvern 4700MW, equipado com laser He/Ne Spectra-Physics Modelo 127, operando a 632,8 nm, com 25 mW de potência.

Os valores de incremento de índice de refração (dn/dc) foram determinados usando um refratômetro de precisão Abbe, da Bellingham & Stanley, modelo 60/ED, utilizando como fonte de luz o laser do sistema de espalhamento de luz (632,8 nm), ou um refratômetro diferencial Wyatt Optilab 903, operando a 633nm.

Os experimentos de espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS) foram feitos no laboratório da Profa. Rosângela Itri, do Instituto de Física da USP, utilizando radiação Cu K α , gerada num equipamento de anodo rotativo. As curvas de espalhamento foram obtidas com um goniômetro Rigaku-Denki, com uma geometria de transmissão de feixe em linha, e detetores de cintilação.

3.3. Métodos cromatográficos

3.3.1. Cromatografia gás-líquido

Essa técnica foi utilizada na análise da pureza dos ácidos carboxílicos empregados na síntese dos tensoativos. Os ácidos foram analisados na forma de seus ésteres metílicos.

Utilizou-se detetor de ionização de chama e hélio como gás de arraste (1,5 mL/min, na coluna). A coluna empregada foi uma capilar polar Supelcowax 10 (30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 μ m de espessura do filme).

As condições de análise foram: temperatura do injetor = 230 °C; temperatura do detetor = 260 °C; temperatura da coluna = 100 °C (8 min), 100 a 180 °C (10 °C/min), 180 °C (15 min), 180 a 210 °C (10 °C/min), 210 °C (20 min). Os ésteres a serem analisados foram injetados na forma de uma solução em éter de petróleo (0,2 mg/mL). O volume de amostra injetado foi de 0,5 μ L.

Para permitir a determinação da composição dos ésteres metílicos a serem analisados, utilizou-se um padrão de lipídeos da Sigma, contendo ésteres metílicos de ácidos graxos com 8 a 22 átomos de carbono. O picos foram identificados através de seu tempo de retenção (T_R) e proporções relativas no padrão, nas condições experimentais empregadas. Os tempos de retenção obtidos para os ésteres desse padrão estão na Tabela 3.1.

Verificou-se que a resposta do detetor de ionização de chama (FID) era aproximadamente linear e diretamente proporcional à concentração dos ésteres empregados, de modo que a área sob as bandas pôde ser utilizada como uma medida da concentração relativa de cada éster na amostra.

Tabela 3.1 – Tempos de retenção para os ésteres metílicos de ácidos graxos.

Éster Metílico do Ácido *	% no padrão	T _R , min
Caprílico (C8:0)	8	7,68
Cáprico (C10:0)	8	12,96
Láurico (C12:0)	8	16,54
Mirístico (C14:0)	8	20,59
Palmítico (C16:0)	11	27,58
Palmitoleico (C16:1)	5	28,84
Esteárico (C18:0)	8	36,78
Oleico (C18:1)	5	37,68
Linoleico (C18:2)	5	40,06
Linolênico (C18:3)	5	44,00
Aracnídico (C20:0)	8	49,18
Behênico (C22:0)	8	62,63
Erúcico (C22:1)	5	63,98

* A notação padrão utilizada indica o número de átomos de carbono e de insaturações no éster (Ex.: C8:0 = n-C₈H₁₅CO₂CH₃)

3.3.2. Cromatografia em camada delgada (TLC)

Foi realizada utilizando Sílica-gel 60 em folhas de alumínio previamente recobertas (Merck). Utilizou-se placas de 6 x 3 cm, 10 x 3 cm, ou 20 x 6,7 cm conforme a análise a ser realizada. As fases móveis empregadas foram: clorofórmio:metanol 19:1 (eluente A), clorofórmio:metanol 7:1 (eluente B), clorofórmio:metanol:água 60:25:4 (eluente C) ou clorofórmio:metanol:água 20:10:1 (eluente D). Todas as proporções indicadas são em volume.

Os cromatogramas foram revelados através da aspersão de uma solução de anisaldeído:ácido sulfúrico:etanol (1:1:10, em volume), seguida de aquecimento com pistola de ar quente a aproximadamente 150-180°C. Uma cor amarela, laranja ou avermelhada surge em alguns minutos, evidenciando os derivados de açúcar presente. Compostos não derivados de açúcares aparecem como manchas pretas ou cinzas

Utilizou-se também, em alguns casos, a aspersão de uma solução de ninidrina a 1% em acetona, seguida de aquecimento a 120°C por 3-5 min. Com esse reagente, apenas aminas primárias apresentam coloração (violeta) (DAWSON et al., 1994).

3.3.3. Cromatografia “*flash*” em coluna

Utilizou-se uma coluna de 40 x 4 cm (Ace Glass, epoxy-coated), preenchida com sílica-gel 60 (230-400 Mesh) até uma altura de aproximadamente 6 ou 18 cm (dependendo da purificação a ser realizada). A eluição foi feita com o eluente B seguido pelo eluente C, para os tensoativos aniônicos, ou apenas com o eluente D, para os catiônicos.

A técnica empregada na montagem e eluição da coluna foi a indicada por (STILL et al., 1978).

Para uma carga de aproximadamente 1 g a 1,5 g de amostra na coluna, utilizou-se 1,0 a 2,0 L de eluente, coletando-se frações de 30 mL, posteriormente analisadas por TLC. As frações com composição similar foram misturadas e o solvente removido sob pressão reduzida em evaporador rotativo.

3.4. Troca iônica

Utilizou-se uma coluna de 40 x 4 cm (Ace Glass, epoxy-coated), preenchida com 250 mL de resina Amberlyst A-27 (Rohm & Haas). Esta é uma resina de troca aniônica, fortemente básica, fornecida na forma de cloreto (grupos $-N(CH_3)_3^+Cl^-$), com capacidade de troca de 0,7 meq/mL.

A resina foi previamente regenerada, seguindo as recomendações do fabricante (ROHM & HAAS COMPANY, 1977), através da passagem lenta (12 a 25 mL/min) de 1 L de solução aquosa 1 mol/L de cloreto de sódio, seguida por água deionizada (25 a 50 mL/min) até teste negativo para cloreto (com solução 0,1 mol/L de $AgNO_3$ em HNO_3 0,1 mol/L).

A coluna foi então condicionada, através da passagem de 2 a 3 L de etanol anidro (25 a 50 mL/min).

A solução com a amostra, na qual se queria fazer a troca iônica, foi adicionada à coluna e eluída com etanol anidro (25 a 50 mL/min), até teste negativo para cloreto.

Para a remoção dos íons tosilato da coluna, após a troca iônica, utilizou-se o mesmo procedimento da regeneração inicial, mas com a utilização de um maior volume de NaCl 1 mol/L (12 L), devido à alta afinidade do tosilato pela coluna (ROHM & HAAS COMPANY, 1977)

3.5. Métodos de síntese e caracterização

As atribuições dos espectros de RMN ^1H e ^{13}C foram baseadas em valores de δ e J, experimentos COSY, HETCOR ou HMQC (para alguns casos) e na literatura (EWING et al., 1997; FERNANDEZ-BOLANOS et al., 1986b). Para os espectros de infravermelho obtidos, foram reportadas as principais absorções, em cm^{-1} . As atribuições foram baseadas na literatura (CABASSI et al., 1978; FERNANDEZ-BOLANOS et al., 1986b; LLOYD & DODGSON, 1961; ORR, 1954; SILVERSTEIN et al., 1991; TIPSON & PARKER, 1972).

3.5.1. Cloretos de acila

Foram preparados de acordo com o Esquema 1.

Esquema 1

3.5.1.1. Cloreto de octanoíla

Foi sintetizado utilizando método adaptado da literatura (VOGEL, 1989). Colocaram-se 14,42 g (100,0 mmol) de ácido octanóico em um balão de fundo redondo de três bocas de 125 mL, dotado de funil de adição, condensador de refluxo e agitador magnético. O balão foi aquecido em banho de óleo (80°C) e adicionaram-se 8,7 mL (14 g – 120 mmol) de cloreto de tionila, gota a gota, através do funil de adição, num período de 45 min. A mistura foi refluxada por mais 30 min após o término da adição. Removeu-se o excesso de cloreto de tionila por destilação a pressão ambiente e em seguida a mistura foi destilada fracionadamente sob pressão reduzida, obtendo-se 14,81 g (91,1 mmol) de cloreto de octanoíla, P.E. = 93°C^{25mmHg} (P.E._{liter.} = 89°C^{20mmHg})(LIDE, 1992), rendimento = 91%.

3.5.1.2. Cloreto de dodecanoíla

Foi sintetizado pelo mesmo método descrito anteriormente (item 3.5.1.1), partindo-se de 20,03 g (100,0 mmol) de ácido dodecanóico. Obtiveram-se 20,51 g (93,8 mmol) de cloreto de dodecanoíla, P.E. = 96-96,5°C^{3mmHg} (P.E._{liter.} = 145°C^{18mmHg})(LIDE, 1992), rendimento = 94%.

3.5.1.3. Cloreto de hexadecanoíla

Utilizou-se o mesmo método descrito anteriormente (item 3.5.1.1), partindo-se de 25,64 g (100,0 mmol) de ácido hexadecanóico. Obtiveram-se 21,63 g (78,7 mmol) de cloreto de hexadecanoíla, P.E. = 142°C^{3mmHg} (P.E._{liter.} = 199°C^{20mmHg}) (LIDE, 1992), rendimento = 79%.

3.5.2. Ésteres metílicos

Foram preparados de acordo com o Esquema 2.

Esquema 2

3.5.2.1. Octanoato de metila

Introduziram-se 50 mL de metanol anidro (1,2 mol) em um balão de fundo redondo de 125 mL, dotado de funil de adição equalizado e de tubo de secante. Adicionaram-se então, gota a gota, 2,73 g (16,8 mmol) de cloreto de octanoíla, e agitou-se a solução resultante por mais 1 h, a temperatura ambiente. Verteu-se o conteúdo do balão em água destilada e separou-se a fase orgânica em funil de separação. Esta foi lavada com solução de bicarbonato de sódio a 10% e mais três vezes com água destilada. Separou-se novamente a fase orgânica, secou-se com MgSO_4 anidro, filtrou-se e destilou-se sob pressão reduzida, obtendo-se 2,50 g (15,8 mmol) de octanoato de metila, P.E. = $80^\circ\text{C}^{15\text{mmHg}}$ (P.E._{liter.} = $83^\circ\text{C}^{15\text{mmHg}}$) (LIDE, 1992), rendimento = 94%.

3.5.2.2. Dodecanoato de metila

Foi utilizado o mesmo método anterior (item 3.5.2.1), partindo-se de 3,65 g (16,7 mmol) de cloreto de dodecanoíla. Obtiveram-se 3,34 g (15,6 mmol) de dodecanoato de metila, P.E. = $144-145^\circ\text{C}^{15\text{mmHg}}$ (P.E._{liter.} = $141^\circ\text{C}^{15\text{mmHg}}$) (LIDE, 1992), rendimento = 93%.

3.5.2.3. Hexadecanoato de metila

Foi utilizado o mesmo método anterior (item 3.5.2.1), partindo-se de 4,09 g (14,9 mmol) de cloreto de hexadecanoíla. Obtiveram-se 3,64 g (13,5 mmol) de hexadecanoato de metila, P.E. = $155-156^\circ\text{C}^{3\text{mmHg}}$ (P.E._{liter.} = $148^\circ\text{C}^{2\text{mmHg}}$) (LIDE, 1992), rendimento = 91%.

3.5.3. 2-acilamido-2-deóxi-D-glucopiranoses

A primeira tentativa para sua preparação foi uma modificação do método descrito por EWING e colaboradores (EWING et al., 1997) (Esquema 3), denominado de *Método Ia*, utilizado no item 3.5.3.1.

Esquema 3

Uma modificação desse método, visando aumentar os rendimentos obtidos, foi o aumento do tempo e temperatura da reação (20 h a temperatura ambiente e mais 4 h a 50°C). Essa modificação recebeu a denominação de *Método Ib*, e foi utilizada nos itens 3.5.3.2 e 3.5.3.3.

Outra tentativa de síntese das acil-glucosaminas envolveu a formação de 2-D-glucosamina *in situ*, através da ação de uma amina terciária sobre cloreto de 2-D-glucosamínio suspenso em DMF, e sua posterior acilação com cloreto de octanoíla (Esquema 4), denominada de *Método II*. Ele foi utilizado no item 3.5.3.4.

Esquema 4

Utilizou-se, finalmente, o método descrito por INOUE e colaboradores (INOUE et al., 1956), que consiste na formação de 2-D-glucosamina *in situ*, através da ação de hidróxido de sódio sobre cloreto de 2-D-glucosamínio em solução aquosa, e sua posterior acilação através da adição lenta de cloreto de acila (excesso molar de 20%) e hidróxido de sódio, alternadamente, sob forte agitação (Esquema 5), denominado *Método III*. Ele foi utilizado nos itens 3.5.3.5, 3.5.3.6 e 3.5.3.7.

Esquema 5

3.5.3.1. 2-octanoilamido-2-deóxi-D-glucopiranosose (método Ia)

Adicionaram-se, em pequenas porções, 100,0 g (464 mmol) de cloreto de 2-D-glucosamínio a uma solução de metóxido de sódio em metanol, preparada pela adição de 10,87 g (473 mmol, 2% excesso) de sódio metálico a 800 mL de metanol anidro. Essa mistura foi agitada por 10 min a temperatura ambiente. Filtrou-se o cloreto de sódio formado (lavando-o com pequena quantidade de metanol) e removeu-se o metanol em um evaporador rotativo sob pressão reduzida, a 40°C.

A glucosamina obtida foi suspensa em 400 mL de DMF seca, aos quais foram adicionados 130 mL (94 g – 0,93 mol) de trietilamina. Adicionou-se então a essa mistura, gota a gota, num período de 30 min, uma solução de 74,69 g (459 mmol) de cloreto de octanoíla em 100 mL de DMF anidra. Agitou-se a solução, a temperatura ambiente, por mais 2 h após o término

da adição do cloreto de ácido e, em seguida, removeu-se o solvente em um evaporador rotativo sob pressão reduzida, a 40°C.

O resíduo sólido foi suspenso em 2 L de água destilada, agitado por 15 min, filtrado e lavado, sucessivamente, com água destilada (2 x 150 mL), etanol anidro gelado (2 x 100 mL) e éter etílico gelado (2 x 100 mL) e finalmente seco em dessecador sob pressão reduzida, na presença de P₂O₅. O sólido obtido foi recristalizado duas vezes em etanol anidro em ebulição e seco em dessecador sob pressão reduzida, na presença de P₂O₅.

Obtiveram-se 10,11 g (33,1 mmol) de 2-octanoilamido-2-deóxi- α,β -D-glucopiranosose (**26a**), na forma de um sólido amarelo claro, com rendimento = 7%.

IV (KBr, cm⁻¹): 1643 cm⁻¹ ($\nu_{C=O}$, amida secundária), 1621 ($\nu_{C=O}$, amida secundária), 1555 cm⁻¹ ($\delta_{N-H} + \nu_{C-NH}$, amida secundária). Não foram observadas bandas em 1740 cm⁻¹, indicando a ausência de O-acilação. O espectro de RMN-H¹ (DMSO-d₆, Tabela 3.3) mostrou picos referentes aos anômeros α (72%) e β (28%).

3.5.3.2. 2-octanoilamido-2-deóxi-D-glucopiranosose (método Ib)

Modificação do *Método Ia*, através de um maior tempo de reação após a adição do cloreto de octanoíla (20 h a temperatura ambiente e mais 4 h a 50°C). Foram utilizadas as seguintes quantidades de substâncias nessa nova tentativa de síntese: 120,0 g (558 mmol) de cloreto de 2-D-glucosamínio; 12,83 g (558 mmol) de sódio metálico; 800 mL de metanol; 90,76 g (558mmol) de cloreto de octanoíla; 160 mL (113 g - 1,12 mol) de trietilamina e 800 mL de DMF anidra.

Obtiveram-se 15,13 g (49,5 mmol) de 2-octanoilamido-2-deóxi- α,β -D-glucopiranosose (**26a**), na forma de um sólido amarelo claro, com rendimento = 9%. A identidade do material foi confirmada por IV e RMN-H¹, obtendo-se resultados idênticos aos do item 3.5.3.1.

3.5.3.3. 2-dodecanoilamido-2-deóxi-D-glucopiranosose (método Ib)

Foi utilizado o mesmo método descrito para a 2-octanoilamido-2-deóxi-D-glucopiranosose (item 3.5.3.2), mas partindo-se de 120,0 g (557 mmol) de cloreto de 2-D-glucosamínio, 12,81 g de sódio metálico (557 mmol), 160 mL (113 g – 1,13 mol) de trietilamina e 121,85 g (557 mmol) de cloreto de dodecanoíla.

Obtiveram-se 80,41 g (222 mmol) de 2-dodecanoilamido-2-deóxi- α,β -D-glucopiranosose (**26b**), na forma de um sólido amarelo escuro, com rendimento = 40%. O material apresentou espectros de IV e RMN- H^1 idênticos aos obtidos para o composto **26a** (item 3.5.3.1).

3.5.3.4. 2-octanoilamido-2-deóxi-D-glucopiranosose (método II)

Suspenderam-se 10,00 g de cloreto de 2-D-glucosamínio (46,4 mmol) em 100 mL de DMF anidra e 26 mL (18,8 g - 186 mmol) de trietilamina, em balão de fundo redondo de 250 mL. Agitou-se a suspensão obtida por 30 min, a temperatura ambiente. Adaptou-se um funil de adição dotado de tubo de secante ao balão, e adicionaram-se 7,47 g (45,9 mmol) de cloreto de octanoíla dissolvido em 30 mL de DMF anidra, lentamente, durante um período de 1 h. Agitou-se a suspensão obtida por 24 h a temperatura ambiente. Verteu-se a mistura em 500 mL de água e gelo, e agitou-se por 1h. Filtrou-se a suspensão obtida, isolando-se um sólido branco, que foi lavado com água (3 x 50 mL), etanol gelado (2 x 20 mL) e éter etílico gelado (2 x 20 mL). O sólido resultante foi seco sob pressão reduzida na presença de P_2O_5 .

O espectro de RMN- H^1 do produto indicou a presença, além da 2-octanoilamido-2-deóxi-D-glucopiranosose (ca. 50% do material), de uma mistura complexa de substâncias. O espectro de IV mostrou a existência de ésteres nessa mistura ($\nu_{C=O} = 1740\text{ cm}^{-1}$), e a TLC com detecção por solução de ninidrina (item 3.3.2) mostrou a existência de aminas primárias livres.

Devido à provável acilação de hidroxilas da 2-D-glucosamina em até 50% do material utilizado, o método foi abandonado.

3.5.3.5. 2-octanoilamido-2-deóxi-D-glucopiranosose (método III)

Dissolveram-se 100,27 g (465 mmol) de cloreto de 2-D-glucosamínio em 465 mL de hidróxido de sódio 1 mol/L (465 mmol), resfriados a -10°C (banho de gelo e sal). Adicionaram-se, lentamente (em 1 h), em pequenas porções alternadas, 90,76 g (558 mmol) de cloreto de octanoíla e 474 mL de hidróxido de sódio 1 mol/L (474 mmol), sob agitação intensa. Após o término da adição, agitou-se a suspensão obtida por mais 2 h, a temperatura ambiente. A suspensão foi então filtrada, e o sólido obtido foi lavado com água destilada até remoção dos íons Cl^- (água de lavagem não forma precipitado com solução de nitrato de prata 0,1 mol/L em ácido nítrico 0,1 mol/L) e seco sob pressão reduzida na presença de P_2O_5 .

O material obtido foi lavado com éter etílico anidro (2 x 20 mL), recristalizado 3 vezes em etanol anidro, e novamente seco sob pressão reduzida na presença de P_2O_5 . Obtiveram-se 68,48 g (224 mmol) de 2-octanoilamido-2-deóxi- α,β -D-glucopiranosose (**26a**), na forma de um sólido branco, de P.F. = 202-203°C (decomposição) (P.F._{liter.} = 215°C)(INOUE et al., 1956), com rendimento = 48%.

Os espectros de IV e RMN- ^1H obtidos para esse composto são idênticos aos do item 3.5.3.1. Não foram observadas bandas em 1740 cm^{-1} , indicando a ausência de O-acilação.

3.5.3.6. 2-dodecanoilamido-2-deóxi-D-glucopiranosose (método III)

Utilizou-se o mesmo método descrito no item 3.5.3.5, mas partindo-se de 103,50 g (480 mmol) de cloreto de 2-D-glucosamínio, 480 mL (480 mmol) de hidróxido de sódio 1 mol/L em água (na dissolução do cloreto de 2-D-glucosamínio), 126,00 g (576 mmol) de cloreto de dodecanoíla e 490 mL (490 mmol) de hidróxido de sódio 1 mol/L em água (na etapa de adição do cloreto de acila).

Obtiveram-se 90,45 g (250 mmol) de 2-dodecanoilamido-2-deóxi- α,β -D-glucopiranosose (**26b**), na forma de um sólido branco, de P.F. = 194-195°C (decomposição) (P.F._{liter.} = 208-209°C)(INOUE et al., 1956), com rendimento = 52%.

Os espectros de IV e RMN-H¹ obtidos são similares aos do composto **26a** (item 3.5.3.1), apresentando os picos dos anômeros α (74%) e β (26%).

3.5.3.7. 2-hexadecanoilamido-2-deóxi-D-glucopiranoose(métodoIII)

Utilizou-se o mesmo método descrito no item 3.5.3.5, mas partindo-se de 91,43 g (424 mmol) de cloreto de 2-D-glucosamínio, 424 mL (424 mmol) de hidróxido de sódio 1 mol/L em água (na dissolução do cloreto de 2-D-glucosamínio), 140,00 g (509 mmol) de cloreto de hexadecanoíla e 432 mL (432 mmol) de hidróxido de sódio 1 mol/L em água (na etapa de adição do cloreto de acila).

Obtiveram-se 126,16 g (302 mmol) de 2-hexadecanoilamido-2-deóxi- α,β -D-glucopiranoose (**26c**), na forma de um sólido branco, de P.F. = 195-196°C (decompõe) (P.F._{liter.} = 202-203°C)(INOUE et al., 1956), com rendimento = 71%.

Os espectros de IV e RMN-H¹ obtidos são similares aos do composto **26a** (item 3.5.3.1), apresentando os picos dos anômeros α (74%) e β (26%).

3.5.4. Metil 2-acilamido-2-deóxi-D-glucopiranosídeos

Foram preparados de acordo com uma modificação do método descrito por MATSUMURA et al. (MATSUMURA et al., 1993) (Esquema 6). Reduziu-se a concentração de HCl na solução metanólica de 2,0-2,5% para 1,5%, e adaptou-se o tempo de aquecimento de acordo com o derivado a ser sintetizado: 12 h de refluxo para a 2-octanoilamido-2-deóxi-D-glucopiranosose, 24 h para a 2-dodecanoilamido-2-deóxi-D-glucopiranosose, e 36 h para a 2-hexadecanoilamido-2-deóxi-D-glucopiranosose.

Esquema 6

3.5.4.1. Metil 2-dodecanoilamido-2-deóxi-D-glucopiranosídeo

Colocaram-se 80,00 g (221 mmol) de 2-dodecanoilamido-2-deóxi-D-glucopiranosose (item 3.5.3.6) em um balão de fundo redondo de 1 L dotado de condensador de refluxo e tubo de secante. Adicionaram-se a esse balão 450 mL de metanol anidro e 90 mL de solução metanólica de ácido clorídrico (concentração final de HCl de aproximadamente 1,5% em massa/volume).

A suspensão obtida foi refluxada por 24 h (o sólido solubilizou completamente após aproximadamente 2 h) e em seguida neutralizada com $CaCO_3$ (em excesso) e filtrada. O resíduo sólido obtido no filtro foi lavado com metanol (3 x 50 mL) e as porções obtidas combinadas com o filtrado original. Concentrou-se esse filtrado, em um roto-evaporador sob pressão reduzida, até atingir um volume de aproximadamente 50-80 mL, verteu-se o líquido em 500 mL de água destilada gelada e filtrou-se a suspensão obtida. O sólido isolado foi lavado com água destilada (5 x 100 mL), seco sob pressão reduzida na presença de P_2O_5 , lavado com éter etílico anidro (3 x 50 mL) e novamente seco sob pressão reduzida na presença de P_2O_5 .

Obtiveram-se 74,43 g (198 mmol) de metil 2-dodecanoilamido-2-deóxi- α,β -D-glucopiranosídeo (**27b**), na forma de um sólido levemente amarelado, com rendimento = 90%.

Os dados analíticos obtidos para o composto **27b** foram: R_F = 0,58 (eluente C, item 3.3.2); IV (KBr, cm^{-1}), 1644 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$, amida secundária), 1621 ($\nu_{\text{C=O}}$, amida secundária), 1555 cm^{-1} ($\delta_{\text{N-H}} + \nu_{\text{C-NH}}$, amida secundária). O espectro de RMN- ^1H (DMSO- d_6 , Tabela 3.3) mostrou picos referentes aos anômeros α (85%) e β (15%).

3.5.4.2. Metil 2-hexadecanoilamido-2-deóxi-D-glucopiranosídeo

Utilizou-se o mesmo método descrito no item 3.5.4.1, mas partindo-se de 116,0 g (278 mmol) de 2-hexadecanoilamido-2-deóxi-D-glucopiranosose (item 3.5.3.7), 600 mL de metanol anidro e 120 mL de solução metanólica de ácido clorídrico (concentração final de HCl de aproximadamente 1,5% em massa/volume). O sólido dissolveu completamente após 4 h. A solução foi refluxada por 36 h. Após resfriamento à temperatura ambiente ocorreu a cristalização de um sólido. A suspensão foi então filtrada, e o sólido e o filtrado foram submetidos a tratamentos diversos:

A) Sólido - foi lavado com metanol anidro gelado (3 x 50 mL), éter etílico anidro (3 x 50 mL) e seco sob pressão reduzida na presença de P_2O_5 .

Obtiveram-se 78,90 g (183 mmol) de metil 2-hexadecanoilamido-2-deóxi- α,β -D-glucopiranosídeo (**27c**), na forma de um sólido levemente amarelado, com rendimento = 66%.

B) Filtrado - foi neutralizado com CaCO_3 e filtrado. O resíduo sólido no filtro foi lavado com metanol (3 x 50 mL) e as porções combinadas com o filtrado original. Este foi concentrado em evaporador rotativo sob pressão reduzida, até atingir um volume de aproximadamente 50-80 mL, verteu-se o líquido em 500 mL de água destilada gelada e filtrou-se a suspensão obtida. O sólido isolado foi lavado com água destilada (5 x 100 mL), seco sob pressão reduzida na presença de P_2O_5 , lavado com éter etílico anidro (3 x 50 mL) e novamente seco sob pressão reduzida na presença de P_2O_5 .

Obtiveram-se 25,59 g (59 mmol) de metil 2-hexadecanoilamido-2-deóxi- α,β -D-glucopiranosídeo (**27c**), na forma de um sólido levemente amarelado, com rendimento = 21%.

Após a confirmação da pureza das duas porções de material (TLC), elas foram combinadas. Obteve-se um total de 104,49 g (242 mmol) de metil 2-hexadecanoilamido-2-deóxi- α,β -D-glucopiranosídeo (**27c**), com rendimento global de 87%.

Os dados analíticos obtidos para o composto **27c** foram: R_F = 0,63 (eluente C, item 3.3.2) e espectros de IV e RMN- H^1 (DMSO- d_6 , Tabela 3.3) similares aos do composto **27b** (item 3.5.4.1), com picos referentes aos anômeros α (79%) e β (21%).

3.5.4.3. Metil 2-octanoilamido-2-deóxi-D-glucopiranosídeo

Utilizou-se o mesmo método descrito no item 3.5.4.1, mas partindo-se de 60,00 g (197 mmol) de 2-octanoilamido-2-deóxi-D-glucopiranosose (item 3.5.3.5), 300 mL de metanol anidro e 60 mL de solução metanólica de ácido clorídrico (concentração final de HCl de aproximadamente 1,5% em massa/volume). O sólido dissolveu completamente após 30 min. A solução foi refluxada por 12 h, e a solução obtida foi tratada como descrito para o metil 2-dodecanoilamido-2-deóxi-D-glucopiranosídeo (item 3.5.4.1).

Obtiveram-se 43,25 g (135 mmol) de metil 2-octanoilamido-2-deóxi- α,β -D-glucopiranosídeo (**27a**), na forma de um sólido levemente amarelado, com rendimento = 69%.

Os dados analíticos obtidos para o composto **27a** foram: R_F = 0,54 (eluente C, item 3.3.2) e espectros de IV e RMN- H^1 (DMSO- d_6 , Tabela 3.3) similares aos do composto **27b** (item 3.5.4.1), com picos referentes aos anômeros α (83%) e β (17%).

3.5.5. Metil 2-acilamido-2-deóxi-6-O-sulfonato-D-glucopiranosídeos de sódio (tensoativos aniônicos)

Foram preparados de acordo com uma adaptação do método utilizado por Böcker e colaboradores para a glicose (BOCKER et al., 1992) (Esquema 7)

Esquema 7

3.5.5.1. Metil 2-dodecanoilamido-2-deóxi-6-O-sulfonato-D-glucopiranosídeo de sódio

Preparou-se uma solução de 28,00 g (74,6 mmol) de metil 2-dodecanoilamido-2-deóxi-D-glucopiranosídeo em 200 mL de piridina. Resfriou-se essa solução a -10°C (banho de gelo e sal) e adicionaram-se, em pequenas porções, 14,30 g (89,6 mmol) de complexo SO_3 -piridina. Agitou-se a solução a esta temperatura por 30 min e depois por mais 24 h a temperatura ambiente. Diluiu-se a solução obtida com 1000 mL de água destilada gelada e ajustou-se o pH da solução resultante a pH 8-9 com solução aquosa 1 mol/L de NaOH. O solvente foi removido sob pressão reduzida, num evaporador rotativo, a 40°C . Adicionaram-se 100 mL de etanol anidro ao sólido obtido e, novamente, removeu-se o solvente sob pressão reduzida, num evaporador rotativo, a 40°C . Esse procedimento foi repetido mais duas vezes, de modo a eliminar toda a piridina ainda presente no sólido.

O sólido obtido foi extraído com metanol anidro (3 x 300 mL), sob intensa agitação, sendo filtrado após cada adição de metanol. Os filtrados foram combinados e removeu-se o metanol sob pressão reduzida, num evaporador rotativo, a 40°C .

O material obtido (29,30 g) foi seco sob pressão reduzida na presença de P_2O_5 e em seguida submetido a cromatografia "flash" (item 3.3.3). O material foi dividido em porções de 1-1,5 g, que foram dissolvidas em aproximadamente 50 mL de uma mistura de clorofórmio:metanol:água (160:25:2, em volume) e cromatografadas separadamente (eluentes B e C).

Após a realização da separação cromatográfica de cada uma das 18 porções de material, o metil 2-dodecanoilamido-2-deóxi-6-O-sulfonato-D-glucopiranosídeo de sódio (**28b**) obtido foi dissolvido na menor quantidade possível de água e filtrado através de membrana de éster de celulose de porosidade 0,22 μm (Millipore). O filtrado foi então liofilizado e o sólido obtido foi seco sob pressão reduzida na presença de P_2O_5 .

Foram obtidos 19,07 g (39,9 mmol) de metil 2-dodecanoilamido-2-deóxi-6-O-sulfonato-D-glucopiranosídeo de sódio (**28b**), na forma de um sólido branco de P.F. = 174-175°C (decomposição), rendimento = 53%.

Os dados analíticos obtidos para o composto **28b** foram: $R_f = 0,26$ (eluente C, item 3.3.2); IV (KBr, cm^{-1}), 1644 ($\nu_{C=O}$, amida secundária), 1621 ($\nu_{C=O}$, amida secundária), 1555 ($\delta_{N-H} + \nu_{C-NH}$, amida secundária), 1231 ($\nu_{as,S=O}$ do SO_4^{-1}), e 821 cm^{-1} (ν_{C-O-SO_2} , primário/equatorial). Os espectros de RMN- H^1 e RMN- C^{13} (DMSO- d_6 , Tabela 3.3) mostraram picos referentes aos anômeros α (85%) e β (15%).

O produto obtido continha água que não pode ser removida por liofilização extensiva ou secagem sob vácuo na presença de P_2O_5 . A concentração de água presente (8,61%) foi determinada, então, pelo método de Karl-Fischer (item 3.6.1), e o produto foi submetido a microanálise. Calculado para $C_{19}H_{36}NNaO_9S + 8,61\% H_2O$: C, 43,67; H, 7,91; N, 2,68. Obtido: C, 43,29; H, 7,58; N, 2,71.

3.5.5.2. Metil 2-octanoilamido-2-deóxi-6-O-sulfonato-D-glucopiranosídeo de sódio

Foi utilizado o mesmo método do item 3.5.5.1, partindo-se de 18,28 g (57,2 mmol) de metil 2-octanoilamido-2-deóxi-D-glucopiranosídeo e 10,93 g (68,7 mmol) de complexo SO₃-piridina.

O material obtido (19,50 g) foi seco sob pressão reduzida na presença de P₂O₅ e em seguida submetido a cromatografia "flash" (item 3.3.3). O material foi dividido em porções de 1-1,5 g, que foram dissolvidas em aproximadamente 50 mL de uma mistura de clorofórmio:metanol:água (160:25:2, em volume) e cromatografadas separadamente (eluentes B e C).

Após a realização da separação cromatográfica em cada uma das 16 porções de material, o metil 2-octanoilamido-2-deóxi-6-O-sulfonato-D-glucopiranosídeo de sódio (**28a**) obtido foi dissolvido na menor quantidade possível de água e filtrado através de membrana de éster de celulose de porosidade 0,22 µm (Millipore). O filtrado foi então liofilizado e o sólido obtido foi seco sob pressão reduzida na presença de P₂O₅.

Foram obtidos 13,49 g (32,0 mmol) de metil 2-octanoilamido-2-deóxi-6-O-sulfonato-D-glucopiranosídeo de sódio (**28a**), na forma de um sólido branco de P.F. = 172-174°C (decomposição), rendimento = 56%.

Os dados analíticos obtidos para o composto **28a** foram: R_F = 0,19 (eluente C, item 3.3.2); espectros de IV, RMN-H¹ e RMN-C¹³ (DMSO-d₆, Tabela 3.3) similares aos do composto **28b**, mostrando picos referentes aos anômeros α (82%) e β (18%).

Calculado para C₁₅H₂₈NNaO₉S + 8,35% H₂O: C, 39,18; H, 6,97; N, 3,05. Obtido: C, 38,78; H, 6,67; N, 3,15.

3.5.5.3. Metil 2-hexadecanoilamido-2-deóxi-6-O-sulfonato-D-glucopiranosídeo de sódio

Foi utilizado o mesmo método do item 3.5.5.1, partindo-se de 30,00 g (69,5 mmol) de metil 2-hexadecanoilamido-2-deóxi-D-glucopiranosídeo e 13,28 g (83,4 mmol) de complexo SO₃-piridina.

O material obtido (22,15 g) foi seco sob pressão reduzida na presença de P_2O_5 e em seguida submetido a cromatografia "flash" (item 3.3.3). O material foi dividido em porções de 1,2 g, que foram dissolvidas em aproximadamente 50 mL de uma mistura de clorofórmio:metanol:água (160:25:2, em volume), sob aquecimento, e cromatografadas separadamente (eluentes B e C).

Após a realização da separação cromatográfica de cada uma das 18 porções de material, o metil 2-hexadecanoilamido-2-deóxi-6-O-sulfonato-D-glucopiranosídeo de sódio (**28c**) obtido foi dissolvido na menor quantidade possível de água e filtrado através de membrana de éster de celulose de porosidade 0,22 μm (Millipore). O filtrado foi então liofilizado e o sólido obtido foi seco sob pressão reduzida na presença de P_2O_5 .

Foram obtidos 17,42 g (32,6 mmol) de metil 2-hexadecanoilamido-2-deóxi-6-O-sulfonato-D-glucopiranosídeo de sódio (**28c**), na forma de um sólido branco de P.F. = 167-170°C (decomposição), rendimento = 47%.

O espectro de IV do produto mostrou a presença de uma banda larga em 832 cm^{-1} (mistura de ν_{C-O-SO_2} , secundário/equatorial e ν_{C-O-SO_2} , primário/equatorial), evidenciando a presença de dissulfatos no material.

Uma TLC do produto confirmou a presença de impurezas (dissulfatos): $R_f = 0,26$ (6-sulfato), $R_f = 0,09$ (3,6- e 4,6-dissulfatos). O espectro RMN- H^1 (DMSO- d_6) mostrou aproximadamente 10% de produtos dissustituídos (3,6- e 4,6-dissulfatos).

Foi feita a pesquisa do eluente mais adequada para a utilização na purificação desse produto por cromatografia "flash". Utilizou-se cromatografia em camada delgada (TLC) com placas pré cobertas de sílica gel de 10 x 3 cm (item 3.3.2) e diferentes misturas de clorofórmio:metanol:água. Os resultados estão na Tabela 3.2.

Tabela 3.2- Fatores de retenção (R_f) obtidos para a TLC do tensoativo 28c impuro, com diversos eluentes.

Eluente CHCl ₃ :CH ₃ OH:H ₂ O (em volume)	Composição (% Volume)			R_f tensoativo	R_f impurezas	ΔR_f
	CHCl ₃	CH ₃ OH	H ₂ O			
30:20:1	58,8	39,2	2,0	0,57	0,38	0,19
30:20:2	57,7	38,5	3,8	0,54	0,37	0,17
20:10:1	64,5	32,3	3,2	0,45	0,25	0,20
40:20:1	65,6	32,8	1,6	0,37	0,20	0,17
60:25:4	67,4	28,1	4,5	0,26	0,09	0,17
30:10:1	73,2	24,4	2,4	0,24	0,11	0,13
60:20:1	74,1	24,7	1,2	0,20	0,08	0,12

O eluente mais adequado para essa cromatografia "flash" é a mistura clorofórmio:metanol:água 20:10:1 (Eluente D - item 3.3.2), pois além de apresentar o maior valor de ΔR_f , nele o R_f do produto de interesse tem o valor ideal para a técnica (STILL et al., 1978), permitindo uma economia apreciável de solvente na eluição, sem prejuízo à eficiência de separação. O valor de ΔR_f , entretanto, está no limite da técnica (STILL et al., 1978).

O tensoativo impuro (17,42 g - 32,6 mmol) foi dividido em porções de 1g que foram dissolvidas em aproximadamente 15 mL do mesmo solvente utilizado para a eluição (mistura B) e submetidas a cromatografia "flash" separadamente. Foram utilizadas colunas com 18 cm de sílica-gel (item 3.3.3).

Em cada cromatografia cerca de 10% a 20% do material recuperado era tensoativo puro, 5% a 10%, dissulfatos, e o restante era tensoativo misturado a dissulfatos. Todas as frações contendo tensoativo misturado a dissulfatos foram agrupadas e submetidas novamente à cromatografia, obtendo-se quantidades progressivamente maiores do tensoativo puro.

Esse procedimento foi repetido até obter pelo menos 85% do material original na forma pura, o que demandou cerca de 40 cromatografias.

O metil 2-hexadecanoilamido-2-deóxi-6-O-sulfonato-D-glucopiranosídeo de sódio puro foi dissolvido na menor quantidade possível de água e filtrado através de membrana de éster de celulose de porosidade 0,22 μm (Millipore). O filtrado foi então liofilizado e o sólido obtido foi seco sob pressão reduzida na presença de P_2O_5 .

Foram obtidos 14,83 g (27,7 mmol) de metil 2-hexadecanoilamido-2-deóxi-6-O-sulfonato-D-glucopiranosídeo de sódio (composto **28c**), na forma de um sólido branco de P.F.= 163-165°C (decompõe), rendimento da síntese = 40%.

Os dados analíticos obtidos para o composto **28c** foram: $R_F = 0,26$ (eluente C, item 3.3.2); espectros de IV, RMN- ^1H e RMN- ^{13}C (DMSO- d_6 , Tabela 3.3) similares aos do composto **28b**, mostrando picos referentes aos anômeros α (79%) e β (21%).

Calculado para $\text{C}_{23}\text{H}_{44}\text{NNaO}_9\text{S} + 7,25\% \text{H}_2\text{O}$: C, 48,01 H, 8,52; N, 2,43. Obtido: C, 47,74; H, 8,28; N, 2,53.

Tabela 3.3 - Dados de RMN-¹H para os tensoativos aniônicos e seus precursores.^{a,b,c}

	H-1 (J _{1,2})	H-2 (J _{2,3})	H-3 (J _{3,4})	H-4 (J _{4,5})	H-5 (J _{5,6'})	H-6 (J _{5,6})	H-6' (J _{6,6'})	NH (J _{2,NH})	OH-1 (J _{1,OH})	OH-3 (J _{3,OH})	OH-4 (J _{4,OH})	OH-6 (J _{6,OH})	OCH ₃
<u>26a-α</u>^d	4,91 (3,7)	3,0-3,7 (nd)	3,0-3,7 (nd)	3,0-3,7 (nd)	3,0-3,7 (nd)	3,0-3,7 (nd)	3,0-3,7 (nd)	7,50 (7,9)	6,38 (3,8)	4,55 (5,5)	4,88 (5,4)	4,41 (5,4)	- -
<u>27a-α</u>^e	4,52 (3,4)	3,62-3,67 (nd)	3,29-3,32 (nd)	3,12 (9,2)	3,41-3,48 (nd)	3,62-3,67 (nd)	3,41-3,48 (nd)	7,65 (8,1)	- -	4,69 (5,9)	4,99 (5,6)	4,53 (6,0)	3,23
<u>28a-α</u>^f	4,51 (3,5)	3,65 (10,7)	3,44 (8,6)	3,08 (9,8)	3,49 (6,7)	4,03 (1,9)	3,75 (10,9)	7,56 (8,1)	- -	4,64 (5,7)	5,00 (5,6)	- -	3,23

- a- Deslocamentos químicos em ppm (relativos à TMS interno) e J em Hz. Os espectros foram obtidos a 25°C, em DMSO-d₆.
- b- Os derivados octanoil (a), dodecanoil (b) e hexadecanoil (c) apresentam espectros similares, de modo que foram incluídos os dados apenas do derivado octanoil.
- c- O espectro também apresenta os seguintes sinais, correspondentes à cadeia do grupo acila do tensoativo: 2,09, –CH₂CH₂(CH₂)_nCH₃; 1,47, –CH₂CH₂(CH₂)_nCH₃; 1,24, –CH₂CH₂(CH₂)_nCH₃; e 0,86, –CH₂CH₂(CH₂)_nCH₃.
- d- Sinais para os anômeros β: 7,63 (J_{2,NH} 7,9Hz, NH), 6,45 (J_{1,OH} 6,3Hz, OH-1), 4,77 (J_{3,OH} 5,1Hz, OH-3), 4,52 (J_{1,2} 7,0Hz, H-1), e 4,43 (J_{6,OH} 6,3Hz, OH-6),.
- e- Sinais para os anômeros β: 7,59 (J_{2,NH} 9,0Hz, NH), e 4,17 (J_{1,2} 8,0Hz, H-1).
- f- Sinais para os anômeros β: 7,55 (J_{2,NH} 8,9Hz, NH), 4,99 (J_{4,OH} 5,4Hz, OH-4), 4,80 (J_{3,OH} 5,5Hz, OH-3), e 4,19 (J_{1,2} 8,4Hz, H-1).

Tabela 3.4 - Dados de RMN ^{13}C para os tensoativos aniônicos e seus precursores.^{a,b}

Composto	C-1	C-2	C-3 ^c	C-4	C-5 ^c	C-6	OCH ₃	C=O
<u>27a</u> -α	98,1	53,9	70,6	71,3	70,7	65,9	54,5	172,5
<u>27a</u> -β	101,9	55,0	71,0	75,0	71,0	65,9	55,6	172,3
<u>28a</u> -α	98,2	53,8	70,7	71,4	70,8	66,0	54,6	172,6
<u>28a</u> -β	102,0	55,0	71,1	75,0	71,1	66,0	55,6	172,3

a- Espectro obtido a 25°C, em DMSO-d₆.

b- O espectro apresenta ainda os seguintes sinais da cadeia acíclica: 35,4 (anômero α) e 35,9 (anômero β), -CH₂CH₂(CH₂)_nCH₂CH₂CH₃; 25,5, -CH₂CH₂(CH₂)_nCH₂CH₂CH₃; 28,7-29,6, -CH₂CH₂(CH₂)_nCH₂CH₂CH₃; 31,5, -CH₂CH₂(CH₂)_nCH₂CH₂CH₃; 22,3, -CH₂CH₂(CH₂)_nCH₂CH₂CH₃; e 14,1, -CH₂CH₂(CH₂)_nCH₂CH₂CH₃.

c- Devido aos deslocamentos químicos muito próximos, a atribuição de C-3 e C-5 pode ser o oposto do apresentado.

3.5.6. metil 2-acilamido-2-deóxi-6-O-tosil-D-glucopiranosídeos

Foram preparados de acordo com o método adaptado do procedimento descrito por FERNANDEZ-BOLAÑOS et al. (FERNANDEZ-BOLANOS et al., 1986b) (Esquema 8).

Esquema 8

3.5.6.1. Metil 2-dodecanoilamido-2-deóxi-6-O-tosil-D-glucopiranosídeo

Preparou-se uma solução de 30,17 g (80,4 mmol) de 1-metil-2-dodecanoilamido-2-deóxi-D-glucopiranosídeo em 250 mL de piridina anidra. Resfriou-se esta suspensão a -10°C (banho de gelo e sal) e adicionou-se, em pequenas porções, 18,38 g (96,4 mmol) de cloreto de tosil recém-purificado. Agitou-se o meio reacional por 30 min nessa temperatura e, em seguida, transferiu-se para um refrigerador ($\sim 5^{\circ}\text{C}$), conservando-se nessa temperatura por 12h.

Verteu-se a solução obtida em 1000 mL de água gelada, ocorrendo a separação de um sólido. Agitou-se essa suspensão por 20 min e filtrou-se. O sólido obtido foi lavado com água destilada (3 x 50 mL), seco em dessecador sob pressão reduzida, na presença de P₂O₅, e dissolvido em 100 mL de CHCl₃. O solvente foi então removido sob pressão reduzida, em evaporador rotativo, a 40°C . Esse procedimento foi repetido mais 3 vezes, de modo a eliminar toda piridina residual. O sólido foi novamente seco em dessecador sob pressão reduzida, na presença de P₂O₅.

Obtiveram-se 35,85 g (67,7 mmol) de metil 2-dodecanoilamido-2-deóxi-6-O-tosil-D-glucopiranosídeo (**29b**), na forma de um sólido bege claro, rendimento = 84%.

Os dados analíticos obtidos para o composto **29b** foram: $R_f = 0,74$ (eluente C, item 3.3.2); IV (KBr, cm^{-1}), 1643 ($\nu_{\text{C=O}}$, amida secundária), 1621 ($\nu_{\text{C=O}}$, amida secundária), 1555 ($\delta_{\text{N-H}} + \nu_{\text{C-NH}}$, amida secundária), 1359 ($\nu_{\text{as,S=O}}$), e 1176 ($\nu_{\text{s,S=O}}$). O espectro de RMN- ^1H (CDCl_3 , Tabela 3.5) mostrou picos referentes aos anômeros α (84%) e β (16%).

3.5.6.2. Metil 2-hexadecanoilamido-2-deóxi-6-O-tosil-D-glucopiranosídeo

Foi utilizado o mesmo método descrito no item 3.5.6.1, partindo-se de 20,00 g (46,3 mmol) de metil 2-hexadecanoilamido-2-deóxi-D-glucopiranosídeo e 10,60 g (55,6 mmol) de cloreto de tosila recém-purificado.

Obtiveram-se 23,84 g (40,7 mmol) de metil 2-hexadecanoilamido-2-deóxi-6-O-tosil-D-glucopiranosídeo (**29c**), na forma de um sólido bege claro, rendimento = 73%.

Os dados analíticos obtidos para o composto **29c** foram: $R_f = 0,76$ (eluente C, item 3.3.2); espectros de IV, RMN- ^1H (CDCl_3 , Tabela 3.5) similares aos do composto **29b** mostrando picos referentes aos anômeros α (75%) e β (25%).

3.5.6.3. Metil 2-octanoilamido-2-deóxi-6-O-tosil-D-glucopiranosídeo

Foi utilizado o mesmo método descrito no item 3.5.6.1, partindo-se de 18,12 g (56,7 mmol) de metil 2-octanoilamido-2-deóxi-D-glucopiranosídeo e 12,98 g (68,1 mmol) de cloreto de tosila recém-purificado. O método utilizado para isolar o produto, entretanto, foi modificado. Ao verter a solução em água destilada gelada, não houve a separação de um sólido, e sim de um

óleo, que foi extraído com clorofórmio (3 x 200 mL). As porções de clorofórmio foram misturadas, secas com MgSO_4 anidro, filtradas, e o solvente foi removido sob pressão reduzida, em evaporador rotativo, a 40°C . O sólido obtido foi seco em dessecador, sob pressão reduzida, na presença de P_2O_5 .

Obtiveram-se 18,61g (39,3 mmol) de metil 2-octanoilamido-2-deóxi-6-O-tosil-D-glucopiranosídeo (**29a**), na forma de um sólido marrom claro, rendimento = 69%.

Os dados analíticos obtidos para o composto **29a** foram: $R_f = 0,73$ (eluente C, item 3.3.2); espectros de IV, RMN- ^1H (CDCl_3 , Tabela 3.5) similares aos do composto **29b**, mostrando picos referentes aos anômeros α (88%) e β (12%).

3.5.7. Cloretos de metil 2-acilamido-2,6-dideóxi-6-trimetilamônio-D-glucopiranosídeos (tensoativos catiônicos)

Os cloretos de metil 2-acilamido-2,6-dideóxi-6-trimetilamônio-D-glucopiranosídeos foram sintetizados através da reação entre os 6-tosilatos (item 3.5.6) e trimetilamina, seguida da passagem por resina de troca iônica na forma de cloreto (Esquema 9).

Esquema 9

3.5.7.1. Cloreto de metil 2-dodecanoilamido-2,6-dideóxi-6-trimetilamônio-D-glucopiranosídeos

Carregou-se um reator de aço inoxidável (Vinci Technologies, modelo RPM3004, 150 mL de capacidade), dotado de manômetro e termopar, com 80 mL de DMF anidra, 19,00 g (35,9 mmol) de metil 2-dodecanoilamido-2-deóxi-6-O-tosil-D-glucopiranosídeo e 20 mL (360 mmol) de trimetilamina anidra recém-preparada. O reator foi fechado, pressurizado com N₂ seco até 60 bar e aquecido a 50°C por 96 h. Ao final desse período, a solução foi transferida para um balão de fundo redondo de 250 mL e o solvente foi removido sob pressão reduzida, num evaporador rotativo a 40°C.

O sólido obtido foi dissolvido em 100 mL de etanol anidro e o solvente foi novamente removido sob pressão reduzida, num evaporador rotativo a

40°C. Repetiu-se esse procedimento por mais 2 vezes, de modo a eliminar resíduos de DMF e trimetilamina.

Obteve-se um sólido marrom, que foi dissolvido em 300 mL de etanol anidro e submetido a troca iônica com resina Amberlyst A-27 (item 3.4). Removeu-se o solvente da solução eluída da coluna, sob pressão reduzida, em evaporador rotativo a 40°C. O resíduo foi então recristalizado uma vez de uma mistura de acetona:etanol (40:1), e 3 vezes de acetona pura. Os cristais obtidos foram secos sob pressão reduzida na presença de P_2O_5 .

O tensoativo recristalizado (9,94 g) foi dividido em porções de 2 g, que foram dissolvidas em aproximadamente 10 mL do eluente D (item 3.3.2), e submetidas a cromatografia "flash" separadamente, com colunas contendo sílica-gel apenas até 6 cm de sua altura, eluídas com o eluente D (item 3.3.3).

O cloreto de metil 2-dodecanoilamido-2,6-dideóxi-6-trimetilamônio-D-glucopiranosídeo (**30b**) obtido foi dissolvido na menor quantidade possível de metanol anidro e filtrado através de membrana de éster de celulose de porosidade 0,22 μm (Millipore). O solvente foi removido em rotoevaporador sob pressão reduzida e o sólido obtido, seco sob pressão reduzida na presença de P_2O_5 .

Foram obtidos 8,11 g (17,9 mmol) de cloreto de metil 2-dodecanoilamido-2,6-dideóxi-6-trimetilamônio-D-glucopiranosídeo (**30b**), na forma de um sólido branco de P.F. = 222-224°C (decompõe, mas o início do amarelecimento ocorre a 190°C), rendimento = 50%.

Os dados analíticos obtidos para o composto **30b** foram: R_F = 0,20 (eluente D, item 3.3.3), IV (KBr, cm^{-1}): **1650** ($\nu_{C=O}$, amida secundária, anômero α); **1546** ($\delta_{N-H} + \nu_{C-NH}$, amida secundária). Os espectros de RMN- H^1 e RMN- C^{13} (DMSO- d_6 , Tabela 3.5) mostraram picos referentes aos anômeros α (84%) e β (16%).

Calculado para $C_{22}H_{45}N_2O_5Cl$: C, 58,32; H, 10,01; N, 6,18. Obtido: C, 58,41; H, 9,73; N, 6,15.

3.5.7.2. Cloreto de metil 2-octanoilamido-2,6-dideóxi-6-trimetilamônio-D-glucopiranosídeos

Foi utilizado o mesmo método de síntese e purificação descrito no item 3.5.7.1, mas partindo-se de 18,61 g (39,3 mmol) de metil 2-octanoilamido-2-deóxi-6-O-tosil-D-glucopiranosídeo.

Obtiveram-se 6,40 g (16,1 mmol) de cloreto de metil 2-octanoilamido-2,6-dideóxi-6-trimetil-D-glucopiranosídeo (**30a**), na forma de um sólido branco de P.F.= 213-215°C (decompõe, mas o início do amarelecimento ocorre a 190°C), rendimento = 41%.

Os dados analíticos obtidos para o composto **30a** foram: $R_F = 0,18$ (eluente D, item 3.3.3), IV e espectros de RMN- H^1 e RMN- C^{13} (DMSO- d_6 , Tabela 3.5) similares ao do composto **30b**, mostrando picos referentes aos anômeros α (89%) e β (11%).

Calculado para $C_{18}H_{37}N_2O_5Cl$: C, 54,46; H, 9,40; N, 7,06. Obtido: C, 54,50; H, 9,05; N, 7,29.

3.5.7.3. Cloreto de metil 2-hexadecanoilamido-2,6-dideóxi-6-trimetilamônio-D-glucopiranosídeo

Foi utilizado o mesmo método de síntese e purificação descrito no item 3.5.7.1, mas partindo-se de 22,83 g (38,9 mmol) de metil 2-hexadecanoilamido-2-deóxi-6-O-tosil-D-glucopiranosídeo.

Obtiveram-se 8,69 g (17,1 mmol) de cloreto de metil 2-hexadecanoilamido-2,6-dideóxi-6-trimetilamônio-D-glucopiranosídeo (**30c**), na forma de um sólido branco de P.F.= 211-213°C (decompõe, mas o início do amarelecimento ocorre a 165°C), rendimento = 44%.

Os dados analíticos obtidos para o composto **30c** foram: $R_F = 0,21$ (eluente D, item 3.3.3), IV e espectros de RMN- H^1 e RMN- C^{13} (DMSO- d_6 , Tabela 3.5) similares ao do composto **30b**, mostrando picos referentes aos anômeros α (74%) e β (26%).

Calculado para $C_{26}H_{53}N_2O_5Cl$: C, 61,33; H, 10,49; N, 5,50. Obtido: C, 61,43; H, 10,13; N, 5,82.

Tabela 3.5 - Dados de RMN-¹H para os tensoativos catiônicos e seus precursores.^{a,b}

Composto	H-1 (J _{1,2})	H-2 (J _{2,3})	H-3 (J _{3,4})	H-4 (J _{4,5})	H-5 (J _{5,6'})	H-6 (J _{5,6})	H-6' (J _{6,6'})	NH (J _{2,NH})	OH-3 (J _{3,OH})	OH-4 (J _{4,OH})	OCH ₃	N(CH ₃) ₃
<u>29a-α^{c,d}</u>	4,62 (3,8)	4,03 (10,1)	3,61 (9,5)	3,45 (9,8)	3,73 (5,5)	4,33 (2,2)	4,26 (10,9)	5,88 (8,2)	-	-	3,36	-
<u>30a-α^e</u>	4,63 (3,2)	3,63 (10,7)	3,58 (8,1)	3,02 (9,7)	3,93 (9,0)	3,75 (<1)	3,55 (13,5)	7,85 (7,0)	5,16 (5,2)	5,76 (5,5)	3,34	3,15

a- Os deslocamentos químicos estão em p.p.m. (relativos a TMS interno), os J estão em Hz. O espectro foi obtido a 25°C, em CDCl₃ (5) ou em DMSO-d₆ (6).

b- O espectro também apresenta os seguintes sinais, correspondentes à cadeia do grupo acila do tensoativo: 2,11, -CH₂CH₂(CH₂)_nCH₃; 1,47, -CH₂CH₂(CH₂)_nCH₃; 1,24, -CH₂CH₂(CH₂)_nCH₃; e 0,87, -CH₂CH₂(CH₂)_nCH₃.

c- Sinais para os anômeros β: 7,59 (J_{2,NH} 9,0Hz, NH), 4,17 (J_{1,2} 8,0Hz, H-1).

d- O espectro também contém os seguintes sinais do grupo toila: 2,45 (CH₃), 7,81 (J_{orto-meta} 8,2Hz, H_{orto}), 7,35 (H_{meta})

e- Sinais para os anômeros β: 7,76 (J_{2,NH} 8,5Hz, NH), 5,67 (J_{4,OH} 5,4Hz, OH-4), 5,14 (J_{3,OH} 5,2Hz, OH-3), 4,46 (J_{1,2} 8,2Hz, H-1), 3,82 (J_{4,5} 9,2Hz, J_{5,6'} 9,2Hz, H-5), 3,72 (J_{6,6'} 13,6Hz, H-1), 3,31 (OCH₃), 3,17 (N(CH₃)₃), 2,95 (J_{3,4} 8,5Hz, H-4).

Tabela 3.6 - Dados de RMN ^{13}C para os tensoativos catiônicos sintetizados.^{a,b}

Composto	C-1	C-2 ^c	C-3	C-4	C-5 ^d	C-6 ^d	OCH ₃	N(CH ₃) ₃ ^c	C=O
<u>30a-α</u>	98,9	53,6	69,5	72,3	67,2	67,2	56,7	53,6	172,8
<u>30a-β</u>	101,5								172,4
<u>30b-α</u>	98,9	53,6	69,6	72,3	67,2	67,2	56,7	53,6	172,8
<u>30b-β</u>	101,5			72,0			56,3		172,4
<u>30c-α</u>	99,0	53,6	69,6	72,3	67,2	67,2	56,7	53,6	172,8
<u>30c-β</u>	101,5		73,6	72,0	70,2	66,9		55,0	172,4

a- Espectro obtido a 25°C, em DMSO-d₆.

b- O espectro apresenta ainda os seguintes sinais da cadeia acíclica: 35,4 (anômero α) e 35,9 (anômero β), -CH₂CH₂(CH₂)_nCH₂CH₂CH₃; 25,5, -CH₂CH₂(CH₂)_nCH₂CH₂CH₃; 28,6-29,2, -CH₂CH₂(CH₂)_nCH₂CH₂CH₃; 31,4, -CH₂CH₂(CH₂)_nCH₂CH₂CH₃; 22,2, -CH₂CH₂(CH₂)_nCH₂CH₂CH₃; e 14,1, -CH₂CH₂(CH₂)_nCH₂CH₂CH₃.

c- C-2 e N(CH₃)₃ têm os mesmos deslocamentos químicos.

d- C-5 e C-6 têm os mesmos deslocamentos químicos.

3.6. Métodos

3.6.1. Teor de água pelo método de Karl-Fischer

O reagente de Karl-Fischer foi padronizado, através da titulação, em duplicata, de uma quantidade conhecida de H₂O deionizada (60 mg), pouco antes da realização das análises dos tensoativos, resultando numa capacidade de titulação de 6,33 mg de H₂O/mL de reagente.

O teor de água nos tensoativos foi determinado através da titulação de amostras de 100 mg dos tensoativos dissolvidos em metanol previamente seco (com o próprio reagente de K.F.). As análises foram feitas sempre em duplicata.

Não foi possível determinar a quantidade de água nos tensoativos catiônicos sintetizados (**30a-c**), pois o gasto de reagente para atingir o ponto final da titulação foi menor que 0,01 mL. Esses tensoativos, portanto, apresentam teor de água menor que 0,06%, o limite da técnica nessas condições.

Os resultados obtidos para os tensoativos aniônicos sintetizados estão na Tabela 3.7.

Tabela 3.7- Teor de água nos tensoativos aniônicos sintetizados.

Tensoativo	% H ₂ O
<u>28a</u>	8,35
<u>28b</u>	8,61
<u>28c</u>	7,25

3.6.2. Temperatura de Krafft

Preparou-se 2 mL de uma solução do tensoativo a 1% (massa/volume), em água, sob aquecimento. Esta solução foi então resfriada (em mistura gelo/sal) até surgimento de turvação, e transferida para um banho termostatizado, a 10°C. A temperatura do banho foi elevada a uma razão de 0,5°C/min, até que as soluções de tensoativo ficassem transparentes novamente. Essa temperatura foi anotada ($T_{\text{aprox.}}$).

A temperatura em que a solução ficou transparente ($T_{\text{aprox.}}$) foi utilizada como referência para uma determinação mais precisa da temperatura de Krafft. Resfriou-se novamente a solução de tensoativo até turvação e transferiu-se para banho termostatizado a temperatura $T_{\text{aprox.}}$. Aguardou-se por 10 min e verificou-se a limpidez da solução. Resfriou-se novamente a solução até turvação, e novamente ela foi transferida para um banho termostatizado, mas agora a ($T_{\text{aprox.}} - 1^{\circ}\text{C}$).

O procedimento foi repetido, abaixando a temperatura do banho em 1°C a cada vez, até que as soluções não voltarem a apresentar transparência na temperatura ajustada. A temperatura de Krafft foi considerada como aquela usada no penúltimo ciclo realizado.

3.6.3. C.m.c. e grau de dissociação por condutividade

As determinações da concentração micelar crítica (c.m.c.) e do grau de dissociação da micela (α_{mic}), em meio aquoso foram feitas por condutância. Adicionou-se, com auxílio de uma bureta automática ou manual, várias alíquotas de uma solução de concentração adequada do tensoativo sobre 6 a 50 mL de água deionizada, medindo-se o valor da condutividade obtida.

Plotou-se a variação da condutância em função da concentração do tensoativo. Em todas as experiências, tais gráficos são compostos por duas retas com intersecção na c.m.c. O valor do grau de dissociação da micela (α_{mic}) foi determinado segundo a Equação 1 (item 1.2.1) (método de Frahm) ou segundo a Equação 2 (item 1.2.1) (método de Evans), utilizando valores de N_{ag} estimados.

Todo esse procedimento, incluindo os cálculos necessários, foi controlado através de um software elaborado em nosso laboratório para essa finalidade. O Gráfico 2 é um exemplo dos gráficos obtidos para as determinações de c.m.c. e α por este método.

Gráfico 2 - Determinação de c.m.c. por condutância para o tensoativo metil 2-hexadecanoilamido-2-deóxi-6-O-sulfonato-D-glucopiranosídeo de sódio (**28c**), a 40°C.

3.6.4. C.m.c. e área por cabeça polar por tensão superficial

Adicionou-se, com o auxílio de uma bureta, várias alíquotas de uma solução de concentração adequada do tensoativo sobre 10 - 50 mL de água deionizada, medindo-se o valor da tensão superficial (γ , em mN.m^{-1}). Após cada adição, as medidas de γ foram sendo repetidas ao longo do tempo, até obtenção de leitura estável, de modo a permitir que fosse atingido o equilíbrio.

Plotou-se o valor de γ_{eq} em função do logaritmo da concentração molar do tensoativo, como mostrado no Gráfico 3. Tais gráficos são compostos por duas retas com intersecção na c.m.c.

Gráfico 3 - Determinação de c.m.c. por tensão superficial para o metil 2-dodecanoilamido-2-deóxi-6-O-sulfonato-D-glucopiranosídeo de sódio (**28c**), a 40°C.

As medidas de área por grupo polar foram obtidas calculando-se a concentração do excesso na superfície do cátion e do ânion do tensoativo pela equação de adsorção de Gibbs e, a partir desta, a área mínima por cabeça polar de tensoativo (item 1.2.2).

3.6.5. Números de agregação por espalhamento estático de luz

As determinações do número de agregação das micelas (N_{ag}) foram realizadas medindo-se a intensidade de luz espalhada a vários ângulos e a diferentes concentrações de tensoativo, e fazendo o tratamento de dados conforme proposto por Zimm (item 1.2.3) (HIEMENZ & RAJAGOPALAN, 1997).

As soluções de tensoativo foram preparadas por diluição na própria cela de espalhamento, através de adições sucessivas de solução 0,1 mol/L de NaCl a uma solução concentrada de tensoativo (40-60 g/L). Todas as soluções foram filtradas em membranas Millipore 0,22 μm (NaCl) ou 1,0 μm (tensoativo).

3.6.6. Coeficientes de difusão por espalhamento dinâmico de luz

As determinações do coeficiente de difusão das micelas (D) foram realizadas medindo-se a variação da intensidade da luz espalhada ao longo do tempo, num ângulo de 90°. Essas medidas foram feitas concomitantemente às de espalhamento estático de luz, aproveitando as mesmas soluções.

3.6.7. Volume molar aparente dos tensoativos

Prepararam-se soluções dos tensoativos metil 2-dodecanoilamido-2-deóxi-6-O-sulfonato-D-glucopiranosídeo de sódio (**28b**) e cloreto de metil 2-dodecanoilamido-2,6-dideóxi-6-trimetilamônio-D-glucopiranosídeo (**30b**), com três concentrações diferentes: 5x, 10x e 20x c.m.c.

Mediram-se as densidades dessas soluções, utilizando um densímetro digital Paar DMA-40 (precisão de 100 ppm), a temperaturas de $25,00 \pm 0,01^\circ\text{C}$ ou $45,00 \pm 0,01^\circ\text{C}$.

Os volumes molares aparentes foram calculados a partir desses valores de densidade utilizando a Equação 29.

$$V_\phi = \frac{MM}{d} - \frac{10^3(d - d_0)}{m.d.d_0} \text{ (cm}^3\text{/mol)} \quad \text{Equação 29}$$

onde: MM = massa molar do tensoativo (g/mol)

d = densidade da solução de tensoativo (g/cm³)

d₀ = densidade da H₂O (g/cm³)

m = molalidade da solução de tensoativo (mol/kg H₂O)

3.6.8. Polaridade micelar por fluorescência do pireno

A polaridade micelar foi estimada através da relação entre a intensidade das bandas I₁ e I₃ do espectro de fluorescência de pireno solubilizado na micela.

Preparam-se soluções 0,1 mol/L ou 0,2 mol/L dos tensoativos aniônicos e catiônicos, em água, e adicionou-se pireno a essas soluções ($1,5 \times 10^{-6}$ mol/L). Os espectros de fluorescência dessas soluções foram então obtidos, utilizando cubeta para fluorescência de quartzo (Wilma Glass), de 1 cm de caminho ótico.

3.6.9. Estudo da agregação por IV

Prepararam-se soluções dos tensoativos metil 2-octanoilamido-2-deóxi-6-O-sulfonato-D-glucopiranosídeo de sódio (**28a**) e cloreto de metil 2-octanoilamido-2,6-dideóxi-6-trimetilamônio-D-glucopiranosídeo (**30a**) em água deuterada (D_2O), com concentrações 0,2x, 0,5x, 0,7x, 2x, 5x, 10x e 30x a c.m.c. de cada um deles.

Para os tensoativos cloreto de metil 2-dodecanoilamido-2,6-dideóxi-6-trimetilamônio-D-glucopiranosídeo (**30b**) e cloreto de metil 2-hexadecanoilamido-2,6-dideóxi-6-trimetilamônio-D-glucopiranosídeo (**30c**) foram preparadas uma única solução de cada em D_2O , com concentração igual a 40x sua c.m.c.

O espectro de IV dessas soluções foi determinado utilizando a técnica de reflectância total atenuada horizontal (HATR), com D_2O como referência, na região de 1000 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} . O acessório de HATR foi purgado com N_2 seco (pela passagem em peneira molecular 4A) de modo a excluir o vapor de água residual.

3.6.10. Estudo da agregação por RMN- H^1

Os deslocamentos químicos observados, δ_{obs} , dos prótons dos tensoativos foram examinados em função da concentração do tensoativo, abaixo e acima da c.m.c.

As soluções de tensoativo foram preparadas por massa, utilizando D_2O (Tedia, 99,9%D) contendo 5×10^{-4} mol/L de dioxano como padrão interno, e então transferidas para tubos de RMN Wilmad 535pp.

Utilizou-se um espectrômetro Bruker DRX-500, operando a 500,13 MHz para próton. Os tubos contendo as soluções de tensoativo foram deixados termostalizando por 15 min no compartimento de amostra.

Os deslocamentos químicos foram medidos a 25°C (catiônicos) ou 50°C (aniônicos), relativos ao dioxano, e posteriormente convertidos para a escala de TMS, usando $\delta_{dioxano} = 3,53$ ppm (DEROME, 1987pág.31).

Os espectros foram adquiridos com resolução digital de 0,04 Hz/ponto, e analisados utilizando o software MestRe-C, versão 2.3 (Departamento de Química Orgânica, Universidade de Santiago de Compostela, Espanha).

3.6.11. Espalhamento de raios X em baixo ângulo

Prepararam-se soluções aquosas dos tensoativos aniônicos e catiônicos em diversas concentrações, contendo diversas concentrações de NaCl. As soluções foram transferidas para capilares de quartzo de 1 mm de diâmetro interno e tiveram suas curvas de espalhamento de raios X em baixo ângulo determinadas a 25°C (catiônicos) ou a 45°C (aniônicos), com tempos de aquisição de 1 a 8 horas.

A intensidade de radiação espalhada foi corrigida pela subtração de um fundo (espalhamento parasítico mais o ruído eletrônico) e do espalhamento do solvente. Os dados para $q < 0,028 \text{ \AA}^{-1}$ ($2\theta < 0,4^\circ$) (q = vetor de espalhamento, Equação 13) foram abandonados devido à forte influência do espalhamento parasítico.

4. Resultados e Discussão

4.1. Sínteses e Purificações

4.1.1. Pureza dos ácidos carboxílicos utilizados

As propriedades de um tensoativo dependem, de modo muito acentuado, do comprimento de sua cadeia alquílica (parte hidrofóbica) (TANFORD, 1991), (ROSEN, 1989). Por isso, é necessário garantir que os ácidos carboxílicos utilizados na preparação dos tensoativos de 2-D-glucosamina tenham comprimento de cadeia uniforme, sem a presença de ácidos homólogos.

Os ácidos graxos utilizados foram analisados na forma de seus ésteres metílicos, através de cromatografia gás-líquido (item 3.3.1). Eles foram identificados por seus tempos de retenção e quantificados pelas áreas sob as bandas. Os resultados obtidos estão na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Composição dos ácidos graxos utilizados.

Éster Metílico do Ácido	%C ₈	%C ₁₀	%C ₁₂	%C ₁₄	%C ₁₆	%C ₁₈
Octanóico	100	-	-	-	-	-
Dodecanóico	-	0,1	99,8	0,1	-	-
Hexadecanóico	-	-	-	0,6	98,6	0,8

Onde: C₈ = n-C₇H₁₅CO₂H, C₁₀ = n-C₉H₁₉CO₂H, C₁₂ = n-C₁₁H₂₃CO₂H,
C₁₄ = n-C₁₃H₂₇CO₂H, C₁₆ = n-C₁₅H₃₁CO₂H, C₁₈ = n-C₁₇H₃₅CO₂H,

O ácido octanóico é praticamente puro (não há ácidos homólogos detectáveis) e os ácidos dodecanóico e hexadecanóico apresentam apenas uma pequena quantidade de ácidos homólogos. Desse modo pode-se considerar que os tensoativos de 2-D-glucosamina preparados a partir desses ácidos possuem cadeia alquílica uniforme.

4.1.2. 2-Acilamido-2-deóxi-D-glucopiranoses

A Tabela 4.2 traz os rendimentos de síntese para as 2-acilamido-2-deóxi-2-glucopiranoses preparadas pelos diversos métodos empregados.

Tabela 4.2 – Resultados da síntese das 2-acilamido-2-deóxi-2-glucopiranoses (**26a-c**).

Composto	Rendimento, %		
	Método Ia	Método Ib	Método III
<u>26a</u>	7	9	48
<u>26b</u>	-	40	52
<u>26c</u>	-	-	71

Pelos rendimentos apresentados na Tabela 4.2, nota-se que o método de síntese Ia (item 3.5.3.1), através do isolamento da 2-D-glucosamina e sua posterior acilação com cloretos de acila, é ineficiente na escala utilizada.

O método utilizado com maior eficiência nessa escala de reação foi uma adaptação do proposto por INOUE e colaboradores (itens 3.5.3.5, 3.5.3.6 e 3.5.3.7) (INOUE et al., 1956). Apesar da reação ser feita em água, em meio heterogêneo, os rendimentos obtidos foram bons, e não foi observada a formação de derivados O-acilados, demonstrando a maior reatividade do grupo amino em relação às hidroxilas, especialmente quando se utilizam baixas temperaturas e adição lenta do agente acilante (AMES, 1960; FOSTER & HORTON, 1959).

O método de acilação II (item 3.5.3.4), envolvendo um pré-equilíbrio entre cloreto de 2-D-glucosamínio e 2-D-glucosamina em DMF, através da adição de excesso de trietilamina, seguido pela acilação dessa 2-D-glucosamina com cloreto de acila acabou levando tanto à N-acilação como à O-acilação.

Isso ocorreu provavelmente em função da coexistência, em equilíbrio, da 2-D-glucosamina e do cloreto de 2-D-glucosamínio. Na 2-D-glucosamina o agente acilante reagiria preferencialmente com o grupo amino livre, mais

nucleofílico que as hidroxilas. Já no cloreto de 2-D-glucosamínio esse grupo amino está quaternizado, não disponível para acilação, de modo que as hidroxilas seriam aciladas preferencialmente. Esse método foi abandonado.

A composição anomérica dos compostos obtidos foi determinada através de seus espectros de RMN- ^1H (DMSO- d_6 como solvente, temperatura ambiente), pela integração dos picos correspondentes ao NH e ao 1-OH, já que os valores de δ_{NH} ou de $\delta_{1\text{-OH}}$ para os anômeros α e β são razoavelmente diferentes, resultando em picos bem separados no espectro.

Apesar dos produtos obtidos serem uma mistura de anômeros, nenhuma separação destes foi efetuada, pois a 2-D-glucosamina e todos os seus derivados contendo um grupo OH anomérico livre (1-OH) sofrem mutarrotação em solução aquosa e em solventes polares, de modo similar a D-glucose (ANGYAL, 1984; PIGMAN & ANET, 1972).

Os pontos de fusão dos compostos obtidos, em todos os casos, são inferiores aos citados na literatura, em decorrência da provável diferença de composição anomérica entre os produtos aqui obtidos em relação aos obtidos por INOUE e colaboradores (INOUE et al., 1956). Os anômeros α e β normalmente têm pontos de fusão diferentes. Por exemplo, a 2-acetamido-2-deóxi- α -D-glucopiranosose tem P.F. = 205°C, enquanto que seu anômero β tem P.F. = 182-183,5°C (HORTON, 1960).

Nenhum desses produtos apresentou solubilidade em água.

4.1.3. Metil 2-acilamido-2-deóxi-D-glucopiranosídeos

Esses derivados foram preparados utilizando uma solução de 1,5 – 2,5% HCl em metanol (reação de glicosilação de Fischer) (item 3.5.4). Vale ressaltar que resinas de troca iônica não puderam ser utilizadas como catalisador (BOLLENBACK, 1963) devido à baixa solubilidade das 2-acilamido-2-deóxi-D-glucopiranoses em metanol.

A Tabela 4.3 traz os rendimentos obtidos e a composição anomérica, em solução de DMSO-d₆, para os metil 2-acilamido-2-deóxi-2-glucopiranosídeos.

Tabela 4.3 – Resultados obtidos nas sínteses dos metil 2-acilamido-2-deóxi-2-glucopiranosídeos (**27a-c**).

Composto	[HCl] = 2,5%		[HCl] = 1,5%	
	% α / % β ^(a)	Rendimento %	% α / % β ^(a)	Rendimento %
<u>27a</u>	91 / 9	46	83 / 17	69
<u>27b</u>	99 / 1	19	85 / 15	90
<u>27c</u>	98 / 2	44	64 / 36	87

^{a)} Solução em DMSO-d₆

Nas primeiras tentativas de síntese dos metil glucosídeos (itens 3.5.4) refluxou-se a mistura reacional por 24 h. Este procedimento resultou nos metil 2-acilamido-2-deóxi-D-glucopiranosídeos com baixos rendimentos e contaminados com impurezas (ésteres metílicos e poliglicosídeos), por isso a síntese foi repetida com uma menor concentração de HCl e tempos de reação adequados ao comprimento da cadeia acíclica (6h, 12h e 24h, para **27a**, **27b** e **27c**, respectivamente).

O mecanismo dessa reação (a glicosilação de Fischer) envolve a formação, numa etapa rápida, de um furanosídeo, que é convertido, numa etapa lenta, num piranosídeo (CAPON, 1969; COLLINS & FERRIER, 1995; FOSTER & HORTON, 1959). Isso está exemplificado para a 2-acilamido-2-deóxi-D-glucopiranosose no Esquema 10.

Esquema 10

O glucofuranosídeo seria o produto cinético da reação, pois a formação de um anel de 5 membros é mais rápida que a de um de 6. O glucopiranosídeo seria o produto termodinâmico, pois é mais estável que o glucofuranosídeo, já que nele não há a interação desfavorável de dois grupos volumosos em cis, como no glucofuranosídeo (CAPON, 1969; COLLINS & FERRIER, 1995; FOSTER & HORTON, 1959).

Os glucopiranosídeos formados na glicosilação de Fischer sofrem anomerização em meio ácido, através de um carbocátion cíclico (CAPON, 1969), conforme representado no Esquema 11 para os metil 2-acilamido-2-deóxi-D-glucopiranosídeos. O anômero α deve ser predominante no equilíbrio, devido ao efeito anomérico (CAPON, 1969; COLLINS & FERRIER, 1995).

Esquema 11

Um tempo de reação longo deve favorecer, portanto, a obtenção de glucopiranosídeos. A posição do equilíbrio anomérico (entre os anômeros α e β), entretanto, parece não depender do tempo de reação e sim da concentração de HCl no meio reacional. A utilização de 2-2,5% de HCl em metanol resultou em mais de 90% do anômero α , em todos os casos. Na síntese com uma menor concentração de HCl (1 - 1,5 %), a proporção de anômero α diminuiu para 70-80%.

Não observamos nas sínteses com menor concentração de HCl a formação de poliglicosídeos (através de uma reação de glicosilação) ou de ésteres metílicos (através de uma transesterificação). O mecanismo da formação de poliglicosídeos nessa síntese envolve a reação do carbocátion cíclico (Esquema 11) com a hidroxila primária de uma outra molécula de metil 2-acilamido-2-deóxi-D-glucopiranosídeo (ou de metil 2-acilamido-2-deóxi-D-glucofuranosídeo), gerando um dissacarídeo, e assim sucessivamente, resultando em produtos complexos.

A formação desses polímeros depende tanto do tempo de reação, como da concentração de ácido no meio (VON RYBINSKI & HILL, 1998).

4.1.4. Metil 2-acilamido-2-deóxi-6-O-sulfonato-D-glucopiranosídeos de sódio (tensoativos aniônicos)

A Tabela 4.4 traz os rendimentos globais das sínteses dos tensoativos aniônicos e suas respectivas composições anoméricas (% de anômeros α e β), em solução de DMSO- d_6 , após sua purificação por cromatografia “flash”.

Tabela 4.4 – Resultados obtidos nas sínteses dos metil 2-acilamido-2-deóxi-6-O-sulfonato-D-glucopiranosídeos de sódio (**28a-c**).

Tensoativo	% α / % β ^(a)	Rendimento (%)
28a	82 / 18	56
28b	85 / 15	53
28c	79 / 21	40

^{a)} Solução em DMSO- d_6

Os produtos obtidos foram identificados como sendo os metil 2-acilamido-2-deóxi-6-O-sulfonato-D-glucopiranosídeos de sódio, baseando-se em seus espectros de RMN- 1H e ^{13}C , e de infravermelho.

Eles apresentavam as ressonâncias para OH₃ e OH₄, mas não para OH₆, observável para os metil 2-acilamido-2-deóxi-D-glucopiranosídeos em DMSO- d_6 . Não foram detectados produtos substituídos em outras posições ou dissustituídos (3-sulfatos, 4-sulfatos ou dissulfatos) nos espectros de RMN- 1H e ^{13}C dos tensoativos purificados. Além disso, os espectros de infravermelho apresentam bandas de absorção em 821 cm^{-1} , correspondentes ao estiramento da ligação C-OSO₃⁻ para um grupo sulfato na posição 6 do anel da D-glucosamina (CABASSI et al., 1978; LLOYD & DODGSON, 1961; ORR, 1954).

Isso demonstra que foi possível eliminar os dissulfatos presentes no derivado hexadecanoilamido (**28c**), apesar de termos trabalhado no limite de separação da técnica de cromatografia “flash” em coluna (ΔR_F dos dissulfatos para o 6-sulfato = 0,20) (STILL et al., 1978).

Essa pequena diferença de R_f , entretanto, tornou a separação extremamente trabalhosa, pois apenas uma pequena quantidade das frações coletadas continha o metil 2-hexadecanoilamido-2-deóxi-6-O-sulfonato-D-glucopiranosídeo de sódio puro, as demais continham-no misturado aos dissulfatos. Foi necessário efetuar uma quantidade muito grande de cromatografias (mais de 40) para conseguir purificar o composto, demandando um tempo bastante longo para sua execução.

Verificamos ainda que todos os tensoativos aniônicos sintetizados continham água de hidratação, que não pudemos remover pelos métodos de secagem empregados. Essa dificuldade foi solucionada através da análise do teor de água pelo método de Karl-Fischer (item 3.6.1). Os dados de microanálise, corrigidos para a quantidade de água determinada dessa maneira, mostraram-se satisfatórios.

A quantidade de água presente nos tensoativos aniônicos foi considerada em todas as determinações de propriedades físico-químicas das soluções desses tensoativos.

Conseguimos, desse modo, sintetizar os três tensoativos aniônicos propostos com pureza adequada e em quantidades suficientes para os estudos posteriores.

4.1.5. Metil 2-acilamido-2-deóxi-6-O-tosil-D-glucopiranosídeos

Esses derivados foram preparados através da reação entre os metil glucosídeos e cloreto de tosila, em piridina (item 3.5.6), para serem utilizados na síntese dos derivados catiônicos (item 3.5.7). A Tabela 4.5 traz os rendimentos obtidos.

Tabela 4.5 – Resultados obtidos nas sínteses dos metil 2-acilamido-2-deóxi-6-O-tosil-D-glucopiranosídeos (**29a-c**).

Tensoativo	% α / % β ^(a)	Rendimento (%)
29a	82 / 18	56
29b	85 / 15	53
29c	79 / 21	40

^{a)} Solução em DMSO-d₆

Os produtos isolados foram identificados como os metil 2-acilamido-2-deóxi-6-O-tosil-D-glucopiranosídeos, baseando-se em seus espectros de RMN-¹H e resultados de TLC.

Também não foram detectados produtos substituídos em outras posições ou dissustituídos (3-tosil, 4-tosil ou di-tosilados). Isso era esperado, já que a mistura cloreto de tosila/piridina é bastante seletiva para a tosilação de hidroxilas primárias em monossacarídeos, só sendo possível a tosilação em outras posições através do uso de condições mais enérgicas (CAPON, 1969).

4.1.6. Cloretos de metil 2-acilamido-2,6-dideóxi-6-trimetilamônio-D-glucopiranosídeos (tensoativos catiônicos)

Esses derivados foram preparados através da reação entre os metil 6-tosil-glucosídeos e trimetilamina, em DMF, sob pressão, seguida da troca do íon tosilato por cloreto, através de coluna de troca iônica (item 3.4).

A Tabela 4.6 traz os rendimentos obtidos e a composição anomérica (% de anômeros α e β), em solução de DMSO- d_6 .

Tabela 4.6 – Resultados obtidos nas sínteses dos cloretos de metil 2-acilamido-2,6-dideóxi-6-trimetilamônio-D-glucopiranosídeos (**30a-c**).

Tensoativo	% α / % β ^(a)	Rendimento %
30a	89 / 11	41
30b	84 / 16	50
30c	74 / 26	44

^{a)} Solução em DMSO- d_6

A maior dificuldade desse método de síntese é o longo tempo reacional (5 dias num reator pressurizável). A purificação dos tensoativos catiônicos mostrou-se mais simples que no caso dos aniônicos, mesmo empregando a técnica da cromatografia “flash”.

Devido à natureza das impurezas (metil glucosídeos e metil 6-tosil-glucosídeos), que apresentam R_f bastante superior ao dos produtos de interesse ($\Delta R_f > 0,6$), pudemos empregar quantidades menores de sílica-gel, aplicar quantidades maiores de substância e eluí-las com quantidades menores de solvente, sem comprometer a eficiência da purificação.

Isso diminuiu sensivelmente o tempo gasto na purificação dos tensoativos catiônicos, em relação aos análogos aniônicos.

Os espectros de RMN- 1H , ^{13}C e infravermelho dos tensoativos purificados não evidenciaram a presença de produtos secundários, dissustituídos ou substituídos em outras posições.

4.2. Propriedades dos Tensoativos Sintetizados

Os resultados obtidos para os metil 2-acilamido-2-deóxi-6-O-sulfonato-D-glucopiranosídeos de sódio (tensoativos aniônicos, **28a-c**) e para os cloretos de metil 2-acilamido-2,6-dideóxi-6-trimetilamônio-D-glucopiranosídeos (tensoativos catiônicos, **30a-c**) serão discutidos comparativamente nos tópicos a seguir.

Para facilitar essa comparação, os tensoativos aniônicos (**28a-c**) serão denominados, daqui para frente, simplesmente **C8S** (grupo acila = octanoil, tensoativo **28a**), **C12S** (grupo acila = dodecanoil, tensoativo **28b**) e **C16S** (grupo acila = hexadecanoil, tensoativo **28c**).

Do mesmo modo, os tensoativos catiônicos (**30a-c**) serão denominados, doravante, **C8N** (grupo acila = octanoil, tensoativo **30a**), **C12N** (grupo acila = dodecanoil, tensoativo **30b**) e **C16N** (grupo acila = hexadecanoil, tensoativo **30c**).

4.2.1. Temperaturas de Krafft

A Tabela 4.7 traz os resultados obtidos para os tensoativos aniônicos.

Tabela 4.7 - Temperaturas de Krafft obtidas para os tensoativos aniônicos (**C8S-C16S**).

Tensoativo	T _{Krafft} , °C
C8S	< 0
C12S	14,0
C16S	39,0

As temperaturas de Krafft dos compostos **C8S-C16S** aumentam em função do aumento do comprimento da cadeia hidrofóbica. Seus valores são similares aos dos tensoativos **31**, **32**, **33** e **34** (Tabela 4.13) provavelmente devido à estabilização dos cristais de tensoativo hidratado por ligações de hidrogênio intermoleculares entre os grupos amida presentes em todos eles (MIZUSHIMA et al., 1999).

As propriedades dos tensoativos aniônicos foram determinadas a 40°C (acima da temperatura de Krafft mais alta obtida), de modo a permitir comparações entre os três tensoativos. Entretanto, como as temperaturas de Krafft dos derivados octanoil (**C8S**) e dodecanoilamido (**C12S**) estão abaixo da temperatura ambiente, foi possível determinar suas propriedades micelares numa faixa mais ampla de temperatura.

Todos os tensoativos catiônicos apresentaram temperaturas de Krafft inferiores a 20°C, de modo que pudemos realizar experimentos em diversas temperaturas para toda a série, ao contrário dos aniônicos.

4.2.2. Propriedades micelares determinadas por condutância

O Gráfico 4 e o Gráfico 5 mostram os dados de condutância em função da concentração de tensoativo para os tensoativos aniônicos e catiônicos, respectivamente.

Estes gráficos permitem calcular os seguintes parâmetros micelares: c.m.c.; graus de dissociação micelar (α_{mic}); e a energia livre de Gibbs para a micelização, ΔG^0_{mic} .

A c.m.c. é calculada diretamente dos gráficos através do ponto de intersecção de suas duas seções lineares.

O grau de dissociação das micelas (α_{mic}) pode ser obtido através dos métodos de Frahm (Equação 1) (FRAHM et al., 1980) ou de Evans (Equação 2)(EVANS, 1956) (item 1.2.1).

O método de Frahm, entretanto, fornece resultados freqüentemente superestimados, servindo apenas para comparações de resultados numa mesma série de tensoativos (BACALOGLU et al., 1989b).

O método Evans, por outro lado, fornece resultados mais realistas, mas para aplicá-lo é necessário conhecer o número de agregação (N_{Ag}) dos tensoativos, ou uma estimativa deste, já que a Equação 2 não é muito sensível a variações no N_{Ag} utilizado.

Gráfico 4 - Condutância em função da concentração para soluções aquosas dos tensoativos aniônicos (**C8S-C16S**), em diversas temperaturas.

Gráfico 5 - Condutância em função da concentração para soluções aquosas dos tensoativos catiônicos (**C8N-C16N**), em diversas temperaturas.

Por exemplo, para o metil 2-dodecanoilamido-2-deóxi-6-O-sulfonato-D-glucopiranosídeo de sódio (**C12S**), uma variação de 50% no N_{ag} empregado no cálculo resultou numa mudança de apenas 5% em α_{mic} . Desse modo, é possível obter valores confiáveis de α_{mic} utilizando N_{ag} calculados.

Os números de agregação foram então calculados utilizando a Equação 30 (LEIBNER & JACOBUS, 1977):

$$N_{ag} = V_{\text{núcleo micelar}} / V_{\text{grupo hidrofóbico}} \quad \text{Equação 30}$$

Onde $V_{\text{núcleo micelar}}$ e $V_{\text{grupo hidrofóbico}}$ referem-se ao volume do núcleo hidrofóbico da micela e da parte hidrofóbica da molécula do tensoativo, respectivamente.

O volume do núcleo micelar ($V_{\text{núcleo micelar}}$) foi calculado considerando-o uma esfera com raio ($R_{\text{grupo hidrofóbico}}$) igual ao comprimento da cadeia acíclica do tensoativo Equação 31:

$$V_{\text{núcleo micelar}} = 4/3 \pi R_{\text{grupo hidrofóbico}}^3 \text{ (nm}^3\text{)} \quad \text{Equação 31}$$

$R_{\text{grupo hidrofóbico}}$ e $V_{\text{grupo hidrofóbico}}$ foram calculados através da Equação 32 e Equação 33, respectivamente (LEIBNER & JACOBUS, 1977; TANFORD, 1991):

$$R_{\text{grupo hidrofóbico}} = 0,154 + 0,1265 N_C \text{ (nm)} \quad \text{Equação 32}$$

$$V_{\text{grupo hidrofóbico}} = (27,4 + 26,9 N_C) \times 10^{-3} \text{ (nm}^3\text{)} \quad \text{Equação 33}$$

Onde N_C refere-se ao número de átomos de carbono do grupo acila do tensoativo (8, 12 e 16 carbonos, para os tensoativos sintetizados). Os resultados obtidos estão na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 - Resultados do cálculo dos números de agregação (N_{ag}) para os tensoativos com grupos acila contendo 8, 12 ou 16 átomos de carbono.

N_C	$R_{\text{grupo hidrofóbico}}$ (nm)	$V_{\text{núcleo micelar}}$ (nm ³)	$V_{\text{grupo hidrofóbico}}$ (nm ³)	N_{Ag}
8	1,17	6,71	0,243	28
12	1,67	19,5	0,350	56
16	2,18	43,4	0,458	95

Esses números de agregação foram utilizados na determinação de α_{mic} para os tensoativos aniônicos e catiônicos sintetizados.

A energia livre de Gibbs para a micelização (ΔG°_{mic}) pode ser obtida através da Equação 34 (ATTWOOD & FLORENCE, 1983):

$$\Delta G^{\circ}_{mic} = (2 - \alpha_{mic})RT \cdot \ln(\chi_{cmc}) \quad \text{Equação 34}$$

onde $\chi_{c.m.c.}$ é a c.m.c. expressa em termos de fração molar do tensoativo.

A Tabela 4.9 e a Tabela 4.10 trazem as c.m.c., graus de dissociação (α_{mic} - método de Evans) e ΔG°_{mic} obtidos para os tensoativos aniônicos e catiônicos, respectivamente, em diversas temperaturas.

Tabela 4.9 - Propriedades micelares, em solução aquosa a diversas temperaturas, dos tensoativos aniônicos (**C8S-C16S**), determinadas por condutância.

Composto	T (°C)	$10^3 \times \text{cmc}$ (mol.L ⁻¹)	$10^5 \times \chi_{\text{cmc}}$	$\alpha_{\text{mic.}}$	ΔG^0_{mic} (kJ.mol ⁻¹)
C8S	25	24,4	44,5	0,33	-31,9
	40	24,9	45,3	0,33	-33,5
C12S	20	1,65	2,98	0,24	-44,7
	25	1,69	3,05	0,24	-45,3
	30	1,71	3,10	0,24	-46,0
	40	1,72	3,11	0,24	-47,5
C16S	40	0,117	0,210	0,17	-62,3

Tabela 4.10 - Propriedades micelares, em solução aquosa a diversas temperaturas, dos tensoativos catiônicos (**C8N-C16N**), determinadas por condutância.

Composto	T (°C)	$10^3 \times \text{cmc}$ (mol.L ⁻¹)	$10^5 \times \chi_{\text{cmc}}$	$\alpha_{\text{mic.}}$	ΔG^0_{mic} (kJ.mol ⁻¹)
C8N	25	14,9	27,0	0,40	-32,4
	35	10,6	19,2	0,46	-33,8
	45	11,0	20,0	0,46	-34,7
	55	10,3	18,8	0,46	-36,0
C12N	25	2,40	4,35	0,30	-42,3
	35	2,47	4,48	0,30	-43,6
	45	2,54	4,62	0,29	-45,2
	55	2,72	4,98	0,30	-46,0
C16N	25	0,422	0,763	0,24	-51,4
	35	0,438	0,794	0,24	-53,0
	45	0,455	0,828	0,24	-54,5
	55	0,484	0,882	0,25	-55,6

Os efeitos da estrutura do tensoativo sobre sua agregação podem ser analisados usando dois enfoques: (i) Análise que considera as contribuições dos segmentos de tensoativo para a energia livre de Gibbs para micelização, ΔG^0_{mic} , (ii) Análise que correlaciona a c.m.c (que é relacionada a ΔG^0_{mic}) com o número de átomos de carbono da cadeia hidrofóbica de tensoativo.

Em (i) , ΔG^0_{mic} pode ser considerada como uma soma de contribuições (Equação 35) (HIEMENZ & RAJAGOPALAN, 1997; ROSEN, 1989; TANFORD, 1991):

$$\Delta G^0_{mic} = \Delta G^0_{grupo\ polar} + \Delta G^0_{CH_3} + m.\Delta G^0_{CH_2} \quad \text{Equação 35}$$

onde: $\Delta G^0_{grupo\ polar}$ = contribuição do grupo polar;

$\Delta G^0_{CH_3}$ = contribuição do grupo metila terminal da cadeia hidrofóbica;

$\Delta G^0_{CH_2}$ = contribuição de cada grupo metileno da cadeia hidrofóbica;

$m = n^o$ de grupos metileno na cadeia hidrofóbica (6, 10 e 14, para os tensoativos sintetizados).

Os gráficos de ΔG^0_{mic} em função de m para os metil 2-acilamido-2-deóxi-6-O-sulfonato-D-glucopiranosídeos de sódio (Gráfico 6) e para os cloretos de metil 2-acilamido-2,6-dideóxi-6-trimetilamônio-D-glucopiranosídeos são lineares (Gráfico 7).

O coeficiente angular desses gráficos fornece a energia livre de Gibbs para a transferência de um grupo CH_2 do seio da solução aquosa para a micela, enquanto o coeficiente linear fornece as contribuições de $\Delta G^0_{CH_3}$ (constante e independente do tensoativo) e $\Delta G^0_{grupo\ polar}$ (ROSEN, 1989).

Os resultados obtidos pela aplicação da Equação 35 ($\Delta G^0_{CH_2}$ e coeficientes lineares) estão na Tabela 4.11 (aniônicos) e na Tabela 4.12 (catiônicos).

Gráfico 6 - ΔG^0_{mic} em função de m para os tensoativos aniônicos (**C8S**-**C16S**), em solução aquosa.

Gráfico 7 - ΔG^0_{mic} em função de m para os tensoativos catiônicos (**C8N**-**C16N**), em solução aquosa.

Tabela 4.11 - Coeficientes angulares e lineares do gráfico ΔG^0_{mic} x m para os tensoativos aniônicos (**C8S-C16S**), em solução aquosa.

T (°C)	Coef. Linear (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta G^0_{CH_2}$ (kJ.mol ⁻¹)
25	-12	-3,4
40	-12	-3,6

Tabela 4.12 - Coeficientes angulares e lineares do gráfico ΔG^0_{mic} x m para os tensoativos catiônicos (**C8N-C16N**), em solução aquosa.

T (°C)	Coef. Linear (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta G^0_{CH_2}$ (kJ.mol ⁻¹)
25	-18	-2,4
35	-19	-2,4
45	-20	-2,5
55	-21	-2,5

Esses dados foram comparados com aqueles de tensoativos relacionados, relatados na literatura.

Os tensoativos aniônicos comparados foram: sulfatos de N-acil-etanolaminas (composto **31**) e de N-acil-propanolaminas (composto **32**), sulfonatos de N-acil-propanolaminas (composto **33**); sulfatos de N-alkil- α -hidroxiacetamidas (composto **34**); sulfatos de alkila (composto **35**); e sulfatos de álcoois graxos etoxilados (composto **36**).

Os tensoativos catiônicos comparados foram: cloretos de alkil-trimetilamônio (composto **37**); cloretos de alkil-benzil-dimetilamônio (composto **38**); brometos de alkil-piperazinas (compostos **39** e **40**); e cloretos de (trimetilamônio)acetatos de alkila (composto **41**).

Algumas das propriedades micelares desses tensoativos, em solução aquosa, estão resumidas na Tabela 4.13 (aniônicos) e na Tabela 4.14 (catiônicos).

Tabela 4.13 - Propriedades micelares de soluções aquosas de tensoativos aniônicos relacionados aos metil 2-acilamido-2-deóxi-6-O-sulfonato-D-glucopiranosídeos de sódio.

Tensoativo (Referência)	Estrutura	T _{Krafft} , °C	10 ³ x cmc, mol.L ⁻¹ , (T °C)	A (Eq. 36)	B (Eq. 36)
<u>31</u> (WEIL et al., 1970)	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2\text{OSO}_3\text{Na}$	C ₁₂ : 14 C ₁₆ : 42	C ₁₂ : 10,1 (60) C ₁₆ : 0,55 (60)	1.6	-0.30
<u>32</u> (WEIL et al., 1970)	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3\text{OSO}_3\text{Na}$	C ₁₂ : 21 C ₁₆ : 47	C ₁₂ : 8,4 (60) C ₁₆ : 0,45 (60)	1.6	-0.30
<u>33</u> (PARRIS et al., 1972)	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$	C ₁₂ : <0 C ₁₆ : 44	C ₁₂ : 7,91 (60) C ₁₆ : 0,48 (60)	1.4	-0.29
<u>34</u> (MIZUSHIMA et al., 1999)	$\text{RNH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$	C ₁₂ : 25.7 C ₁₆ : 47.1	C ₁₂ : 6,4 (50) C ₁₆ : 0,34 (50)	1.6	-0.32
<u>35</u> (EVANS, 1956)	ROSO ₃ Na	-	C ₈ : 136 (40) C ₁₂ : 8,65 (40) C ₁₆ : 0,58 (40)	1.5	-0.29
<u>36</u> (BARRY & WILSON, 1978a; BARRY & WILSON, 1978b)	R(OCH ₂ CH ₂) ₂ OSO ₃ Na	-	C ₁₂ : 3,1 (40) C ₁₆ : 0,23 (40)	1.0	-0.28

Tabela 4.14 - Propriedades micelares de soluções aquosas de tensoativos catiônicos relacionados aos cloretos de metil 2-acilamido-2,6-dideóxi-6-trimetilamônio-D-glucopiranosídeos.

Tensoativo (Referência)	Estrutura	$10^3 \times \text{cmc},$ $\text{mol.L}^{-1}, (25^\circ\text{C})$	A (Eq. 36)	B (Eq. 36)
<u>37</u> (HAYAMI et al., 1998)	$\text{RN}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$	C_{10} : 97,0	2,1	-0,31
		C_{12} : 23,0		
		C_{14} : 5,5		
<u>38</u> (RODRIGUEZ & CZAPKIEWICZ, 1995)	$\text{RN}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}^-$	C_{10} : 38,0 ^j	1,8	-0,32 ^b
		C_{12} : 8,8		
		C_{14} : 2,0		
<u>39</u> (GAN et al., 1996)		C_{10} : 1,28	-1,5	-0,12
		C_{12} : 1,05		
		C_{14} : 0,66		
<u>40</u> (GAN et al., 1996)		C_{16} : 0,35	-2,1	-0,07
		C_{10} : 1,35		
		C_{12} : 0,93		
<u>41</u> (ROZYCKAROSZAK & FISICARO, 1993)	$\text{ROCCH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$	C_{14} : 0,68	0,7	-0,24
		C_{16} : 0,57		
		C_{10} : 18,0		
		C_{12} : 6,0		
		C_{14} : 1,9		

A relação entre o comprimento do grupo hidrofóbico dos tensoativos de açúcar sintetizados e suas propriedades micelares são similares às observadas para os tensoativos listados na Tabela 4.13 e na Tabela 4.14, e outros tensoativos (MYERS, 1999; ROSEN, 1989), conforme a discussão a seguir.

O valor de $\Delta G^{\circ}_{CH_2}$ para os tensoativos aniônicos (**C8S-C16S**) (-3,4 kJ.mol⁻¹ e -3,6 kJ.mol⁻¹, a 25°C e a 40°C, respectivamente) está na mesma faixa do calculado para os tensoativos **35**, -3,4 kJ.mol⁻¹, e **36**, -3,7 kJ.mol⁻¹, bem como para outros tensoativos iônicos e aniônicos, $-3,1 \pm 0,3$ kJ.mol⁻¹ (ROSEN, 1989).

Já os tensoativos catiônicos (**C8N-C16N**) apresentam $\Delta G^{\circ}_{CH_2}$ de -2,4 kJ.mol⁻¹, 30% menor (em módulo) que o obtido para os tensoativos aniônicos (**C8S-C16S**). Ele também é inferior ao dos tensoativos aniônicos citados na Tabela 4.13 (-3,1 a -3,7 kJ.mol⁻¹), ao do tensoativo **37** da Tabela 4.14 (-3,5 kJ.mol⁻¹), bem como ao de outros tensoativos iônicos descritos na literatura ($-3,1 \pm 0,3$ kJ.mol⁻¹) (ROSEN, 1989).

No entanto, alguns dos tensoativos catiônicos da Tabela 4.14 apresentam valores de $\Delta G^{\circ}_{CH_2}$, similares aos obtidos para os tensoativos **C8N-C16N**: o tensoativo **38** (-2,7 kJ.mol⁻¹) e o tensoativo **41** (-2,3 kJ.mol⁻¹). Aparentemente, tensoativos com grupos de cabeça mais hidrofóbicos e volumosos seguem essa tendência.

Esse fato pode ser explicado considerando-se as diferenças de polaridade da água no seio da solução e a interfacial (“efeito do meio”) (DEL CASTILLO et al., 2000; NOVAKI & EL SEOUD, 1999). Dados de RMN mostram que os monômeros de diversos tensoativos catiônicos apresentam formas compactas ao invés de extendidas, ou existem em pequenos agregados (BACALOGU et al., 1989a; BAZITO et al., 1997). Isso levaria a um menor efeito de meio (menor diferença de polaridade) e, portanto, a um ΔG_{CH_2} menos negativo, já que o monômero não estaria totalmente exposto à água. Diferenças no grau de hidratação ou polaridade das micelas formadas produziriam o mesmo efeito.

O coeficiente linear obtido para os tensoativos aniônicos (**C8S-C16S**), -12 kJ.mol^{-1} , é muito mais negativo (maior em módulo) que o obtido para outros tensoativos aniônicos, como o tensoativo **35** ($-2,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$), e o tensoativo **36** ($0,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Desse modo, o grupo polar de **C8S-C16S** deve ser menos hidrofílico ou estar envolvido em ligações de hidrogênio intermoleculares na micela, tornando o ΔG° de transferência mais negativo que os dos grupos polares de **35** e **36**.

Os tensoativos catiônicos **C8N-C16N** apresentam coeficiente linear mais negativo (-18 kJ.mol^{-1}) que os de alguns dos tensoativos da Tabela 4.14, como o tensoativo **38** ($-3,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$), o tensoativo **41** ($-3,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$) e o tensoativo **37** ($9,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Esses valores são menores até que os dos tensoativos aniônicos **C8S-C16S**.

Observa-se que tensoativos com grupos polares mais hidrofóbicos (compostos **38-41**) apresentam $\Delta G^\circ_{\text{CH}_3} + \Delta G^\circ_{\text{grupo polar}}$ mais negativos (maiores em módulo) que os de tensoativos iônicos normais, de modo similar ao observado para os tensoativos de açúcar sintetizados neste trabalho.

Isso pode ser explicado pela maior hidrofobicidade dos grupos polares desses tensoativos, que leva a uma energia de transferência da água para a micela mais favorável. No caso dos tensoativos de açúcar há ainda a possibilidade de formação de ligações de hidrogênio entre os grupos polares, tornando esse processo de transferência ainda mais favorável.

Finalmente, o fato dos tensoativos catiônicos de açúcar (**C8N-C16N**) apresentarem $\Delta G^\circ_{\text{CH}_3} + \Delta G^\circ_{\text{grupo polar}}$ mais negativo que os aniônicos pode ser explicado pela maior hidrofobicidade do grupo trimetilamônio em comparação ao grupo sulfato. A energia livre de transferência de cátions do tipo R_4N^+ (R= metil a n-butil) de água para misturas binárias de solventes orgânicos polares, por exemplo, é mais favorável que a de ânions simples, como o acetato, benzoato ou sulfato (PIERA et al., 1999).

Nessa comparação, utilizou-se ainda a Equação 36 (MYERS, 1999; ROSEN, 1989), ao invés da Equação 35, de modo a incluir os tensoativos da

Tabela 4.13 e da Tabela 4.14, que não tiveram seus ΔG°_{mic} calculados porque seus α_{mic} não foram determinados.

$$\text{Log c.m.c.} = A - B \cdot N \quad \text{Equação 36}$$

Onde **N** é número de carbonos na cadeia hidrofóbica do tensoativo, **A** e **B** são constantes relacionadas com as contribuições do grupo polar mais CH_3 terminal, e com os grupos metileno do tensoativo, respectivamente.

Os resultados da aplicação da Equação 36 aos dados obtidos para os tensoativos aniônicos (**C8S-C16S**) estão no Gráfico 8 e na Tabela 4.15, e para os tensoativos catiônicos (**C8N-C16N**), no Gráfico 9 e na Tabela 4.16.

Gráfico 8 - Log c.m.c x N para os tensoativos aniônicos (**C8S-C16S**), em solução aquosa.

Gráfico 9 - Log c.m.c x N para os tensoativos catiônicos (**C8N-C16N**), em solução aquosa.

Tabela 4.15 - Coeficientes determinados para o gráfico de log c.m.c x N para os tensoativos aniônicos (**C8S-C16S**), em solução aquosa.

T (°C)	A	B
25	0,71	-0,29
40	0,71	-0,29

Tabela 4.16 - Coeficientes determinados para o gráfico log c.m.c. x N para os tensoativos catiônicos (**C8N-C16N**), em solução aquosa.

T (°C)	A	B
25	-0,29	-0,19
35	-0,57	-0,17
45	-0,56	-0,17
55	-0,63	-0,17

O valor de B (coeficiente angular) obtido para os tensoativos iônicos está na mesma faixa dos obtidos para os tensoativos **31** a **36** (Tabela 4.13), e para outros tensoativos iônicos (ROSEN, 1989). No entanto, o valor de A (coeficiente linear) é menor que o calculado para os tensoativos da Tabela 4.13 (faixa de 1,0 a 1,6), e que o relatado para outros sulfatos e sulfonatos de cadeia alquílica longa (de $1,4 \pm 0,2$) (ROSEN, 1989).

Isso, aliado ao fato que as c.m.c. dos tensoativos **C8S** a **C16S** são menores que as dos tensoativos **32**, **33** e **36**, corroboram a indicação da existência de algum tipo de hidratação hidrofóbica (maior hidrofobicidade) do grupo polar de açúcar sulfatado dos tensoativos aniônicos sintetizados, ou da atuação de ligações de hidrogênio entre esses grupos polares.

No caso dos tensoativos catiônicos **C8N-C16N**, o valor de B (coeficiente angular) é inferior ao obtido para os tensoativos aniônicos (**C8S-C16S**), aos obtidos para os tensoativos **7** a **12** (Tabela 4.13), e para outros tensoativos iônicos descritos na literatura (ROSEN, 1989). Como essa constante está relacionada a $\Delta G^{\circ}_{CH_2}$, tal resultado já era esperado.

Com relação ao valor de A (coeficiente linear), ele é bem menor que o obtido para os tensoativos aniônicos (**C8S-C16S**), que o calculado para os tensoativos da Tabela 4.13 (faixa de 1,0 a 1,6), e que o relatado para outros tensoativos iônicos (de $1,4 \pm 0,2$) (ROSEN, 1989).

4.2.3. Parâmetros termodinâmicos de micelização

Os demais parâmetros termodinâmicos de micelização (ΔH_{mic}^0 e ΔS_{mic}^0) foram determinados para dois dos tensoativos aniônicos (**C8S** e **C12S**), e para os tensoativos catiônicos (**C8N-C16N**), para os quais havia dados de c.m.c., α_{mic} e ΔG_{mic}^0 em diferentes temperaturas.

O ΔH_{mic}^0 pode ser obtido através da Equação 37 (MULLER, 1993):

$$\Delta H_{mic}^0 = -(2 - \alpha_{mic})RT^2 \frac{d \ln \chi_{c.m.c.}}{dT} \quad \text{Equação 37}$$

E o ΔS_{mic}^0 pode ser obtido através da Equação 38 (MULLER, 1993):

$$\Delta S_{mic}^0 = \frac{\Delta H_{mic}^0 - \Delta G_{mic}^0}{T} \quad \text{Equação 38}$$

Para obter $d(\ln \chi_{c.m.c.})/dT$, foi feito o ajuste dos dados de $\ln \chi_{c.m.c.}$ em função da temperatura utilizando equações de primeiro, segundo ou terceiro grau (Gráfico 10, tensoativos aniônicos; e Gráfico 11, tensoativos aniônicos). As expressões obtidas estão na Tabela 4.17 (aniônicos) e na Tabela 4.18 (catiônicos).

É importante frisar que a determinação de ΔH_{mic}^0 e de ΔS_{mic}^0 por esta técnica indireta é bastante inferior à determinação direta por medidas calorimétricas, levando a resultados com um alto grau de incerteza. O erro será tanto maior quanto maior for a imprecisão na determinação da c.m.c. dos tensoativos em função da temperatura. Essa variação normalmente é muito pequena, levando a erros apreciáveis.

Desse modo, os resultados assim obtidos devem ser analisados com um certo cuidado.

Gráfico 10 - $\ln \chi_{c.m.c.} \times T$, para os tensoativos aniônicos (**C8S** e **C12S**).

Gráfico 11 - $\ln \chi_{c.m.c.} \times T$, para os tensoativos catiônicos (**C8N-C16N**).

Tabela 4.17 – Valores de $d(\ln \chi_{c.m.c.})/dT$ determinados para os tensoativos aniônicos (**C8S** e **C12S**).

Tensoativo	$d(\ln \chi_{c.m.c.})/dT$
C8S	$-1,30 \times 10^{-3}$
C12S	$1,83 - 1,17 \times 10^{-2} T + 1,89 \times 10^{-5} T^2$

Tabela 4.18 – Valores de $d(\ln \chi_{c.m.c.})/dT$ determinados para os tensoativos catiônicos (**C8N-C16N**).

Tensoativo	$d(\ln \chi_{c.m.c.})/dT$
C8N	$-1,1 \times 10^{-3}$
C12N	$-0,067 + 2,28 \times 10^{-4} T$
C16N	$-0,032 + 1,17 \times 10^{-4} T$

Os valores de ΔH^0_{mic} e ΔS^0_{mic} obtidos através da aplicação da Equação 37 e da Equação 38 estão na Tabela 4.19 (aniônicos) e na Tabela 4.20 (catiônicos).

Tabela 4.19 - ΔH^0_{mic} e ΔS^0_{mic} obtidos para os tensoativos aniônicos (**C8S** e **C12S**).

Tensoativo	T (°C)	ΔG^0_{mic} (kJ.mol ⁻¹)	ΔH^0_{mic} (kJ.mol ⁻¹)	ΔS^0_{mic} (kJ.mol ⁻¹ K ⁻¹)	$-T.\Delta S^0_{mic}$ (kJ.mol ⁻¹)
C8S	25	-31,9	-2	0,10	-30
	40	-33,5	-2	0,10	-32
C12S	20	-44,7	-7	0,13	-37
	25	-45,3	-4	0,14	-42
	30	-46,0	-1	0,15	-45
	40	-47,5	0	0,15	-48

Tabela 4.20 - ΔH_{mic}^0 e ΔS_{mic}^0 obtidos para os tensoativos catiônicos (**C8N-C16N**).

Tensoativo	T (°C)	ΔG_{mic}^0 (kJ.mol ⁻¹)	ΔH_{mic}^0 (kJ.mol ⁻¹)	ΔS_{mic}^0 (kJ.mol ⁻¹ K ⁻¹)	-T. ΔS_{mic}^0 (kJ.mol ⁻¹)
C8N	25	-32,4	1	0,11	-34
	35	-33,8	1	0,11	-35
	45	-34,7	1	0,11	-36
	55	-36,0	2	0,11	-38
C12N	25	-42,3	-1	0,14	-41
	35	-43,6	-4	0,13	-39
	45	-45,2	-8	0,12	-37
	55	-46,0	-12	0,10	-34
C16N	25	-51,4	-4	0,16	-48
	35	-53,0	-6	0,15	-47
	45	-54,5	-8	0,15	-47
	55	-55,6	-10	0,14	-46

Um fato interessante nos resultados obtidos para os tensoativos aniônicos é a variação crescente de ΔH_{mic}^0 com o aumento da temperatura, ao contrário do observado para a grande maioria dos tensoativos iônicos (Gráfico 12) (BIRDI, 1997).

O principal fator para a ocorrência da agregação desses tensoativos é o valor elevado e positivo da entropia de micelização ($-T\Delta S_{mic}$ bastante negativo), como observado para praticamente todos os tensoativos iônicos (HIEMENZ & RAJAGOPALAN, 1997; TANFORD, 1991).

Gráfico 12 – Variação dos parâmetros termodinâmicos de micelização de tensoativos iônicos com a temperatura (BIRDI, 1997).

ΔH^0_{mic} e ΔS^0_{mic} podem ser consideradas como uma soma de contribuições, de modo similar a ΔG^0_{mic} :

$$\Delta H^0_{mic} = \Delta H^0_{\text{grupo polar}} + \Delta H^0_{CH_3} + m.\Delta H^0_{CH_2} \quad \text{Equação 39}$$

$$\Delta S^0_{mic} = \Delta S^0_{\text{grupo polar}} + \Delta S^0_{CH_3} + m.\Delta S^0_{CH_2} \quad \text{Equação 40}$$

onde: $\Delta H^0_{\text{grupo polar}}$ e $\Delta S^0_{\text{grupo polar}}$ = contribuição do grupo polar;
 $\Delta H^0_{CH_3}$ e $\Delta S^0_{CH_3}$ = contribuição do grupo metila terminal da cadeia hidrofóbica;

$\Delta H^0_{CH_2}$ e $\Delta S^0_{CH_2}$ = contribuição de cada grupo metileno da cadeia hidrofóbica;

m = nº de grupos metileno na cadeia hidrofóbica (6, 10 e 14, para os tensoativos sintetizados).

Os resultados obtidos para a aplicação dessas equações para os tensoativos aniônicos estão no Gráfico 13, na Tabela 4.21 e na Tabela 4.22.

O Gráfico 14, a Tabela 4.23 e a Tabela 4.24 trazem os resultados para os tensoativos catiônicos.

Tabela 4.21 - Coeficientes angulares e lineares do gráfico ΔH^0_{mic} x m para os tensoativos aniônicos (**C8S-C12S**), em solução aquosa.

T (°C)	$\Delta H^0_{CH_3} + \Delta H^0_{GP}$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta H^0_{CH_2}$ (kJ.mol ⁻¹)
25	+1	-0,5
40	-5	+0,5

Tabela 4.22 - Coeficientes angulares e lineares do gráfico $-T\Delta S^0_{mic}$ x m para os tensoativos aniônicos (**C8S-C12S**), em solução aquosa.

T (°C)	$-T\Delta S^0_{CH_3} - T\Delta S^0_{GP}$ (kJ.mol ⁻¹)	$-T\Delta S^0_{CH_2}$ (kJ.mol ⁻¹)
25	-12	-3
40	-8	-4

Tabela 4.23 - Coeficientes angulares e lineares do gráfico $\Delta H_{mic}^0 \times m$ para os tensoativos catiônicos (**C8N-C16M**), em solução aquosa.

T (°C)	$\Delta H_{CH_3}^0 + \Delta H_{GP}^0$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta H_{CH_2}^0$ (kJ.mol ⁻¹)
25	+4,9	-0,63
35	+5,8	-0,88
45	+6,3	-1,1
55	+8,3	-1,5

Tabela 4.24 - Coeficientes angulares e lineares do gráfico $-T\Delta S_{mic}^0 \times m$ para os tensoativos catiônicos (**C8N-C16M**), em solução aquosa.

T (°C)	$-T\Delta S_{CH_3}^0 - T\Delta S_{GP}^0$ (kJ.mol ⁻¹)	$-T\Delta S_{CH_2}^0$ (kJ.mol ⁻¹)
25	-24	-1,8
35	-25	-1,5
45	-26	-1,4
55	-29	-1,0

Gráfico 13 - ΔH_{mic} e $-T\Delta S_{mic}$ em função do número de CH₂ para os tensoativos aniônicos (**C8S** e **C12S**).

Gráfico 14 - ΔH_{mic} e $-T\Delta S_{mic}$ em função do número de CH₂ para os tensoativos catiônicos (**C8N-C16N**).

A diminuição da entalpia de micelização para o grupo polar com o aumento de temperatura pode ser explicada por sua desidratação parcial que acompanha esse aumento, resultando numa entalpia de micelização mais negativa e numa entropia de micelização menor.

Os valores de ΔH_{mic}^0 obtidos para esses tensoativos, a 25°C (-1 e -12 kJ.mol⁻¹) são similares aos obtidos para outros tensoativos iônicos (-1 a -3 kJ.mol⁻¹) (MULLER, 1993; ROSEN, 1989). A variação de ΔH_{mic}^0 com a temperatura também segue a tendência da grande maioria dos tensoativos iônicos (Gráfico 12) (BIRDI, 1997).

É interessante observar que a variação de entropia relacionada à transferência do grupo polar para a micela é bastante positiva (-T ΔS negativo), principalmente no caso dos tensoativos catiônicos, mostrando a maior hidrofobicidade do grupo trimetilamônio em relação ao grupo sulfato.

Outra diferença entre os tensoativos catiônicos e os aniônicos é que os primeiros apresentam $\Delta H_{CH_3}^0 + \Delta H_{grupo\ polar}^0$ positiva (desfavorável), e os últimos, negativa (favorável).

Uma possível explicação para esse fato, além da maior hidrofobicidade do grupo trimetilamônio em relação ao grupo sulfato é a capacidade deste último participar de ligações de hidrogênio entre as cabeças polares na micela, o que não ocorre com o grupo trimetilamônio.

4.2.4. C.m.c., área por cabeça e energia livre de adsorção por tensão superficial.

A tensão superficial em função da concentração de tensoativo, em solução aquosa estão no Gráfico 15 (aniônicos) e no Gráfico 16 (catiônicos).

Gráfico 15 - Tensão superficial x [tensoativo], para os tensoativos aniônicos (C8S-C16S).

Gráfico 16 - Tensão superficial x [tensoativo] para os tensoativos catiônicos (C8N-C16N).

A principal dificuldade dessa técnica está nos longos tempos necessários para que o sistema atinja o equilíbrio, após a adição de alíquotas de tensoativo, especialmente para baixas concentrações do mesmo.

Observamos, entretanto, que a variação da tensão superficial com o tempo, após a adição do tensoativo, segue uma cinética de primeira ordem (decaimento exponencial simples com o tempo). Baseado nisso, foi desenvolvido, em nosso laboratório, um software adequado para a aquisição dos dados de tensão superficial versus tempo, capaz de calcular a tensão superficial no equilíbrio após a aquisição de dados por 3 a 4 “meias-vidas”, reduzindo o tempo total necessário para cada determinação.

Os dados obtidos desses gráficos para o processo de micelização (c.m.c. e ΔG_{mic}^0) estão na Tabela 4.25 (aniônicos) e na Tabela 4.26 (catiônicos).

Tabela 4.25 – Propriedades de micelização em solução aquosa determinadas para os tensoativos aniônicos (**C8S-C16S**) por tensão superficial, a 40°C.

Tensoativo	$10^3 \times \text{cmc}$ (mol.L ⁻¹)	ΔG_{mic}^0 (kJ.mol ⁻¹)
C8S	20,0	-34,4
C12S	1,58	-48,0
C16S	0,0925	-63,4

Tabela 4.26 – Propriedades de micelização em solução aquosa determinadas para os tensoativos catiônicos (**C8N-C16N**), por tensão superficial, a 25°C.

Composto	$10^3 \times \text{cmc}$ (mol.L ⁻¹)	ΔG_{mic}^0 (kJ.mol ⁻¹)
C8N	16,2	-32,2
C12N	1,73	-43,7
C16N	0,371	-52,0

As c.m.c. determinadas por essa técnica são cerca de 10% a 30% inferiores às obtidas pela técnica da condutância. O único tensoativo que apresentou c.m.c. maior pela técnica da tensão superficial que pela condutância foi o tensoativo **C8N** (9% superior).

Essa variação dos valores de c.m.c. em função da técnica de determinação é normal, já que a micelização não é um processo bem delimitado, ocorrendo gradualmente. Existe na verdade uma faixa, mais ou menos estreita, de concentrações onde ocorre a micelização (ROSEN, 1989).

Técnicas diferentes podem detectar etapas diferentes do processo de micelização, resultando em c.m.c. diferentes. A técnica de tensão superficial fornece, normalmente, resultados de c.m.c. inferiores aos obtidos pela técnica da condutância (MOROI, 1992).

Os dados obtidos do Gráfico 15 (aniônicos) e do Gráfico 16 (catiônicos) para o processo de adsorção estão na Tabela 4.27 (aniônicos) e na Tabela 4.28 (catiônicos). A energia livre de adsorção do tensoativo na interface ar-solução foi calculada conforme descrito no item 1.2.2.

Tabela 4.27 – Propriedades de adsorção na interface ar-solução em solução aquosa para os tensoativos aniônicos (**C8S-C16S**) por tensão superficial, a 40°C.

Tensoativo	$\gamma_{c.m.c.}$ (mN/m)	σ (nm)	$10^4 \times C_{20}$ (mol.L ⁻¹)	ΔG^0_{ads} (kJ.mol ⁻¹)
C8S	35,3	0,94	39,6	-61,4
C12S	34,7	0,90	3,27	-73,7
C16S	33,2	0,92	0,162	-89,5

Tabela 4.28 – Propriedades de adsorção na interface ar-solução em solução aquosa, para os tensoativos catiônicos (**C8N-C16N**), por tensão superficial, a 25°C

Composto	$\gamma_{c.m.c.}$ (mN/m)	σ (nm ²)	$10^3 \times C_{20}$ (mol.L ⁻¹)	ΔG^0_{ads} (kJ.mol ⁻¹)
C8N	38,8	0,80	4,26	-56,6
C12N	34,9	0,93	0,246	-72,4
C16N	45,1	0,97	0,163	-74,9

Para os tensoativos aniônicos, os valores obtidos para as áreas por cabeça polar na interface solução/ar ($\sigma = 0,90$ a $0,94$ nm²) são praticamente independentes do comprimento da cadeia acíclica do tensoativo, como seria de esperar para qualquer tensoativo com uma cabeça polar volumosa.

Já os valores obtidos para as áreas por cabeça polar na interface solução/ar ($\sigma = 0,80$ a $0,97$ nm²) para os tensoativos catiônicos mostraram dependência em relação ao comprimento da cadeia acíclica (Gráfico 17). Isso é um indício de que não é apenas o volume do grupo polar hidratado que está determinando essa área por cabeça, ao contrário do observado para os tensoativos aniônicos.

Gráfico 17 – Área por cabeça (σ) na interface ar-solução em função do n° de CH_2 na cadeia acíclica dos tensoativos catiônicos (**C8N-C16N**).

As áreas por cabeça polar obtidas são maiores que as comumente encontradas para tensoativos derivados da 2-D-glucosamina não-iônicos (BOULLANGER & CHEVALIER, 1996) ou com grupos catiônicos ou aniônicos ligados ao grupo amino (KIDA et al., 1995), da ordem de 0,50 a 0,66 $\text{nm}^2/\text{molécula}$. No entanto, esses valores são bastante similares aos obtidos por Barry et al. (BARRY & WILSON, 1978a; BARRY & WILSON, 1978b) para sais de sódio de álcoois graxos monoetoxilados sulfatados (0,80 nm^2) ou dietoxilados sulfatados (tensoativo **36**) (1,10 nm^2), para os brometos de trimetil(etoxialquil)amônio (0,85 nm^2) ou trimetil(dietoxialquil)amônio (0,91-0,99 nm^2).

A medida designada como C_{20} na Tabela 4.27 é a concentração de tensoativo necessária para produzir uma redução de 20 mN/m na tensão superficial da água, medindo a eficiência de adsorção do tensoativo (ROSEN, 1989). Tanto C_{20} como $\gamma_{\text{c.m.c.}}$ estão na faixa de valores normalmente obtidos para tensoativos iônicos com cadeia hidrofóbica de tamanho similar (ROSEN, 1989). Observa-se que a eficiência de adsorção aumenta com o aumento da cadeia hidrofóbica, como esperado (ROSEN, 1989).

Quanto às energias livres de micelização e de adsorção, podemos aplicar a Equação 35 a ambas: o Gráfico 18 e a Tabela 4.29 trazem os dados para os tensoativos aniônicos, e o Gráfico 19 e a Tabela 4.30, para os catiônicos.

Gráfico 18 – Energias livres de micelização e de adsorção em função do n^o CH₂ na cadeia acílica dos tensoativos aniônicos (**C8S-C16S**), a 40°C.

Gráfico 19 - Energias livres de micelização e de adsorção em função do n^o CH₂ na cadeia acílica dos tensoativos catiônicos (**C8N-C16N**), a 25°C.

Tabela 4.29 - Coeficientes angulares e lineares do gráfico $\Delta G^0_{mic} \times m$ para os tensoativos aniônicos (**C8S-C16S**), em solução aquosa a 40°C.

Processo	Coef. Linear (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta G^0_{CH_2}$ (kJ.mol ⁻¹)
micelização	-12	-3,6
adsorção	-40	-3,5

Tabela 4.30 - Coeficientes angulares e lineares do gráfico $\Delta G^0_{mic} \times m$ para os tensoativos catiônicos (**C8N-C16N**), em solução aquosa a 25°C.

Processo	Coef. Linear (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta G^0_{CH_2}$ (kJ.mol ⁻¹)
micelização	-18	-2,4
adsorção	-46	-2,2

Observa-se que os valores de $\Delta G^0_{CH_2}$ são menores para a adsorção que para a micelização, como ocorre com todos os outros tensoativos iônicos (ROSEN, 1989). O valor do coeficiente linear é ainda menor na adsorção que na micelização, mostrando que a transferência do grupo CH₃ e do grupo polar para a interface ar-solução é ainda mais favorável do que para as micelas.

4.2.5. Polaridade microscópica dos sistemas micelares por fluorescência

A polaridade de soluções aquosas dos tensoativos sintetizados foi determinada através da comparação da intensidade das bandas vibrônicas 1 e 3 do espectro de fluorescência de pireno nelas dissolvido.

Os espectros obtidos estão no Gráfico 20 e no Gráfico 21, e os valores de I_1/I_3 correspondentes estão na Tabela 4.31 e na Tabela 4.32.

Tabela 4.31 – I_1/I_3 para os tensoativos aniônicos em solução aquosa a 40°C (sem NaCl) ou 50°C (NaCl 0,1 mol/L).

Tensoativo	I_1/I_3	
	sem NaCl	NaCl 0,1 mol/L
C8S	1,05	1,04
C12S	1,03	1,00
C16S	0,85	0,85

Tabela 4.32 – I_1/I_3 para os tensoativos catiônicos em solução aquosa a 25°C.

Tensoativo	I_1/I_3	
	sem NaCl	NaCl 0,1 mol/L
C8N	1,24	1,29
C12N	1,20	1,22
C16N	1,13	1,13

Gráfico 20 – Espectros de fluorescência do pireno em soluções aquosas dos tensoativos aniônicos, a 40°C (sem NaCl) ou 50°C (NaCl 0,1 mol/L).

Gráfico 21 – Espectros de fluorescência do pireno em soluções aquosas dos tensoativos catiônicos, a 25°C.

Observa-se uma diminuição da polaridade (diminuição de I_1/I_3) com o aumento da cadeia hidrofóbica dos tensoativos (Gráfico 22). Esse efeito é especialmente pronunciado para o tensoativo metil 2-hexadecanoilamido-2-deóxi-6-O-sulfato-D-glucopiranosídeo de sódio (**C16S**), que apresenta a menor polaridade entre todos os tensoativos estudados.

Essa diminuição de polaridade provavelmente resulta de dois fatores: i) aumento do núcleo hidrofóbico, pelo aumento da cadeia acílica do tensoativo, produzindo um meio de menor polaridade; ii) diminuição da área por grupo polar do tensoativo na micela, com o aumento da cadeia do grupo acílico, resultando numa menor contato da água com o núcleo hidrofóbico da micela, e conseqüentemente, uma menor polaridade do mesmo.

Gráfico 22 – Dependência da polaridade (I_1/I_3) em função do comprimento da cadeia hidrofóbica do tensoativo.

Os valores de polaridade obtidos são similares aos encontrados para outros tensoativos iônicos, ou para tensoativos não-iônicos derivados de açúcares (Tabela 4.33).

Nota-se também que a polaridade das micelas dos tensoativos aniônicos ($I_1/I_3 = 0,85-1,05$) é inferior à dos catiônicos ($I_1/I_3 = 1,13-1,24$). Os primeiros têm polaridade intermediária entre 1-propanol e 1-octanol puros, enquanto os últimos têm polaridade entre etanol e 1-propanol puros.

Esse comportamento parece ser comum a todos os tensoativos iônicos: a polaridade de tensoativos aniônicos é menor que a de tensoativos catiônicos similares (KALYANASUNDARAM & THOMAS, 1977).

A diferença de polaridade observada pode ser um reflexo da maior penetração de água no núcleo hidrofóbico, fruto de grupos polares mais volumosos (maior área por cabeça na micela) (KALYANASUNDARAM & THOMAS, 1977). Desse modo, os tensoativos catiônicos apresentam micelas provavelmente mais hidratadas que os aniônicos.

Tabela 4.33 – Polaridade de alguns tensoativos iônicos e não-iônicos em solução aquosa (dados da literatura).

Tensoativo	I_1/I_3
$C_{11}H_{23}CO_2Na$ (dodecanoilato de sódio)	1,04 ^(a)
$C_{12}H_{25}SO_4Na$ (dodecilsulfato de sódio)	1,14 ^(a)
$C_{12}H_{25}N(CH_3)_3Cl$ (cloreto de dodeciltrimetilamônio)	1,37 ^(a)
$C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Cl$ (cloreto de hexadeciltrimetilamônio)	1,35 ^(a)
octil β -D-glucopiranosídeo	1,1 ^(b)
6-O-(N-heptilcarbamoil)-metil- α -D-glucopiranosídeo (Hecameg)	1,1 ^(b)
octanoil-N-metil-glucamida (Mega-8)	1,25 ^(b)
alquil β -D-maltosídeos	1,09-1,16 ^(c)

^a (KALYANASUNDARAM & THOMAS, 1977)

^b (FRINDI et al., 1992)

^c (KANO & ISHIMURA, 1995)

A presença de 0,1 mol/L de NaCl praticamente não afeta a polaridade das micelas dos tensoativos sintetizados, de modo similar ao observado para tensoativos iônicos comuns (KALYANASUNDARAM & THOMAS, 1977).

4.2.6. Estudo da agregação por IV

Os espectros de IV obtidos para soluções dos tensoativos **C8N** e **C8S**, em D₂O, estão no Gráfico 23. As frequências vibracionais da banda de amida I (estiramento do grupo carbonila) determinadas para cada solução estão na Tabela 4.34.

Gráfico 23 – Espectros de IV (por HATR) para soluções dos tensoativos **C8N** e **C8S** em D₂O, a 25°C.

Tabela 4.34 – Frequência de estiramento da carbonila em função da concentração dos tensoativos **C8S** e **C8N** em D₂O, a 25°C.

<i>[Tensoativo]</i> <i>c.m.c</i>	$\nu_{C=O}$ - C8S (cm ⁻¹)	$\nu_{C=O}$ - C8N (cm ⁻¹)
0,2	1623	1624
0,5	1621	1623
0,7	1622	1623
2	1622	1623
5	1622	1623
10	1624	1623
30	-	1626

A frequência de estiramento da carbonila em amidas é bastante sensível à formação de ligações de hidrogênio. É possível distinguir entre grupos amida envolvidos em ligações de hidrogênio com duas moléculas de H₂O ou D₂O ($\nu_{C=O}$ = 1620 cm⁻¹), em ligações de hidrogênio entre si ou com apenas uma molécula de H₂O ($\nu_{C=O}$ = 1650 cm⁻¹), ou livres, sem envolvimento em ligações de hidrogênio ($\nu_{C=O}$ = 1670 cm⁻¹) (EATON et al., 1989; SCHWEITZER-STENNER et al., 1998).

Observa-se que, ao menos para os tensoativos **C8S** e **C8N**, de cadeia hidrofóbica mais curta, o processo de micelização não aparenta envolver ligações de hidrogênio entre grupos amida, e que o grupo carbonila desses tensoativos permanece hidratado, mesmo nas micelas dos mesmos.

Para verificar se o mesmo comportamento seria observado nos tensoativos de cadeia hidrofóbica maior, foram obtidos espectros de IV (por HATR) de soluções em D₂O dos tensoativos **C12N** e **C16N**, na mesma concentração relativa de **C8N** (30 x c.m.c.) (Gráfico 24).

Foi feita a deconvolução das bandas correspondentes ao estiramento da carbonila para cada tensoativo, utilizando o software Grams/32 v.5 (Thermo Galactic, Salem, USA). Os resultados estão na Tabela 4.35.

Gráfico 24 – Espectros IV (por HATR) para soluções em D₂O dos tensoativos **C8N**, **C12N** e **C16N**, a 25°C.

Tabela 4.35 – Deconvolução das bandas correspondentes ao estiramento da carbonila para os tensoativos **C8N**, **C12N** e **C16N**.

Tensoativo	Banda observada (cm ⁻¹)	Banda 1 (cm ⁻¹)	Banda 2 (cm ⁻¹)
C8N	1622	1622 (100%)	-
C12N	1629	1629 (94%)	1655 (6%)
C16N	1632	1629 (76%)	1654 (24%)

Observa-se que, com o aumento da cadeia acíclica do tensoativo, parte dos grupos amida do tensoativo forma ligações de hidrogênio diretamente entre si.

Isso pode ser racionalizado considerando-se que as micelas formadas por esses tensoativos aumentam de tamanho com o aumento da cadeia acíclica, conduzindo a uma maior aproximação entre os grupos polares (diminuição da área por grupo polar na micela), o que favoreceria o

surgimento de ligações de hidrogênio diretamente entre os grupos de cabeça.

Desse modo, aparentemente há uma perda de hidratação dos grupos carbonila com o aumento da cadeia carbônica do tensoativo. Isso é coerente com a observação de menor polaridade das micelas dos tensoativos **C16N** e **C16S** (item 4.2.5).

4.2.7. Números de agregação por espalhamento estático de luz

Os números de agregação das micelas dos tensoativos sintetizados foram determinados através de espalhamento estático de luz, utilizando gráficos de Debye (item 1.2.3).

A técnica demanda a presença de eletrólitos inertes na solução, de modo a suprimir, ao menos em parte, as interações eletrostáticas intermicelares. Desse modo, todos os experimentos foram realizados utilizando solução aquosa de NaCl 0,1 mol/L.

As c.m.c. foram obtidas através de gráficos de intensidade de luz espalhada em função da concentração de tensoativo (Gráfico 25).

Gráfico 25 – Intensidade de luz espalhada em função da concentração do tensoativo **C16N**, em NaCl 0,1 mol/L, a 25°C.

As c.m.c. e os valores de variação do índice de refração com a concentração (dn/dc) obtidos para os tensoativos sintetizados estão na Tabela 4.36 e na Tabela 4.37.

Tabela 4.36 – C.m.c e dn/dc para os tensoativos aniônicos em solução aquosa de NaCl 0,1 mol/L, a 40°C (**C16S** a 50°C).

Tensoativo	$10^3 \times \text{c.m.c.}$ (mol/L)	dn/dc (cm ³ /g)
C8S	18,6	0,128
C12S	1,40	0,126
C16S	0,146	0,127

Tabela 4.37 – C.m.c e dn/dc para os tensoativos catiônicos em solução aquosa de NaCl 0,1 mol/L, a 25°C.

Tensoativo	$10^3 \times \text{c.m.c.}$ (mol/L)	dn/dc (cm ³ /g)
C8N	11,3	0,155
C12N	1,29	0,158
C16N	0,0686	0,150

É interessante notar que as c.m.c. dos tensoativos não sofreram alterações muito significativas na presença de 0,1 mol/L de NaCl. Isso decorre, provavelmente, do grande volume do grupo polar, que mantém as cargas elétricas nesses grupos bastante separadas, de modo que os efeitos da presença de sal são minimizados.

Os gráficos de Debye obtidos para as duas séries de tensoativos estão apresentados a seguir (Gráfico 26 e Gráfico 27).

Os números de agregação obtidos para ambas as séries de tensoativos estão na Tabela 4.38 (aniônicos) e na Tabela 4.39 (catiônicos).

Gráfico 26 – Gráficos de Debye para os tensoativos aniônicos, em solução aquosa com 0,1 mol/L de NaCl, a 40°C (50°C para **C16S**).

Gráfico 27 – Gráficos de Debye para os tensoativos catiônicos, em solução aquosa com 0,1 mol/L de NaCl, a 25°C.

Tabela 4.38 – Números de agregação e coeficientes viriais para os tensoativos aniônicos, em solução aquosa de NaCl 0,1mol/L, a 40°C (50°C para **C16S**).

Tensoativo	N _{Ag}	10 ⁵ x B (cm ³ mol/g)
C8S	109	1,2
C12S	125	38
C16S	794	0,27

Tabela 4.39 - Números de agregação e coeficientes viriais para os tensoativos catiônicos, em solução aquosa de NaCl 0,1mol/L, a 25°C.

Tensoativo	N _{Ag}	10 ⁵ x B (cm ³ mol/g)
C8N	325	68
C12N	118	79
C16N	237	24

De um modo geral, os tensoativos sintetizados apresentam números de agregação maiores que os de tensoativos iônicos comuns com grupos hidrofóbicos de tamanho similar. Dois deles, os tensoativos **C16S** (aniônico) e **C8N** (catiônico), apresentam agregados de tamanho muito acima do obtido para os demais, não sendo possível terem micelas esféricas, mas sim cilíndricas, de modo a permitir a agregação de um número tão elevado de monômeros.

Podemos atribuir esse maior tamanho das micelas dos tensoativos de 2-D-glucosamina às características de seus grupos polares, evidenciadas pelos dados de energia livre de micelização.

Aparentemente o grande volume desses grupos polares, a hidrofobicidade do anel de glucopirranose, e a capacidade de formação de ligações de hidrogênio entre esses grupos na micela determinam a estabilização de grandes agregados.

É de esperar que a presença de NaCl na solução aquosa também tenha favorecido a obtenção de agregados maiores, devido à redução das repulsões eletrostáticas entre os grupos de cabeça.

Isso já foi observado anteriormente com outros tensoativos de açúcar não-iônicos, especialmente aqueles capazes de formação de ligações de hidrogênio.

A dodecil-lactobionamida, por exemplo, possui número de agregação de 178 e raio hidrodinâmico de 7 nm, em solução aquosa a 40°C (ARAI et al., 1996). As hexadecanoilamidas derivadas da maltose e da maltotriose apresentam agregados ainda maiores em solução aquosa (raios hidrodinâmicos de 25 nm a 66 nm), provavelmente na forma de bastões (DENKINGER et al., 1989).

Zana obteve números de agregação entre 80 e 120 monômeros para alguns tensoativos não-iônicos derivados de açúcares: octanoil-N-metil-glucamida (Mega-8) ($N_{ag} = 88$); 1-O-octil- β -D-glucopiranosídeo ($N_{ag} = 94$), 1-S-tio-octil- β -D-glucopiranosídeo ($N_{ag} = 114$), 6-O-(N-heptilcarbamoil)-metil- α -D-glucopiranosídeo (Hecameg) ($N_{ag} = 78$) (FRINDI et al., 1992).

Micelas de dodecil- β -maltosídeo apresentam números de agregação de 100 a 120 monômeros (raio hidrodinâmico de 3,5 nm) (CECUTTI et al., 1991).

A grande capacidade de formação de ligações de hidrogênio, e o alto grau de hidratação dos grupos polares em tensoativos de açúcar parecem favorecer a obtenção de agregados maiores, normalmente não esféricos.

Afim de obter uma melhor compreensão desse processo de agregação, bem como informações sobre a morfologia dos agregados formados, foram feitos estudos de espalhamento dinâmico de luz, e estão sendo finalizados experimentos de espalhamento de raios X em baixo ângulo (SAXS).

4.2.8. Volumes molares aparentes dos tensoativos

A Tabela 4.40 traz os valores das densidades das soluções dos tensoativos **C12S** e **C12N** e seus respectivos volumes molares aparentes (V_ϕ).

Tabela 4.40 - Volumes molares aparentes para os tensoativos **C12S** e **C12N**.

Tensoativo	T, °C	$10^3 \times m$ (mol/kg H ₂ O)	d (g/cm ³)	V_ϕ (cm ³ /mol)
C12S	25	18,53	0,99922	359,9
		36,30	1,00108	365,7
		53,98	1,00298	366,1
		média		364 ± 3
		18,53	0,99226	370,6
	45	36,30	0,99406	373,7
		53,98	0,99581	375,2
		média		373 ± 2
		48,91	0,99846	395,3
		78,57	0,99988	395,0
C12N	25	108,0	1,00162	395,1
		243,4	1,00304	395,3
		média		395 ± 1

Utilizando a Equação 41 é possível determinar o volume do grupo polar, bem como o volume molecular dos demais tensoativos sintetizados.

$$V_{\text{tensoativo}} = V_{\text{GP}} + V_{\text{CH}} \text{ (nm}^3\text{)} \quad \textbf{Equação 41}$$

Onde: V_{GP} = volume do grupo polar

V_{CH} = volume da cadeia hidrofóbica

O volume da cadeia hidrofóbica (V_{CH}) pode ser calculado através das seguintes equações (NAGARAJAN & RUCKENSTEIN, 1991; TANFORD, 1991):

$$V_{CH} = N_{CH_2} \times V_{CH_2} + V_{CH_3} \text{ (nm}^3\text{)} \quad \text{Equação 42}$$

$$V_{CH_2} = [26,9 + 0,0146(T-298)] \times 10^{-3} \text{ (nm}^3\text{)} \quad \text{Equação 43}$$

$$V_{CH_3} = [54,6 + 0,124(T-298)] \times 10^{-3} \text{ (nm}^3\text{)} \quad \text{Equação 44}$$

Onde N_{CH_2} , V_{CH_2} , V_{CH_3} e T são o número de CH_2 no grupo hidrofóbico, os volumes dos grupos CH_2 e CH_3 , e a temperatura absoluta. Considerou-se $N_{CH_2} = 7, 11$ e 15 , para os tensoativos com grupos octanoíla, dodecanoíla e hexadecanoíla, respectivamente, excluindo a carbonila do grupo hidrofóbico.

Os resultados obtidos estão na Tabela 4.41.

Tabela 4.41 - Volumes do tensoativo ($V_{\text{tensoativo}}$), do grupo polar (V_{GP}) e da cadeia hidrofóbica (V_{CH}).

Tensoativo	T, °C	V_{CH} (nm ³)	V_{GP} (nm ³)	$V_{\text{tensoativo}}$ (nm ³)	% V_{GP}^a
C8S		0,216		0,497	57
C12S	25	0,323	0,281	0,604	47
C16S		0,431		0,712	39
C8S		0,220		0,512	57
C12S	45	0,329	0,291	0,620	47
C16S		0,438		0,727	40
C8N		0,216		0,548	61
C12N	25	0,323	0,333	0,656	51
C16N		0,431		0,764	44

a - % V_{GP} = contribuição percentual do volume do grupo polar para o volume total do tensoativo

Esses dados são similares aos obtidos por cálculos de mecânica molecular, usando o volume acessível ao solvente calculado pelo software Spartan Pro v. 1.0 (Wavefunction Inc, Irvine, USA)

O grupo polar desses tensoativos é bastante grande em relação ao resto da molécula, quando comparados a tensoativos iônicos normais.

4.2.9. Raios hidrodinâmicos por espalhamento dinâmico de luz

Os coeficientes de difusão em função da fração de volume de tensoativo, determinados para os tensoativos sintetizados em solução aquosa de NaCl 0,1 mol/L, por espalhamento dinâmico de luz, estão no Gráfico 28.

Gráfico 28 – Coeficientes de difusão (D) em função da fração molar de tensoativo (ϕ), em solução aquosa de NaCl 0,1 mol/L, a 25°C (catiônicos), 40°C (**C12S**), ou 50°C (**C16S**).

A partir dos coeficientes linear e angular das retas ajustadas aos dados obtidos foram determinados o coeficiente de difusão à diluição infinita

(D_0) e o coeficiente virial dinâmico ($B_{\text{dinâmico}}$), respectivamente (Tabela 4.38 – aniônicos, e Tabela 4.39 – catiônicos).

Tabela 4.42 – Coeficientes de difusão à diluição infinita (D_0), coeficientes viriais dinâmicos ($B_{\text{dinâmico}}$) e raios hidrodinâmicos (R_h) para os tensoativos aniônicos, em solução aquosa de NaCl 0,1 mol/L a 40°C (**C12S**), ou 50°C (**C16S**).

Tensoativo	$10^8 \times D_0$ (cm ² /s)	$B_{\text{dinâmico}}$	R_h (nm)
C12S	77,9	-7,7	4,3
C16S	10,9	-8,3	31,5

Tabela 4.43 - Coeficientes de difusão à diluição infinita (D_0), coeficientes viriais dinâmicos ($B_{\text{dinâmico}}$) e raios hidrodinâmicos (R_h) para os tensoativos catiônicos (**C12N** e **C16N**), em solução aquosa de NaCl 0,1 mol/L a 25°C.

Tensoativo	$10^8 \times D_0$ (cm ² /s)	$B_{\text{dinâmico}}$	R_h (nm)
C12N	41,9	-7,0	5,0
C16N	53,3	5,4	3,9

O raio hidrodinâmico foi obtido através da equação de Stokes-Einstein (item 1.2.4). Não foi possível determinar os coeficientes de difusão para as micelas de **C8S** e **C8N**, devido à baixa intensidade de espalhamento, que conduziu a tempos de aquisição excessivamente longos.

Os raios hidrodinâmicos obtidos são maiores que os normalmente encontrados para tensoativos de igual tamanho de grupo hidrofóbico, mas similares aos obtidos para outros tensoativos de açúcar (item 4.2.7).

O tensoativo **C16S**, entretanto, apresenta um raio hidrodinâmico muito superior aos demais, indicando, provavelmente, a existência de micelas não-esféricas (cilindros ou bastões). Isso é coerente com os resultados de número de agregação discutidos no item anterior.

Os coeficientes viriais dinâmicos obtidos mostram a existência de interações atrativas entre as micelas ($B < 1,45$, item 1.2.4), para todos os tensoativos, exceto **C16N**, que apresenta interações repulsivas.

Podemos estimar o raio de uma micela esférica contendo o mesmo volume de moléculas de tensoativo que a micela real, através das equações:

$$V_{\text{micela}} = N_{\text{ag}} \times V_{\text{tensoativo}} \text{ (nm}^3\text{)} \quad \text{Equação 45}$$

$$R_{\text{esfera}} = \sqrt[3]{\frac{3V_{\text{tensoativo}}}{4\pi}} \text{ (nm)} \quad \text{Equação 46}$$

Os resultados estão na Tabela 4.44.

Tabela 4.44 – Raios das esferas equivalentes (R_{esfera}) para os tensoativos sintetizados.

Tensoativo	R_{esfera} (nm)
C8S	2,4
C12S	2,6
C16S	5,2
C8N	3,5
C12N	2,6
C16N	3,5

Uma comparação desses raios estimados com os raios hidrodinâmicos obtidos mostra que as micelas formadas provavelmente não são esféricas, ou ainda que elas são bastante hidratadas e talvez sujeitas a interações atrativas entre si, levando à formação de agregados de micelas ou à diminuição do coeficiente de difusão, de modo que os raios hidrodinâmicos estariam superestimados.

4.2.10. Estudo da agregação por RMN-H¹

Estudou-se a agregação dos tensoativos sintetizados em D₂O, através da técnica de RMN-H¹. Foram determinados os deslocamentos químicos dos prótons dos tensoativos em função de sua concentração. Esses dados foram ajustados através de um modelo baseado na lei de ação das massas (item 1.2.6) (BAZITO et al., 1997).

Em nossos cálculos, as iterações (<100) prosseguiram até que $|g - 1| \leq 0.001$ ou $c_{mic}/c_{tot} \leq 0.0001$ (itens 1.2.6 e 3.6.10). Foi usado o método de Levenberg-Marquardt de regressão não linear, implementado no software de análise estatística SPSS for Windows v.11 (SPSS Inc., Chicago, USA). A sub-rotina iterativa para a função $\delta_{obs}(c_{tot})$ foi incorporada no modelo de regressão do software (BAZITO et al., 1997).

Esse modelo, como discutido na Introdução, permite obter a constante de equilíbrio para a micelização (K), a c.m.c. do tensoativo, e os valores de deslocamento químico dos prótons do tensoativo na micela (δ_{mic}) e no monômero (δ_{mon}).

Como pode ser observado no Gráfico 29 (aniônicos) e no Gráfico 30 (catiônicos), os ajustes obtidos foram bastante satisfatórios. Os dados de δ_{mon} e $\Delta\delta$ ($\Delta\delta = \delta_{mic} - \delta_{mon}$) resultantes desses ajustes estão na Tabela 4.45 (aniônicos) e na Tabela 4.46 (catiônicos). Os dados para alguns prótons dos tensoativos não puderam ser determinados, devido à baixa concentração do tensoativo ou à coincidência com outros sinais. Os valores de constante de micelização (K) e c.m.c. obtidos estão na Tabela 4.47 (aniônicos) e na Tabela 4.48 (catiônicos). A numeração utilizada nas atribuições dos deslocamentos químicos está na Figura 7.

A mudança de deslocamento químico que acompanha a micelização de um tensoativo é discutida em termos de “efeitos do meio”, resultado da substituição de parte do contato hidrocarboneto/água por contato hidrocarboneto/hidrocarboneto, e “efeitos de conformação”, devido a alterações conformacionais do tensoativo na micela (BACALOGLU et al., 1989a; BACALOGLU et al., 1991; CHEVALIER & CHACHATY, 1985; LEVY et al., 1974; UZU et al., 1989; WALDERHAUG et al., 1984). Podemos

acrescentar ainda o efeito de proximidade de grupos contendo duplas ligações (carbonila, anéis aromáticos, etc), capazes de interagir com os prótons ao seu redor, alterando seus deslocamentos químicos (anisotropia diamagnética dos grupos do tensoativo).

Os valores de $\Delta\delta$ ($\Delta\delta = \delta_{mic} - \delta_{mon}$) da Tabela 4.45 (aniônicos) e da Tabela 4.46 (catiônicos), mostram que a micelização produz uma variação muito maior no deslocamento químico dos prótons dos grupos polares dos tensoativos que nos de seus grupos apolares. Já havíamos observado isso num estudo anterior, com brometos de trialquil-dodecilamônio (BAZITO et al., 1997).

É interessante notar que alguns prótons do açúcar apresentam $\Delta\delta$ positivo (H-2, H-3, H-4, e H-6), outros negativo (H-1, H-5), e um deles positivo para os catiônicos e negativo para os aniônicos (H-6'). Os prótons que apresentam variação positiva de deslocamento químico estão ligados a carbonos com grupos altamente hidratados ou envolvidos em ligações de hidrogênio: H-2 tem um grupo amida ligado ao mesmo carbono, H-3 e H-4 têm hidroxilas, e H-6 tem grupos sulfato ou trimetilamônio. Já aqueles com variação negativa têm grupos pouco hidratados ligados ao mesmo carbono: H-5 e H-1. No caso de H-6', a diferença pode ser resultado da restrição à livre rotação do carbono 6 no tensoativo aniônico, devido à ligação de hidrogênio intramolecular do grupo sulfato com a hidroxila do carbono 4, que não acontece no tensoativo catiônico.

Figura 7 – Numeração dos prótons utilizada na atribuição dos deslocamentos químicos dos tensoativos aniônicos e catiônicos.

Gráfico 29 – Variação dos deslocamentos químicos reduzidos, $(\delta_{\text{obs}} - \delta_{\text{mon}}) / (\delta_{\text{mic}} - \delta_{\text{mon}})$ em função da concentração para os tensoativos aniônicos (**C8S**-**C16S**), em D₂O a 45°C.

Gráfico 30 - Variação dos deslocamentos químicos reduzidos, $(\delta_{\text{obs}} - \delta_{\text{mon}}) / (\delta_{\text{mic}} - \delta_{\text{mon}})$ em função da concentração para os tensoativos catiônicos (**C8N**-**C16N**), em D₂O a 25°C.

Tabela 4.45 – δ_{mon} e $\Delta\delta$ ($\Delta\delta = \delta_{\text{mic}} - \delta_{\text{mon}}$) obtidos por RMN- ^1H para os tensoativos aniônicos (**C8S-C16S**), em D_2O a 45°C .

Próton	δ_{mon} , ppm ($\Delta\delta$)		
	C8S	C12S	C16S
a	320,49 (8,52)	318,02 (8,68)	319,92 (4,29)
b	529,37 (5,69)	527,13 (6,64)	526,88 (9,09)
c	-	-	-
d	688,37 (4,41)	688,09 (7,59)	689,28 (10,16)
e	1035,29 (5,73)	1034,47 (6,18)	1035,42 (10,55)
H-1	2266,17 (-25,60)	2266,28 (-24,87)	-
H-2	-	1861,69 (14,57)	-
H-3	1746,39 (27,68)	1746,17 (23,31)	-
H-4	1651,48 (19,34)	1651,75 (19,39)	-
H-5	1828,87 (-10,93)	1828,96 (-13,78)	-
H-6	2009,95 (23,38)	2009,17 (21,83)	-
H-6'	2053,08 (-11,96)	2053,38 (-14,44)	-
OCH₃	-	1591,54 (-4,07)	1590,84 (-3,76)

Tabela 4.46 – δ_{mon} e $\Delta\delta$ ($\Delta\delta = \delta_{\text{mic}} - \delta_{\text{mon}}$) obtidos por RMN- ^1H para os tensoativos catiônicos (**C8N-C16N**), em D_2O a 25°C .

Próton	δ_{mon} , ppm ($\Delta\delta$)		
	C8N	C12N	C16N
a	316,45 (7,15)	314,46 (11,48)	316,95 (10,20)
b	525,93 (2,59)	523,78 (6,55)	523,09 (10,19)
c	-	534,38 (12,22)	-
d	-	687,06 (4,37)	687,24 (6,63)
e	-	1034,46 (5,20)	1034,27 (5,96)
H-1	2279,94 (-22,84)	2279,43 (-33,43)	-
H-2	-	1860,15 (13,66)	1861,14 (14,57)
H-3	1765,22 (16,53)	1765,07 (21,66)	-
H-4	1557,53 (8,11)	1557,71 (14,51)	1557,91 (16,01)
H-5	-	1980,27 (-3,03)	1979,26 (-2,84)
H-6	1715,05 (7,28)	1714,54 (11,76)	1714,85 (11,27)
H-6'	1771,21 (15,20)	1781,90 (13,39)	-
OCH₃	1628,23 (1,73)	1628,95 (0,37)	-
N(CH₃)₃	1502,94 (11,12)	1502,40 (13,04)	1503,24 (14,19)

Tabela 4.47 – K e c.m.c. obtidos por RMN- H^1 para os tensoativos aniônicos (**C8S-C16S**), em D_2O a $45^\circ C$.

Tensoativo	K	$10^3 \times \text{c.m.c.}$ (mol/L)
C8S	7,34	136
C12S	216	4,63
C16S	$1,32 \times 10^4$	0,0759

Tabela 4.48 – K e c.m.c. obtidos por RMN- H^1 para os tensoativos catiônicos (**C8N-C16N**), em D_2O a $25^\circ C$.

Tensoativo	K	$10^3 \times \text{c.m.c.}$ (mol/L)
C8N	8,12	123
C12N	109	9,20
C16N	$1,44 \times 10^3$	0,694

Nota-se uma diferença bastante significativa entre as c.m.c. obtidas em H_2O e em D_2O (ver Tabela 4.9 e Tabela 4.10, para os dados em H_2O). Essa grande dependência das propriedades do tensoativo em função do uso de H_2O ou de D_2O como solvente parece ser comum a outros tensoativos de açúcares (SODERMAN & JOHANSSON, 2000).

Não determinamos os graus de dissociação desses tensoativos em água deuterada, de modo que não é possível comparar os valores de energia livre de micelização em ambos os meios. Podemos, entretanto, comparar os coeficientes angulares e lineares dos gráficos de $\log \text{c.m.c.}$ x número de carbonos (Gráfico 31).

Os coeficientes obtidos em ambos os meios estão na Tabela 4.49.

Gráfico 31 – Log c.m.c. em função do número de carbonos para os tensoativos aniônicos (**C8S-C16S**) e catiônicos (**C8N-C16N**), em D₂O.

Tabela 4.49 – Coeficientes lineares (A) e angulares (B) para os tensoativos aniônicos (**C8S-C16S**) e catiônicos (**C8N-C16N**), em H₂O e em D₂O.

Tensoativos	A _{H2O}	A _{D2O}	B _{H2O}	B _{D2O}
Aniônicos	+0,71	+1,63	-0,29	-0,41
Catiônicos	-0,19	+0,65	-0,29	-0,26

Observa-se que a transferência do grupo polar para a micela é menos favorável em D₂O que em H₂O (valores de A maiores). Isso pode ser resultado da maior habilidade do D₂O em formar ligações de hidrogênio (maior acidez), que deve reduzir as interações entre grupos polares na micela, e de diferenças de hidratação em ambos os meios.

4.2.11. Espalhamento de raios X (SAXS)

Procuramos estudar a influência da concentração do tensoativo e da presença de NaCl sobre a estrutura dos agregados em solução aquosa. Foram obtidos dados de espalhamento de raios X em baixos ângulos para os tensoativos **C12S**, **C16S** e **C12N**.

Infelizmente, os tensoativos **C8S** e **C8N** não apresentaram espalhamento significativo, provavelmente devido à presença de agregados muito pequenos, ao grande tamanho do grupo polar em relação ao apolar nesses tensoativos, e ao seu alto grau de hidratação, que reduzem o contraste de densidade eletrônica, fundamental para a observação do espalhamento de raios X.

A modelagem dos dados foi feita de acordo com o descrito na Introdução (item 1.2.5). Os valores de comprimento do grupo hidrofóbico, R_{par} , e comprimento do grupo polar, ξ_{pol} , utilizados na modelagem foram determinados por cálculo, através do método semi-empírico PM3, utilizando o programa Spartan Pro v. 1.0 (Wavefunction Inc, Irvine, USA) (Tabela 4.50).

Tabela 4.50 – Comprimentos do grupo hidrofóbico (R_{par}) e do grupo polar (ξ_{pol}) para os tensoativos estudados.

Tensoativo	R_{par} (nm)	ξ_{pol} (nm)
C12S	1,54	0,95
C16S	2,05	0,95
C12N	1,54	1,0

O Gráfico 32 traz os dados de SAXS obtidos para soluções do tensoativo **C12S** em diversas concentrações, na ausência de NaCl, assim como as curvas ajustadas por modelagem. A geometria que permitiu o melhor ajuste dos dados foi a de um elipsóide oblato. A Tabela 4.51 traz os resultados obtidos.

Gráfico 32 – Intensidade de espalhamento de raios X versus q para soluções aquosas do tensoativo **C12S**, a 45°C.

Tabela 4.51 – Parâmetros ajustados para as micelas do tensoativo **C12S** em solução aquosa.

[Tens] (mol.L ⁻¹)	R _{menor} (nm)	R _{maior} (nm)	v	α_{mic}	ρ_{polar} (e/nm ³)	N _{ag}
0,050	2,49	2,80	1,20	0,11	390	57
0,101	2,49	2,95	1,30	0,11	398	62
0,201	2,49	3,11	1,40	0,11	395	67

O Gráfico 33 traz os dados de SAXS obtidos para soluções do tensoativo C12S em diversas concentrações, na ausência de NaCl, assim como as curvas ajustadas por modelagem. A geometria que permitiu o melhor ajuste dos dados também foi a de um elipsóide oblato. Os resultados obtidos estão na Tabela 4.52.

Gráfico 33 – Intensidade de espalhamento de raios X versus q para soluções aquosas 0,1 mol/L do tensoativo **C12S**, a 45°C, na presença de NaCl.

Tabela 4.52 – Parâmetros ajustados para as micelas do tensoativo **C12S** em solução aquosa contendo NaCl.

[NaCl] (mol.L ⁻¹)	R_{menor} (nm)	R_{maior} (nm)	v	α_{mic}	ρ_{polar} (e/nm ³)	N_{ag}
0	2,49	2,95	1,30	0,11	398	62
0,050	2,49	2,95	1,30	0,11	386	62
0,100	2,49	3,03	1,35	0,11	385	66

As micelas do tensoativo **C12S** são levemente alongadas em solução aquosa ou em solução salina diluída, como podemos observar pelas pequenas anisometrias obtidas ($v = 1,2$ a $1,4$). Elas aumentam

discretamente de tamanho com o aumento da concentração do tensoativo, ou com a adição de NaCl à solução.

Os números de agregação obtidos, de 60 a 70, são inferiores ao determinado por espalhamento de luz, de 125 (Tabela 4.38). Essa discrepância já foi observada para outros tensoativos de açúcar (SODERMAN & JOHANSSON, 2000), e parece ser uma característica da técnica de SAXS. A intensidade de espalhamento de raios X depende, entre outros fatores, da densidade eletrônica das diferentes partes da micela. Aparentemente micelas com um grande conteúdo de água, como é o caso para tensoativos derivados de açúcar, proporcionam um contraste de densidades eletrônicas menor, talvez produzindo resultados subestimados para os números de agregação. Do mesmo modo, a técnica de espalhamento de luz pode estar produzindo resultados superestimados devido à interação entre as micelas e ao seu alto grau de hidratação.

O valor de grau de dissociação determinado por modelagem é menor que o obtido pela técnica da condutância (0,11 contra 0,24). Devemos encarar esse resultado com cuidado, pois o valor de grau de dissociação utilizado na modelagem serve, na verdade, para o cálculo da função de interferência. Se esta função estiver sendo superestimada, como ocorre freqüentemente, serão obtidos valores de grau de dissociação menores que os reais.

Finalmente, os valores obtidos para o semi-eixo maior do elipsóide (R_{maior}) = 2,8 - 3,1 nm) são inferiores aos raios hidrodinâmicos determinados por espalhamento dinâmico de luz (4,3 nm). Isso indica uma grande hidratação das micelas, e provavelmente algum tipo de interação de longa distância entre as mesmas, que afetou os coeficientes de difusão determinados.

O Gráfico 34 traz a curva de SAXS para o tensoativo **C16S**, em solução aquosa, a 45°C. A Tabela 4.53 traz os resultados obtidos na modelagem desses dados, novamente utilizando geometria de elipsóide prolato.

Gráfico 34 – Intensidade de espalhamento de raios X versus q para solução aquosa 0,1 mol/L do tensoativo **C16S**, a 45°C.

Tabela 4.53 – Parâmetros ajustados para a micela do tensoativo **C16S** em solução aquosa.

[Tens] (mol.L ⁻¹)	R _{menor} (nm)	R _{maior} (nm)	ν	α_{mic}	ρ_{polar} (e/nm ³)	N _{ag}
0,100	3,05	8,33	3,40	0,08	450	352

Ao contrário do tensoativo **C12S**, nesse caso observamos uma anisotropia bastante elevada para as micelas, 3,40, com número de agregação bastante elevado, de 350 monômeros. Novamente o número de agregação obtido é inferior ao determinado por espalhamento de luz, de 794 (Tabela 4.38). Ainda não fizemos a modelagem dos dados na presença de NaCl, para verificar a influência do eletrólito sobre a morfologia da micela.

Uma outra diferença é a maior densidade eletrônica da coroa polar da micela desse tensoativo, indicando um menor grau de hidratação. Essa

observação é compatível com os dados de polaridade por fluorescência do pireno, que indicam uma diminuição de polaridade nessas micelas, provavelmente fruto da menor hidratação da região interfacial. O comprimento do semi-eixo maior da micela de **C16S** (8,4 nm) também é inferior ao raio hidrodinâmico determinado por espalhamento dinâmico de luz (31,5 nm), como para o **C12S**.

Por fim, o Gráfico 35 traz os dados de SAXS para o tensoativo **C12N**. A Tabela 4.54 traz os resultados da modelagem desses dados considerando uma geometria de elipsóide oblato.

Gráfico 35 – Intensidade de espalhamento de raios X versus q para solução aquosa 0,1 mol/L do tensoativo **C12N**, a 25°C.

Tabela 4.54 – Parâmetros ajustados para as micelas do tensoativo **C12N** em solução aquosa.

[Tens] (mol.L⁻¹)	R_{menor} (nm)	R_{maior} (nm)	v	α_{mic}	ρ_{polar} (e/nm³)	N_{ag}
0,100	2,39	2,85	1,30	0,30	380	62

Exceto pelo grau de dissociação maior, os demais parâmetros determinados são similares aos obtidos para as micelas do tensoativo **C12S**. A micela é quase esférica, conforme indicado pela pequena anisometria, de 1,30. O número de agregação também é inferior ao determinado por espalhamento de luz (62 contra 118).

Observamos também um pior ajuste dos dados através da modelagem, especialmente para baixos valores de q . Isso é resultado da presença significativa de interações de longo alcance entre as micelas, gerando uma função de interferência significativa, devido à maior carga dessas micelas, já que seu grau de dissociação é maior. Pretendemos esclarecer esse e outros pontos em um trabalho futuro.

5. Conclusões

Foram sintetizados tensoativos aniônicos e catiônicos inéditos derivados da 2-D-glucosamina. Ambas as séries de tensoativos foram obtidas a partir do mesmo precursor, os metil 2-acilamido-2-D-glucopiranosídeos, preparados através da acilação da 2-D-glucosamina com cloretos de acila graxos (8, 12 e 16 átomos de carbono) e a metilação da hidroxila anomérica desses derivados em solução metanólica ácida.

Os tensoativos aniônicos foram sintetizados através da sulfatação do precursor com complexo trióxido de enxofre-piridina. Os catiônicos, por sua vez, foram obtidos pela tosilação do precursor com cloreto de tosila, seguida da quaternização com trimetilamina e posterior troca iônica em coluna de troca-iônica na forma de cloreto.

Estudou-se o comportamento desses novos tensoativos em solução aquosa, em especial sua agregação, através de diversas técnicas, como condutância, tensão superficial, espalhamento de luz e de raios X, infravermelho, fluorescência de pireno, densidade, e ressonância magnética nuclear.

Esses tensoativos apresentaram algumas propriedades similares, ou seja, com valores na mesma faixa de grandeza, que os de outros tensoativos iônicos com o mesmo tamanho de cadeia hidrofóbica, como concentrações micelares críticas (c.m.c.), graus de dissociação (α_{mic}), e tensões superficiais mínimas (γ_{mic}).

No entanto, as diversas técnicas utilizadas demonstraram a existência de diferenças marcantes em algumas das propriedades desses tensoativos em comparação com outros tensoativos iônicos de cadeia similar. Eles têm área por grupo polar na interface (σ_0) muito maior, a energia livre de transferência do grupo polar da solução para a micela ($\Delta G^0_{\text{grupo polar}}$) é muito mais favorável, os números de agregação (N_{ag}) e raios hidrodinâmicos (R_h) de suas micelas são muito maiores, e essas micelas têm maior hidratação que as dos outros tensoativos iônicos.

Esses tensoativos também apresentaram um efeito isotópico de solvente (propriedades diferentes em H_2O e D_2O) muito maior que o observado em tensoativos iônicos comuns.

Atribui-se esse fato à formação de ligações de hidrogênio entre as cabeças polares na micela, a uma certa hidrofobicidade do açúcar (efeito facial: a molécula de açúcar tem faces hidrofóbicas e bordas hidrofílicas), e às características peculiares da hidratação do açúcar em solução aquosa.

6. Referências Bibliográficas¹

- ABUIN,E., LISSI,E. *J. Colloid Interface Sci.*, v.112, n.1, p.178, 1986.
- ALMGREN,M., SWARUP,S. *J. Phys. Chem.*, v.87, p.876, 1983.
- AMES,G.R. *Chem. Rev.*, v.60, p.541-553, 1960.
- ANACKER,E.W., UNDERWOOD,A.L. *J. Am. Chem. Soc.*, v.90, p.3161, 1968.
- ANACKER,E.W., UNDERWOOD,A.L. *J. Phys. Chem.*, v.85, p.2463, 1981.
- ANGYAL,S.J. *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, v.42, p.15, 1984.
- ARAI,T., TAKASUGI,K., ESUMI,K. *Colloids Surf. A*, v.119, n.1, p.81-85, 1996.
- ATHANASSAKIS,V., MOFFATT,J.R., BUNTON,C.A., DORSHOW,R.B., SAVELLI,G., NICOLI,D.F. *Chem. Phys. Lett.*, v.115, n.4-5, p.467-471, 1985.
- ATTWOOD,D., FLORENCE,A.T. *Surfactant Systems: Their Chemistry, Pharmacy and Biology*. 1.ed. London: Chapman & Hall, 1983.
- BACALOGLU,R., BLASKO,A., BUNTON,C.A., CERICHELLI,G., SHIRAZI,A. *Langmuir*, v.7, n.6, p.1107-1111, 1991.
- BACALOGLU,R., BUNTON,C.A., CERICHELLI,G., ORTEGA,F. *J. Phys. Chem.*, v.93, n.4, p.1490-1497, 1989a.
- BACALOGLU,R., BUNTON,C.A., CERICHELLI,G., ORTEGA,F. *J. Phys. Chem.*, v.94, p.5068, 1990.
- BACALOGLU,R., BUNTON,C.A., ORTEGA,F. *J. Phys. Chem.*, v.93, n.4, p.1497-1502, 1989b.
- BARRY,B.W., WILSON,R. *Colloid Polym. Sci.*, v.256, n.3, p.251-260, 1978a.
- BARRY,B.W., WILSON,R. *Colloid Polym. Sci.*, v.256, n.1, p.44-51, 1978b.

¹ De acordo com a norma NBR6023/89 preconizada pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). As abreviaturas dos títulos dos periódicos seguem o *Chemical Abstracts Service Source Index* (CASSI).

- BARTET,D., GAMBOA,C., SEPULVEDA,L. *J. Phys. Chem.*, v.84, n.3, p.272-275, 1980.
- BAZITO,R.C., EL SEOUD,O.A., BARLOW,G.K., HALSTEAD,T.K. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, v.101, n.12, p.1933-1941, 1997.
- BEUNEN,J.A., RUCKENSTEIN,E. *J. Colloid Interface Sci.*, v.96, p.469, 1983.
- BIERMANN,M., SCHMID,K., SCHULZ,P. *Starch-Stärke*, v.45, n.8, p.281-288, 1993.
- BIKANGA,R., BAULT,P., GOD,P., RONCO,G., VILLA,P. *Progr. Colloid Polym. Sci.*, v.100, p.43-47, 1996.
- BIRDI,K.S. *Handbook of Surface and Colloid Chemistry*. 1.ed. Boca Raton: CRC Press, 1997.
- BIRESAW,G., MCKENZIE,D.C., BUNTON,C.A., NICOLI,D.F. *J. Phys. Chem.*, v.89, p.5144, 1985.
- BOCKER,B., LINDHORST,T.K., THIEM,J., VILL,V. *Carbohydr. Res.*, v.230, n.2, p.245-256, 1992.
- BOLLENBACK,G.N. Glycosidation. [84] Methyl alpha-D-glucopyranoside. Reaction of D-glucose with methanol in the presence of cation-exchange resin. In: WHISTLER,R.L., WOLFROM,M.L., eds. *Methods in Carbohydrate Chemistry*. New York: Academic Press, 1963. cap., p.326-328.
- BOULLANGER,P., CHEVALIER,Y. *Langmuir*, v.12, n.7, p.1771-1776, 1996.
- BOULLANGER,P., CHEVALIER,Y., CROIZIER,M.C., LAFONT,D., SANCHO,M.R. *Carbohydr. Res.*, v.278, n.1, p.91-101, 1995.
- BUNTON,C.A., CERICHELLI,G., IHARA,Y., SEPULVEDA,L. *J. Am. Chem. Soc.*, v.101, n.9, p.2429, 1979.
- BUNTON,C.A., OHMENZETTER,C., SEPULVEDA,L. *J. Phys. Chem.*, v.81, p.2000, 1977.
- BUSCH,P., HENSEN,H., TESMANN,H. *Tenside Surfactants Detergents*, v.30, n.2, p.116-121, 1993.
- CABASSI,F., CASU,B., PERLIN,A.S. *Carbohydr. Res.*, v.63, p.1-11, 1978.

- CANDAU,S.J. ZANA,R., eds. *Surfactant Solutions: New Methods of Investigation*. New York: Marcel Dekker, 1987. cap.
- CAPON,B. *Chem. Rev.*, v.69, p.407-498, 1969.
- CASEY,M., LEONARD,J., LYGO,B., PROCTER,G. *Advanced Practical Organic Chemistry*. 1.ed. London: Blackie, 1990.
- CECUTTI,C., FOCHER,B., PERLY,B., ZEMB,T. *Langmuir*, v.7, n.11, p.2580-2585, 1991.
- CHACHATY,C. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* , v.19, p.183-222, 1987.
- CHASTON,S. *J. Chem. Educ.*, v.70, p.879, 1993.
- CHEVALIER,Y., CHACHATY,C. *J. Phys. Chem.*, v.89, n.5, p.875-880, 1985.
- COLLINS,P.M., FERRIER,R.J. *Monosaccharides: Their chemistry and their roles in natural products*. 1.ed. Chichester (UK): John Wiley & Sons, 1995.
- CORTI,M., DEGIORGIO,V. *J. Phys. Chem.*, v.85, n.6, p.711-717, 1981.
- DAVIES,E. *Chem. Br.*, v.36, n.12, p.24-27, 2000.
- DAWSON,R.M.C., ELLIOTT,D.C., ELLIOTT,W.H., JONES,K.M. *Data for Biochemical Research*. 3.ed. Oxford: Clarendon Press, 1994.
- DEL CASTILLO,J.L., CZAPKIEWICZ,J., PEREZ,A.G., RODRIGUEZ,J.R. *Colloids Surf. A*, v.166, n.1-3, p.161-169, 2000.
- DENKINGER,P., BURCHARD,W., KUNZ,M. *J. Phys. Chem.*, v.93, p.1428-1434, 1989.
- DEROME,A. *Modern NMR Techniques for Chemistry Research*. Oxford: Pergamon Press, 1987.
- DILL,K.A. *J. Phys. Chem.*, v.86, p.1498, 1982.
- DILL,K.A., FLORY,P.J. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, v.78, p.676, 1981.
- DONG,D.C., WINNIK,M.A. *Can. J. Chem.*, v.62, p.2560-2565, 1984.
- DORSHOW,R., BRIGGS,J., BUNTON,C.A., NICOLI,D.F. *J. Phys. Chem.*, v.86, n.13, p.2388-2395, 1982.
- DORSHOW,R.B., BUNTON,C.A., NICOLI,D.F. *J. Phys. Chem.*, v.87, n.8, p.1409-1416, 1983.

- DUPUY,C., AUVRAY,X., PETIPAS,C., ANTHORE,R., COSTES,F., RICO-LATTES,I., LATTES,A. *Langmuir*, v.12, n.13, p.3162-3172, 1996.
- EASTOE,J., ROGUEDA,P., HOWE,A.M., PITT,A.R., HEENAN,R.K. *Langmuir*, v.12, p.2701-2705, 1996.
- EATON,G., SYMONS,M.C.R., RASTOGI,P.P. *J. Chem. Soc. , Faraday Trans. 1*, v.85, n.10, p.3257-3271, 1989.
- EGAN,P.A. *Chemtech*, v., p.758-762, 1989.
- EVANS,D.F., WENNERSTROM,H. *The Colloidal Domain. Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Meet*. 2.ed. New York: Wiley-VCH, 1999.
- EVANS,H.C. *J. Chem. Soc.*, v., n.MAR, p.579-586, 1956.
- EWING,D.F., GOODBY,J.W., HALEY,J.A., KELLY,S.M., LETELLIER,P., MACKENZIE,G. *Liq. Cryst.*, v.23, n.5, p.759-769, 1997.
- FANTON,E., FAYET,C., GELAS,J. *Carbohydr. Res.*, v.298, n.1-2, p.85-92, 1997.
- FENDLER,E.J., CONSTEIN,V.G., FENDLER,J.H. *J. Phys. Chem.*, v.79, p.917, 1975.
- FERNANDEZ-BOLANOS,J., CASTILLA,I.M., GUZMAN,J.F.B. *Carbohydr. Res.*, v.147, p.325-329, 1986a.
- FERNANDEZ-BOLANOS,J., CASTILLA,I.M., GUZMAN,J.F.B. *An. Quim.*, v.82, p.200-203, 1986b.
- FERNANDEZ-BOLANOS,J., CASTILLA,I.M., GUZMAN,J.F.B. *Carbohydr. Res.*, v.173, p.33-40, 1988.
- FORSTER,T., GUCKENBIEHL,B., HENSEN,H., VON RYBINSKI,W. *Progr. Colloid Polym. Sci.*, v.101, p.105-112, 1996.
- FOSTER,A.B., HORTON,D. *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, v.14, p.213-281, 1959.
- FRAHM,J., DIEKMANN,S., HAASE,A. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, v.84, p.566, 1980.
- FRINDI,M., MICHELS,B., ZANA,R. *J. Phys. Chem.*, v.96, n.20, p.8137-8141, 1992.

- GAMBOA,C., SEPULVEDA,L., SOTO,R. *J. Phys. Chem.* , v.85, n.10, p.1429-1439, 1981.
- GAN,L.H., DEEN,G.R., GAN,Y.Y., CHEW,C.H. *J. Colloid Interface Sci.*, v.183, n.2, p.329-338, 1996.
- GARCIA,M.T., RIBOSA,I., CAMPOS,E., LEAL,J.S. *Chemosphere*, v.35, n.3, p.545-556, 1997.
- GEER,R.D., EYLAR,E.H., ANACKER,E.W. *J. Phys. Chem.*, v.75, p.369, 1971.
- GRUEN,D.W.R. *Progr. Colloid Polym. Sci.*, v.70, p.6-16, 1985.
- GUINIER,A., FOURNET,G. *Small Angle Scattering of X-Rays*. 1.ed. New York: Wiley, 1955.
- HANSEN,J.P., HAYTER,J.B. *Mol. Phys.*, v.46, p.651-656, 1982.
- HARTLEY,G.S. *Kolloid Z.*, v.88, p.22, 1939.
- HAYAMI,Y., ICHIKAWA,H., SOMEYA,A., ARATONO,M., MOTOMURA,K. *Colloid Polym. Sci.*, v.276, p.595-600, 1998.
- HAYTER,J.B., PENFOLD,J. *Mol. Phys.*, v.42, p.109-118, 1981.
- HIEMENZ,P.C., RAJAGOPALAN,R. *Principles of colloid and surface chemistry*. 3.ed. New York: Marcel Dekker, 1997.
- HILL,K., RHODE,O. *Fat Sci. Technol.*, v.101, n.1, p.25-33, 1999.
- HIRANO,S. Production And Application Of Chitin And Chitosan In Japan. In: SKJAK-BRAEK,G., ANTHONSEN,T., SANDFORD,P., eds. *Chitin and Chitosan - Sources, Chemistry, Biochemistry, Physical Properties and Applications*. London/New York: Elsevier Applied Science, 1989. cap., p.37-43.
- HORTON,D. *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, v.15, p.159-200, 1960.
- HOU,M.J., KIM,M., SHAH,D.O. *J. Colloid Interface Sci.*, v.123, p.398, 1988.
- HUGHES,F.A., LEW,B.W. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v.47, p.162-167, 1970.
- HUNTER,R.J. *Foundations of Colloid Science*. 2.ed. Oxford: Oxford Science Publications, 1989.
- INOUE,Y., ONODERA,K., KITAOKA,S., HIRANO,S. *J. Am. Chem. Soc.*, v.78, p.4722-4724, 1956.

- ISRAELACHVILI, J.N., MITCHELL, D.J., NINHAM, B.W. *J. Chem. Soc. , Faraday Trans. 2*, v.72, p.1525-1568, 1976.
- ITRI, R., AMARAL, L.Q. *J. Phys. Chem.*, v.95, n.1, p.423-427, 1991.
- JADA, A., LANG, J., ZANA, R., MAKHKOUFI, R., HIRSCH, E., CANDAU, S.J. *J. Phys. Chem.*, v.94, p.387, 1990b.
- JADA, A., LANG, J., ZANA, R., MAKHKOUFI, R., HIRSCH, E., CANDAU, S.J. *J. Phys. Chem.*, v.94, p.381, 1990a.
- KALYANASUNDARAM, K., THOMAS, J.K. *J. Am. Chem. Soc.*, v.99, n.7, p.2039-2044, 1977.
- KAMENKA, N., LINDMAN, B., FONTELL, K., CHORRO, M., BRUN, B. *C. R. Acad. Sci.*, v.284, p.403, 1977.
- KANO, K., ISHIMURA, T. *J. Chem. Soc. , Perkin Trans. 2*, v., n.8, p.1655-1660, 1995.
- KIDA, T., YURUGI, K., TAKEDA, T. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v.72, n.7, p.773-780, 1995.
- KOPPEL, D.E. *J. Chem. Phys.*, v.57, p.4841, 1972.
- KOTLARCHYCK, M., CHEN, S.H. *J. Chem. Phys.*, v.79, p.2461, 1983.
- KRIVYAKINA, M. *Chem. Mark. Rep.*, v.250, n.15, p.24, 1996.
- KUTSCHMANN, E.M., FINDENEGG, G.H., NICKEL, D., VON RYBINSKI, W. *Colloid Polym. Sci.*, v.273, n.6, p.565-571, 1995.
- LAFONT, D., BOULLANGER, P., CHIERICI, S., GELHAUSEN, M., ROUX, B. *New J. Chem.*, v.20, n.10, p.1093-1101, 1996.
- LARSEN, J.W., TEPLEY, L.B. *J. Colloid Interface Sci.*, v.49, p.113, 1974.
- LEIBNER, J.E., JACOBUS, J. *J. Phys. Chem.*, v.81, n.2, p.130-135, 1977.
- LEVY, G.C., KOMOROSKI, R.A., HALSTEAD, J.A. *J. Am. Chem. Soc.*, v.96, n.17, p.5456-5461, 1974.
- LIANOS, P., ZANA, R. *J. Colloid Interface Sci.*, v.88, p.594, 1982.
- LIANOS, P., ZANA, R. *J. Phys. Chem.*, v.87, n.8, p.1289, 1983.
- LIDE, D.R. *Handbook of Chemistry and Physics*. 73.ed. Boca Raton: CRC Press, 1992.

- LINDMAN,B., SODERMAN,O., WENNERSTROM,H. ZANA,R., eds.
Surfactant Solutions: New Methods of Investigation. New York: Marcel Dekker, 1987. cap.
- LINDMAN,B., WENNERSTROM,H. *Topics in Current Chemistry*, eds. Berlin: Springer-Verlag, 1980. cap., p.1-83.
- LISSI,E.A., ABUIN,E., CUCCOVIA,I.M., CHAIMOVICH,H. *J. Colloid Interface Sci.*, v.112, p.513, 1986.
- LISSI,E.A., ABUIN,E., SEPULVEDA,L., QUINA,F.H. *J. Phys. Chem.*, v.88, p.81, 1984.
- LLOYD,A.G., DODGSON,K.S. *Biochim. Biophys. Acta* , v.46, p.116-120, 1961.
- MARIGNAN,J., BASSERAUD,P., DELORD,P.J. *J. Phys. Chem.*, v.90, p.645, 1986.
- MARRON-BRIGNONE,L., MORELIS,R.M., COULET,P.R. *J. Colloid Interface Sci.*, v.191, p.349-356, 1997.
- MATSUMURA,S., IMAI,K., YOSHIKAWA,S., KAWADA,K., UCHIBORI,T. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v.67, n.12, p.996-1001, 1990.
- MATSUMURA,S., KAWAMURA,Y., YOSHIKAWA,S. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v.70, n.1, p.17-22, 1993.
- MCCONNELL,M.L. *Anal. Chem.*, v.53, p.1007, 1981.
- MENGER,F.M. *Acc. Chem. Res.*, v.12, n.4, p.111-117, 1979.
- MENGER,F.M., DOLL,D.W. *J. Am. Chem. Soc.*, v.106, n.4, p.1109-1113, 1984.
- MENGER,F.M., JERKUMICA,J.M., JOHNSTON,J.C. *J. Am. Chem. Soc.*, v.100, n.15, p.4676-4678, 1978.
- MIZUSHIMA,H., MATSUO,T., SATOH,N., HOFFMANN,H., GRAEBNER,D. *Langmuir*, v.15, n.20, p.6664-6670, 1999.
- MOLINA,L., GERARDIN-CHARBONNIER,C., SELVE,C., STEBE,M.J., MAUGRAS,M., INFANTE,M.R., TORRES,J.L., MANRESA,M.A., VINARDELL,P. *New J. Chem.*, v.21, p.1027-1035, 1997.

- MOROI,Y. *Micelles: Theoretical and applied aspects*. 1.ed. New York: Plenum Press, 1992.
- MOROI,Y., NISHIKIDO,N., UEHARA,H., MATUURA,R. *J. Colloid Interface Sci.*, v.50, p.254, 1975.
- MUKERJEE,P. *Adv. Colloid Interface Sci.*, v.1, p.241, 1967.
- MULLER,N. *Langmuir*, v.9, n.1, p.96-100, 1993.
- MUZZARELLI,R.A.A., TANFANI,F., EMANUELLI,M., MARIOTTI,S. *Carbohydr. Res.*, v.107, n.2, p.199-214, 1982.
- MYERS,D. *Surfaces, Interfaces, and Colloids. Principles and Applications*. 2.ed. New York: Wiley-VCH, 1999.
- NAGARAJAN,R., RUCKENSTEIN,E. *Langmuir*, v.7, n.12, p.2934-2969, 1991.
- NOVAKI,L.P., EL SEOUD,O.A. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v.1, n.8, p.1957-1964, 1999.
- OLEA,A., LISSI,E.A. *Langmuir*, v.2, p.216, 1986.
- ORR,S.F.D. *Biochim. Biophys. Acta*, v.14, p.173-181, 1954.
- PARKER,W.O., GENOVA,C., CARIGNANO,G. *Colloids Surf. A*, v.72, p.275-284, 1993.
- PARRIS,N., WEIL,J.K., LINFIELD,W.M. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v.49, p.649-651, 1972.
- PERRIN,D.D., ARMAREGO,W.L.F. *Purification of Laboratory Chemicals*. 3.ed. Oxford: Pergamon Press, 1988.
- PETER,M.G. *J. Macromol. Sci. , Chem.*, v.32, n.4, p.629, 1995.
- PIERA,E., DOMINGUEZ,C., CLAPES,P., ERRA,P., INFANTE,M.R. *J. Chromatogr. A*, v.852, n.2, p.499-506, 1999.
- PIGMAN,W., ANET,E.F.L.J. Mutarotations and actions of acids and bases. In: PIGMAN,W., HORTON,D., eds. *The Carbohydrates: Chemistry and Biochemistry*. New York: Academic Press, 1972. cap., p.165.
- POLAT,T., LINHARDT,R.J. *J. Surfact. Deterg.*, v.4, n.4, p.415-421, 2001.
- RAO,R.V.G. *Chem. Phys. Lett.*, v.157, p.180, 1989.

- RODRIGUEZ,J.R., CZAPKIEWICZ,J. *Colloids Surf. A*, v.101, n.2-3, p.107-111, 1995.
- ROHM & HAAS COMPANY *Amberlite Ion Exchange Resins Laboratory Guide*. Philadelphia: Rohm & Haas Company, 1977.
- ROSEN,M.J. *Surfactants and interfacial phenomena*. 2.ed. New York: Wiley, 1989.
- ROSEN,M.J., DAHANAYAKE,M., COHEN,A.W. *Colloids Surf.*, v.5, p.159, 1982.
- ROXBY,R.W., MILLS,B.P. *J. Phys. Chem.*, v.94, p.456-459, 1990.
- ROZYCKAROSZAK,B., FISICARO,E. *J. Colloid Interface Sci.*, v.159, n.2, p.335-342, 1993.
- RUF,H., GEORGALIS,Y., GRELL,E. *Methods Enzymol.* , v.172, p.364, 1989.
- RYAN,L.D., SCHUBERT,K.V., KALER,E.W. *Langmuir*, v.13, n.6, p.1510-1518, 1997.
- SALKA,B. *Cosmet. Toil.*, v.108, p.89-94, 1993.
- SANCHO,M.R., BOULLANGER,P., LETOUBLON,R. *Colloids Surf. B*, v.1, n.6, p.373-381, 1993.
- SANDFORD,P.A. Chitosan: Commercial Uses And Potential Applications. In: SKJAK-BRAEK,G., ANTHONSEN,T., SANDFORD,P., eds. *Chitin and Chitosan - Sources, Chemistry, Biochemistry, Physical Properties and Applications*. London/New York: Elsevier Applied Science, 1989. cap., p.51-69.
- SCHMIDT,R.R., JANKOWSKI,K. *Liebigs Ann.*, p.867-879, 1996.
- SCHWEITZER-STENNER,R., SIELER,G., MIRKIN,N.G., KRIMM,S. *J. Phys. Chem. A*, v.102, p.118-127, 1998.
- SDERBERG,I., DRUMMOND,C.J., FURLONG,D.N., GODKIN,S., MATTHEWS,B. *Colloids Surf. A*, v.102, p.91-97, 1995.
- SEPULVEDA,L., CORTES,J. *J. Phys. Chem.*, v.89, n.24, p.5322-5324, 1985.
- SHEDLOVSKY,T., SHEDLOVSKY,L. *Tech. Chem. N. Y.*, v.1(2A), p.163, 1971.

- SILVERSTEIN, R.M., BASSLER, G.C., MORRILL, T.C. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 5.ed. New York: Wiley, 1991.
- SJOBLOM, J., LINDBERG, R., FRIBERG, S.E. *Adv. Colloid Interface Sci.*, v.65, p.125-287, 1996.
- SMITH, G.D. MITTAL, K.L., eds. *Solution Chemistry of Surfactants*. 1.ed. New York: Plenum Press, 1979. cap.
- SODERMAN, O., JOHANSSON, I. *Curr. Opin. Colloid Interf. Sci.*, v.4, p.391-401, 2000.
- STACEY, M., WEBBER, J.M. [68] 2-Amino-2-Deoxy-Alpha-D-Glucose (Alpha-D-Glucosamine). In: WHISTLER, R.L., WOLFROM, M.L., eds. *Methods in Carbohydrate Chemistry*. New York: Academic Press, 1962. cap., p.228-230.
- STILL, W.C., KAHN, M., MITRA, A. *J. Org. Chem.*, v.43, n.14, p.2923-2925, 1978.
- STOCK, R.S., RAY, W.H. *J. Polym. Sci. : Polym. Phys.*, v.23, p.1393, 1985.
- TANFORD, C. *The hydrophobic effect: Formation of micelles and biological membranes*. 2.ed. Florida: Krieger, 1991.
- TIPSON, R.S., PARKER, F.K. Physical methods for structural analysis. V. Infrared Spectroscopy. In: PIGMAN, W., HORTON, D., eds. *The Carbohydrates: Chemistry and Biochemistry*. New York: Academic Press, 1972. cap., p.1394.
- UNDERWOOD, A.L., ANACKER, E.W. *J. Colloid Interface Sci.*, v.100, p.128, 1984a.
- UNDERWOOD, A.L., ANACKER, E.W. *J. Phys. Chem.*, v.88, n.11, p.2390-2393, 1984b.
- UZU, Y.H., SAITO, Y., YOKOI, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, v.62, n.4, p.1370-1372, 1989.
- VAN ARNUM, P. *Chem. Mark. Rep.*, v.249, n.4, p.SR24, 1996.
- VAN ARNUM, P. *Chem. Mark. Rep.*, v.251, n.19, p.SR6-SR8, 1997.
- VOGEL, A.I. *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*. 5.ed. London: Longman, 1989.

- VON RYBINSKI,W., HILL,K. *Angew. Chem. ,Int. Ed. ,* v.37, n.10, p.1328-1345, 1998.
- WALDERHAUG,H., SODERMAN,O., STILBS,P. *J. Phys. Chem.,* v.88, n.8, p.1655-1662, 1984.
- WEIL,J.K., PARRIS,N., STIRTON,A.J. *J. Am. Oil Chem. Soc.,* v.47, n.3, p.91-93, 1970.
- WESTERVELT,R. *Chem. Week,* v.156, n.3, p.44-47, 1995.
- WEUTHEN,M., KAWA,R., HILL,K., ANSMANN,A. *Fat Sci. Technol.,* v.97, n.6, p.209-211, 1995.
- ZANA,R. *J. Colloid Interface Sci.,* v.78, n.2, p.330-337, 1980.
- ZANA,R. ZANA,R., eds. *Surfactant Solutions: New Methods of Investigation.* New York: Marcel Dekker, 1987. cap.
- ZANA,R., YIV,S., STRAZIELLE,C., LIANOS,P. *J. Colloid Interface Sci.,* v.80, p.208, 1981.
- ZHU,Y.P., ROSEN,M.J., VINSON,P.K., MORRALL,S.W. *J. Surfact. Deterg.,* v.2, n.3, p.357-362, 1999.

Curriculum Vitae

Reinaldo Camino Bazito

Local e Data de Nascimento: São Paulo/SP - 18/05/1970

Educação:

Pós-Graduação: Instituto de Química – USP - São Paulo/SP
Mestrado em Química Orgânica (1993-1997)
Graduação: Instituto de Química - USP - São Paulo/SP
Bach. em Química (com Atrib. Tecn.) (1989-1992)

Publicações:

- (i) Bazito,R.C.; El Seoud,O.A.; “*Sugar-based cationic surfactants: synthesis and aggregation of methyl 2-acylamido-6-trimethylammonio-2,6-dideoxy-D-glucopyranoside chlorides*”, J.Surfact.Deterg. 4, 395-400 (2001);
- (ii) Bazito,R.C.; El Seoud,O.A.; “*Sugar-based anionic surfactants: synthesis and micelle formation of sodium methyl 2-acylamido-2-deoxy-6-O-sulfo-D-glucopyranosides*”, Carbohydr.Res. 332, 95-102 (2001).
- (iii) El Seoud,O.A.; Bazito,R.C.; Barlow,G.K.; “*A proton NMR study on the structure of interfacial water of aqueous micelles: Effects of the structure of the surfactant*”; Progr.Colloid Polym.Sci. 111, 151-157 (1998);
- (iv) Bazito,R.C.; El Seoud,O.A.; Barlow,G.K.; Halstead,T.K.; “*Aggregation of cationic surfactants in D₂O: A proton NMR study on effects of the structure of the headgroup*”; Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 101(12), 1933-1941 (1997);
- (v) El Seoud,O.A.; Bazito,R.C.; Sumodjo,P.T.; “*Kinetic solvent isotope effect: a simple, multipurpose physical chemistry experiment*”; J.Chem.Educ., 74(5), 562, (1997).

- (vi) de Oliveira,W.; Bazito,R.C.; Gatti,P.M.; da Eira,R.T.N.; da Eira,R.T.N.;
“*An alternative route for preparing tricyclopentadienyl lanthanides [LnCp₃]*”; J. Brazilian Chem. Soc. , 6(3), 243, (1995).